

1 47935

PATENTE DE INVENCION.
=====

I. C. I. Case 4722.
=====

147935



M E M O R I A D E S C R I P T I V A

sobre:-

"Procedimiento para la fabricación de ftalocianinas
"que contienen grupos alquil- o aralquil-sulfónicos".

=====

SOLICITANTES: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, residentes
en Imperial Chemical Works, Millbank, Londres,
Inglaterra.

=====

La presente invención se refiere a la fabricación
de nuevos colorantes de la serie de las ftalocianinas.

- Hemos descubierto que los valiosos colorantes de la
serie de las ftalocianinas se obtienen por conversión de
5. alquil- o aralquil-tiol-ftalocianinas en derivados sulfónicos
solubles en agua, tratándolas con alquil-sulfatos o sulfitos.
Los derivados sulfónicos así obtenidos representan nuevos
compuestos y son eminentemente útiles como tintes directos
para algodón y seda artificial viscosa, mostrando buena afinidad
 10. con la fibra, resultando tintes verdes hasta verdes-azulados
de gran resistencia al lavado.

- Las alquil- o aralquil-tiol-ftalocianinas antes
citadas, que son en parte compuestos nuevos y podrán llevar
otros sustituyentes aparte de tiol, por ejemplo piridil,
15. podrán obtenerse, según hemos descubierto, calentando un



ácido alquil- o aralquil-tiol-ftálico, o anhídrido ftálico, con una sal metálica en presencia de urea. Con preferencia estarán también presentes compuestos de elementos del grupo quinto tal como molibdatos, vanadatos y fosfatos y, si se desea, ácido bórico.

Dichas primeras materias podrán también aplicarse en mezcla con otros compuestos aromáticos, conteniendo dos grupos de ácido carboxílico en posición "o" entre sí y susceptibles de formar ftalocianinas, y los tintes así obtenidos contienen en la misma molécula los radicales de las diferentes primeras materias empleadas.

Alternativamente, en relación con la preparación de ftalocianinas de cobre, se calientan alquil- o aralquil-tiol--1:2-dihálogeno-bencenas con cupro-cianuro, en presencia de bases azóicas orgánicas, por ejemplo quinilina.

Por el método antes citado, se podrán, por ejemplo preparar, para realizar el objeto de la presente invención, las siguientes ftalocianinas que se transforman, según la invención, en derivados sulfónicos, mediante su reacción con sulfatos sulfitos de alquilo, tal como se definen a continuación:

- tetra (4) metiltiol-ftalocianina de cobre
- tri (4) metiltiol-ftalocianina de cobre
- tetra (4) benciltiol-ftalocianina de cobre
- tetra (3) metiltiol-ftalocianina de cobre
- tetra (4) dodeciltiol-ftalocianina de cobre
- tetra (4) metiltiol-ftalocianina de cobalto
- tetra (4) metiltiol-ftalocianina de magnesio
- di (4) metiltiol-d (4) piridilftalocianina de cobre.

Con objeto de convertir las alquil- o aralquil-tiol-ftalocianinas en derivados sulfónicos, se emplean según la invención sulfatos o sulfitos de alquilo más bajos. Así por ejemplo podrán emplearse para los derivados sulfónicos: sulfato dimetílico, sulfito dimetílico o sulfato dietílico.

Al emplear los derivados de ftalocianina sulfónica según la presente invención, aplicándolos a algodón o a otro



