



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

UTBM

DOMANDA NUMERO	101990900157443
Data Deposito	21/12/1990
Data Pubblicazione	21/06/1992

Priorità	P3942557.6
Nazione Priorità	DE
Data Deposito Priorità	

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	09	B		

Titolo

PIGMENTO AZOICO MODIFICATO E LA SUA PREPARAZIONE.

Caso 153-5388

DESCRIZIONE dell'invenzione industriale dal titolo:

"Pigmento azoico modificato e la sua preparazione".

Inventori: Jürgen GOLDMANN e Bansi Lal KAUL

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

Depositata il _____ al No. _____

48 603190

La presente invenzione ha per oggetto un pigmento azoico modificato e un nuovo procedimento per la sua preparazione.

Il composto di formula I definito qui di seguito è descritto nell'esempio 20 del brevetto statunitense no. 3 997 521 ed è stato trovato che possiede i valori CIELAB seguenti:

L* = 79,51

a* = 15,18

b* = 86,77

C* = 88,09

H* = 80,08.

I valori CIELAB sono stati determinati secondo il metodo descritto in J. Soc. Dyers and Colourists Sett.1976, pagine 333 e 338, con un vernice di resina alchid-melamina-formaldeide colorata con il 25,3% in peso del pigmento secondo l'esempio 20 del brevetto statunitense no. 3 997 521.

La vernice di resina alchid-melammina-formaldeide (AMF) è stata preparata come segue (tutte le parti s'intendono in peso):

Si disperdono per 3 ore in un "Red Devil" (un procedimento di macinazione) 15 parti di pigmento con 10 parti d'un disperdente incolore (Disperbyk 160), 67,78 parti di vernice di alchid-melammina-formaldeide, 6,79 parti di xilene e 180 parti di perle di vetro (d'una dimensione di 3 mm). Si applica questa miscela con una racle su un cartoncino bianco fino ad uno spessore di 0,15 mm e la si indurisce per 30 minuti a 120°C.

La resina AMF comprende:

18,5 parti di xilene

1,44 parti di acetato di butilglicole

10,00 parti di resina di melammina-formaldeide

"Maprenol 650" in 8,20 parti di isobutanolo

20,00 parti di resina alchidica di cocco "Alphtalat

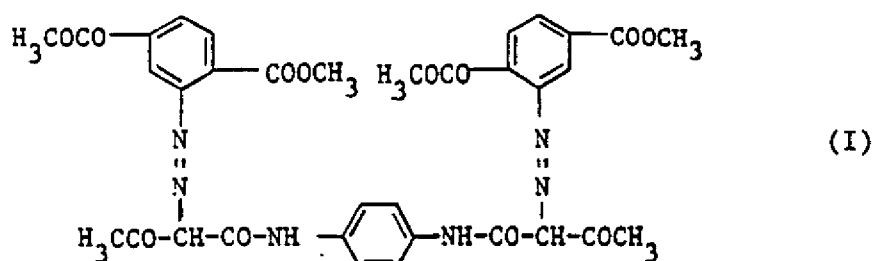
AC 451N" in 8,56 parti di "Solvesso 100" (una miscela di solventi aromatici aventi un punto di ebollizione compreso tra 162 e 177°C).

20,00 parti di resina alchidica di cocco "Alphtalat

AC 415M" in soluzione in 13,30 parti d'una miscela 50:50 di xilene e di Solvesso 150 (una miscela di solventi aromatici aventi un punto di ebollizione compreso tra 187 e 211°C).

Tuttavia, è stato trovato che le proprietà di dispersione di questo composto non sono ottimali e che la sua tonalità non è perfetta. La richiedente ha ora trovato un pigmento modificato avente una disperdibilità e tonalità migliorate.

