





1958

240790

P A T E N T E  
D E  
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COLORANTES DE FTALOCIANINA SOLUBLES EN ACETONA", a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, domiciliada en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a nuevos colorantes de ftalocianina solubles en acetona y que contienen grupos de amida de ácido sulfónico, cuyos átomos de nitrógeno amídico llevan sendos grupos alcoxialkilo de bajo peso molecular.

5. Para la preparación de estos colorantes de ftalocianina que contienen grupos de N-alcoxialkilamida de ácido sulfónico, se transpone, según la invención, alcoxialkilaminas de bajo peso molecular con halogenuros de ácido ftalocianinsulfónico.

10. Al efecto como alcoxialkilaminas de bajo peso molecu-

240790

17



.2.

lar, entran en consideración, preferentemente, aquéllas que en total contienen a lo sumo 5 átomos de carbono y de ellos a lo sumo 2 en el radical alcoxi. Como ejemplos de tales aminas se menciona ante todo la beta-metoxietilamina, la beta-etoxietilamina, la gamma-metoxipropilamina y la gamma-etoxipropilamina.

5.

Como sulfohalogenuros de ftalocianina apropiados para la transposición entran en cuenta, en primera línea, los sulfocloruros de la ftalocianina de cobre y, en segunda línea, los de la ftalocianina de cobalto o de níquel, o bien de ftalocianina exenta de metal. Los grupos de sulfocloruro pueden encontrarse en posiciones 4 y/o 3, según si se parte para su preparación del ácido 4-sulfoftálico, o si se introduce los grupos por sulfonación posterior, o bien por sulfocloración directa de la ftalocianina. En las ftalocianinas preparadas

10.

a base de ácidos carboxílicos polinucleares o dinitrilos, etc., como por ejemplo a base de ácido difenil-o-dicarboxílico, los grupos de sulfocloruro pueden encontrarse, asimismo, en los núcleos externos. Su número puede oscilar entre 1 y 4 y en las ftalocianinas a base de materiales de partida polinucleares

15.

incluso ser más elevado aún. Las ftalocianinas, además, pueden llevar todavía substituyentes ulteriores, como por ejemplo halógenos.

20.

Según el presente procedimiento se utiliza ventajosamente tetrasulfocloruros de ftalocianina lo más puros posible.

25.

Estos tetrasulfocloruros de ftalocianina lo más puros posible que dan resultados particularmente valiosos, pueden ser preparados por ejemplo, transponiendo ácidos ftalocianinsulfónicos o ftalocianinas no sulfadas con ácido clorosulfónico a temperatura aumentada (es decir a temperaturas superiores a

30.

100°, por ejemplo entre 120 y 140°) y tratando el medio reac-

240790



cional antes del aislamiento de los tetrasulfocloruros de ftalocianina con cloruro de tionilo.

5. El tratamiento del medio reaccional obtenido de modo conocido con cloruro de tionilo tiene lugar, ventajosamente, a un máximo de 85°. Entonces los tetrasulfocloruros pueden ser aislados del medio reaccional de manera conocida, por ejemplo mediante evacuación sobre agua helada.

10. Según este procedimiento de preparación se obtiene cloruros de ácido ftalocianinsulfónico muy puros que resultan particularmente apropiados para la transposición según el invento con las alcoxiálkilaminas.

15. Esta transposición de los halogenuros de ácido ftalocianinsulfónico con las alcoxiálkilaminas de bajo peso molecular indicadas es llevada a cabo, preferentemente, en medio acuoso en presencia de fijadores de ácidos como hidróxidos alcalinos o alcalinotérreos, carbonatos alcalinos, acetato sódico o bases terciarias como trietanolamina o piridina. Eventualmente puede servir como fijador de ácidos un exceso de la alcoxiálkilamina utilizada para la transposición que puede ser regenerada de su clorhidrato para transposiciones ulteriores con sulfocloruros de ftalocianina. La temperatura de transposición puede ser variada dentro de límites muy amplios, operando ventajosamente a bajas temperaturas, por ejemplo entre 20-40°. Es importante que sean utilizados aquellos sulfocloruros de ftalocianina que están libres de grupos que forman sales, por ejemplo de grupos de ácido sulfónico no transformados en grupos de sulfocloruro, y que resultan accesibles por ejemplo según el método descrito más adelante.

20.

25.

30. Los productos obtenibles según el presente procedimiento son nuevos. Son amidas de ácido ftalocianinsulfónico, cuyos



# 240790

átomos de nitrógeno amídico llevan grupos alcoxiálkilo de bajo peso molecular.