- material celulósico en calidad de tintes directos, se podrán obtener tintes de tonalidades verdes de extraordinaria brillantez y muy buena adherencia en los tratamientos de lavado, por ejemplo hirviendo con jabón o sosa. Además se ha descubierto que, tratando los tintes obtenidos con solución acuosa
55. de hipoclorito sódico ($1/2^{\circ}$ Tw) u otros oxidantes adecuados, se convierten de tonalidades verdes en azules. Siguiendo este procedimiento se podrán obtener tonalidades azules de excelente resistencia tanto a la luz, como también al lavado.
60. Como ya se indicó, cae dentro del objeto de la invención, convertir en sus compuestos sulfónicos, no solo ftalocianinas que contengan cuatro tiol-sustituyentes, sino también ftalocianinas con menos de cuatro tiol-sustituyentes, por ejemplo, tres o dos de estos sustituyentes. De acuerdo
65. con ello, se podrán obtener así derivados sulfónicos de ftalocianinas, solubles en agua, conteniendo dos, tres o cuatro grupos sulfónicos o hasta solo un grupo sulfónico, tal como se cita en calidad de ejemplo por mono (4) metiltiol-ftalocianinonetosulfato de cobre.
70. Sin embargo, esta versión de la invención, según la cual se obtienen derivados sulfónicos de ftalocianinas con más de un grupo sulfónico, es preferido como más ventajoso, porque se ha descubierto que la afinidad de estos nuevos compuestos de ftalocianina sulfónica para fibras de celulosa
75. tiende a disminuir algo, cuando el número de grupos sulfónicos decrece y más marcadamente si el número de estos grupos disminuye a menos de dos.

La presente invención queda explicada, pero no limitada, por los siguientes ejemplos, en los cuales las partes se refieren a peso.

80.

EJEMPLO 1.

1 parte de tetra (4) metiltiol-ftalocianina de cobre, preparada según después se indica, y 4 partes de sulfato dimetílico se calientan juntas a 180° C. durante

85. dos horas y media. Una vez enfriado, se introduce en el



producto tetracloruro de carbono para eliminar el exceso de sulfato dimetílico, se hierve con alcohol y luego se filtra. Se seca el residuo a 70° C. Resulta un polvo azul oscuro con un reflejo bronceíneo, fácilmente soluble en agua. Tiñe algodón en tonalidades verde-azuladas, desde un baño neutro a alcalino, resultando excelentes propiedades de resistencia, particularmente al lavado, y transformándose, al calentar con solución diluida de hipoclorito sódico acuoso, en tonalidades azules de una facilidad extraordinaria de adhesión.

La tetra (4) metil-tiol-ftalocianina de cobre antes empleada, podrá obtenerse hirviendo a reflujo durante 5 horas a 200° C. 2 partes de 3:4-dibromo-1-metiltiol mercaptobenceno (preparado por copulación de 3:4-dibromanilina diazotada con etil-xantato potásico, hidrolizando el éster xántico obtenido y metilando el dibromotiolbenceno resultante con sulfato dimetílico), 1.5 partes de cianuro cuproso, 2.5 partes de piridina y 30 partes de nitrobenzeno. Después de enfriado, se elimina el colorante verde por filtración y se seca.

También puede obtenerse la tetra (4) metiltiol-ftalocianina de cobre, calentando juntas: 5 partes de ácido 4-metiltiol-ftálico (preparado por metilación de ácido 4-tiol-ftálico) y 12 partes de urea, hasta 150° C. y adicionando 1.5 partes de cloruro cuproso y 0.1 parte de molibdato amónico. Después se eleva lentamente la temperatura a 200 - 210° y se continúa calentando durante 3 horas. El producto fundido, que tiene un color verde, se enfría, se pulveriza y se purifica mediante extracciones sucesivas con hidróxido sódico diluido, hirviendo y con ácido sulfúrico o ácido clorhídrico diluido en ebullición. El producto es un polvo verde que se disuelve en cloro-naftaleno hirviendo, dando una solución verde.

Se puede purificar la tetra (4) metiltiol-ftalocianina de cobre, disolviendo en ácido sulfúrico de 98% y verter la



solución al agua fría. Resulta entonces un polvo verde, brillante.

EJEMPLO 2.

- Se calientan: 1 parte de ftalocianina, preparada según
125. se indica al final de ejemplo 1, y 5 partes de sulfato dietílico, durante media hora, hasta alcanzar 170° C. El producto de la reacción se enfría y se introduce en tetracloruro de carbono para eliminar el exceso de sulfato dietílico. Se seca el residuo a 70° C. Resulta una masa higroscópica, de
130. color violeta, con un reflejo bronceo, que se disuelve fácilmente en agua. Tiñe directamente algodón desde baños neutros o alcalinos. Las tonalidades verdes obtenidas tienen excelentes propiedades adherentes, particularmente al lavado. Por tratamiento ulterior del algodón teñido con solución
135. acuosa de hipoclorito sódico al 1% se obtienen tonalidades azules, brillantes, que tienen gran resistencia al lavado y a la luz.

