

AÑO 1957

Expediente núm.



237160

REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

PATENTE DE **INVENCION** **237160**

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

una **PATENTE DE INVENCION** por 20 años, en España

a favor de

CIBA SOCIETE ANONYME, de nacionalidad

s u i z a domiciliado en **BASILEA (SUIZA)**

calle de - - - - - núm. - - - - -

por:

« **PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS COLORANTES DE**

FTALOCIANINA »

Nº 1939

Agente Sr. Jaime Isern Miralles

16 AG



237160

237160

P A T E N T E
D E
I N V E N C I Ó N

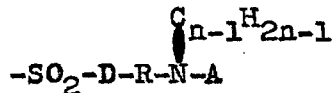
por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACIÓN DE NUEVOS COLORANTES DE FTALOCIANINA", a favor de la firma suiza CIBA SOCIÉTÉ ANONYME, residente en BASILEA (Suiza).

- / -

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a nuevos colorantes de ftalocianina hidrosolubles que presentan un radical de halogenotriazina enlazado por un puente de nitrógeno; se refiere ante todo, a colorantes de ftalocianina que contienen a lo menos dos grupos de ácido sulfónico y a lo menos un sustituyente

5.



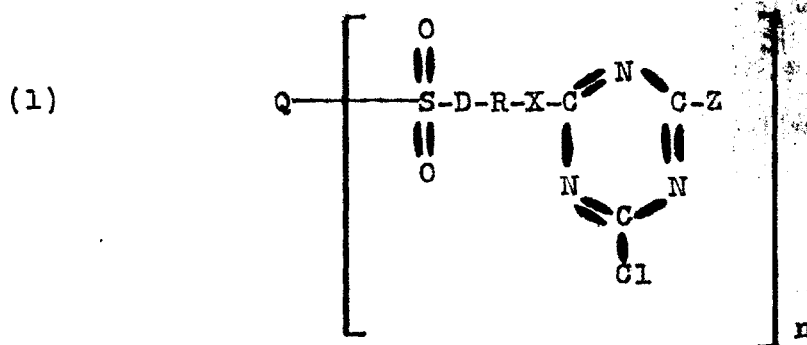
en el que A significa un radical de triazina halogenado, n un número entero positivo, preferentemente 1, R un radi-



16 A

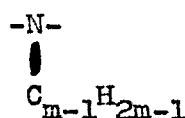
cal orgánico, bivalente, y D un átomo de oxígeno, o un puente de nitrógeno, por ejemplo los colorantes de ftalocianina de fórmula

237 160



en la que significan

5. Q el radical de una ftalocianina,
 R un radical orgánico, bivalente, preferentemente un radical alquileo o arileno,
 D un átomo de oxígeno o un puente de nitrógeno,
 X un puente de fórmula



10. en la cual m es un número entero,
 Z un átomo de cloro, un grupo oxi substituído o un grupo amino, eventualmente substituído, y
 n un número entero por valor de a lo sumo 4, a cuyo efecto los radicales
15. Q, R y eventualmente Z, juntamente contienen a lo menos dos grupos de ácido sulfónico.

237 160



5. Para la preparación de estos colorantes de ftalocianina hidrosolubles que presentan un radical de halogenotriazina, los colorantes de ftalocianina según la invención, que contienen a lo menos un grupo amino acilable, pueden ser condensados con triazincompuestos halogenados de tal manera que en el producto de condensación que se ha originado esté presente a lo menos un radical de mono- o dihalogenotriazina.
10. Como colorantes de ftalocianina de la naturaleza indicada entran en consideración como materias de partida para el presente procedimiento, preferentemente aquellos que contienen un grupo amino acilable en un núcleo externo, es decir, en un núcleo que está enlazado con el núcleo de ftalocianina por un eslabón de enlace, por ejemplo por un grupo $-CO-$ o $-SO_2-$, por un grupo de amida de ácido carboxílico, o por un grupo de amida de ácido sulfónico o un grupo de ariléster sulfónico. En vez de estar enlazado con un núcleo externo, el grupo acilable puede estarlo también con una cadena de alquileo unida con la molécula de ftalocianina, por ejemplo mediante un grupo $-SO_2NH-$. Entran en consideración, tanto colorantes de ftalocianina de esta naturaleza exentos de metal como los que contienen metal. Ventajosamente pueden ser aplicados los compuestos de metal pesado complejos de las ftalocianinas que contienen grupos de ácido sulfónico, por ejemplo los compuestos de hierro, pero particularmente las ftalocianinas que contienen
15. grupos de ácido sulfónico que contienen en enlace complejo cobalto, níquel, cobre o cinc, es decir, uno de los metales pesados con los números de orden 27 hasta 30. Como colorantes que suministran resultados particularmente buenos, al efecto han de mencionarse las ftalocianinas de cobre que contienen
20. grupos de ácido sulfónico o bien sulfonados. Según la modali-
- 25.
- 30.

237 160^{16 13}



5. dad de preparación seleccionada los grupos de ácido sulfónico se encuentran en la molécula de ftalocianina en posición 4 o 3, lo cual depende de la circunstancia de si se parte para su preparación del ácido 4-sulfoftálico, o si se los prepara por sulfonación, o bien por sulfocloración directa de la ftalocianina.

10. Tales colorantes de ftalocianina que sirven en el presente procedimiento como materias de partida pueden ser preparados, por ejemplo, condensando halogenuros de ácido ftalocianinsulfónico (como pueden ser preparados por ejemplo mediante tratamiento de ftalocianinas exentas de metal o que contienen metal, con ácido clorosulfónico, o bien a base de los ácidos ftalocianindi- hasta -tetrasulfónicos por transposición con medios acidohalogenadores como halogenuros de fósforo, cloruro de tionilo o ácido clorosulfónico) con compuestos orgánicos que contienen un grupo oxi o amino acilable que presentan, además de este grupo acilable, un grupo amino acilable ulterior o un sustituyente que después de la transposición con el halogenuro de ácido ftalocianinsulfónico puede ser transformado en un grupo de esta naturaleza. Como tales compuestos orgánicos, por consiguiente, entran en consideración compuestos orgánicos bifuncionales, como oxiaminas, vg. oxietilamina o diaminas, vg. diaminas cíclicas, particularmente aromáticas, como 4,4'-diaminodifenilo, ácido 4,4'-diaminoestilben-2,2'-disulfónico, 1,4- o 1,3-diaminobenceno y, ante todo, ácido 1,4-diaminobencen-2-sulfónico y ácido 1,3-diaminobencen-4-sulfónico;

25. también se puede utilizar nitrilanilinas o monoacilderivados de diaminas orgánicas y liberar, después de la reacción con el cloruro de ácido ftalocianinsulfónico utilizado, por reducción o saponificación, un nuevo grupo NH_2 . En la selección de

30.

237 160



- las materias de partida se debe tener cuidado de que en el producto originado estén presentes, además de a lo menos un grupo amino acilable, preferentemente, a lo menos dos grupos de ácido sulfónico; por esta razón se parte por ejemplo de colorantes de ftalocianina que presentan a lo menos dos grupos de halogenuro de ácido sulfónico, transponiéndolos con oxiaminas o con diaminas que presentan grupos de ácido sulfónico; si se utiliza oxiaminas o diaminas exentas de grupos de ácido sulfónico se debe hacerlas reaccionar con a lo sumo un grupo de halogenuro de ácido sulfónico de un halogenuro de ácido ftalocianinsulfónico que presenta a lo menos tres de tales grupos. Así se obtiene, por ejemplo de un mol de un cloruro de ácido ftalocianintetrasulfónico y uno hasta a lo sumo dos moles de una de las mencionadas oxiaminas o diaminas exentas de grupos de ácido sulfónico mencionadas, o bien con sus monoacilderivados, muy valiosos ftalocianincolorantes que sirven como materias de partida en el presente procedimiento y que después de la hidrólisis de los grupos de cloruro de ácido sulfónico no transpuestos contienen a lo menos dos grupos SO_3H y a lo menos un grupo amino acilable, mientras que con el empleo de oxiaminas que contienen grupos de ácido sulfónico, como ácido 1-amino-3-oxibencen-6-sulfónico, o diaminas que contienen grupos de ácido sulfónico, como ácido 1,3-diamino-bencen-4-sulfónico, ácido 1,4-diaminobencen-2-sulfónico, colorantes diamino-monoazoicos que contienen grupos de ácido sulfónico, o sus monoacilderivados, pueden reaccionar eventualmente más de dos de los grupos de cloruro de ácido sulfónico existentes en la ftalocianina de partida.

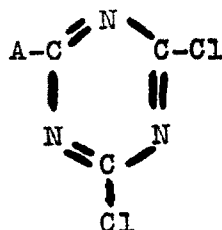
Tales ftalocianincolorantes que contienen grupos amino acilables, son condensados según la invención en el grupo ami



237 160

no con compuestos de di- o trihalogenotriazina. Entre ellos han de mencionarse además de cloruro de cianuro (2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina) dihalogenotriazina de fórmula

(2)



5. en la que A significa un radical, preferentemente orgánico, particularmente el radical de una amina orgánica.

