

AÑO .....

Expediente núm. .....

240831



# REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

PATENTE DE INVENCIÓN. **240831**

## MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

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

a favor de

**FARBENFABRIEK BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,** de nacionalidad  
entidad alemana domiciliado en **Leverkusen-Bayerwerk,**  
~~ciudad~~ Alemania. núm.

por:

Procedimiento para la obtención de colorantes azo de la serie  
**ftalocianínicos**.

Nº 6643

Agente Sr. Gómez-Acebo y Modet.

240831

Le A 4091-Sp.



## Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para la obtención de colorantes azo de la serie ftalocianínica".

=====

*Solicitante:* FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana,  
residente en Leverkusen-Bayerwerk, Alemania.

=====

Se ha descubierto, que se pueden obtener valiosos colorantes de la serie ftalocianínica, si los derivados ftalocianínicos, que a través de puentes metilénicos están substituídos por 1-3 restos de amina de ácido acetoacético, se reaccionan con compuestos diazo.

5.

240831



empleados

- Los derivados ftalocianínicos/para el procedi-  
miento según la presente invención se pueden obtener reac-  
cionando ftalocianinas que contienen metal o libres de  
metal, en caso dado substituidas, que a través de puentes  
metilénicos están substituidas por 1-8 grupos  $\omega$  -amino-  
metílicos, con aquellos cantidades de dicetos, de manera  
que todos o una parte de los grupos  $\omega$  -aminometílicos se  
transformen en los correspondientes grupos de amida de  
ácido acetocético.
- 5.
10. Las  $\omega$  -aminometiloftalocianinas se pueden obte-  
ner, por ejemplo, por el procedimiento de la patente  
alemana 352.586, condensando ftalocianinas que contienen  
metal o libres de metal, en caso dado substituidas, en  
presencia de agentes condensadores, con por ejemplo
15.  $\omega$  -oxi-N-metiloftalimida y saponificando los productos  
de reacción obtenidos. Además, se pueden emplear también  
las  $\omega$  -aminometiloftalocianinas que contengan grupos  
amino secundarios y que, por ejemplo, se pueden obtener  
según el procedimiento de la patente alemana 890.108. De
20. las ftalocianinas que contienen metal se emplean prefe-  
rentemente las del cobre, cobalto y níquel, que, en caso  
dado, pueden estar substituidas, por ejemplo por restos  
fenílicos.
25. La reacción de las  $\omega$  -aminometiloftalocianinas  
con dicetos se realiza preferentemente en suspensión  
acuosa, en caso dado en presencia de un disolvente miscible  
con agua, por ejemplo acetona, metanol o etanol, o también  
solo en presencia de un disolvente para dicetos. Conve-  
nientemente se trabaja aquí a temperaturas no muy elevadas.
30. Las temperaturas en la zona de 0-50° han demostrado ser,

240831



por lo general convenientes.

5. Según la cantidad de dicetos empleados y según el número de los restos  $\omega$ -aminometiloftalocianínicos contenidos en el resto ftalocianínico se reaccionan o bien todos, o bien solo una parte de los restos  $\omega$ -aminomotílicos con los dicetos a las correspondientes amidas del ácido acetoacético de la serie ftalocianínicas. Aquí la solubilidad de los derivados ftalocianínicos en alcalis acuosos depende del número de los restos de amida de ácido acetoacético contenidos. Los compuestos que contienen 1-2 10. restos son, en alcalis acuosos prácticamente insolubles, mientras que los compuestos con 4 - 3 restos se disuelven bien y muy bien en ellos.

15. Convenientemente se emplean las  $\omega$ -aminometiloftalocianinas en distribución muy fina, la cual se puede obtener precipitándolas de soluciones acuosas de sus sales con alcalis.