EJEMPLO 3.

- Se obtiene metosulfato de tetra (3) metiltiol-
140. ftalocianina de cobre, calentando 3 partes de tetra (3) metiltiol-ftalocianina de cobre (preparado como después se indicará) con 20 partes de sulfato dimetílico durante 2 horas a 170° C. El producto queda aislado mediante
145. tratamiento con tetracloruro de carbono y alcohol, de acuerdo con ejemplo 1, y forma un polvo higroscópico, de color azul brillante. Tiñe algodón con tonalidades verdes que se transforman en tonalidades de color azul brillante por tratamiento con solución acuosa, diluida, de hipoclorito sódico.

- Se obtiene tetra (3) metiltiol, ftalocianina de cobre
150. en la forma descrita al final de ejemplo 1, pero empleando en lugar de 5 partes de ácido 4-metiltiol-ftálico como en aquel caso, 4.8 partes de anhídrido 3-metiltiol-ftálico (obtenido por reacción de ácido diazotado 3-amino-ftálico con xantato etil-potásico, hidrolizando el éster xántico
155. así obtenido, metilando el ácido tiol-ftálico con sulfato



dimetílico y transformándolo en el anhídrido correspondiente por tratamiento con anhídrido acético), resultando un polvo verde oscuro.

EJEMPLO 4.

- Se obtiene metosulfato de tetra (4) metiltiol-ftalocianina de níquel calentando 4 partes de tetra (4) metiltiol-ftalocianina de níquel (preparado según descripción siguiente) con 240 partes de sulfato dimetílico, durante 1 hora a 150-160° C. Se separa el producto de la mezcla de reacción en la forma descrita en ejemplo 1, formando una masa azul-verdosa.
165. Se disuelve en agua y la solución una vez teñido con ella el algodón, presenta una tonalidad azul brillante, de excelentes propiedades de adherencia para tratamiento con solución acuosa de hipoclorito sódico.

- La tetra (4) metiltiol-ftalocianina de cobalto (obtenida según se describe anteriormente) podrá prepararse en forma similar.

- Tetra (4) metiltiol-ftalocianina de níquel se prepara según el procedimiento descrito al final del ejemplo 1, pero empleando 1 parte de cloruro níqueloso anhidro, en lugar de 1.5 partes de cloruro cuproso y el producto forma un polvo verde brillante. Tetra (4) metiltiol-ftalocianina de cobalto se obtiene en forma similar como polvo verde oscuro, empleando un peso equivalente de cloruro cobaltoso anhidro, en lugar del cloruro níqueloso.

180. EJEMPLO 5.

- Se calientan 4 partes de tetra (4) benciltiol-ftalocianina de cobre, preparada según se describe despues, con 28 partes de sulfato dimetílico, durante una hora y media a 150 - 160° C. aislando el derivado sulfónico por el método de ejemplo 1. Se forma un polvo azul oscuro que se disuelve en agua, dando una solución profundamente azul que tiñe algodón en verde brillante que se convierte en azul brillante por tratamiento con solución de hipoclorito sódico.

- Se obtiene tetra (4) benciltiol-ftalocianina de cobre, calentando 13 partes de anhídrido ftálico de 4-benciltiol



(preparado por reacción de cloruro bencílico con ácido 4-tiol-ftálico en solución alcohólica de hidróxido sódico y tratando el producto con anhídrido acético), 42 partes de urea, 4.2 partes de cloruro cuproso, 0.2 partes de molibdato amónico y 195. 0.2 partes de ácido bórico, durante una hora y media a 180° C. Después se eleva la temperatura a 185° C. que se mantiene así durante 2 horas. Después de aislar, según se describe al final del ejemplo 1, se obtiene tetra (4) benciltiol-ftalocianina de cobre en forma de polvo verde que se disuelve en piridina 200. caliente, resultando una solución verde.

EJEMPLO 6.

Se tratan 5 partes de tri (4) metiltiol-ftalocianina de cobre (preparada según descripción ulterior) con 26 partes de sulfato dimetílico, durante 2 horas a 160° C. Se separa 205. el producto de acuerdo con el método de ejemplo 1, formándose un polvo azul brillante que tiñe algodón y otras materias de celulosa en tonalidades de verde brillante, transformadas por la acción de solución diluida de hipoclorito sódico en tonalidades de azul brillante, de excelentes propiedades 210. de adherencia.