Las dihalogenotriazinas de esta composición pueden ser preparadas según métodos conocidos a base de halogenuros de cianuro, como bromuro de cianuro, o cloruro de cianuro, transponiendo por ejemplo 1 mol de cloruro de cianuro con 1 mol de un amino- u oxicompuento con o sin carácter de colorante. Como tales compuestos con carácter de colorante al efecto entran en consideración por ejemplo aminoazocolorantes como los que se puede preparar por copulación de diazocompuestos (vg. ácidos aminobencen- o aminonaftalinsulfónicos diazotados) con azocomponentes que contienen grupos amino (como cresidina, m-toluidina, m-acilaminoanilinas, etc.), o aquellos que se puede preparar por copulación de ácidos barbitúricos o pirazolonas, particularmente ácido 1-fenil-3-metil-5-pirazolón-2'-, -3'- o -4'-sulfónico con monoacilderivados diazotados de diaminas aromáticas (como ácidos acetilamino-anilinsulfónicos) y saponificación de los acilaminoazocolorantes obtenidos. Como compuestos sin carácter de colorante entran en cuenta, por ejemplo, amoníaco, hidroxilcompuestos alifáticos o aromáticos, como alcohol metílico, etílico o butílico, fenol,

237 160



- o-, m-, o p-cresol, butilfenol 4-secundario, amilfenol 4-terciario, dialkilfenoles, p-clorofenol y, ante todo, compuestos de nitrógeno orgánicos, como metil-, dimetil-, etil-, dietil-, isopropil-, butil-, hexil-, fenil-, tolil-, 4-clorofenil-, N-metil-fenil-, o ciclohexilamina; además beta-cloroetilamina, metoxietilamina, gamma-metoxipropilamina, etanolaminas, acetamida, amida de ácido butírico, urea, tiourea, amida de ácido toluolsulfónico, glicocol, éster aminocarbónico como el éster metílico o etílico, etiléster aminoacético, aminoacetamida, ácidos aminoetansulfónicos, 1-aminobencen-2- o -4-metilsulfona, ácido 1-amino-bencen-2,5-disulfónico, ácidos aminobenzoicos y sus ácidos sulfónicos, ácidos 1-aminobencen-2-, -3-, o -4-sulfónico, o bien sus sulfamidas o sulfonas, fenilhidrazina o bien sus ácidos sulfónicos. Los productos de condensación primarios así obtenidos contienen aún dos átomos de halógeno aptos para reaccionar. Aquellos que no presenten grupos de ácidos sulfónico son condensados en el presente procedimiento solamente con colorantes de ftalocianina que contienen dos grupos de ácido sulfónico, en tanto que los productos de condensación primarios de fórmula (2) que contienen en el radical A uno o dos grupos de ácido sulfónico, son igualmente apropiados para la transposición con ftalocianincolorantes exentos de grupos de ácido sulfónico, por ejemplo con las ftalocianinas que contienen grupos amino mencionadas en las memorias de patente estadounidense nº 2.479.491 o bien 2.430.052 y 2.761.868.

La condensación según el invento del cloruro de cianuro o de estos compuestos de dihalogenotriazina de fórmula (2) con los ftalocianincolorantes es llevada a cabo, convenientemente en presencia de medios fijadores de ácidos, como por

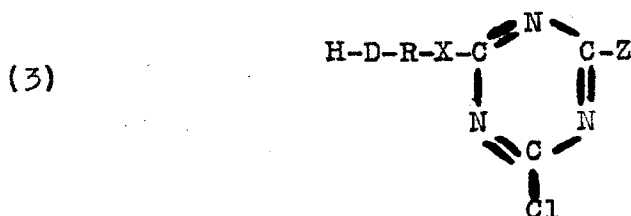
237 160



ejemplo carbonato sódico y bajo tales condiciones que en el producto terminado quede aún a lo menos un átomo de halógeno sustituible, es decir, por ejemplo en disolventes orgánicos o a temperaturas relativamente bajas, en medio acuoso.

- 5. En vez de utilizar los compuestos de fórmula (2), por regla general se puede utilizar con el mismo éxito cloruro de cianuro y substituir después de la condensación con el ftalocianincolorante, uno de los átomos de cloro del producto de condensación primario que se ha originado por una de las aminas mencionadas apropiadas para la preparación de los compuestos de fórmula (2) con o sin carácter de colorante.

- 10. Los colorantes particularmente valiosos de fórmula (1) pueden ser preparados igualmente según una modificación del procedimiento que acaba de dilucidarse. Esta modificación del procedimiento consiste en condensar halogenuros de ácido ftalocianinsulfónico con productos de condensación de fórmula
- 15.



- 20. en la que los símbolos R, X y Z tienen el significado indicado al reseñar la fórmula (1) y DH significa un grupo oxo amino acilable; al efecto las materias de partida deben seleccionarse de modo que en el producto de condensación de ftalocianina que se ha originado existan a lo menos dos grupos SO_3H , por ejemplo seleccionando compuestos de fórmula (3) que contienen tales grupos en los radicales R y/o Z, o ha-

237 160



ciendo reaccionar solamente un grupo de halogenuro de ácido sulfónico de un halogenuro de ácido ftalocianinpolisulfónico en el sentido indicado, hidrolizando después de la condensación los demás grupos de halogenuro de ácido sulfónico en grupos SO_3H .

5.

Los colorantes de ftalocianina obtenidos según el procedimiento indicado y su modificación son nuevos. Son valiosos colorantes hidrosolubles que son apropiados para teñir y estampar los materiales más diversos, particularmente materiales polihidroxilados de estructura fibrosa, o sean tanto fibras sintéticas, por ejemplo de celulosa regenerada o viscosa, como materiales naturales, por ejemplo lino o, ante todo algodón.

10.

Los ftalocianincolorantes, según la invención, aplicados por foulardado, estampación o teñido directo a la fibra, pueden ser sometidos, para la finalidad de su fijación, a un tratamiento alcalino, por ejemplo con carbonato sódico, hidróxido sódico, hidróxidos alcalinotérreos, fosfato trisódico, etc. y a un tratamiento térmico. El teñido puede llevarse a cabo, por ejemplo a temperatura aumentada hasta moderadamente aumentada, es decir a $50-100^\circ$, o con colorantes de diclorotriazina en frío, por ejemplo a $20-50^\circ$. Con la finalidad del agotamiento del baño tintóreo es recomendable adicionar al mismo, simultáneamente con los colorantes o durante el proceso tintóreo, eventualmente por porciones, sales más o menos neutras, ante todo inorgánicas, como cloruros alcalinos o sulfatos. Durante el proceso tintóreo los colorantes reaccionan con el material polihidroxilado a teñir, fijándose probablemente mediante enlace químico. La adición de medios fijadores de ácidos al baño tintóreo puede tener lugar, ya al principio del proceso tintóreo; los medios alcalinos son adicionados, convenientemen-

15.

20.

25.

30.

237 160



te, de modo que el pH del baño tintóreo que al principio presenta reacción débilmente ácida hasta neutra, o ligeramente alcalina, vaya subiendo paulatinamente durante todo el proceso tintóreo.

5. En vez de montar los baños tintóreos recogiendo los colorantes indicados y, eventualmente, sales más o menos neutras, inorgánicas, simultáneamente o individual y sucesivamente en agua, los colorantes y las sales también pueden ser elaborados en preparaciones pastosas o, preferentemente secas.
10. Puesto que algunos de los colorantes que entran en consideración presentan, debido a su contenido en substituyentes lábiles, una cierta sensibilidad frente a los ácidos y álcalis fuertes, se muestra como ventajoso, no mezclar juntamente en lo posible, a las preparaciones a preparar, sales que presenten intensa reacción alcalina en agua. En cambio se ha mostrado como ventajoso, aislar y secar los colorantes en presencia de sales que reaccionan de modo ligeramente alcalino, como mezclas de fosfatos mono- y disódicos.
20. Con los ftalocianinocolorantes según la invención que contienen a lo menos dos grupos de ácido sulfónico, que presentan un radical triazina halogenado, se obtiene en materiales textiles polihidroxilados, particularmente celulósicos, coloraciones y estampaciones muy valiosas, intensas, en la mayoría de los casos muy saturadas y de excelentes propiedades de solidez a la humedad y muy buena solidez a la luz.
25. En ciertos casos puede ser ventajoso someter las coloraciones obtenibles según el presente procedimiento a un tratamiento posterior.
30. Así, las coloraciones obtenidas, convenientemente, son enjabonadas; por este tratamiento posterior son eliminadas las

237 160

5 AGO



cantidades de colorante no fijadas completamente.

En los siguientes ejemplos, si no se indica otra cosa, las partes significan partes en peso, los porcentajes tantos por ciento en peso, y las temperaturas están indicadas en grados Celsius. Entre partes en peso y partes en volumen existe

5.

la misma relación que entre el gramo y el centímetro cúbico.

EJEMPLO 1.

10.

60 partes de ftalocianina de cobre son incorporadas en 720 partes en volumen de ácido clorosulfónico y seguidamente calentadas durante 2 horas a 140-141°. Después del enfriamiento se amasa la mezcla reaccional en hielo, aislando por filtración el sulfocloruro precipitado. Se lava bien con agua helada, elaborando ulteriormente como pasta acuosa.

15.

El sulfocloruro de ftalocianina de cobre (producto bruto) así obtenido es agitado en 300 partes de hielo desmenuzados, y ajustado al pH 6,5 con lejía de sosa diluída, a 0-3°. Bajo agitación se adiciona rápidamente al sulfocloruro 15 partes de 1-amino-4-acetilaminobenceno disuelto en 580 partes en volumen de acetona y 50 partes en volumen de piridina.

20.

Se agita durante 20 horas a temperatura ambiente, después de lo cual la piridina es eliminada completamente por destilación con vapor de agua, en solución alcalina. Por acidificación con ácido clorhídrico diluído hasta reacción ácida al congo se segrega el colorante. Se calienta el residuo ácido, húmedo, con

25.

1250 partes de agua y 50-60 partes de ácido sulfúrico concentrado durante una hora a 100° y se filtra. El colorante es disuelto en 1000 partes de agua caliente bajo adición de álcali, y destilado a un pH de 8.5 con vapor de agua hasta que ya no se puede comprobar la presencia de amina volátil, segregando entonces a reacción alcalina débilmente brillante, del

30.

237 160 A



modo usual con cloruro sódico. Puede admitirse que exista muy probablemente una amida de cobre-ftalocianina-monosulfonil-N--(p-aminofenilo)-trisulfónico.

5. La sulfamida de ácido sulfónico así obtenida es disuelta en 2000 partes de agua como sal sódica y llevada exactamente al pH 7.0. Se condensa a 0-4° con 18.5 partes de cloruro de cianuro que ha sido redissuelto de acetona, a cuyo efecto el pH de la solución reaccional es mantenida entre 7.5 y 5 por adición de lejía de sosa l-n. Después de terminada la condensación se introduce espolvoreando 50 partes de bicarbonato sódico y se agita en frío durante media hora, se segrega el colorante por adición de sal, se filtra y se seca a 40-45° al vacío.