La presente invenzione riguarda dunque un composto di formula I



avente i valori CIELAB seguenti:

$$L^* = 82,55$$

$$a^* = 11,53$$

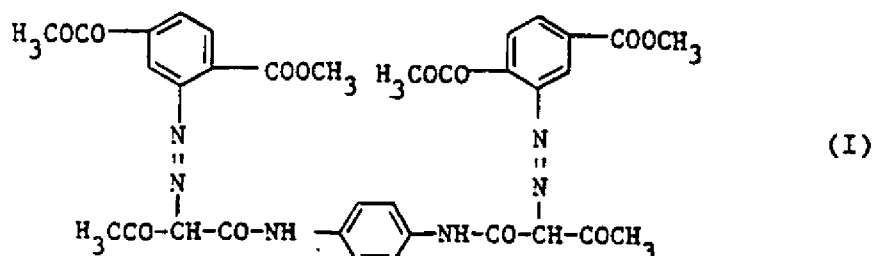
$$b^* = 90,49$$

$$C^* = 91,22 \text{ e}$$

$$H^* = 82,74.$$

I valori CIELAB indicati s'intendono a $\pm 1\%$, più preferibilmente $\pm 0,5\%$.

L'invenzione riguarda ugualmente un procedimento per la preparazione d'un composto di formula I



caratterizzato dal fatto che

- a) si scioglie l'1,4-bis-(acetoacetilammino)benzene in una soluzione acquosa d'un idrossido alcalino,
- b) si fa precipitare l'1,4-bis-(acetoacetilammino)benzene per formare una sospensione, regolando preferibilmente il pH della soluzione ad un valore compreso tra 6,5 e 7,5, e
- c) si copula in seguito il prodotto ottenuto sotto b) sopra con una soluzione del sale di diazonio del 2-amminotereftalato di dimetile, il rapporto molare del 2-amminotereftalato di dimetile all'1,4-bis-(acetoacetilammino)benzene essendo di circa 2:1 (preferibilmente 2:1).

Il pigmento così ottenuto può venire filtrato, lavato con acqua fino ad eliminazione dei sali, essiccato e trattato con un solvente ad elevato punto di ebollizione e può in seguito venire isolato secondo metodi noti.

Nel procedimento secondo l'invenzione, dopo la reazione il pigmento viene preferibilmente filtrato, lavato con acqua fino ad eliminazione dei sali, essiccato e trattato con il solvente ad elevato punto di ebollizione per fino a 6 ore, preferibilmente per 1 a 5 ore, ad 80-150°C. Il composto può in seguito venire isolato secondo metodi noti per filtrazione, lavaggio, essiccazione e macinazione fino ad ottenere le particelle aventi la dimensione desiderata.

Il pigmento preparato secondo il procedimento dell'invenzione possiede una tonalità più pura e più verde

quando viene applicato a materie polimere; inoltre è più stabile alla luce e al calore (specialmente nel polipropilene) ed è più facilmente disperdibile nelle poliolefine che non il pigmento preparato secondo l'esempio 20 del brevetto statunitense no. 3 997 521.

Le materie polimere preferite comprendono materie sintetiche e le vernici artificiali e sintetiche contenenti solventi o esenti da solventi, per esempio le vernici a base di poliolefine, di cloruro di polivinile, di polistirene, di resine acriliche, di poliestere, di resine alchidiche o di poliuretani. Le materie polimere preferite e i metodi per applicare il pigmento alle materie sono descritti nel brevetto statunitense no. 3 997 521, il quale è incorporato nella presente descrizione a titolo di riferimento.

Nel procedimento secondo l'invenzione, il pH viene preferibilmente regolato ad un valore compreso tra 6,5 e 7,5 per aggiunta d'un acido organico e/o minerale, per esempio l'acido acetico glaciale e/o l'acido cloridrico.

L'esempio che segue illustra la presente invenzione senza limitarne la portata in alcun modo. In questo esempio, tutte le parti e le percentuali s'intendono in peso e tutte le temperature sono indicate in gradi Celsius.

