



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

UIBM

| | |
|---------------------------|------------------------|
| DOMANDA NUMERO | 101990900156145 |
| Data Deposito | 17/12/1990 |
| Data Pubblicazione | 17/06/1992 |

| | |
|-------------------------------|------------|
| Priorità | P3941639.9 |
| Nazione Priorità | DE |
| Data Deposito Priorità | |

| | | | | |
|----------------|---------------|--------------------|---------------|--------------------|
| Sezione | Classe | Sottoclasse | Gruppo | Sottogruppo |
| C | 09 | B | | |
| Sezione | Classe | Sottoclasse | Gruppo | Sottogruppo |
| D | 06 | P | | |

Titolo

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

Caso 150-5399

DESCRIZIONE dell'invenzione industriale dal titolo:

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

Inventore: Markus GISLER

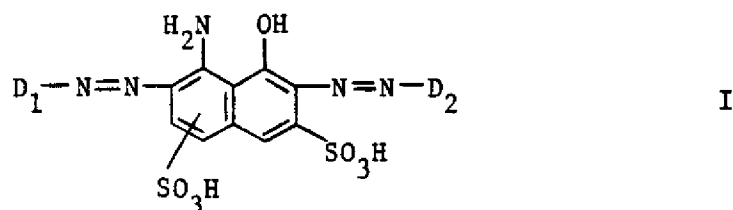
SANDOZ A.G., di nazionalità svizzera
con sede in CH-4002 BASILEA (Svizzera)

48 586 90

Depositata il al No.

La presente invenzione ha per oggetto composti disazoici suscettibili di reagire con le fibre, loro preparazione e loro impiego come coloranti reattivi.

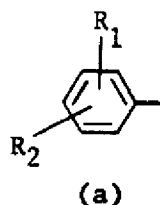
L'invenzione riguarda più in particolare i composti di formula I



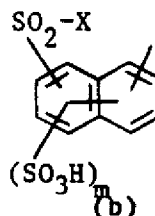
e i loro sali,

in cui

D₁ significa

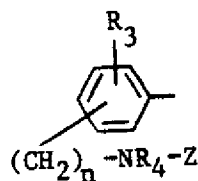


o

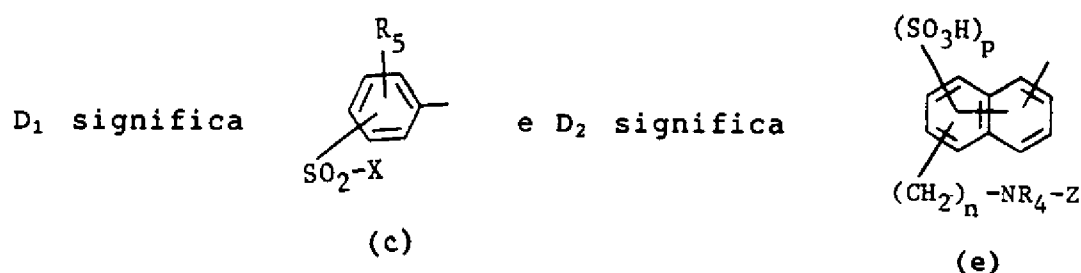


e

D₂ significa



, oppure



in cui

R_1 significa l'idrogeno, un alogeno, un gruppo alchile in C_1-C_4 , alcossi in C_1-C_4 o $-SO_3H$,

R_2 significa un gruppo $-COOH$, $-CONR_6R_7$, $-SO_2NR_6R_7$ o $-SO_2-X$,

i simboli R_6 e R_7 significano ciascuno, indipendentemente l'uno dall'altro, l'idrogeno o un gruppo alchile in C_1-C_4 , idrossialchile in C_2-C_4 o solfatoalchile in C_2-C_4 , oppure

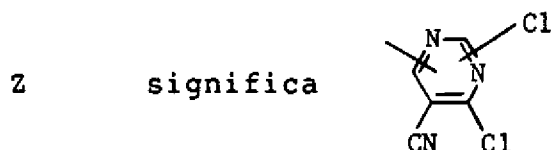
$-NR_6R_7$ significa un eterociclo a 5 o 6 membri che può contenere un altro eteroatomo d'azoto o d'ossigeno e che è eventualmente sostituito con 1 a 3 gruppi alchile in C_1-C_4 ,

X significa un gruppo $-CH=CH_2$ o $-(alchilene\ in\ C_2-C_4)-Y$,

Y significa un gruppo idrossi o un resto che può venire separato in condizioni alcaline, per esempio $-OSO_3H$, Cl , Br , $-OPO_3H_2$, $-SSO_3H$, $-OCOCH_3$, $-OCOC_6H_5$ o $-OSO_2CH_3$,

R_3 significa l'idrogeno o un gruppo $-SO_3H$ o $-COOH$,

- R_4 significa l'idrogeno o un gruppo alchile in C_1-C_4 , eventualmente monosostituito con un alogeno o con un gruppo idrossi, ciano, $-SO_3H$, $-OSO_3H$ o $-COOH$,
- R_5 significa l'idrogeno, un alogeno o un gruppo alchile in C_1-C_4 , alcossi in C_1-C_4 , $-SO_3H$ o $-COOH$,
- m significa 0, 1 o 2,
- n significa 0 o 1,
- p significa 1 o 2, e



e le miscele di questi composti di formula I.

Nella presente descrizione, i gruppi alchile o alchilene presenti sono lineari o ramificati, salvo indicazione contraria.

Nei gruppi alchile o alchilene sostituiti con idrossi o solfato e fissati ad un atomo d'azoto, il gruppo idrossi o solfato è preferibilmente situato su un atomo di carbonio diverso da quello fissato direttamente all'azoto.

Alogeno significa preferibilmente il fluoro, il cloro o il bromo, più preferibilmente il cloro o il bromo e specialmente il cloro.

R_1 significa preferibilmente R_{1a} , R_{1a} significando l'idrogeno, il cloro, un gruppo metile, metossi o solfo. Più preferibilmente, R_1 significa R_{1b} , R_{1b} significando l'idrogeno

o un gruppo solfo. R_1 significa specialmente l'idrogeno.