10. El colorante obtenido tiñe algodón de baño acuoso, alcalino, preferentemente salino, según el ejemplo 26, en tonos muy puros de un azul verdoso que son sólidos a luz y lavado.

15. Se llega a un colorante parecido, si se prepara el sulfocloruro de ftalocianina de cobre según el ejemplo 3, 1-r párrafo.

20. EJEMPLO 2.

25. El cloruro de ácido cobre-ftalocianinsulfónico (producto bruto), obtenido según el 1-r párrafo del ejemplo 1, es convertido, amasándolo con 300 partes de hielo desmenuzado, en una pasta fina, y ajustado a 0-3° al pH 7.5 con solución de hidróxido sódico diluido. Entonces son adicionadas en rápida sucesión 30 partes de carbonato cálcico y 15 partes de 1-amino-4-acetilaminobenceno, disueltas en 580 partes en volumen de acetona, agitando esta mezcla reaccional a temperatura ambiente durante 20 a 24 horas. Seguidamente se ajusta

30.

237 160 AGO



5. a 35-40° con ácido clorhídrico diluido a reacción ácida al congo y se filtra el colorante segregado. Éste es amasado con 1000 partes de agua, llevado a un pH de 7.5-8 mediante solución de hidróxido sódico, a cuyo efecto el volumen total debe importar aproximadamente 1500 partes. Después de adición de 90 partes de hidróxido sódico sólido se calienta durante 2 horas a 85-90°. Con ácido clorhídrico concentrado se reajusta la alcalinidad a un pH de 8.5 a 40°, bajo buena agitación y se destila con vapor de agua. Para la purificación
10. ulterior se segrega otra vez, con acidez al congo, con ácido clorhídrico, se filtra y se suspende el colorante en agua, se alcaliniza con solución diluida de hidróxido sódico y se aísla el colorante como sal sódica por precipitación con cloruro sódico.
15. La condensación efectuada según las indicaciones del tercer párrafo en el ejemplo 1 de este ácido aminoftalocianina-sulfónico con cloruro de cianuro suministra un colorante que corresponde en lo esencial al producto descrito en el ejemplo 1.
20. Si se utiliza sulfocloruro de ftalocianina de cobre, preparado según el ejemplo 3, primer párrafo, entonces se obtiene un colorante análogo.
- E J E M P L O 3.
25. 57.5 partes de ftalocianina de cobre son incorporadas bajo agitación en 537 partes de ácido clorosulfónico, de tal modo que la temperatura no excede de 30°. Se agita posteriormente durante media hora a temperatura ambiente. La mezcla reaccional es llevada dentro de 1 1/2 horas a una temperatura de 130-133° y mantenida durante 4 horas a esta temperatura. Se agita en frío y se vierte, siempre bajo agitación, sobre
30. una mezcla de 500 partes de agua, 280 partes de cloruro sódico.

237 160 AGO



5. co y 3000 partes de hielo desmenuzado. Luego se agita brevemente y se filtra, se lava en el filtro de aspiración con 600 partes en volumen de solución de cloruro sódico saturada y 200 partes de hielo. De esta manera se obtiene un sulfocloruro de ftalocianina de cobre que es elaborado ulteriormente como pasta ácida, húmeda (producto bruto) y que constituye con suma probabilidad una mezcla de 3,3',3"-trisulfocloruro ácido cobre-ftalocianina-3"-monosulfónico y de ácido cobre-ftalocianina-disulfocloruro disulfónico.

10. El sulfocloruro así obtenido es amasado como pasta ácida con 300 partes de hielo desmenuzado y llevado a un pH de 6.5 - 7.0, con lejía de sosa fría, diluída, a 0-3°. A la pasta de sulfocloruro así neutralizada se agrega 5 partes de carbonato sódico y una solución de 14 partes de 4-aminoformil-

15. anilida en 500 partes de agua e inmediatamente 15 partes ulteriores de carbonato sódico. La mezcla reaccional es agitada durante 24 horas a 20-25°. Después de acidificación con ácido clorhídrico el ácido colorante precipitado es filtrado. Para la saponificación se suspende el residuo ácido al congo en

20. 1000 partes de agua, se adiciona ácido sulfúrico diluído (contenido 60 partes de H₂SO₄ concentrado) de tal manera que el volumen total no importe más que 1500 partes y se calienta durante una hora a 100°. Después del enfriamiento es filtrado y otra vez suspendido en agua. Se alcaliniza con lejía de sosa,

25. se destila con vapor de agua hasta la eliminación de amina volátil y se segrega el colorante como sal sódica a un pH de 7.5, con cloruro sódico.

30. Este colorante es disuelto en 2000 partes de agua y el pH es ajustado a exactamente 7.0. Se condensa con 18.5 partes de cloruro de cianuro redissuelto de acetona, a 0-4°. Por adición de solución de hidróxido sódico l-n el pH de la

237 160 6 AGO



5. solución es mantenido durante la condensación entre 5.0-7.5. Después de terminada la condensación la solución reaccional fría es mezclada con 200 partes en volumen de solución amoniacal 1-n, se calienta durante 2 horas a 35-40° y se segrega el colorante de solución alcalina brillante.

El colorante así obtenido tiñe la fibra celulósica según el procedimiento tintóreo indicado en el ejemplo 24 en tonos de un azul brillante, sólidos al lavado.

10. Si se desea obtener el diclorotriazincolorante, entonces es mezclado, después de terminada la condensación de cloruro de cianuro, con 25 a 50 partes de bicarbonato sódico, amasado a 0-5° durante media hora y el colorante es aislado por precipitación mediante cloruro sódico.

15. El colorante obtenido por este camino tiñe la fibra celulósica según los procedimientos tintóreos indicados en los ejemplos 24 y 26 en tonos de un azul brillante sólidos al lavado.

20. Se llega a colorantes similares, si se transforma ácido cobre-ftalocianin-3,4',4'',4'''-sulfónico en el sulfocloruro, procediendo por lo demás de modo enteramente análogo.

EJEMPLO 4.

25. Se agita sulfocloruro de ftalocianina de cobre (producto bruto), obtenido según el ejemplo 3, 1-r párrafo, con 300 partes de hielo desmenuzado y se lo lleva a un pH de 6.5-7.0 a 0-3° mediante lejía de sosa diluída. El sulfocloruro neutralizado es mezclado con 25 partes en volumen de una solución de carbonato sódico que es preparada por disolución de 20 partes de carbonato sódico calcinado en 100 partes de agua. Entonces se agita brevemente y se adiciona inmediatamente una solución neutra, caliente a 30°, de 47.5 partes del producto de

30.

237 160



condensación secundario a base de 1 mol de cloruro de cianuro, 1 mol de ácido 1,3-diaminobencen-4-sulfónico y 1 mol de amoníaco en 1200 partes de agua y se sigue agitando a temperatura ambiente. El pH de la mezcla reaccional es mantenido entre 6.5 y 7.8 por paulatina adición de la solución de carbonato sódico restante. En total se agita durante 24 horas y entonces se calienta a 35-40°. Después de quedar el pH constante durante 1 a 2 horas sin adición ulterior de solución de hidróxido sódico diluido, se segrega el colorante con cloruro sódico. El colorante así obtenido tiñe la fibra celulósica, según el procedimiento indicado en el ejemplo 25, en tonos de un azul brillante, sólidos al lavado.

Se obtiene colorantes similares, si se lleva a reacción el sulfocloruro con menos, es decir con unas 31 partes, pero también con más, por ejemplo 60 partes del producto de condensación de cloruro de cianuro utilizado en el presente ejemplo.

En lugar del producto de condensación secundario a base de cloruro de cianuro, ácido 1,3-diaminobencen-4-sulfónico y amoníaco se puede utilizar el producto a base de 1 mol de cloruro de cianuro, 1 mol de ácido 1,4-diaminobencen-2-sulfónico y 1 mol de amoníaco, obteniéndose un colorante similar.

EJEMPLO 5.

A una pasta de sulfocloruro obtenida a base de 57.5 partes de ftalocianina de cobre según el ejemplo 3, 1-r párrafo y neutralizada según el ejemplo 4, 1-r párrafo, se adiciona 13.6 partes de 4-aminofornilamida, disueltas en 500 partes de agua, y se adiciona espolvoreando 20 partes de carbonato sódico. Esta mezcla reaccional es agitada a temperatura ambiente durante 24 horas. Seguidamente el colorante es segregado en frío acidulando con ácido clorhídrico y es filtrado.

237 160



5. Para la saponificación del grupo formilo el ácido colorante es transformado en la sal sódica, adicionando el agua necesaria para que se forme un volumen total de un máximo de 1500 partes; se adiciona a la solución fría 60 partes de sosa cáustica y se calienta, finalmente, durante $3/4$ de hora a una hora a 85-90°. El exceso en álcali es rebajado con ácido clorhídrico, se destila con vapor de agua en solución alcalina y se aísla el colorante como sal sódica por adición de cloruro sódico a un pH de 7.5.
10. Para la condensación con cloruro de cianuro el colorante así obtenido es disuelto en 2000 partes de agua y la solución es llevada a un pH de 7.0. Se condensa con 17.0 partes de cloruro de cianuro finamente dispersado a 0-4°, tal como está descrito en el ejemplo 1. Después de terminada la condensación son adicionadas 25 partes de bicarbonato sódico y se sigue agitando durante media hora. El colorante es aislado del modo descrito en los ejemplos anteriores y secado a 45°. El colorante así obtenido tiñe la fibra celulósica según los procedimientos tintóreos indicados en los ejemplos 24 y 26 en tonos de un azul brillante sólidos al lavado.
15. Por un tratamiento de este colorante con amoníaco es obtenido un nuevo colorante similar que da, según los procedimientos tintóreos indicados en los ejemplos 24 y 25, sobre fibras celulósicas, tonos azules muy similares. Para este tratamiento amoniacal se procede del modo siguiente:
20. Se disuelve unas 118 partes de colorante correspondientes a 1/10 mol en 2000 partes de agua fría y se mezcla con 200 partes en volumen de solución amoniacal 1-n, se calienta bajo agitación durante 2 horas a 35-40°. El colorante así formado es aislado del modo usual.
25. 30.