El metosulfato de di (4) metiltiol-ftalocianina de cobre (preparado según se describe anteriormente), obtenido en forma similar partiendo de la ftalocianina correspondiente, representa un polvo de color violeta con reflejos metálicos. 215. También tiñe algodón en tonalidades verdes que se convierten en azul por tratamiento con oxidantes.

Se obtiene tri (4) metiltiol-ftalocianina de cobre, calentando una mezcla de 20 partes de anhídrido 4-metiltiol-ftálico (preparado de su ácido correspondiente con anhídrido 220. acético) 5 partes de anhídrido ftálico, 80 partes de urea, 7 partes de cloruro cuproso, 0.5 partes de molibdato amónico y 0.5 partes de ácido bórico, en 120 partes de Δ -cloronaftaleno, durante 45 minutos a 180° C. El producto, después de aislarlo según se describe al final del ejemplo, resulta en forma 225. de un polvo verde. Se disuelve en xileno caliente, dando una



solución verde.

De un modo similar, pero empleando en lugar de 20 partes de anhídrido 4-metiltiol-ftálico y 5 partes de anhídrido ftálico, 13,5 partes de anhídrido 4-metiltiol-ftálico y 10 partes de anhídrido ftálico, se obtiene di (4) metiltiol-ftalocianina de cobre en forma de un polvo azul-verdoso.

EJEMPLO 7.

Se calientan 0.5 partes de tri (4) metiltiol-ftalocianina de cobre (obtenida según se describe en ejemplo 6) y dos partes de sulfito dimetílico, en una caldera cerrada durante 2 horas a 220-250° C. La masa pastosa así obtenida se lava con éter y alcohol, secándola a 50° C. De este modo se forma un polvo higroscópico de color azul-negro que se disuelve en agua dando una solución de color oscuro verde-azulado que tiñe algodón en verde-brillante. Las tonalidades así obtenidas se vuelven azul-brillantes, de buenas propiedades de adherencia, mediante tratamiento con solución diluida acuosa de hipoclorito sódico.

EJEMPLO 8.

Se hacen reaccionar 4 partes de di (4) metiltiol-di (4)piridil-ftalocianina de cobre (preparada según más abajo se describirá) con 26 partes de sulfato dimetílico, durante 2 horas a 160° C. El producto, separado según se describe en ejemplo 1, forma un polvo azul oscuro que tiñe algodón en tonalidades verde-azuladas que, al tratarlas con hipoclorito sódico acuoso, diluido, se transforman en tonalidades azul-verdosas de excelentes propiedades de adherencia.

Se obtiene di (4) metiltiol-di (4) piridil-ftalocianina de cobre, calentando una mezcla de 14.5 partes de anhídrido 4-metil-tiol-ftálico, 16.8 partes de 4-piridilftalamida, 90 partes de urea, 7.5 partes de cloruro cuproso y 0.6 partes de molibdato amónico, en 150 partes de α -cloronaftaleno, durante 30 minutos a 180° C. El producto fundido se calienta después a 190° C. durante dos horas y media y, después de



aislado según se describe al final del ejemplo 1, se forma un polvo verde brillante.

EJEMPLO 9.

265. Se transforman 4.5, partes de tetra (4) metiltiol-ftalocianina libre de metales, obtenida según se describirá más abajo, en el metosulfato por tratamiento con 30 partes de sulfato dimetílico, durante dos horas a 160° C. El producto separado según se indica en ejemplo 1, forma un polvo azul brillante y tiñe algodón en tonalidades verde-amarillentas.

270. Se prepara la tetra (4) metiltiol-ftalocianina libre de metales, partiendo de tetra (4) metiltiol-ftalocianina de magnesio (véase más abajo), disolviéndola en ácido sulfúrico de 98% e introduciéndola la solución en agua.