R_6 significa preferibilmente R_{6a} , R_{6a} significando l'idrogeno, un gruppo metile, etile, idrossialchile in C_2-C_4 o solfatoalchile in C_2-C_4 , e R_7 significa preferibilmente R_{7a} , R_{7a} significando l'idrogeno, un gruppo idrossialchile in C_2-C_4 o solfatoalchile in C_2-C_4 , oppure $-NR_6R_7$ significa preferibilmente un ciclo piperidina, piperazina, N-metilpiperazina o morfolina.

Più preferibilmente, R_6 significa R_{6b} , R_{6b} significando l'idrogeno, un gruppo metile, etile, 2-idrossietile o 2-solfatoetile, e R_7 significa R_{7b} , R_{7b} significando l'idrogeno, un gruppo 2-idrossietile o 2-solfatoetile, oppure $-NR_{6b}R_{7b}$ significa un ciclo morfolina.

Più specialmente, R_6 significa R_{6c} , R_{6c} significando l'idrogeno, un gruppo 2-idrossietile o 2-solfatoetile, e R_7 significa R_{7c} , R_{7c} significando l'idrogeno o un gruppo 2-idrossietile, oppure $-NR_{6c}R_{7c}$ significa un ciclo morfolina.

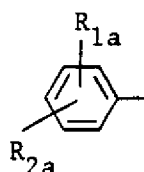
X significa preferibilmente X_a , X_a significando un gruppo $-\text{CH}=\text{CH}_2$, $-(\text{alchilene in } C_2-C_3)-\text{OH}$ o $-(\text{alchilene in } C_2-C_3)-\text{OSO}_3\text{H}$. Più preferibilmente, X significa X_b , X_b significando un gruppo $-\text{CH}=\text{CH}_2$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ o $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H}$. X significa specialmente X_c , X_c significando un gruppo $-\text{CH}=\text{CH}_2$ o $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H}$, specialmente $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H}$.

R_2 significa preferibilmente R_{2a} , R_{2a} significando un gruppo $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_2\text{NR}_{6a}\text{R}_{7a}$ o $-\text{SO}_2-\text{X}_a$. Più preferibilmente,

R_2 significa R_{2b} , R_{2b} significando un gruppo $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_2\text{NR}_{6b}\text{R}_{7b}$ o $-\text{SO}_2-\text{X}_b$. Ancora più preferibilmente, R_2 significa R_{2c} , R_{2c} significando un gruppo $-\text{SO}_2\text{NR}_{6c}\text{R}_{7c}$ o $-\text{SO}_2-\text{X}_c$. R_2 significa più preferibilmente un gruppo $-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H}$.

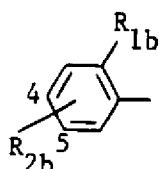
Il resto (a) è preferibilmente un resto di formula

(a₁)



(a₁) ;

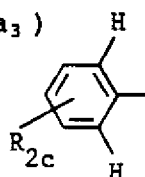
più preferibilmente di formula (a₂)



(a₂)

in cui R_{2b} è in posizione 4 o 5;

specialmente di formula (a₃)



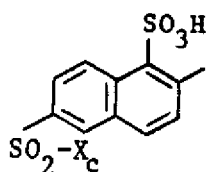
(a₃)

in cui R_{2c} significa specialmente un gruppo $-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H}$.

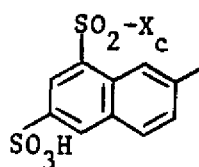
m significa preferibilmente 0 o 1.

Il resto (b) è preferibilmente un resto di formula

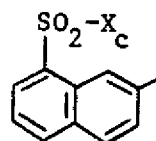
(b₁), (b₁) significando un resto che corrisponde ad una delle formule



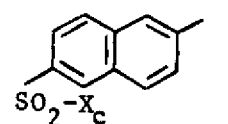
(b₁₁)



(b₁₂)



(b₁₃)



(b₁₄)

Più preferibilmente, significa (b_2) , (b_2) significando un resto che corrisponde ad una delle formule (b_{11}) , (b_{12}) o (b_{13}) .

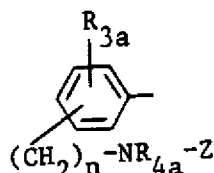
R_3 significa preferibilmente R_{3a} , R_{3a} significando un gruppo $-\text{COOH}$ o $-\text{SO}_3\text{H}$. R_3 significa più preferibilmente un gruppo $-\text{SO}_3\text{H}$.

R_4 significa preferibilmente R_{4a} , R_{4a} significando l'idrogeno, un gruppo metile, etile, 2-idrossietile, $-(\text{CH}_2)_q-\text{SO}_3\text{H}$, $-(\text{CH}_2)_q-\text{COOH}$ o $-(\text{CH}_2)_q-\text{OSO}_3\text{H}$, in cui q significa 1, 2, o 3.

Più preferibilmente, R_4 significa R_{4b} , R_{4b} significando l'idrogeno o un gruppo metile, specialmente l'idrogeno.

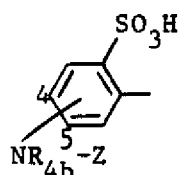
Il resto (d) è preferibilmente un resto di formula

(d_1)



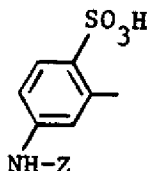
(d_1) ;

più preferibilmente di formula (d_2)



(d_2)

in cui $-\text{NR}_{4b}-\text{Z}$ è in posizione 4 o 5, specialmente di formula (d_3)



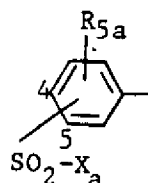
(d_3) .

R_5 significa preferibilmente R_{5a} , R_{5a} significando

l'idrogeno, il cloro, un gruppo metile, metossi o solfo. Più preferibilmente, R_5 significa R_{5b} , R_{5b} significando l'idrogeno o un gruppo solfo, specialmente l'idrogeno.

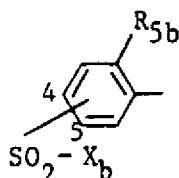
Il resto (c) è preferibilmente un resto di formula

(c₁)



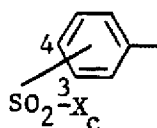
(c₁)

in cui $-SO_2-X_a$ è preferibilmente in posizione 4 o 5, più preferibilmente di formula (c₂)



(c₂)

in cui $-SO_2-X_b$ è in posizione 4 o 5, specialmente di formula (c₃)

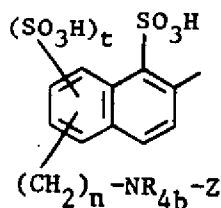


(c₃)

in cui $-SO_2-X_c$ è in posizione 3 o 4.