237 160

EJEMPLO 5-a.

5. El sulfocloruro de ftalocianina de cobre obtenido partiendo de 60 partes de ftalocianina de cobre, según el ejemplo 3, 1-r párrafo, es agitado con 100 partes de hielo desmenuzado y 100 partes de agua hasta la dispersión más fina y llevando con solución de hidróxido sódico diluido a un pH de 7.0 de manera que la temperatura no excede de +5°.

10. Simultáneamente se prepara una suspensión neutra caliente a 20° de 47.5 partes del producto de condensación secundario a base de 1 mol de cloruro de cianuro, 1 mol de ácido 1,3-diaminobencen-4-sulfónico y 1 mol de amoníaco de manera que el volumen total de este componente amínico importe 950 partes en volumen.

15. A la pasta de sulfocloruro neutralizada se adiciona bajo buena agitación 5.0 partes de carbonato sódico calcinado y simultáneamente la suspensión de aminoclorotriazina. La temperatura va subiendo de 5° a 13-14°. Tan pronto como el pH de la mezcla reaccional haya alcanzado 7.0-7.7 son adicionadas
20. ulteriores 15 a 16 partes de carbonato sódico. Se agita durante 5 a 7 horas a 20-21°, se adiciona entonces 20 partes en volumen de amoníaco concentrado y se agita durante ulteriores 12 a 14 horas a temperatura ambiente. Eventualmente aún se ha de rebajar cuidadosamente la solución reaccional amoniacal con
25. ácido clorhídrico a un pH de 7.5-7.7. Después de haber calentado durante una hora a 30-35°, se segrega de modo alcalino ligeramente brillante mediante cloruro sódico.

EJEMPLO 6.

30. 0.1 mol de un ácido cobre-ftalocianinsulfónico obtenido por sulfonación de ftalocianina de cobre en fase sólida (por ejemplo según la patente alemana 825.112) que contiene

237 160⁶ AG



5. en la molécula 2.5-3 grupos de ácido sulfónico; son introducidos en frío en 500 partes de ácido clorosulfónico. La temperatura no debe subir más allá de 30°. Se agita durante media hora a 80-82°, después de lo cual son adicionadas a gotas dentro de 3/4 hora 180 partes de cloruro de tionilo. Se agita a 82° hasta que quede terminada la formación de sulfocloruro y se vierte sobre hielo y agua. Se aísla por filtración el sulfocloruro precipitado y se lo lava posteriormente con agua.

10. Por amasado con 300 partes de hielo desmenuzado es preparada una pasta de sulfocloruro a la que se adiciona 18.8 partes de ácido 1,4-diaminobencen-2-sulfónico, disueltas en 400 partes de agua con adición de 100 partes en volumen de lejía de sosa l-n. La solución reaccional es mezclada con 50 partes en volumen de piridina y agitada a temperatura ambiente durante 15. 24 horas. La piridina es eliminada totalmente por destilación con vapor de agua en solución alcalina y el colorante es aislado de modo usual como sal sódica. Este colorante es condensado como se describe en el ejemplo 3 con 18.5 partes de cloruro de cianuro a 0-5°. Una vez terminada la condensación, es amasado 20. en frío con 50 partes de bicarbonato sódico a 2°, precipitando el colorante con cloruro sódico a un pH de 7.3 y se seca a 45°. Así es obtenido un colorante que tiñe las fibras celulósicas según el procedimiento tintóreo indicado en el ejemplo 24, en tonos de un azul brillante sólidos al lavado.

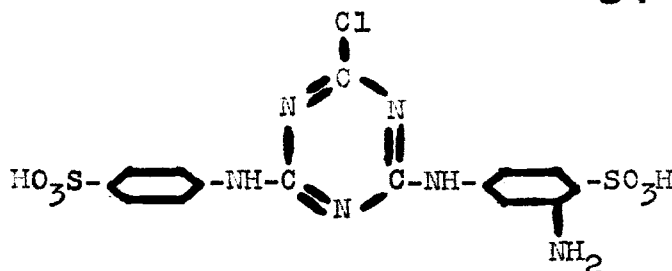
25. EJEMPLO 7.

El sulfocloruro obtenido según el ejemplo 3, 1-r párrafo, a base de 28.75 partes de ftalocianina de cobre es neutralizado del modo descrito en el ejemplo 4, 1-r párrafo, a 0-3°.

35.5 partes del producto de fórmula

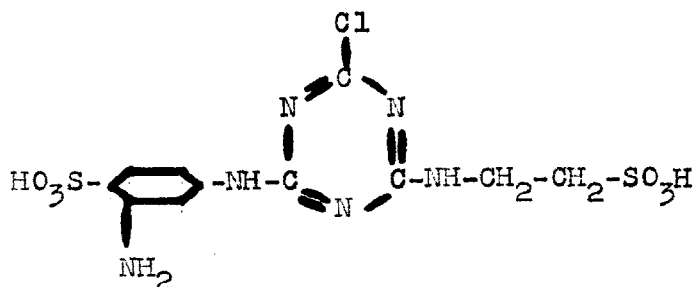
16 AGO

237160



5. son disueltas con agua con adición de solución de hidróxido sódico 1-n a un pH de 7.5 y un volumen de 550 partes. Esta solución de aminoclorotriazina es incorporada a una suspensión de sulfocloruro neutralizada, bien agitada. Por adición de 8 partes de carbonato sódico calcinado en 4 porciones el pH es mantenido siempre por encima de 7.0. Después de un tiempo reaccional de 8 horas a 18-21° son adicionadas 10 partes en volumen de amoníaco concentrado y se agita durante ulteriores 10 horas a temperatura ambiente. Se calienta durante 1 hora a 35-40° a un pH de 7.5-7.7, y se aísla el colorante de la manera usual.
- 10.

Si se utiliza para la condensación 25.5 partes del producto de fórmula



15. en vez del producto de la fórmula indicada en el segundo párrafo, entonces es obtenido, después de la precipitación mediante cloruro potásico, un colorante que tiñe algodón, según el procedimiento descrito en el ejemplo 27, en tonos de un azul



237160

brillante sólidos al lavado.

EJEMPLO 8.

5. Partiendo de 30 partes de ftalocianina de cobre son preparadas según las indicaciones del 1-r párrafo del ejemplo 3 la mezcla de sulfocloruro de ftalocianina de cobre mencionada en él.
10. El sulfocloruro (producto bruto), así obtenido es agitado con 50 partes de hielo desmenuzado y 50 partes de agua hasta la dispersión más fina y llevado a un pH de 7.3 a 0-5°, con solución de hidróxido sódico diluído.
15. Al mismo tiempo son disueltas en frío 7.15 partes de N-formil-p-aminofenol en 250 partes de agua, con adición de 52 partes en volumen, en solución de hidróxido sódico l-n. Esta solución es vertida de una vez en el sulfocloruro neutralizado, adicionando por espolvoreado aún 4-5 partes de carbonato sódico. La mezcla reaccional es agitada a 20-22° durante 24 horas. A 35° seguidamente es adicionado ácido clorhídrico hasta reacción marcadamente ácida al congo y el ácido colorante segregado es filtrado. Para la saponificación éste es amasado
20. como pasta húmeda, ácida, con 400 partes en volumen de ácido clorhídrico l-n y calentado durante dos horas a 85-90° bajo buena agitación. Después del enfriamiento el colorante es aislado nuevamente por filtración, suspendido en caliente en 1000 partes de agua y alcalinizado con solución de hidróxido sódico diluído (pH 7.8). La solución de colorante es calentada
25. a 35-40°. Después de que ésta queda durante 1 1/2 horas sin adición ulterior de álcali a un pH de 7.6, es precipitado el colorante con cloruro sódico.
30. Este colorante es disuelto en 1200 partes de agua y condensado con 9.3 partes de cloruro de cianuro redisuelta de

237160



acetona, a $0-4^{\circ}$, manteniendo al efecto el pH entre 5,5 y 7,8 por adición de lejía de sosa l-n.

Después de terminada la condensación son adicionadas 12,5 partes de bicarbonato sódico y se agita durante media hora a $2-3^{\circ}$. Seguidamente se aísla el colorante por precipitación con cloruro sódico y se seca a $45-50^{\circ}$ al vacío.

E J E M P L O 9.

10. A una masa fundida bien agitada de 250 partes de cloruro de aluminio anhidro y 40 partes de cloruro sódico son adicionadas a gotas a 120° dentro de 15 minutos 28 partes de ácido clorosulfónico y seguidamente es agitado posteriormente durante 10 minutos a esta temperatura. Se incorpora dentro de 25 minutos 19,7 partes de sal tetrasódica seca de ácido cobre-ftalocianintetrasulfónico (preparado por saponificación alcalina de 3,3',3'',3'''-tetrasulfocloruro de ftalocianina de cobre)
15. La temperatura de la mezcla reaccional es llevada en 45-50 minutos a $160-161^{\circ}$ y se agita durante 3 horas a esta temperatura. Bajo agitación se deja enfriar a $125-130^{\circ}$, vertiendo sobre una mezcla de hielo y agua. Se lava en el filtro de aspiración con 500 partes en volumen de solución de cloruro sódico al 5% aproximadamente y se seca al vacío a 70° . Se obtiene un ácido cobre-ftalocianintetrasulfónico clorado.
- 20.

25. El producto así obtenido es incorporado, para su transformación en el sulfocloruro, bajo agitación en 320 partes de ácido clorosulfónico y calentado durante 4-5 horas a $100-103^{\circ}$. La mezcla reaccional enfriada es vaciada sobre cloruro sódico y hielo desmenuzado, luego se agita brevemente y se filtra. En el filtro de aspiración es lavado posteriormente con 200 partes en volumen de solución de cloruro sódico al 10%. El sulfocloruro así obtenido es amasado con 60 partes de hielo
- 30.