275. Se obtiene tetra (4) metiltiol-ftalocianina de magnesio calentando 15 partes de anhídrido 4-metiltiol-mercapto-ftálico, 22.5 partes de urea, 5.25 partes de cloruro anhidro de magnesio, 0,75 partes de molibdato amónico y 60 partes de α -cloronaftaleno, durante 30 minutos a 150° C. Después se eleva la temperatura lentamente a 200° C., manteniéndola así durante 4 horas. Se aísla la ftalocianina según se describe al final del ejemplo 1, en forma de un polvo verde brillante.

EJEMPLO 10.

285. Se calienta 1 parte de tetra (4) etiltiol-ftalocianina de cobre (obtenida según se describe más abajo), con 5 partes de sulfato dimetílico, durante 30 minutos a 150-160° C. Después de separar el producto de la reacción según se describe en ejemplo 1, se forma una masa azul, higroscópica. Tiñe algodón en tonalidades verdes que, al tratarlas con solución diluida de hipoclorito sódico, se transforman en tonalidades azules de excelentes propiedades de adherencia.

290. Se obtiene tetra (4) etiltiol-ftalocianina de cobre, calentando lentamente 3 partes de anhídrido 4-etiltiol-ftálico (preparado mediante reacción de ácido 4-tiolftálico con sulfato dietílico en presencia de hidróxido sódico, y

295.



tratando el producto con anhídrido acético), 9 partes de urea, 0.8 partes de cloruro cuproso, 0.1 partes de molibdato amónico 0.1 partes de ácido bórico y 15 partes de α -cloronaftaleno, a 215° C. Despues se mantiene la temperatura durante 2
300. horas a 215-220° C. Despues de aislarla por el método descrito al final del ejemplo 1, se obtiene la tetra (4) etiltiol-ftalocianina de cobre en forma de polvo verde brillante.

N O T A.

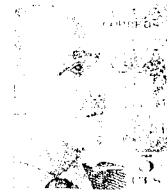
Habiendo ya descrito ampliamente la naturaleza del
305. invento, así como la manera de llevarlo a cabo en la práctica, se hace constar que las disposiciones anteriormente descritas son susceptibles de ligeras modificaciones de detalle, sin que por ello se altere el principio fundamental del invento. Tambien se hace constar que dicho invento corresponde a
310. una patente presentada en Inglaterra con fecha 20 de Febrero de 1939, bajo el Nº 5.642, acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita patente de invención,
315. por veinte años, en España: "Procedimiento para la fabricación de ftalocianinas que contienen grupos alquil o aralquil-sulfónicos"; caracterizándose por lo siguiente:

1º.- Procedimiento para la fabricación de nuevos derivados sulfónicos, solubles en agua, de ftalocianinas,
320. caracterizado porque toman parte en la reacción alquil- o alquil-tiol ftalocianinas con sulfatos o sulfitos alquílicos de grado inferior.

2º.- Procedimiento según reivindicación 1ª, caracterizado porque los derivados sulfónicos, solubles en agua, de
325. ftalocianinas contienen más de un grupo sulfónico.

3º.- Procedimiento para la fabricación de nuevos derivados sulfónicos, solubles en agua, de ftalocianinas, caracterizado porque se siguen los métodos descritos esencialmente en los ejemplos anteriores.

330. 4º.- Procedimiento según los métodos reivindicados en 1ª, 2ª o 3ª reivindicaciones, caracterizado porque según los mismos se obtienen nuevos derivados, solubles en agua,



de alquil o aralquil-ticl ftalocianinas.

5º.- Procedimiento según los métodos reivindicados en 1ª, 2ª o 3ª, caracterizado porque según ellos se obtiene metosulfato de tetra (4) metilticl-ftalocianina de cobre.

335. 6º.- Procedimiento según los métodos reivindicados en 1ª, 2ª o 3ª, caracterizado porque de acuerdo con los mismos se obtiene metosulfato de tetra (4) etilticl ftalocianina de cobre.

340. 7º.- Procedimiento según los métodos reivindicados en 1ª, 2ª o 3ª, caracterizado porque de acuerdo con los mismos se obtiene metosulfato de tri (4) metilticl-ftalocianina de cobre.

345. "Procedimiento para la fabricación de ftalocianinas que contienen grupos alquil o aralquil-sulfónicos"; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria.

Esta memoria consta de once hojas escritas por una sola cara.

Madrid, 5 de Febrero de 1940.

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.