Il resto (e) è preferibilmente un resto di formula

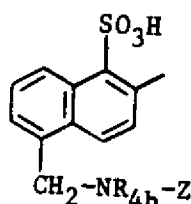
(e₁)



(e₁) ;

in cui t significa 0 o 1,

più preferibilmente di formula (e₂)

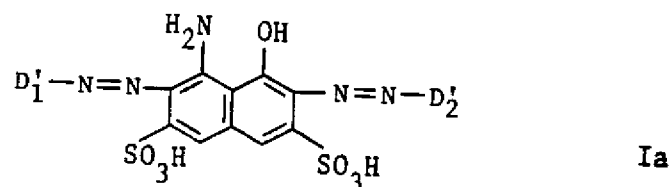


(e₂)

in cui R_{4b} significa preferibilmente l'idrogeno.

Inoltre, nel resto 1-ammino-8-idrossinaftalene dei composti di formula I, il gruppo solfo in posizione non determinata, è preferibilmente in posizione 3.

I composti di formula I preferiti sono quelli che corrispondono alla formula Ia



e i loro sali,

in cui

D_1' significa un resto (a_1) o (b_1) e

D_2' significa un resto (d_1), oppure

D_1' significa un resto (c_1) e

D_2' significa un resto (e_1)

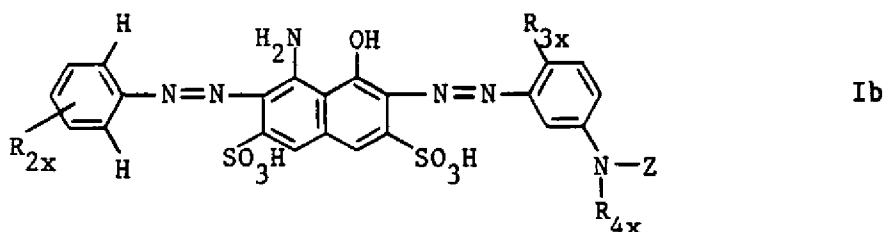
come definiti sopra.

Più preferiti sono i composti di formula Ia in cui D_1' significa D_1'' e D_2' significa D_2'' , D_1'' significando un resto (a_2) o (b_2) e D_2'' significando un resto (d_2), oppure D_1'' significa un resto (c_3) e D_2'' significa un resto (e_2), come definiti sopra.

Specialmente preferiti sono i composti di formula Ia in cui D_1' significa D_1''' e D_2' significa D_2''' , D_1''' significando un resto (a_3) e D_2''' significando un resto (d_3), come

definiti sopra.

Altri composti preferiti sono i composti che corrispondono alla formula Ib



in cui

R_{2x} significa un gruppo $-COOH$, $-SO_2-(\text{alchilene in } C_2-C_4)-OH$, $-SO_2-(\text{alchilene in } C_2-C_4)-OSO_3H$, $-CONR_6R_7$ o $-SO_2NR_6R_7$, in cui R_6 e R_7 hanno i significati indicati precedentemente,

R_{3x} significa un gruppo $-COOH$ o $-SO_3H$,

R_{4x} significa l'idrogeno o un gruppo alchile in C_1-C_4 , e

Z ha il significato indicato precedentemente,

e i loro sali.

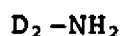
Quando un composto di formula I si presenta sotto forma di sale, il catione associato ai gruppi solfo e ad ogni gruppo carbossi non è determinante e può essere un qualsiasi catione non cromoforo usuale nel campo dei coloranti reattivi, a condizione che i sali corrispondenti siano idrosolubili. Come esempi di tali cationi, si possono citare i cationi di metalli alcalini e il catione ammonio eventualmente sostituito, per esempio gli ioni litio, sodio, potassio, ammonio, mono-,

di-, tri- e tetrametilammonio, trietilammonio e mono-, di- e trietanolammonio.

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

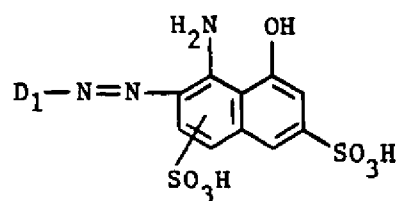
In un composto di formula I, i cationi dei gruppi solfo e carbossi possono essere identici; essi possono ugualmente essere differenti, per esempio essere costituiti da una miscela dei cationi summenzionati, ciò che significa che il composto di formula I può presentarsi sotto forma di sale misto.

L'invenzione riguarda ugualmente un procedimento per la preparazione dei composti di formula I o delle miscele di questi composti, procedimento secondo cui si fa reagire, in condizioni da neutre a leggermente alcaline, il sale di diazonio di un'ammina di formula II



II

o di una miscela di tali ammine, in cui D_2 ha il significato indicato precedentemente,
con un composto di formula III



III

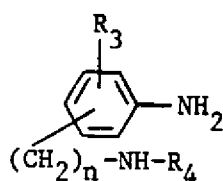
o una miscela di tali composti, in cui D_1 ha il significato indicato precedentemente.

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

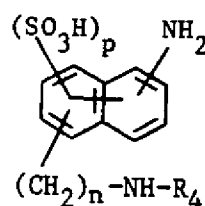
A seconda delle condizioni di reazione e di isolamento, si ottengono i composti di formula I sotto forma di acidi liberi o preferibilmente sotto forma di sali, o persino sotto forma di sali misti contenenti, per esempio, uno o più dei cationi menzionati precedentemente. I composti sotto forma di acidi liberi possono venire trasformati in sali o in sali misti o viceversa; i sali possono venire trasformati in altri sali secondo metodi usuali.

I composti di partenza di formula II e III sono noti o possono venire preparati facilmente secondo metodi noti, impiegando prodotti di partenza noti.

Le ammine di formula II possono venire ottenute per condensazione dei composti di formula IV o V



IV



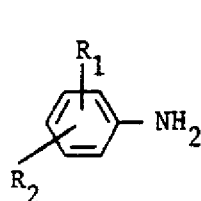
V

in cui R_3 , R_4 , n ed p hanno i significati indicati precedente-

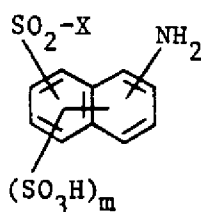
mente,

con la 5-ciano-2,4,6-tricloropirimidina, detta reazione essendo effettuata ad una temperatura compresa tra 0° e 40°C (preferibilmente tra 0° e 20°C) e ad un pH compreso tra 6 e 9.