237 160⁶ AG



5. en una pasta fina y su pH es ajustado a 7,0-7,5 con solución de hidróxido sódico diluido a 0-3°. A este sulfocloruro neutralizado se adiciona 4 partes de carbonato sódico calcinado y seguidamente 2,8 partes de p-amino-formilánilida, disueltas en 100 partes de agua. Se agita durante 20 a 24 horas a temperatura ambiente y se acidifica con ácido clorhídrico diluido a reacción ácida al congo a 40°. El ácido colorante, ácido, aun húmedo es empastado para su saponificación en 200 partes de agua, mezclado con 10 a 12 partes de ácido sulfúrico concentrado en 50 partes de agua y calentado bajo buena agitación durante una hora a 100°. Seguidamente es aislado el colorante por filtración y segregado según el ejemplo 1, párrafo 2, como sal sódica.

15. El ácido cobre-ftalocianinsulfonil-(p-aminofenilo)-sulfónico es condensado de modo análogo al ejemplo 1, tercer párrafo con cloruro de cianuro. Después de terminada la condensación es ajustado a reacción alcalina al bicarbonato y se sigue agitando durante media hora a 5°, y el colorante es segregado por adición de cloruro sódico y secado al vacío a 45-50°.

20. El diclorotriazincolorante así obtenido tiñe la fibra celulósica según los procedimientos tintóreos indicados en el ejemplo 24 o 26, en tonos de un azul verdoso sólidos al lavado.

25. Por un tratamiento de este colorante con amoníaco es obtenido un monoclorotriazincolorante. Se disuelve 0,01 mol de colorante en 500 partes de agua y se mezcla con 20 partes en volumen de solución amoniacal 2-n y se calienta bajo agitación durante unas 5 horas a 35-40°. Se aísla y seca el colorante de modo usual.

30.



237 160

16

E J E M P L O 10.

5. 19.7 partes de ácido cobre-ftalocianin-4,4',4'',4'''-tetra-sulfónico sódico son incorporadas bajo agitación y enfriamiento en 200 partes en volumen de ácido clorosulfónico. Seguidamente se agita durante 1/4 de hora a temperatura ambiente. Dentro de una hora la mezcla reaccional es llevada a una temperatura interior de 130-132° y se sigue agitando a esta temperatura aún durante 3/4 de horas a 1 hora. Después del enfriamiento el sulfocloruro es vertido sobre 1400 partes de hielo desmenuzado, 200 partes de agua y 170 partes de cloruro sódico, filtrado y lavado con una mezcla de 300 partes en volumen de solución de cloruro sódico saturada y aproximadamente 100 partes de hielo.

10. Este sulfocloruro es amasado bien como pasta ácida húmeda con 30 partes de agua y 30 partes de hielo y seguidamente llevado a un pH de 7.5 con solución de hidróxido sódico diluido a 0-3°. Al sulfocloruro neutralizado de esta manera es adicionada inmediatamente una suspensión neutra, caliente, de 9.5 partes del producto de condensación secundario a base de 1 mol de cloruro de cianuro, 1 mol de ácido 1,3-diaminobencen-4-sulfónico y 1 mol de amoníaco en agua, cuyo volumen total es de 180 partes en volumen. Se agita la mezcla reaccional a 20°, se adiciona espolvoreando, en 5 porciones, un total de 6 partes de carbonato sódico calcinado de manera que el pH de la mezcla reaccional no descienda por debajo de 7.0. Después de un tiempo reaccional de 8 a 9 horas a 20° son

15. adicionadas 5 partes en volumen de amoníaco concentrado y se agita durante ulteriores 14 horas a temperatura ambiente, a cuyo efecto se transforma una parte de los grupos de sulfocloruro no hidrolizado en grupos de sulfamida. Con ácido clorhídrico diluido la alcalinidad es reajustada a 7.7, se calienta a 35° y se segrega el colorante con cloruro sódico.

20. 25. 30.

Sobre algodón son obtenidas estampaciones de un azul brillante, fijadas sólidas al lavado.

287 160

16 A



E J E M P L O 11.

5. 19.7 partes de ácido cobre-ftalocianin-3,4',4'',4'''-
-tetrasulfónico-sodio son incorporadas bajo agitación en 160
partes en volumen de ácido clorosulfónico de tal manera que
la temperatura no suba más allá de 20°. Seguidamente se agi-
ta durante 1/4 de hora a temperatura ambiente llevando den-
tro de una hora hasta una temperatura interior de 130-132°. Se
mantiene durante una hora a esta temperatura, se deja en-
friar, y se vierte la mezcla de sulfocloración sobre 1400
partes de hielo, 170 partes de cloruro sódico y 200 partes de
10. agua. El sulfocloruro formado es aislado por filtración y
lavado con una mezcla de 300 partes en volumen de solución
de cloruro sódico saturada y 100 partes de hielo.

15. El sulfocloruro es agitado con 30 partes de agua y
30 partes de hielo hasta dispersión más fina, siendo llevado
a 0-3°, mediante solución de hidróxido sódico diluída a un
pH de 7.5. A este sulfocloruro neutralizado se adiciona una
suspensión neutra caliente a 20° de 9.5 partes del producto
de condensación secundario de 1 mol de cloruro de cianuro,
20. 1 mol de ácido 1,3-diaminobencen-4-sulfónico y 1 mol de amo-
niaco en agua con un volumen total de 180 partes en volumen.
La mezcla reaccional es agitada a temperatura ambiente duran-
te 7 horas, se incorpora espolvoreando en 5 porciones 6 par-
tes de carbonato sódico calcinado, de modo que el pH no des-
cienda por debajo de 7.0. Después de este lapso de tiempo se
mezcla con 5 partes en volumen de amoníaco concentrado, se
25. agita durante ulteriores 12 horas a temperatura ambiente. La
alcalinidad es reajustada a 7.7 por adición de ácido clor-
hídrico diluído y el colorante es aislado por adición de clo-
ruro sódico y secado al vacío a 60°.
30.

237 160

16



Este colorante da sobre algodón estampaciones de un azul brillante, fijadas sólidamente al lavado.

E J E M P L O 12.

5. 40.8 partes de ácido cobre-ftalocianin-3,3',3"-trisulfónico (obtenido por reacción de Oleum con ftalocianina de cobre) son incorporadas bajo agitación en 250 partes de ácido clorosulfónico de tal modo que la temperatura no suba por encima de 25 a 30°. Seguidamente es calentado a 80°, agitando durante media hora a esta temperatura. Entonces se adiciona a gotas dentro de una hora 56 partes en volumen de cloruro de tionilo, a cuyo efecto la temperatura desciende hasta 73°. Después de que todo el cloruro de tionilo haya quedado adicionado, se calienta durante 1 1/4 horas a 80-82°. La masa reaccional enfriada es vertida sobre hielo y aislada por filtración, siendo posteriormente lavada bien con agua. El sulfocloruro formado es obtenido como pasta ligeramente ácida, acuosa.
- 10.
- 15.

20. La mitad del sulfocloruro así obtenido es amasada bien con 25 partes de hielo y 25 partes de agua y llevada a un pH de 7.5 a 0-4° mediante solución de hidróxido sódico diluída.

25. Al mismo tiempo se prepara una suspensión de 11.8 partes del producto de condensación secundario de 1 mol de cloruro de cianuro, 1 mol de ácido 1,3-diaminobencen-4-sulfónico y 1 mol de amoníaco en agua, cuya suspensión ha sido cuidadosamente neutralizada con la solución de hidróxido sódico, ajustando, a 20°, a un volumen total de 250 partes en volumen.

30. El sulfocloruro neutralizado es mezclado con 2 partes de carbonato sódico calcinado y la suspensión del compo-

237 160 16 AG



nente aminoclorotriazínico es adicionada de una vez. Se agita a 30° durante 20 horas y se adiciona, en tres porciones, ulteriores 3 a 4 partes de carbonato sódico calcinado tan pronto como el pH de la mezcla reaccional haya bajado a 7.0.

5. Después de que el pH quede constante durante 1 hora a 30-35°, sin ulterior adición de álcali, se elimina el colorante mediante cloruro sódico, se lava con salmuera y se seca a 60° al vacío.

10. Tiñe algodón según el método indicado en el ejemplo 27 en tonos de un azul brillante.

EJEMPLO 13.

15. El sulfocloruro (producto bruto) obtenido según el ejemplo 3, primer párrafo, a base de 30 partes de ftalocianina de cobre, es agitado de modo usual con 50 partes de agua y 50 partes de hielo y neutralizado con solución de hidróxido sódico diluído.

20. Por amasado de 19.6 partes del producto de condensación secundario de 1 mol de cloruro de cianuro, 1 mol de ácido 1,3-diaminobencen-4-sulfónico y 1 mol de anilina con 200 partes de agua se prepara una suspensión que es ajustada a un pH de 7.5 por adición de solución de hidróxido sódico 1-n. El volumen final debe ser de aproximadamente 450 partes en volumen a 20°.

25. Bajo buena agitación son incorporadas espolvoreando en la suspensión neutralizada de sulfocloruro, 13.5 partes de carbonato sódico calcinado, adicionando simultáneamente el componente aminoclorotriazínico. Se agita durante 24 horas a 20-22°, se calienta seguidamente a 35-40° y se aísla el colorante del modo descrito en el ejemplo 4, primero párrafo.

30.

287160



Es obtenido un colorante que tiñe la fibra celulósica según el ejemplo tintóreo 25 en tonos de un azul verdoso brillante, fijados sólidos al lavado.

EJEMPLO 14.