Esempio

a) Si agitano 104,5 parti di 2-amminotereftalato di dimetile in una miscela di 70 parti di acqua, 111,5 parti di

acido acetico glaciale, 150 parti di acido cloridrico al 30% e 0,3 parti del sale sodico dell'acido dinaftilmetandisolfonico.

Si agita la miscela per 4 ore, si aggiungono alla sospensione 100 parti di ghiaccio e si versa la miscela in un bagno di ghiaccio per raffreddarla a 0°.

Si aggiungono in seguito nello spazio di 1 ora 35,2 parti di nitrito di sodio (sotto forma di 150 parti d'una soluzione acquosa), mantenendo la temperatura tra 0° e 5° per aggiunta di ghiaccio, la sospensione trasformandosi in una soluzione limpida di colore bruno giallo. Si distrugge il nitrito in eccesso impiegando una soluzione di acido amminosolfonico. Per purificare la soluzione, si aggiungono 5 parti d'una terra di diatomee commerciale, si agita la miscela, si separa la terra di diatomee per filtrazione e si lava in seguito il residuo con un po' di acqua.

b) A 500 parti di acqua a 10°, si aggiungono 93,1 parti d'una soluzione al 30% di idrossido di sodio e in seguito 69,0 parti di 1,4-bis-(acetoacetilammino)benzene. Si agita la miscela per 30 minuti, dopodichè si aggiungono 5,0 parti d'una terra di diatomee commerciale. Si agita di nuovo la miscela, si separa la soluzione per filtrazione e si lava la terra di diatomee con un po' di acqua. Si aggiunge sotto agitazione nello spazio di 30 minuti una soluzione di 400 parti di acqua, 400 parti di ghiaccio, 73,5 parti di acido acetico glaciale ed in seguito 53,2 parti d'una soluzione al 30% di

idrossido di sodio.

c) Si versa nello spazio di circa 2 ore la soluzione del sale di diazonio ottenuta sotto a) sopra nella sospensione ottenuta sotto b) sopra. Si agita in seguito il tutto per ancora 2 ore aumentando leggermente la temperatura, si agita in seguito per 1 ora a 40-45°, si agita per ancora un'ora a 65° e finalmente si agita per ancora un'ora ad 80°. Si filtra in seguito il precipitato giallo così ottenuto, lo si lava con acqua fredda per eliminare i sali e lo si essicca in seguito sotto vuoto in modo usuale (la quantità di acqua rimanente è inferiore all'1%).

d) Si agitano in seguito 71,6 parti del pigmento così ottenuto con 570 parti di dimetilformammide per 2 ore a 150°, si raffredda in seguito ad 80-100°, si filtra e si lava con un alcool a basso punto di ebollizione, si essicca e si macina.

Il pigmento così ottenuto corrisponde alla formula I definita sopra e possiede i valori CIELAB seguenti:

$$L^* = 82,55$$

$$a^* = 11,53$$

$$b^* = 90,49$$

$$C^* = 91,22 \text{ e}$$

$$H^* = 82,74.$$

Le differenze colorimetriche in confronto al composto preparato secondo l'esempio 20 del brevetto statunitense

no. 3 997 521 sono le seguenti:

$$DL^* = 3,04$$

$$Da^* = -3,65$$

$$Db^* = 3,72$$

$$DC^* = 3,13$$

$$DH^* = 4,16 \text{ e}$$

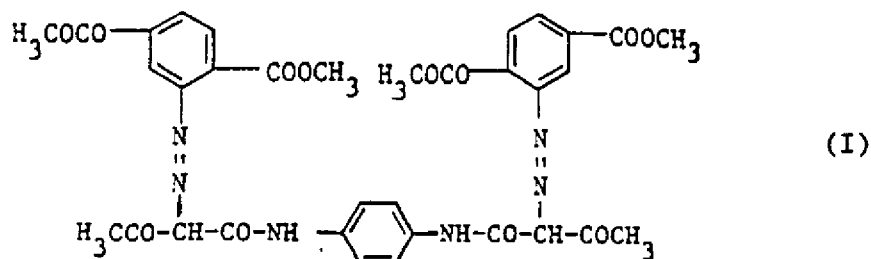
$$DE^* = 6,03 \text{ (DE}^* \text{ è la differenza totale nella gamma di colore.)}$$