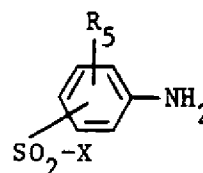
I composti di formula III possono venire preparati facendo reagire, in condizioni acide, il sale di diazonio di un'ammina di formule VI, VII o VIII



VI



VII



VIII

in cui R_1 , R_2 , R_5 , X ed m hanno i significati indicati precedentemente,

con l'acido 1-ammino-8-idrossinaftalen-3,6- o -4,6-disolfonico.

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

La tintura o la stampa viene effettuata secondo metodi noti nel campo dei coloranti reattivi. La tintura con i composti di formula I viene preferibilmente effettuata secondo il procedimento di tintura ad esaurimento, a temperature comprese tra 30 e 60°C.

I composti dell'invenzione sono ben compatibili con altri coloranti reattivi; essi possono venire applicati da soli o in combinazione con coloranti reattivi appropriati appartenenti alla medesima classe e possedenti proprietà tintoriali analoghe, per esempio per ciò che riguarda le solidità generali e il potere di accumulo. Le tinture ottenute con tali combinazioni di coloranti possiedono buone solidità e sono comparabili a quelle ottenute con un colorante unico.

I composti di formula I danno buoni tassi di esaurimento e di fissaggio quando vengono impiegati come coloranti. Inoltre, il composto non fissato può venire eliminato facilmente dal substrato per lavaggio. Le tinture e le stampe ottenute con i composti di formula I presentano buona solidità alla luce allo stato secco e ad umido, e buone solidità ad umido, per esempio al lavaggio, all'acqua, all'acqua di mare e al sudore, e sono stabili agli agenti ossidanti, per esempio all'acqua clorata, al candeggio agli ipocloriti e ai bagni di lavaggio contenenti perossidi o perborati.

Inoltre, le tinture e le stampe ottenute con i composti di formula I presentano una stabilità all'idrolisi acida

notevolmente elevata, un tessuto di accompagnamento non tinto essendo per esempio soltanto debolmente colorato quando viene messo a contatto con il tessuto tinto e acido acetico diluito.

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

Esempio 1

Si mettono in sospensione 29,5 parti di 4-amminofenil-(2'-solfatoetil)solfone in 43,0 parti di acido cloridrico concentrato e si agita il tutto per un'ora. Si aggiungono 125 parti di ghiaccio, seguite da 26,2 parti d'una soluzione 4N di nitrito di sodio, questa essendo aggiunta a goccia a goccia sotto la superficie della miscela. Si agita la miscela per due ore mantenendo durante questo tempo la temperatura a 0°-5°. Si distrugge il nitrito in eccesso per aggiunta di acido solfamico.

Si aggiungono 31,9 parti di acido 1-ammino-8-idrossinaftalen-3,6-disolfonico a 150 parti di acqua e si neutralizza la soluzione per aggiunta di 10,5 parti d'una soluzione concentrata di idrossido di sodio. Si aggiunge questa soluzione a goccia a goccia alla soluzione raffreddata descritta nel paragrafo precedente. Si agita in seguito la miscela per 3 ore e si mantiene la temperatura a 5°-10° durante questo tempo. Si

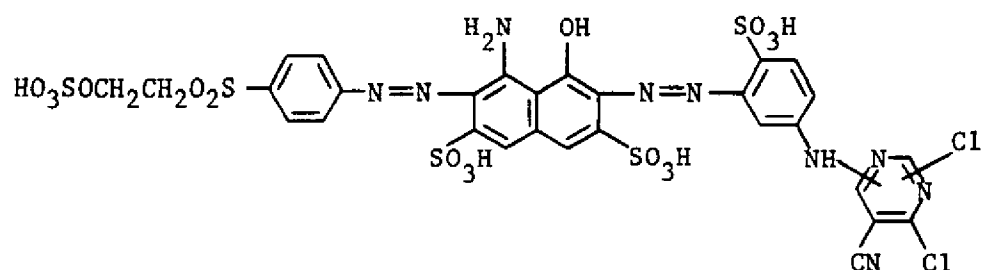
neutralizza in seguito la miscela per aggiunta di 35 parti di soluzione concentrata di idrossi di sodio, la si filtra in seguito e si lava il residuo con 400 parti di acqua. Si mescola il filtrato con il liquido di lavaggio, si fa precipitare il prodotto con cloruro di sodio e lo si separa per filtrazione. Si ritiene per reazione ulteriore il pannello di filtrazione rosso così ottenuto.

Si mettono in dispersione 21,8 parti di 5-ciano-2,4,6-tricloropirimidina in una miscela di 140 parti di ghiaccio e 35 parti di acqua e si agita per 45 minuti a 0°-2°.

Si mettono in dispersione 8,8 parti di acido 2,4-diamminobenzensolfonico in 140 parti di acqua e si neutralizza con 9,5 parti di idrossido di sodio. Si aggiunge la soluzione ottenuta a goccia a goccia, nello spazio di un'ora, alla dispersione di 5-ciano-2,4,6-tricloropirimidina descritta nel paragrafo precedente, mantenendo la temperatura a 0°-2°. Si regola la sospensione così ottenuta a pH 4 per aggiunta d'una soluzione di carbonato di sodio e la si mescola in seguito con 26,2 parti d'una soluzione 4N di nitrito di sodio. Si aggiunge questa miscela ad una miscela costituita da 150 parti di ghiaccio, da 20 parti di acqua e da 44 parti di acido cloridrico concentrato, ciò che dà una soluzione del sale di diazonio.