5. A una pasta de sulfocloruro obtenida a base de 60 partes de ftalocianina de cobre según el ejemplo 3, primer párrafo, y neutralizada según el ejemplo 4, primer párrafo, son adicionadas 15 partes de 1-amino-4-acetilaminobenceno disueltas en 580 partes de acetona y 50 partes de piridina.
10. Al cabo de un tiempo reaccional de 24 horas a temperatura ambiente es eliminada totalmente la piridina en solución alcalina por destilación con vapor de agua. A 40° es acidificado con ácido clorhídrico concentrado hasta reacción ácida al congo, siendo filtrado, y el ácido colorante precipitado
15. es suspendido en unas 900 partes de agua, disuelto y alcalinizado brillante por adición de solución de hidróxido sódico. Para la saponificación son adicionadas 90 partes de sosa cáustica, siendo ajustado el volumen a 1500 partes, y el todo calentado durante 2 horas a 90°. Se segrega de nuevo por
20. adición de ácido clorhídrico concentrado, se vuelve a efectuar la disolución alcalina y se introduce vapor de agua hasta la completa eliminación de amina volátil al vapor de agua. Después de la adición de cloruro sódico se segrega el colorante de modo débilmente alcalino brillante. Con mucha probabilidad
25. se trata de una N,p-aminofenilamida de ácido cobre-ftalocianintrisulfónico-monosulfónico.
- 3.78 partes de cloruro de cianuro son disueltas en 100 partes de acetona y adicionadas bajo buena agitación y enfriamiento a una solución a 0-2° de 3.46 partes de ácido
30. 1-amino-4-bencensulfónico como sal sódica en 200 partes de agua. A la vez se adiciona a gotas 20 partes en volumen de

287 160



solución de hidróxido sódico 1-n a 0-2° de modo que el pH de la mezcla reaccional sea 5-7. La condensación va muy rápidamente.

5. Este producto de condensación es añadido a una solución neutra de 0.02 mol de monosulfonil-N(p-aminofenil)-amida de ácido cobre-ftalocianinsulfónico en 500 partes de agua. Se calienta a 35-40°, manteniendo la alcalinidad, como en la primera condensación, por adición a gotas de solución de hidróxido sódico 1-n entre 5 y 7.5. Al cabo de 1 1/2 a 2 horas está terminada la condensación y el colorante es segregado de modo débilmente alcalino brillante por adición de cloruro sódico.

10. Se obtiene sobre algodón, según el método indicado en el ejemplo 27, tonos de un azul puro, fijados sólidamente al lavado.

15. EJEMPLO 15.

15. 5.15 partes de ácido 4-amino-4'-oxi-1,1'-azobencen-5'-carboxílico son disueltas como sal sódica en 200 partes de agua y 100 partes de acetona y enfriadas a 0-2°. Esta solución es incorporada en 3.78 partes de cloruro de cianuro disueltas en 100 partes de acetona. A 0-2° se adiciona a gotas bajo buena agitación 20 partes en volumen de solución de hidróxido sódico 1-n, manteniendo el pH entre 5 y 7.0. Una vez terminada la condensación y si ya no se puede comprobar la presencia de ningún componente amínico libre, se adiciona una solución neutra de 0.02 mol de monosulfonil-N(p-aminofenil)-amida de ácido cobre-ftalocianin-trisulfónico en 500 partes de agua y se calienta inmediatamente a 40°. Por adición a gotas de 18-20 partes en volumen de solución de hidróxido sódico 1-n tal como se describe en la primera condensación, se mantiene el pH entre 6 y 7. El colorante es precipitado de modo débilmente alcalino
- 20.
- 25.
- 30.

237 160

16 AGO 1965



brillante con cloruro sódico y secado al vacío a 60-65°.

El colorante así obtenido tiñe algodón según el método reseñado en el ejemplo 27 en tonos de un verde brillante fijados sólidos al lavado.

5. En la estampación al cromo sobre algodón son obtenidas estampaciones verdes.

E J E M P L O 16.

10. Se prepara sulfocloruro de ftalocianina de cobre, partiendo de 60 partes de ftalocianina de cobre, según el ejemplo 3, primer párrafo. Una cuarta parte del producto así obtenido (aproximadamente 0.025 mol) es agitada hasta la dispersión más fina con 50 partes de hielo y llevadas a 0-3° a un pH de 7.5 mediante solución diluída de hidróxido sódico. Se disuelve 6.9 partes de ácido 4,4'-diaminodifenil-3-sulfónico en 200 partes de agua bajo adición de 26.5 partes en volumen de solución de hidróxido sódico l-n. Esta solución es adicionada al sulfocloruro neutralizado y se añade inmediatamente espolvoreando 5 partes de carbonato sódico calcinado. La mezcla reaccional es agitada durante 20 horas a 20°. Seguidamente es calentada a 60-63° y a esta temperatura y reacción marcadamente alcalina brillante se agita durante algún tiempo. Se reajusta la alcalinidad a 7.5 y se segrega el colorante por adición de cloruro sódico, en lo posible totalmente.

25. 4.6 partes de cloruro de cianuro son disueltas en caliente en acetona y evacuadas sobre agua helada, siendo aisladas mediante filtración y suspendidas en hielo desmenuzado. A esta suspensión de cloruro de cianuro agitada se adiciona el colorante antes descrito disuelto en 700 partes de agua. Por adición a gotas de 23 partes en volumen de solución de hidróxido sódico l-n, a 4-6°, se mantiene el pH entre 5 y 7.2.
- 30.

237 160

16 AGO. 1955



Después de terminada la condensación la solución de colorante es mezclada con 27.5 partes en volumen de amoníaco 2-n y se calienta durante 2 1/2 horas a 3 horas, a 30-35°. A un pH de 7.5 el colorante es precipitado por adición de cloruro sódico y secado al vacío a 50-55°.

5.

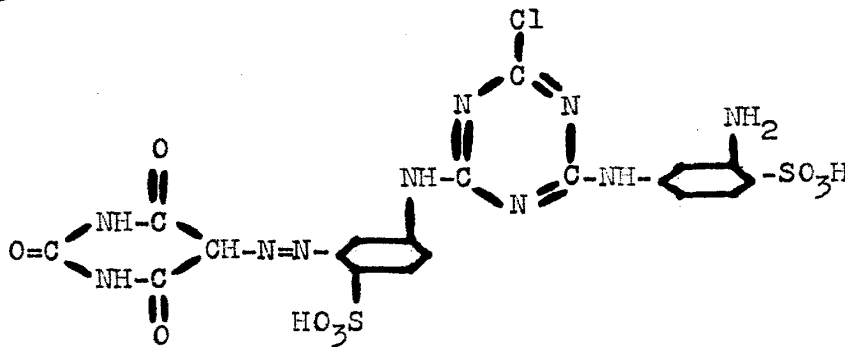
Este colorante suministra, según el procedimiento tintóreo descrito en el ejemplo 27, coloraciones de un azul brillante, sólidas al lavado.

EJEMPLO 17.

10.

Se prepara sulfocloruro de ftalocianina de cobre, partiendo de 60 partes de pigmento, según el ejemplo 3, primer párrafo. La mitad del producto así obtenido (aproximadamente 0.05 mol) es amasado con 75 partes de hielo desmenuzado y 75 partes de agua y ajustada a un pH de 7.5 a 0-3°, con solución de hidróxido sódico. A la suspensión de sulfocloruro formada se adiciona una suspensión puesta ligeramente alcalina brillante de 37 partes del monoazocolorante amarillo de fórmula

15.



en 1000 partes de agua. La mezcla reaccional es calentada inmediatamente a 30-33° bajo buena agitación. Por espolvoreado a porciones de un total de 12 partes de carbonato sódico calcinado se evita que el pH descienda por debajo de 7, agitando al efecto durante 6 horas a 30-33° y seguidamente 12 horas a temperatura ambiente. Entonces se calienta a 35-38°. Des-

20.

237 160 16 AGO 6



pués de que la solución reaccional haya quedado constante durante una hora sin adición ulterior de carbonato sódico el colorante es segregado mediante cloruro sódico a un pH de 7.7.

De este modo es obtenido un colorante que, según los procedimientos tintóreos indicados en los ejemplos 24, 25 y 27, tiñe sobre las fibras celulósicas tonos de un verde brillante que tira a azul, sólidos al lavado.

5.

EJEMPLO 18.

10.

60 partes de ftalocianina de cobre son transformadas según el ejemplo 3, primer párrafo, en el sulfocloruro. Una cuarta parte del producto obtenido de esta manera (aproximadamente 0.025 mol) son amasadas a 0-3° con 25 partes de agua y 25 partes de hielo y llevadas a un pH de 7.3 a 7.5 mediante solución de hidróxido sódico diluido.

15.

5.7 partes de ácido 1-(3'-aminofenil)-5-pirazolon-3-carboxílico son disueltas en 15 partes en volumen de piridina y 30 partes de agua, cuya solución es adicionada bajo buena agitación, al sulfocloruro neutralizado. Al cabo de un tiempo reaccional de 24 horas a temperatura ambiente, la mezcla reaccional es mezclada con 50 partes en volumen de solución de

20.

cloruro sódico saturada y se ajusta en frío con ácido clorhídrico 5-n, a reacción ácida al congo. El colorante precipitado es aislado por filtración, suspendido en agua y calentado hasta la saponificación de los grupos de sulfocloruro aún no hidrolizados, a 60° en solución intensamente alcalina brillante.

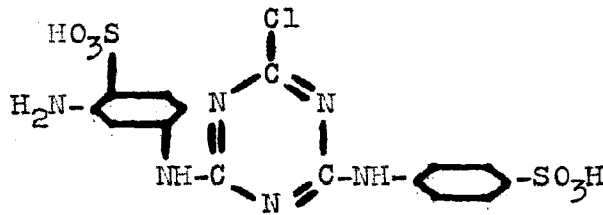
25.

Para la eliminación de la piridina se somete a tratamiento alcalino con vapor de agua y el colorante es segregado, en lo posible totalmente, a un pH de 7.3, con cloruro potásico y solución saturada de cloruro sódico.

237160



11.8 partes del producto de fórmula



5. son amasadas en 300 partes de agua y hielo, formando una pasta fina, y ajustadas con solución de hidróxido sódico 1-n a un pH de 7.5. Esta solución es mezclada con 12.5 partes en volumen de nitrito 2-n, enfriada a 5° y se adiciona precipitadamente, bajo buena agitación, 7.5 partes en volumen de ácido clorhídrico concentrado. Se agita hasta la terminación de la diazotación a 10-12° y se adiciona el diazocomponente a una solución alcalina del colorante antes descrito en 200 partes en volumen de agua y 12 partes de carbonato sódico calcinado. Después de terminad la copulación el colorante es segregado con cloruro sódico, lavado con 200 partes de salmuera saturada y secado al vacío a 55-60°.