Il pigmento possiede delle proprietà migliorate e può venire impiegato per colorare le materie sintetiche e le vernici artificiali e sintetiche contenenti solventi o esenti da solventi, in una tonalità giallo verde. Le solidità ottenute sono molto buone.

La terra di diatomee impiegata è l' "Hyflo", una terra di diatomee proveniente dal Messico.

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

① Il composto di formula I



avente i valori CIELAB seguenti:

$$L^* = 82,55$$

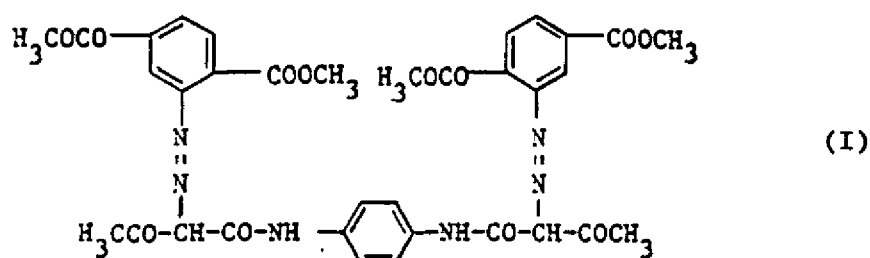
$$a^* = 11,53$$

$$b^* = 90,49$$

$$C^* = 91,22 \text{ e}$$

$$H^* = 82,74.$$

② Un procedimento per la preparazione d'un composto di formula I



caratterizzato dal fatto che

- a) si scioglie l'1,4-bis-(acetoacetilammino)benzene in una soluzione acquosa d'un idrossido alcalino,
- b) si fa precipitare l'1,4-bis-(acetoacetilammino)benzene per

formare una sospensione e

c) si copula in seguito il prodotto ottenuto sotto b) sopra con una soluzione del sale di diazonio del 2-amminotereftalato di dimetile, il rapporto molare del 2-amminotereftalato di dimetile all'1,4-bis-(acetoacetilammino)benzene essendo di circa 2:1.

(3) Un procedimento secondo la rivendicazione 2, caratterizzato dal fatto che si fa precipitare il composto regolando il pH della soluzione ad un valore compreso tra 6,5 e 7,5.

(4) Un procedimento secondo la rivendicazione 3, caratterizzato dal fatto che si tratta il composto ottenuto con un solvente ad elevato punto di ebollizione ed in seguito lo si isola.

(5) Un procedimento secondo la rivendicazione 4, caratterizzato dal fatto che il prodotto risultante di formula I viene trattato con un solvente ad elevato punto di ebollizione per un periodo massimo di 6 ore.

(6) Un procedimento secondo la rivendicazione 5, caratterizzato dal fatto che il prodotto viene trattato con un solvente organico ad elevato punto di ebollizione per 1 a 5 ore ad una temperatura compresa tra 80 e 150°C.

(7) Un procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 4 a 6, caratterizzato dal fatto che il prodotto viene in seguito isolato per filtrazione, lavaggio, essicca-

zione e macinazione fino all'ottenimento di particelle aventi la dimensione desiderata.

(8) L'impiego del composto di formula I come specificato nella rivendicazione 1, come pigmento per la colorazione delle materie polimere.

(9) Le materie polimere, caratterizzate dal fatto che sono state colorate con il composto di formula I come specificato nella rivendicazione 1.

SANDOZ A.G.

Sullin