Si mette in dispersione il pannello di filtrazione rosso, la cui preparazione è descritta precedentemente, in 300

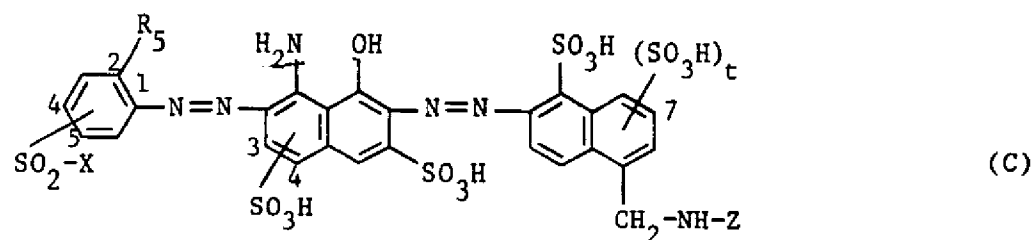
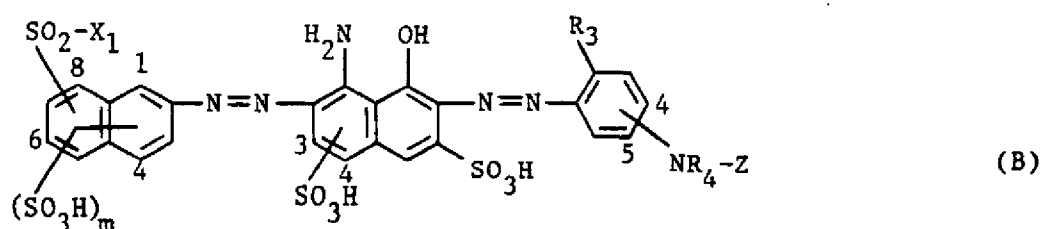
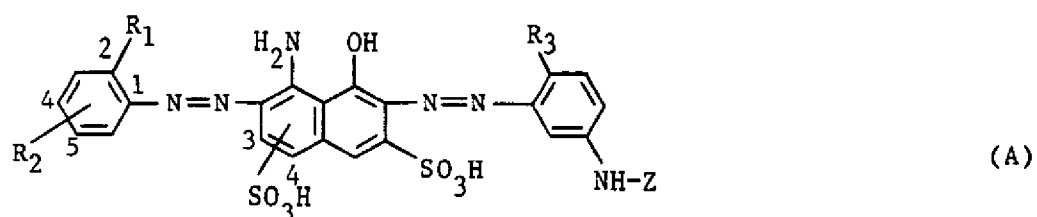
parti di acqua, si aggiungono 2 parti d'una soluzione al 20% in peso di carbonato di sodio e si raffredda la dispersione a 5°. Si regola il pH della soluzione del sale di diazonio ottenuta nel paragrafo precedente a 7,5-8 e la si aggiunge a goccia a goccia alla dispersione del pannello di filtrazione rosso. Si fa precipitare per salatura il composto ottenuto, lo si separa per filtrazione e lo si essicca sotto vuoto. Esso corrisponde alla formula



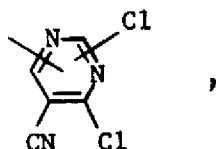
e tinge il cotone in una tonalità blu marino intenso. Queste tinture presentano buone solidità alla luce e ad umido e sono stabili in presenza di agenti ossidanti.

Esempi 2 a 54

Procedendo come descritto nell'esempio 1, si possono preparare altri composti analoghi. Questi composti corrispondono ad una delle formule seguenti



e la natura dei sostituenti per ogni composto è indicata nella Tabella 1 [composti corrispondenti alla formula (A)], nella Tabella 2 [composti corrispondenti alla formula (B)] e nella Tabella 3 [composti corrispondenti alla formula (C)]. In queste tabelle, Z significa



e X significa X_1 , X_2 o X_3

X_1 significando $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H}$

X₂ significando -CH₂CH₂OH e

X₃ significando -CH=CH₂.

I composti degli esempi 2 a 54 possono venire applicati a substrati costituiti, in totalità o in parte, da fibre cellulosiche, in particolare da cotone, secondo il procedimento di tintura ad esaurimento o di stampa usuale. Le tinture e le stampe su cotone così ottenute hanno una tonalità blu marino avente buone solidità alla luce e ad umido e sono resistenti agli agenti ossidanti.

TABELLA I


| Esempio No. | R ₁ | R ₂ | Posizione di R ₂ | Posizione di SO ₃ H | R ₃ |
|----------------|--------------------|--|--------------------------------|-----------------------------------|--------------------|
| 2 | H | -SO ₂ -X ₁ | 3 | 3 | -SO ₃ H |
| 3 | H | do. | 4 | 4 | do. |
| 4 | H | do. | 4 | 3 | -COOH |
| 5 | H | do. | 3 | 3 | do. |
| 6 | H | -SO ₂ -X ₂ | 4 | 3 | -SO ₃ H |
| 7 | H | do. | 3 | 3 | do. |
| 8 | H | do. | 4 | 3 | -COOH |
| 9 | -SO ₃ H | -SO ₂ -X ₃ | 4 | 3 | do. |
| 10 | do. | do. | 4 | 4 | do. |
| 11 | H | -SO ₂ NH ₂ | 4 | 3 | -SO ₃ H |
| 12 | H | do. | 3 | 3 | do. |
| 13 | H | -SO ₂ NHCH ₂ CH ₂ OH | 4 | 3 | do. |
| 14 | H | do. | 3 | 4 | do. |
| 15 | H | do. | 4 | 3 | -COOH |
| 16 | H | do. | 3 | 3 | do. |
| 17 | H | -SO ₂ NHCH ₂ CH ₂ OSO ₃ H | 4 | 3 | -SO ₃ H |
| 18 | H | do. | 3 | 3 | -COOH |
| 19 | H | -SO ₂ N(CH ₂ CH ₂ OH) ₂ | 4 | 3 | do. |
| 20 | H | do. | 4 | 3 | -SO ₃ H |
| 21 | H | -SO ₂ N  | 4 | 3 | do. |
| 22 | H | do. | 3 | 3 | do. |
| 23 | H | do. | 4 | 4 | do. |
| 24 | H | -COOH | 4 | 3 | -COOH |
| 25 | H | do. | 3 | 3 | do. |
| 26 | H | do. | 4 | 3 | -SO ₃ H |
| 27 | H | do. | 3 | 3 | do. |
| 28 | -SO ₃ H | -SO ₂ -X ₁ | 4 | 3 | do. |
| 29 | H | do. | 3 | 4 | do. |
| 30 | -SO ₃ H | -SO ₂ -X ₂ | 4 | 3 | do. |