15. El colorante así obtenido tiñe, según el método reseñado en el ejemplo 27 y en la estampación sobre algodón, en tonos de un verde que tira a amarillo, fijados sólidos al lavado.

EJEMPLO 19.

20. 60 partes de ftalocianina de cobre son transformadas según el ejemplo 3, primer párrafo en el sulfocloruro. La mitad del producto así obtenido (aproximadamente 0.05 mol) es neutralizada tal como se describe en el ejemplo 4, primer párrafo, a 0-3°.



5. Se disuelve 6.78 partes de monoacetilen-diamina en 250 partes de agua. En la suspensión de sulfocloruro neutra, bien agitada, son espolvoreadas 11 partes de carbonato sódico calcinado, adicionando a la solución amínica. El conjunto es agitado a 20-22° durante 24 horas. Para la saponificación son adicionadas 60 partes de hidróxido sódico (100%), llevando el volumen a 1000 partes y calentando durante 2 1/2 horas a 85-90°. A 40° se reajusta la alcalinidad a un pH de 8.5 con ácido clorhídrico concentrado y se destila con vapor de agua
10. hasta la eliminación de una amina volátil al vapor de agua. El colorante puede ser precipitado de solución ligeramente alcalina brillante por adición de cloruro sódico. La mitad del colorante así obtenido es disuelta en agua enfriada a 0-2° y condensa a 6-8° con 4.6 partes de cloruro de cianuro que es disuelto en acetona, vertido sobre agua helada y filtrado.
15. Por adición a gotas de 25 partes de solución de hidróxido sódico 1-n la solución reaccional es mantenida entre los valores 5.5-7.5. Una vez terminada la condensación, son adicionadas 27.5 partes en volumen de solución amoniacal 2-n, calentando durante
20. 2 1/2 a 3 horas a 35-40°. Por poca adición de ácido clorhídrico se reajusta la alcalinidad a 7.5 y se precipita el colorante mediante cloruro sódico, secando a 55-60° al vacío de trompa de agua. El colorante así preparado tiñe el algodón según el método indicado en el ejemplo 25 en tonos de un azul brillante, sólidos al lavado.
- 25.

EJEMPLO 20.

- 11.5 partes de ftalocianina de cobalto son incorporadas en 115 partes de ácido clorosulfónico y agitadas durante 15 minutos a temperatura ambiente. La mezcla reaccional es
30. calentada a 130-132° y agitada a esta temperatura durante dos



16

237 160

- horas. Después del enfriamiento se vierte sobre 56 partes de cloruro sódico, 100 partes de agua y 600 partes de hielo desmenuzado, se filtra y se lava con una mezcla de 120 partes en volumen de salmuera saturada y 60 partes de hielo. El sulfocloruro así obtenido es agitado con 55 partes de hielo hasta la dispersión más fina y ajustado a un pH de 7.0 a 0-3°, con solución de hidróxido sódico diluido. A esta pasta de sulfocloruro se adiciona 5.0 partes de carbonato sódico calcinado y casi al mismo tiempo una suspensión neutra de 9.5 partes de ácido 2-cloro-4-amino-6-(3'-aminofenil)-amino-1,3,5-triazin-4'-sulfónico en 150 partes de agua. La mezcla reaccional es agitada durante 20-22 horas a temperatura ambiente, luego calentada a 35-37° y mantenida durante dos horas a esta temperatura. El colorante es segregado a un pH de 7.5-7.6 por adición de cloruro sódico.
- 5.
- 10.
- 15.

El colorante así obtenido tiñe el algodón, según el ejemplo 25, en tonos de un azul verdoso.

- Se obtiene un colorante similar por empleo de 11.8 partes de ftalocianina de níquel en vez de las indicadas 11.5 partes de ftalocianina de cobalto.
- 20.

EJEMPLO 21.

Se prepara sulfocloruro de ftalocianina de cobre de modo análogo al ejemplo 3, primer párrafo, por reacción de ácido clorosulfónico con 57.5 partes de ftalocianina de cobre.

- La pasta así obtenida es agitada con 100 partes de hielo y 100 partes de agua y neutralizada a 0-3° con solución de hidróxido sódico diluida de manera que el papel amarillo brillante indica ligera alcalinidad. La pasta de sulfocloruro neutralizada es mezclada con 20 partes en volumen de una solución de carbonato sódico que es preparada por disolución de
- 25.
- 30.

237 160

16



5. 20 partes de carbonato sódico en 100 partes de agua. Se adiciona inmediatamente una solución neutra de 43 partes del producto de condensación secundario a base de 1 mol de cloruro de cianuro, 1 mol de metanol y 1 mol de ácido 1,3-diaminobencen-4-sulfónico en 900 a 1000 partes de agua. Por adición continua a gotas de la solución de carbonato sódico restante a temperatura ambiente se mantiene la mezcla reaccional siempre entre los valores pH 6.8-7.8. Al cabo de una agitación de 24 horas a temperatura ambiente es calentado a 35-40°. Después de que la solución de colorante haya quedado alcalina brillante a 35° durante 1 a 2 horas sin ulterior adición de solución de carbonato sódico, el colorante es precipitado con cloruro sódico y secado.

15. El colorante así obtenido tiñe la fibra celulósica, según el procedimiento tintóreo indicado en el ejemplo 25, en tonos sólidos a luz y lavado.

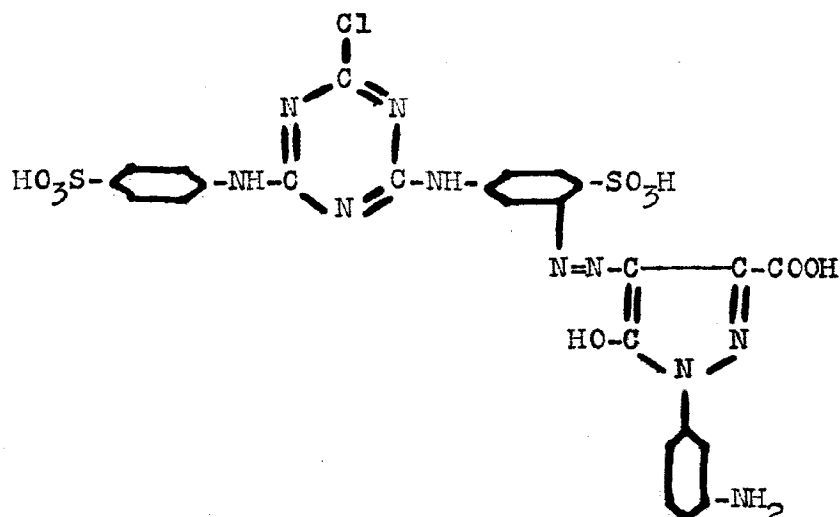
EJEMPLO 22.

20. Partiendo de 60 partes de ftalocianina de cobre se prepara el sulfocloruro según el ejemplo 3, primer párrafo. Una cuarta parte del producto obtenido de este modo (aproximadamente 0.025 mol) es agitada con 25 partes de agua y 25 partes de hielo hasta la dispersión más fina, neutralizando a 0-3° la pasta bien agitada a un pH de 7.3 con solución de hidróxido sódico fría al 15% aproximadamente.

25. 21.0 partes del monoazocolorante de fórmula

287 160

16



- preparado por copulación en solución alcalina al carbonato sódico de 2-cloro-4-(4"-sulfofenilamino)-6-(4'-sulfo-3'-amino)-fenilamino-1,3,5-triazina diazotada con ácido 1-(3'-aminofenil)-5-pirazolón-3-carboxílico, son amasadas con agua en una fina
5. pasta ligeramente alcalina brillante de modo que el volumen sea de 650 partes. Este compuesto amarillo es adicionado al sulfocloruro neutralizado, agitado bien, espolvoreando 2 partes de carbonato sódico calcinado y calentando la mezcla reaccional inmediatamente a 30-35°. El pH desciende rápidamente hacia 7.0,
10. después de lo cual se adiciona otra vez 1 parte de carbonato sódico. Una vez gastada esta cantidad de álcali se adiciona una vez más 1 a 1.5 partes de carbonato sódico. En total es agitado durante 6 a 7 horas a 30-35°, seguidamente durante la noche a temperatura ambiente. A 35°, después de que el pH haya quedado constante a 7.5-7.7, el colorante es segregado de modo
15. ligeramente alcalino brillante por adición de cloruro sódico y secado a 60° al vacío.

El producto obtenido tiñe algodón según el método indicado en el ejemplo 25 en tonos verdes que tiran a amarillo.

237 160 16 AGO



EJEMPLO 23.

5. 20 partes de ftalocianina de cobre son incorporadas bajo buena agitación en 282 partes de Oleum al 10%. La mezcla reaccional es calentada paulatinamente a 80°, incorporando dentro de 5-10 minutos 15 partes de omega-hidroximetilftalimida. Se aumenta la temperatura a 95-100° y se agita durante 4 horas a esta temperatura. Después del enfriamiento se vierte sobre agua y hielo, aislando el ácido colorante por filtración y lavado de éste con salmuera.
10. El residuo húmedo es suspendido en agua, y se ajusta el pH a 7.5 mediante solución diluída de hidróxido sódico, de manera que el volumen sea de aproximadamente 400 partes. Después de la adición de 200 partes en volumen de solución de hidróxido sódico 2-n, se hierve durante 1 1/2 al reflujo y entonces son adicionadas a temperatura de ebullición, cuidadosamente y a gotas, dentro de media hora, 65 partes en volumen de ácido clorhídrico 10-n. Seguidamente se calienta a 100°, bajo enérgica agitación y durante ulteriores 2 a 2 1/2 horas. La solución enfriada es neutralizada con solución de hidróxido sódico a reacción ligeramente alcalina brillante, precipitando el colorante mediante adición de cloruro sódico. Para la purificación del ácido cobre-aminometilftalocianinsulfónico que se ha originado, éste es disuelto en agua, se trata en solución alcalina con vapor de agua, y precipita nuevamente con sal.
15. La mitad del colorante obtenido de este modo es disuelta como sal sódica en 500 partes de agua, enfriando a 0-2°. Además se disuelve 3.7 partes de cloruro de cianuro en caliente en acetona, adicionando esta solución a la solución de colorante bien agitada a 1-4°. De una bureta se adiciona a gotas 20.5 partes en volumen de solución de hidróxido sódico 1-n
- 20.
- 25.
- 30.