20. Como componentes diazo son adecuados, para el presente procedimiento nuevo, tanto aquellos que contienen grupos que hacen se disuelvan en agua, tales como grupos ácido sulfónico o ácido carbónico, como también especialmente aquellos que no contengan estos grupos. Los componentes diazo pueden además estar substituidos por grupos 25. útiles en la química azo, por ejemplo por grupos de alquilo, alcoxi, nitro, halógeno, ciano, sulfón, sulfonamida, ariloazo, amino, aciloamino, alquiloamino, ariloamino, etc.

30. El acoplamiento de los compuestos diazonios con las amidas de ácido ftalocianinoacetoacéticos se efectúa en forma usual, en solución acuosa o suspensión, en substancia o sobre la fibra. Si se desea, se pueden emplear

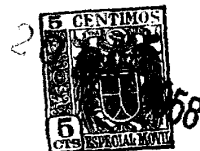


240831

- igualmente mezclas de compuestos diazo. Al obtenerse los colorantes mediante acoplamiento sobre la fibra se pueden emplear los componentes diazo, tambien en forma estabilizada, por ejemplo, como sales de coloracion solida, nitrosoaminas o compuestos diazoaminicos. Para la impresion de textiles son especialmente adecuados aquellos compuestos diazoaminicos que se han obtenido de aminas diazotadas, que no contengan grupos ácido sulfónicos y ácido carbónicos, y aminas secundarias (estabilizadores) de la serie alifática, aromática o heterocíclica. Se cuentan entre éstas, por ejemplo, combinaciones de aminas diazotadas de la serie benzólica y ácidos 2-alquiloamino-5-(4)-sulfonbenzoico o derivados de ácido antranílico que, sobre la fibra, den después de la impresión común con los compuestos ftalocianinicos aptos para el acoplamiento de la clase arriba mencionada y revelado neutral o ácido, impresiones de coloracion profunda con buenas propiedades de solidez. Los colorantes obtenidos muestran, según la clase de los componentes de acoplamiento empleados, diferentes tonalidades de color, especialmente azul-verdes hasta amarillo-verdes.

EJEMPLO 1.

- 10,28 partes en peso de amida de ácido tetra-acetoacético de la tetra-*W*-amino-metilocobreftalocianina se agitan con 20 partes en peso de metanol y 16 partes en peso de sosa cáustica al 10 % y después se agregan unas 60 partes de volumen de agua. La solución azul, así obtenida, se agita en una solución diazonio que se obtuvo de 6,7 partes en peso de 1-amino-2-metoxi-4-nitrobenzol, 6 partes en peso de ácido clorhídrico al 37 %, 10 partes en volumen



240831

- de agua y 13,8 partes en volumen de solución de nitrito de sodio al 20 %. Después se insensibiliza el ácido mineral con acetato de sodio y el colorante verde formado se aspira, después de haber agitado un poco, se lava con agua
5. y se seca. Rendimiento: 17 partes en peso. El colorante es un colorante de pigmento claro y verde sólido que se puede emplear como colorante de entretejido en fibras sintéticas, por ejemplo a base de nitrilo ácido poliacrílico o en la impresión de pigmento.
10. El amida del ácido tetraacetoacético de la tetra- $\omega$ -aminometilcobrestalocianina se puede obtener de la siguiente manera:
- 83,8 partes en peso del tetraclorohidrato de la tetra- $\omega$ -amino, etilcobrestalocianina se disuelven
15. agitando en 2000 partes en peso de agua fría y la base libre se precipita introduciendo 21,2 partes en peso de sosa en fina distribución. Ahora, a temperatura de ambiente se gotean 37 partes en peso de dicetos. La mezcla de reacción se agita hasta estar terminada la reacción y se aspira
20. la precipitación azul del amina del ácido tetraacetoacético de la tetra- $\omega$ -aminometilcobrestalocianina, se lava con agua y se seca.
- Rendimiento: 102 partes en peso.
- El amida del ácido tetraacetoacético se disuelve
25. en ácido sulfúrico conc. en color verde. Se disuelve en potasas cáusticas acuosas, si se agrega algo de diglicol o dimetilformamida.
- en lugar del colorante arriba indicado se pueden emplear también los colorantes obtenidos de la siguiente
30. manera:

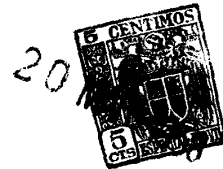
240831



- a) 64,2 partes en peso del monoclorohidrato de la mono- $\omega$ -aminometilcobrefthalocianina se introducen agitando en 600 partes en peso de agua fria y la base libre se obtiene introduciendo 5,3 partes en peso de sosa. Ahora, a temperatura de ambiente, se gotean 10 partes en peso de dicetos. La mezcla de reacción se sigue agitando hasta terminar la reacción y la precipitación azul del amina de ácido monoacetoacético de la mono- $\omega$ -aminometilcobrefthalocianina se aspira, se lava con agua y se seca.
5. Rendimiento: 68,5 partes en peso. Si en lugar de 64,2 partes en peso del mono- $\omega$ -aminometilcobrefthalocianina-clorohidrato se emplean 70,7 partes en peso de di- $\omega$ -aminometilcobrefthalocianina-clorohidrato, 600 partes en peso de agua, 10,6 partes en peso de sosa y 20 partes en peso de dicetos, entonces en forma análoga se obtiene el amida de ácido diacetoacético de la di- $\omega$ -aminometilcobrefthalocianina en excelente rendimiento.
10. 15.

- b) 76,8 partes en peso del triclorohidrato de la tri- $\omega$ -aminometilcobaltoftalocianina se disuelven agitando en 2500 partes en peso de agua fria y la base se precipita, en fina distribución, mediante la introducción de 15,9 partes en peso de sosa. Ahora, a temperatura de ambiente, se gotean 27,0 partes en peso de dicetos. La mezcla de reacción se agita hasta terminar la reacción y la precipitación azul del amina del ácido triacetoacético de la tetra- $\omega$ -aminometilcobaltoftalocianina se aspira, se lava con agua y se seca. Rendimiento: 91,5 partes en peso.
20. 25.

- El amida de ácido triacetoacético se disuelve en ácido sulfúrico conc. en color verde oliva y se disuelve
- 30.



240831

difícilmente en potasas cáusticas. Para disolverse el potasas cáusticas acuosas se precisa una adición de un disolvente orgánico como diglicol o dimetiloformamida.

5. c) 90,35 partes en peso del pentaclorohidrato de la penta- $\omega$ -aminometilcobreftalocianina se disuelven agitando en 2000 partes en peso de agua fría y la base libre se precipita en fina distribución introduciendo 26,5 partes en peso de sosa. Ahora se gotean, a temperatura de ambiente, 46,2 partes en peso de dicetos. La mezcla de  
10. reacción se agita hasta terminar la reacción y la precipitación azul del amida del ácido pentaacetoacético de la penta- $\omega$ -aminometilcobreftalocianina se aspira, se lava con agua y se seca. Rendimiento: 114 partes en peso.

15. El amida del ácido pentaacetoacético se disuelve en ácido sulfúrico conc. en color verde y el potasas cáusticas acuosas con color azul.

20. d) 109,9 partes en peso del octaclorohidrato de la octo- $\omega$ -aminometilcobreftalocianina se disuelven agitando en 1000 partes en peso de agua fría y la base libre se precipita en fina distribución mediante la introducción de 42,4 partes en peso de sosa. Ahora se gotean a temperatura de ambiente 50,4 partes en peso de dicetos. La mezcla de reacción se agita hasta terminar la reacción y la precipitación azul del amida del ácido hexaaceto-  
25. acético, que aun contiene 2 grupos  $\omega$ -aminométicos, se aspira, se lava y se seca. Rendimiento: 130 partes en peso.

El producto de reacción se disuelve en ácido sulfúrico conc. con color verde.

EJEMPLO 2.