TABELLA 1 (continuazione)

| Esempio | | Posizione di | | Posizione di | |
|---------|--------------------|---|----------------|-------------------|--------------------|
| No. | R ₁ | R ₂ | R ₂ | SO ₃ H | R ₃ |
| 31 | -SO ₃ H | -SO ₂ -X ₁ | 3 | 4 | H |
| 32 | H | -SO ₂ CH ₂ CHOSO ₃ H CH ₃ | 4 | 3 | -SO ₃ H |
| 33 | -SO ₃ H | -SO ₂ -X ₃ | 4 | 3 | do. |
| 34 | do. | do. | 5 | 3 | do. |

TABELLA 2

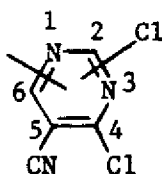
| Esempio | | Posizione di | | Posizione di | | Posizione di | |
|---------|----------------------------------|--------------|----------------------------------|-------------------|--------------------|------------------|---------------------|
| No. | -SO ₂ -X ₁ | m | (SO ₃ H) _m | SO ₃ H | R ₃ | R ₄ | -NR ₄ -Z |
| 35 | 8 | 1 | 6 | 3 | -SO ₃ H | H | 5 |
| 36 | 8 | 1 | 6 | 3 | do. | H | 4 |
| 37 | 8 | 1 | 6 | 4 | do. | -CH ₃ | 5 |
| 38 | 8 | 1 | 6 | 3 | -COOH | H | 5 |
| 39 | 8 | 1 | 6 | 4 | do. | H | 4 |
| 40 | 6 | 1 | 1 | 3 | do. | H | 5 |
| 41 | 6 | 1 | 1 | 3 | do. | -CH ₃ | 5 |
| 42 | 6 | 1 | 1 | 3 | -SO ₃ H | H | 5 |
| 43 | 6 | 1 | 1 | 4 | do. | H | 5 |
| 44 | 8 | 0 | - | 3 | do. | H | 5 |
| 45 | 8 | 0 | - | 4 | do. | H | 5 |
| 46 | 8 | 0 | - | 4 | do. | -CH ₃ | 4 |
| 47 | 8 | 0 | - | 3 | do. | H | 4 |

TABELLA 3

| Esempio No. | X | Posizione di -SO ₂ -X | Posizione di R ₅ | Posizione di -SO ₃ H | t | Posizione di (SO ₃ H) _t |
|----------------|----------------|-------------------------------------|--------------------------------|------------------------------------|---|--|
| 48 | X ₁ | 4 | -SO ₃ H | 3 | 0 | - |
| 49 | X ₁ | 4 | H | 3 | 1 | 7 |
| 50 | X ₃ | 3 | H | 4 | 1 | 7 |
| 51 | X ₂ | 4 | -SO ₃ H | 3 | 0 | - |
| 52 | X ₂ | 4 | do. | 4 | 0 | - |
| 53 | X ₃ | 5 | do. | 3 | 0 | - |
| 54 | X ₁ | 4 | H | 3 | 0 | - |

Secondo il procedimento di preparazione descritto nell'esempio 1, si ottengono i composti degli esempi 1 a 54 sotto forma del sale di sodio. Cambiando le condizioni di reazione o di isolamento o impiegando altri procedimenti noti, si possono preparare i composti sotto forma di acidi liberi o di altri sali o di sali misti che contengono uno o più dei cationi menzionati precedentemente.

Si noterà che il gruppo Z



può presentarsi sotto due forme isomere, l'atomo di cloro in posizione non determinata essendo in posizione 2 o 6. In generale, si preferisce impiegare questa miscela tale quale, senza effettuare l'isolamento di ogni isomero; tuttavia, si può, se

desiderato, separare ogni isomero secondo metodi usuali.

Esempio di applicazione A

Si sciolgono 0,3 parti del composto dell'esempio 1 in 300 parti di acqua demineralizzata e si aggiungono 15 parti di solfato di sodio (calcinato). Si riscalda il bagno di tintura a 40° e vi si aggiungono in seguito 10 parti d'un tessuto di cotone (candeggiato). Dopo 30 minuti a 40°, si aggiungono al bagno successivamente ogni 10 minuti 0,2, 0,6, 1,2 e finalmente 4,0 parti di carbonato di sodio (calcinato). Durante l'aggiunta del carbonato di sodio, si mantiene la temperatura a 40°. Si prosegue in seguito la tintura per ancora 1 ora a 40°.

Si sciacqua in seguito il tessuto tinto con acqua corrente fredda per 3 minuti, poi con acqua corrente calda per altri 3 minuti e lo si lava alla temperatura di ebollizione per 15 minuti in 500 parti di acqua demineralizzata in presenza di 0,25 parti di sapone di Marsiglia. Dopo sciacquatura con acqua corrente calda (per 3 minuti) e centrifugazione, il tessuto tinto viene asciugato a circa 70°. Si ottiene così sul cotone una tintura blu marino che presenta buone solidità alla luce e ad umido ed è stabile agli agenti ossidanti.

Esempio di applicazione B

Ad un bagno di tintura contenente 300 parti di acqua demineralizzata e 10 parti di solfato di sodio (calcinato), si aggiungono 10 parti d'un tessuto di cotone (candeggiato). Si

riscalda il bagno nello spazio di 10 minuti a 40° e vi si aggiungono 0,5 parti del composto dell'esempio 1. Dopo altri 30 minuti a 40°, si aggiungono 3 parti di carbonato di sodio (calcinato) e si prosegue la tintura per ancora 45 minuti.

Si sciacqua il tessuto tinto con acqua corrente fredda, poi con acqua corrente calda e lo si lava all'ebollizione secondo il metodo descritto nell'esempio di applicazione A. Dopo la sciacquatura e l'asciugamento, si ottiene sul cotone una tintura blu marino che possiede le medesime buone solidità come quelle indicate nell'esempio di applicazione A.

Parimente, si possono impiegare i composti degli esempi 2 a 54 o loro miscele per tingere il cotone secondo il procedimento descritto negli esempi di applicazione A o B. Le tinture su cotone così ottenute presentano una tonalità blu marino e buone solidità.

Esempio di applicazione C

Una pasta da stampa costituita da

40 parti del composto dell'esempio 1
100 parti di urea
350 parti di acqua
500 parti d'un addensante al 4% di alginato di sodio e
10 parti di bicarbonato di sodio

1000 parti

viene applicata secondo metodi di stampa usuali su un tessuto

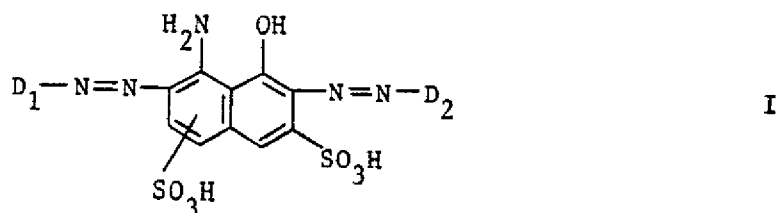
di cotone.