287 1606 A



5. para la neutralización de manera que el pH es mantenido entre 6 y 7.3. Después de este consumo de álcali se mezcla con 3.5 partes de ácido 4-aminobencen-1-sulfónico, disuelto como sal sódica en poca agua. Se adiciona otra vez a gotas 20 partes en volumen de solución de hidróxido sódico 1-n, por lo cual el pH es llevado a 7. La temperatura es aumentada paulatina y simultáneamente a 16-18°. Una vez terminada la condensación se adiciona 5 a 6 partes de bicarbonato sódico, se agita durante un breve tiempo a 20° y se precipita el colorante por adición de cloruro sódico. Este es secado a 45-50° al vacío y tiñe el algodón, según el método indicado en el ejemplo 25., en tonos azules.

EJEMPLO 24.

15. 2 partes del colorante de monoclorotriazina obtenido según el ejemplo 3, párrafos 1 a 3, son disueltas con 80 partes de fosfato trisódico en 400 partes de agua y diluidas a 4000 partes. Después de la adición de 80 partes de cloruro sódico se introduce en este baño tintóreo 100 partes de un tejido de algodón, se aumenta la temperatura dentro de media hora a 60°, se adiciona otra vez 80 partes de cloruro sódico, se hace subir la temperatura a 80°, dentro de un cuarto de hora, y se mantiene durante media hora a esta temperatura. Entonces la coloración azul obtenida es enjuagada y enjabonada durante 15 minutos en una solución hirviente al 0.3% de un producto de lavar exento de iones. Presenta excelentes propiedades de solidez.

EJEMPLO 25.

30. 1 parte del colorante obtenido según el ejemplo 4, párrafos 1 a 3, es disuelta en 100 partes de agua. Con esta solución se impregna al foulard, a 80°, un tejido de algodón,

237 160

16



5. y se exprime el líquido en exceso de tal manera que el tejido retenga 75% de su peso en solución de colorante. El género, así impregnado es secado, seguidamente impregnado a temperatura ambiente en una solución que contiene 10 g de hidróxido sódico y 300 g de cloruro sódico por litro, exprimiendo a un 75% de absorción de líquido, y vaporizado durante 60 segundos a 100-101°. Entonces es enjuagado, tratado con solución de bicarbonato sódico al 0.5%, enjuagado, enjabonado durante un cuarto de hora en una solución al 0.3% de un producto de lavar exento de iones, a temperatura de ebullición, enjuagado y secado. Resulta una coloración azul brillante, fijada sólida a la ebullición.

10.

E J E M P L O 26.

15. 2 partes del producto de condensación primario de ftalocianina-cloruro de cianuro, obtenido según el ejemplo 1, son disueltas en 2000 partes de agua. En el baño tintóreo obtenido de este modo se introduce a 20-45°, 100 partes de hilo de algodón bien humectado. En el transcurso de 30 minutos son adicionadas por porciones 500 partes de una solución de cloruro sódico al 20% y 125 partes de una solución de carbonato sódico al 10%. Al cabo de ulteriores 10 minutos se agregan 30 partes de una solución de hidróxido sódico al 10% y se tiñe durante ulteriores 60 minutos a 20-45°. Después del enjuagado con agua fría, la coloración obtenida es enjabonada durante 15 minutos a 85-100°, enjuagada a fondo con agua fría y secada. Se obtiene una pura coloración azul de muy buena solidez a luz y lavado.

20.

25.

En lugar del carbonato sódico, puede ser utilizado con el mismo buen éxito, fosfato trisódico.

237 160

16 A



EJEMPLO 27.

3 partes del colorante obtenido según el ejemplo 18, y 2 partes de carbonato sódico son disueltas en 25 partes de urea y 75 partes de agua. Con esta solución es impregnado un tejido de algodón, se exprime a un 75% de aumento de peso y se seca a 80°.

Entonces la tela es sometida a un calor seco de 140° durante unos 5 minutos, se enjuaga y enjabona a temperatura de ebullición. Resulta una coloración verde sólida a la ebullición.

EJEMPLO 28.

Se disuelve 30 partes del colorante obtenido según el ejemplo 19 en 339 partes de agua, se adiciona 150 partes de urea, se incorpora en 450 partes de un espesante de alginato sódico, se mezcla con 30 partes de potasa y 1 parte de hidróxido sódico al 40% en volumen. Con la tinta de estampación obtenida de esta manera es estampado un tejido de algodón del modo usual y secado. Entonces se vaporiza durante 5 minutos a 100-101°, se enjuaga, enjabona, enjuaga otra vez y se seca. Se obtiene de esta manera dibujos de estampación de un azul brillante.

La invención, dentro de su esencialidad, puede ser desarrollada en otras formas de realización que difieran en detalle de la indicada a título de ejemplo, a las cuales alcanzará igualmente la protección que se recaba. Podrá, pues, realizarse con los medios, tiempos y temperaturas más convenientes, así como con los porcentajes más adecuados, por quedar todo ello comprendido en las reivindicaciones.



16 AG 6

NOTA

237160

Descrito el objeto de la invención, se declara nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridades suizas núm. 36.608 del 17 de Agosto de 1956, 40.509 del 10 de Diciembre de 1956 y 48.654 del 22 de Julio de 1957, existiendo en ellas unidad de invención:

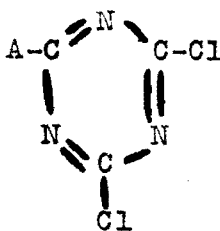
5.

1. Procedimiento para la preparación de colorantes de ftalocianina, caracterizado porque se condensa colorantes de ftalocianina hidrosolubles que presentan a lo menos un grupo amino acilable con triazincompuestos a lo menos dihalogenados de tal modo que en el producto de condensación que se ha originado esté presente a lo menos un radical de mono- o dihalógenotriazina.

10.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se utiliza como compuestos de halogenotriazina cloruro de cianuro o una dihalógenotriazina de fórmula

15.



en la que A significa un átomo de hidrógeno o un radical, preferentemente orgánico, particularmente el radical de una amina orgánica con o sin carácter de colorante.

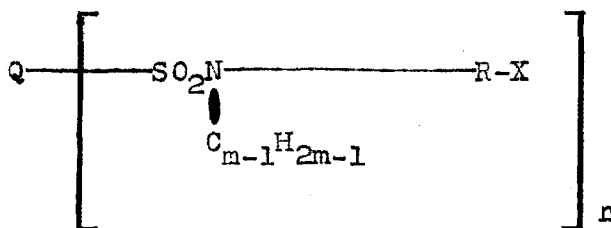
20.

3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se utiliza como ftalocianincolo-

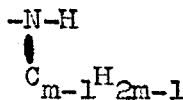
237 160¹⁶ AGO



rantes tales de fórmula

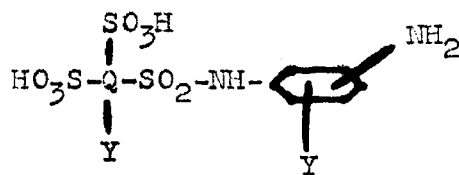


5. en la que Q significa el radical de una ftalocianina que contiene metal, que preferentemente contiene grupos de ácido sulfónico, R un radical bivalente orgánico, preferentemente un radical alquileno o arileno, X un grupo amino de fórmula



m un número entero y n un número entero por valor de a lo sumo 4.

10. 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se utiliza como ftalocianincolores tales de fórmula

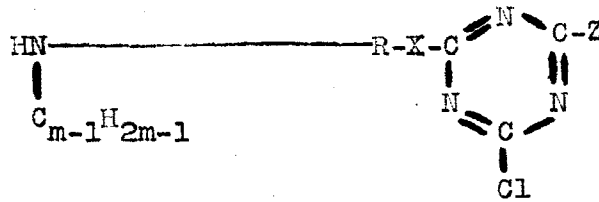


en la que Q significa el radical de una ftalocianina que contiene cobre, una Y un grupo de ácido sulfónico y la otra Y hidrógeno o un grupo de ácido sulfónico.

15. 5. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque se condensa halogenuros de ácido ftalocianinsulfónico con productos de condensación de fórmula

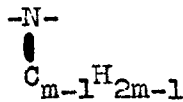


16 AG



287 160

en la que X significa un grupo de fórmula



m un número entero, Z un átomo de cloro, un grupo oxo substituído, o un grupo amino eventualmente substituído, y R un radical orgánico, ante todo un radical alquileo o arileno, seleccionando al efecto las materias de partida de manera que en el producto de condensación que se ha originado estén presentes a lo menos dos grupos de ácido sulfónico o haciendo reaccionar solamente un grupo de halogenuro de ácido sulfónico de un halogenuro de ácido ftalocianinpolisulfónico, hidrolizando después de la condensación los restantes grupos de halogenuro de ácido sulfónico en grupos de ácido sulfónico.

5.

10.

6. Procedimiento para la preparación de nuevos colorantes de ftalocianina.

15.

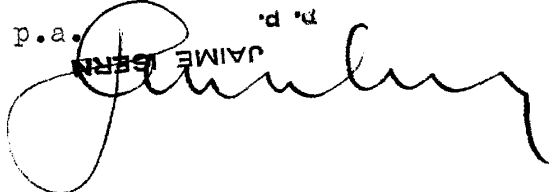
Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, que consta de cuarenta y cuatro hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 16 de Agosto de 1957

CIBA SOCIÉTÉ ANONYME

p.a. n. p.

JAIMÉ BERNI



20.

tr:jpt
mo/mr.