30. Un tejido de algodón se impregna con la siguiente

240831



solución sobre el Foulard a 50°, se filtra en vacío y se seca:

- 30 partes en peso de anida de ácido octaacetoacético de la octa-*w* -amino-metilcobre-ftalocianina
- 5. 100 partes en volumen de alcohol
- 30 partes en volumen de aceite rojo turquesa de sodio y
- 18 partes en volumen de sosa cáustica (38° Bé) se amasan y con agua a 50° se gradua a
- 10. 1000 partes en volumen.

A continuación se trata el tejido, ahora teñido de azul, con una solución que contiene 10 partes en peso de la sal diazonio del 1-amino-2-metoxi-4-nitrobenzol y 2 partes en volumen de ácido acético en 1000 partes en volumen de agua, a 20° durante 1/2 hora, se enjuaga después y se saponifica.

El tejido está entonces teñido de verde.

Ulteriores coloraciones valiosas sobre algodón se obtienen, si se procede como arriba indicado, pero el tratamiento con soluciones de sal diazonio se efectua con los siguientes compuestos:

	<u>Anilina</u>	<u>Tono de color</u>
	3-cloroanilina	azul-verde
	2-cloroanilina	azul turquesa
25.	1-amino-2-metilo-4-clorobenzol	azul-verde
	1-amino-2-metilo-5-clorobenzol	azul-verde
	1-amino-2-metoxi-5-sulfónico-amida N,N-diethylica de ácido	azul-verde
	1-amino-2-metilo-5-nitrobenzol	verde
	1-amino-4-metilo-2-nitrobenzol	verde
30.	1-amino-2-nitro-4-clorobenzol	verde



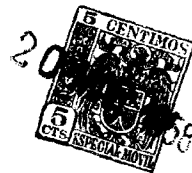
240831

Tono de color

- 3,3'-diamino-4,4'-dimetilo-1,1-azobenzol verde musgo
- ster 2-amino-4,4'-dicloro-difenilico azul-verde
- ster 2-amino-4-cloro-difenilico azul-verde
- 1-amino-2,5-dicloro-benzol azul-verde
- 5. 1-amino-2-metilo-4-benzoilamino-5-clorobenzol verde
- N,N-dimetiloamida del ácido 1-amino-2-metilo-5-sulfónico azul-verde
- 2-amino-5-difenilosulfon azul-verde
- 1-amino-2-cloro-5-trifluorometilo-benzol azul-verde
- 10. 1-amino-2-metoxi-4-benzoilamino-5-metilo-benzol azul-verde
- 1-amino-2-nitro-4-metoxi-benzol azul-verde
- 1-amino-3,6-dietoxi-4-benzoilamino-benzol azul-verde
- 1-amino-2-cloro-4-benzoilamino-5-metoxi-benzol azul-verde
- 15. 3,5-metoxi-4-amino-4'-nitro-1,1-azobenzol negro-marrón
- 3,5-metoxi-4-amino-2',6'-dicloro-4'-nitro-1,1-azobenzol negro-marrón
- 1-amino-2-trifluorometilo-4-cloro-benzol azul-verde
- 1-amino-2-metoxi-5-cloro-benzol azul-verde
- 1-amino-2-metilo-4,5-diclorobenzol azul-verde
- 20. 1-amino-2,4-dimetilo-5-benzoilamino azul-verde
- 1-amino-2-metilo-5-ciano-benzol azul-verde
- (2-amino-3-metoxi-fenilo)-bencilo-sulfon azul-verde
- 2-amino-4-trifluorometilo-difenilosulfon verde

25. El amida del ácido octaacetoacético de la octa- $\omega$ -aminometilocobretalocianina se puede obtener de la siguiente manera:

30. 109,9 partes en peso de octaclorohidrato de la octa- $\omega$ -aminometilocobretalocianina se disuelven agitando en 1000 partes en peso de agua fria y la base libre se precipita, en fina repartición, mediante la introducción



240831

de 42,4 partes en peso de sosa. Ahora se gotean a temperatura de ambiente 74 partes en peso de dicatos. La mezcla de reacción se agita hasta terminar la reacción y la precipitación azul del amida del ácido octaacetoacético de la octa-<sup>(w)</sup>-aminometilcobrestalocianina se aspira, se lava con agua y se seca. Rendimiento: 147 partes en peso. En idéntica forma se pueden emplear asimismo los correspondientes compuestos de níquel o cobalto.