Si asciuga il tessuto stampato e si fissa la stampa con vapore a 102-104° per 4-8 minuti. Il tessuto viene in seguito sciacquato con acqua fredda, poi con acqua calda, lavato all'ebollizione (secondo il procedimento descritto nell'esempio di applicazione A) e asciugato. Si ottiene una stampa blu marino che possiede buone solidità generali.

Parimente, si possono impiegare i composti degli esempi 2 a 54 o loro miscele per la stampa del cotone secondo il procedimento descritto nell'esempio di applicazione C. Tutte le stampe ottenute presentano una tonalità blu marino e buone solidità.

R i v e n d i c a z i o n i

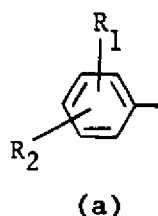
(1) I composti di formula I



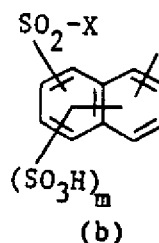
e i loro sali,

in cui

D₁ significa

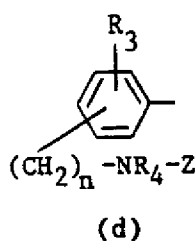


o



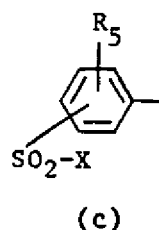
e

D₂ significa

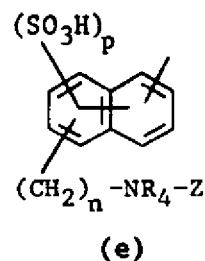


, oppure

D₁ significa



e D₂ significa



in cui

R₁ significa l'idrogeno, un alogeno, un gruppo alchile in C₁-C₄, alcossi in C₁-C₄ o -SO₃H,

R₂ significa un gruppo -COOH, -CONR₆R₇, -SO₂NR₆R₇ o -SO₂-X,

i simboli R_6 e R_7 significano ciascuno, indipendentemente l'uno dall'altro, l'idrogeno o un gruppo alchile in C_1-C_4 , idrossialchile in C_2-C_4 o solfatoalchile in C_2-C_4 , oppure

$-NR_6R_7$ significa un eterociclo a 5 o 6 membri che può contenere un altro eteroatomo d'azoto o d'ossigeno e che è eventualmente sostituito con 1 a 3 gruppi alchile in C_1-C_4 ,

X significa un gruppo $-CH=CH_2$ o $-(\text{alchilene in } C_2-C_4)-Y$,

Y significa un gruppo idrossi o un resto che può venire separato in condizioni alcaline,

R_3 significa l'idrogeno o un gruppo $-SO_3H$ o $-COOH$,

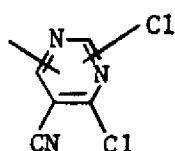
R_4 significa l'idrogeno o un gruppo alchile in C_1-C_4 eventualmente monosostituito con un alogeno o con un gruppo idrossi, ciano, $-SO_3H$, $-OSO_3H$ o $-COOH$,

R_5 significa l'idrogeno, un alogeno o un gruppo alchile in C_1-C_4 , alcossi in C_1-C_4 , $-SO_3H$ o $-COOH$,

m significa 0, 1 o 2,

n significa 0 o 1,

p significa 1 o 2, e

Z significa ,

e le miscele di questi composti di formula I.

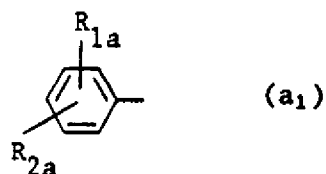
(2) Un composto secondo la rivendicazione 1, caratte-

rizzato dal fatto che Y, quale resto che può venire separato in condizioni alcaline, significa $-\text{OSO}_3\text{H}$, Cl , Br , $-\text{OPO}_3\text{H}_2$, $-\text{SSO}_3\text{H}$, $-\text{OCOCH}_3$, $-\text{OCOC}_6\text{H}_5$ o $-\text{OSO}_2\text{CH}_3$.

(3) Un composto secondo la rivendicazione 1 o 2, caratterizzato dal fatto che X significa un gruppo $-\text{CH}=\text{CH}_2$, $-(\text{alchilene in } \text{C}_2-\text{C}_3)-\text{OH}$ o $-(\text{alchilene in } \text{C}_2-\text{C}_3)-\text{OSO}_3\text{H}$.

(4) Un composto secondo la rivendicazione 3, caratterizzato dal fatto che X significa un gruppo $-\text{CH}=\text{CH}_2$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ o $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H}$.

(5) Un composto secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 1 a 4, caratterizzato dal fatto che il resto (a) corrisponde alla formula (a₁)



in cui

R_{1a} significa l'idrogeno, il cloro o un gruppo metile, metossi o solfo,

R_{2a} significa un gruppo $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_2\text{NR}_{6a}\text{R}_{7a}$ o $-\text{SO}_2-\text{X}_a$,

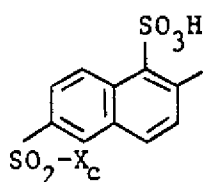
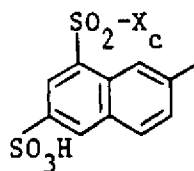
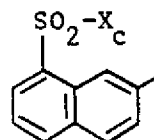
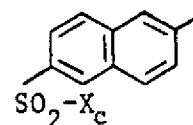
R_{6a} significa l'idrogeno o un gruppo metile, etile, idrossialchile in C_2-C_4 o solfatoalchile in C_2-C_4 , e

R_{7a} significa l'idrogeno o un gruppo idrossialchile in C_2-C_4 o solfatoalchile in C_2-C_4 , oppure

$-\text{NR}_{6a}\text{R}_{7a}$ significa un ciclo piperidina, piperazina, N-metilpiperazina o morfolina, e

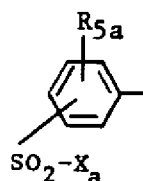
X_a significa un gruppo $-\text{CH}=\text{CH}_2$, $-(\text{alchilene in } \text{C}_2-\text{C}_3)-\text{OH}$ o $-(\text{alchilene in } \text{C}_2-\text{C}_3)-\text{OSO}_3\text{H}$.