5. Son solubles en disolventes orgánicos, como ésteres y particularmente en alcohol y en acetona. Resultan apropiados para teñir resinas naturales o artificiales, ceras, lacas y masas plásticas, por ejemplo a base de éteres o ésteres celulósicos, por ejemplo para el teñido en la hilatura de seda al acetato, así como para el teñido de polímeros naturales o sintéticos o productos de condensación.

10. Con los colorantes según la invención se puede teñir por ejemplo la seda artificial al acetato según el método de teñido en la hilatura en tonos azules claros, sólidos al cloro y a los gases de escape.

15. En los siguientes ejemplos, si no es indicada otra cosa, las partes significan partes en peso, los porcentajes tantos por ciento en peso y las temperaturas estan indicadas en grados Celsius.

### E J E M P L O 1.

20. 193 partes de ftalocianina de cobre son incorporadas dentro de una hora en 1500 partes de ácido clorosulfónico. Bajo agitación se calienta durante una hora a 70-75° y seguidamente se aumenta dentro de una y media hora a 130-135°. A esta temperatura se agita durante 4 horas. Después de enfriamiento a 80° se adiciona a gotas y dentro de una hora, 600

25. partes de cloruro de tionilo y a continuación se sigue agitando durante una hora ulterior a 75-80°. Después del enfriamiento a temperatura ambiente la masa es evacuada sobre hielo. El tetrasulfocloruro de ftalocianina de cobre es filtrado por aspiración y lavado con agua a neutralidad.

30. La pasta obtenida es amasada en 3000 partes de agua

240790



.5.

y después de la adición de 120 partes de gamma-metoxipropilamina y 100 partes de bicarbonato sódico se agita durante 12 horas a 35-40°. Se diluye seguidamente con 3000 partes de agua y se separa por filtración la amida ácida obtenida. Es

5. un polvo azul insoluble en agua que se disuelve bien en acetona y alcohol y que tiñe en la masa la seda al acetato en tonos azules que tiran a verde, sólidos a luz y lavado.

Productos similares son obtenidos por transposición del tetrasulfocloruro de ftalocianina de cobre con metoxietilamina o con etoxietilamina. Un producto particularmente bien soluble en alcohol es obtenido por transposición con gamma-etoxipropilamina.

10.

E J E M P L O 2.

89,6 partes de cobre-ftalocianin-4,4',4'',4'''-tetrasulfonato sódico son incorporadas en 525 partes de ácido clorosulfónico. Se agita durante una hora a 70-75°, aumentando entonces la temperatura dentro de una y media hora a 130-135° y manteniendo seguidamente durante 4 horas a esta temperatura. Después del enfriamiento a 70° son adicionadas a gotas y dentro

15.

de una hora, 195 partes de cloruro de tionilo, amasando a continuación durante 4 horas a 80-85°. Entonces se vierte sobre hielo y el tetrasulfocloruro es filtrado y lavado a neutralidad con agua. La transposición con metoxipropilamina tiene lugar con arreglo al procedimiento descrito en el ejemplo 1. El colorante así obtenido es, secado, un polvo azul bien soluble en alcohol y acetona, que tiñe la seda al acetato, en la masa, en tonos azules que tiran a verde, sólidos a luz y lavado.

20.

25.



240790

NOTA

Descrito el objeto de la invención, se declaran nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridad suizas números 43.949 del 18 de marzo de 1957 y 56.001 del 18 de febrero de 1958, existiendo en ambas unidad de invención:

- 5. 1. Procedimiento para la preparación de colorantes de ftalocianina solubles en acetona, caracterizado porque se transpone halogenuros de ácido ftalocianinsulfónico, particularmente cloruros de ácido ftalocianintetrasulfónico lo más puros posible con alcoxiálkilaminas de bajo peso molecular.
- 10. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se utiliza cloruro de ácido cobre-ftalocianin-tetrasulfónico.
- 15. 3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se utiliza alcoxiálkilaminas de bajo peso molecular que contienen a lo sumo dos átomos de carbono en el radical alcoxi, y a lo sumo 3 átomos de carbono en el radical alquilo.
- 20. 4. Procedimiento para la preparación de colorantes de ftalocianina solubles en acetona.  
Según se describe y reivindica en la presente memoria, la cual consta de seis hojas foliadas y escritas a máquina por una de sus caras.

Madrid, a 17 de marzo de 1.957.

CIBA SOCIETE ANONYME.

25.

p. a.

J. M. ISERN MIRALLES

tr: jpt  
O/m.m.