(6) Un composto secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 1 a 4, caratterizzato dal fatto che il resto (b) è scelto tra i resti di formula (b_{11}) , (b_{12}) , (b_{13}) e (b_{14})

 (b_{11})  (b_{12})  (b_{13})  (b_{14})

in cui ogni simbolo X_c significa un gruppo $-\text{CH}=\text{CH}_2$ o $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H}$.

(7) Un composto secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 1 a 4, caratterizzato dal fatto che il resto (c) corrisponde alla formula (c_1)

 (c_1)

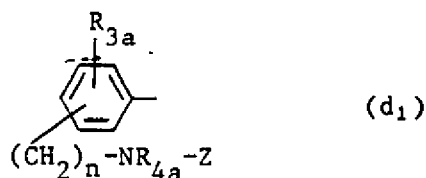
in cui

R_{5a} significa l'idrogeno, il cloro o un gruppo metile, metossi o solfo, e

X_a significa un gruppo $-\text{CH}=\text{CH}_2$, $-(\text{alchilene in } \text{C}_2-\text{C}_3)-\text{OH}$ o $-(\text{alchilene in } \text{C}_2-\text{C}_3)-\text{OSO}_3\text{H}$.

(8) Un composto secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 1 a 4, caratterizzato dal fatto che il resto (d) cor-

risponde alla formula (d₁)



in cui

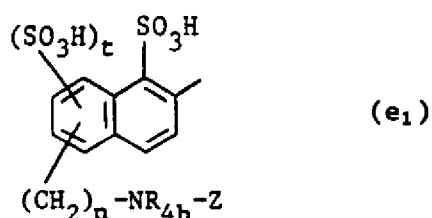
R_{3a} significa un gruppo -COOH o -SO₃H,

R_{4a} significa l'idrogeno o un gruppo metile, etile, 2-idrossi-
etile, -(CH₂)_q-SO₃H, -(CH₂)_q-COOH o -(CH₂)_q-OSO₃H, in cui
q significa 1, 2 o 3,

n significa 0 o 1, e

Z ha il significato indicato nella rivendicazione 1.

(9) Un composto secondo una qualsiasi delle rivendica-
zioni 1 a 4, caratterizzato dal fatto che il resto (e) cor-
risponde alla formula (e₁)



in cui

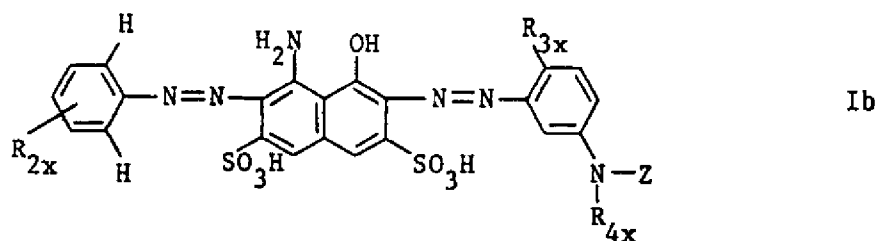
R_{4b} significa l'idrogeno o un gruppo metile,

n significa 0 o 1,

t significa 0 o 1, e

Z ha il significato indicato nella rivendicazione 1.

(10) Un composto secondo la rivendicazione 1, caratte-
rizzato dal fatto che corrisponde alla formula Ib



in cui

R_{2x} significa un gruppo $-COOH$, $-SO_2-(\text{alchilene in } C_2-C_4)-OH$, $-SO_2-(\text{alchilene in } C_2-C_4)-OSO_3H$, $-CONR_6R_7$ o $-SO_2NR_6R_7$, in cui R_6 e R_7 hanno i significati indicati nella rivendicazione 1,

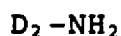
R_{3x} significa un gruppo $-COOH$ o $-SO_3H$,

R_{4x} significa l'idrogeno o un gruppo alchile in C_1-C_4 , e

Z ha il significato indicato nella rivendicazione 1,

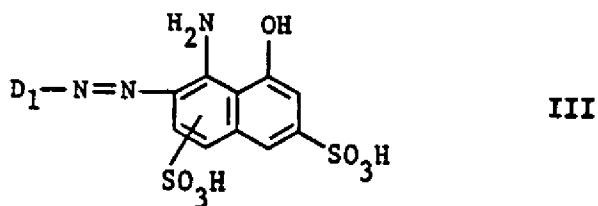
e i sali di questo composto.

(11) Un procedimento per la preparazione dei composti di formula I specificati nella rivendicazione 1, o delle miscele di questi composti, caratterizzato dal fatto che si fa reagire, in condizioni da neutre a leggermente alcaline, il sale di diazonio di un'ammina di formula II



II

o di una miscela di tali ammine, in cui D_2 ha il significato indicato nella rivendicazione 1, con un composto di formula III



o una miscela di tali composti, in cui D₁ ha il significato indicato nella rivendicazione 1.

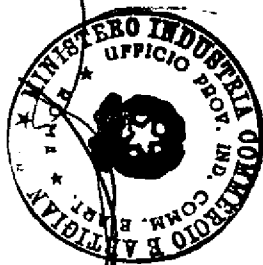
(12) L'impiego dei composti specificati in una qualsiasi delle rivendicazioni 1 a 10 e delle miscele di questi composti, come coloranti reattivi per la tintura o la stampa dei substrati organici contenenti gruppi idrossi o atomi d'azoto.

(13) L'impiego dei composti specificati in una qualsiasi delle rivendicazioni 1 a 10 e delle miscele di questi composti, come coloranti reattivi per la tintura o la stampa del cotone.

(14) I substrati organici contenenti gruppi idrossi o atomi d'azoto, caratterizzati dal fatto che sono stati tinti o stampati con l'ausilio d'un composto come specificato in una qualsiasi delle rivendicazioni 1 a 10, o d'una miscela di questi composti.

(15) Il cotone, caratterizzato dal fatto che è stato tinto o stampato con l'ausilio d'un composto come specificato in una qualsiasi delle rivendicazioni 1 a 10, o d'una miscela di questi composti.

SANDOZ A.G.



Gullin Ganne