El amida de ácido octaacetoacético se disuelve en ácido sulfúrico conc. con color verde y en potasas cáusticas acuosas con color azul.

Si en lugar del colorante arriba mencionado se emplean los colorantes indicados en el ejemplo 1 bajo c) y d) entonces se obtienen las coloraciones correspondientes.

EJEMPLO 3.

Un tejido de algodón se imprime con un color de impresión que se obtuvo de la siguiente manera:

40 partes en peso de amida de ácido hexaacetoacético de la hexa-<sup>(w)</sup>-amino-metilcobrestalocianina

100 partes en volumen de alcohol desn.

40 partes en volumen de dicato de rojo turquesa de sodio y

20 partes en volumen de sosa caustica (38<sup>a</sup> Bé) amasados se disuelven en

200 partes en volumen de agua de 50<sup>a</sup>. Después, con agua y

espesamiento de almidón de trigo-tragant se completa a

1000 partes en peso de pasta de impresión.

Después de la impresión se seca y se revela con una solución de la sal mercurio de 1-amino-2-metoxi-4-

nitrobenzol. A continuación se lava el espesamiento en la



240831

forma usual y se saponifica. Se obtiene una impresión verde tirando a azul.

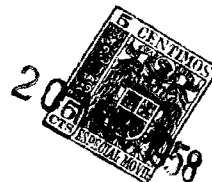
- Las impresiones se pueden efectuar también imprimiendo, uno al lado del otro, otros componentes de acoplamiento, por ejemplo 1-(2',3'-oxianftolilamino)-2-metoxibenzol-
5. o 3,3'-dimetilo-4,4'-diacetoacetilamino-1,1'-difenilo en la forma usual como pastas de impresión alcal., con lo que, después de revelar con la solución de sal diazonio y terminar el tejido impreso, se obtiene además de verde otras tonalidades de color, por ejemplo rojo y amarillo.
- 10.

EJEMPLO 4.

- 15 partes en peso del amida de ácido octaacetoacético de la octa- $\omega$ -aminometilocobrestalocianina se mezclan con una cantidad equivalente a su valor de acoplamiento del compuesto diazoamínico de 1-amino-2-metoxi-4-nitrobenzol diazotado y ácido metiloaminoacético. 60 partes en peso de esta mezcla se agitan con 100 partes en peso de sosa cáustica al 10 % y se mezcla, agitando, con una mezcla de 500 partes en peso de espesamiento tragant (65:1000) y 340 partes en volumen de agua. Con esta pasta de impresión se imprime algodón. Después del secado previo usual se obtiene, después de vaporizar ácido, un verde claro. Al emplearse un compuesto diazoamínico de 1-amino-2-metoxi-5-metilobenzol diazotado y ácido 2-isopropiloamino-5-sulfonbenzoico se obtiene, según el procedimiento antes descrito, una impresión verde revelable neutral y ácido.
- 15.
- 20.
- 25.

EJEMPLO 5:

- 16,72 partes en peso de dihidrato de ácido 4-aminobenzol-1-sulfónico se agitan en 160 partes en
- 30.



240831

5. volumen de agua, se agregan 24 partes en peso de ácido clorhídrico al 37 % y se gotean 55,4 partes en peso de solución de nitrito de sodio al 10 %. En la solución diazonio, así obtenida, se gotea una solución de 15,2 partes en peso de amida del ácido octaacetoacético de la octa-*w*-amino-metilcobaltocianina, 30 partes en volumen de metanol y 200 partes en peso de una sosa cáustica al 5%. El ácido mineral aún existente se insensibiliza con acetato de sodio y el colorante azo verde obtenido se saliza totalmente con sal común, se lava con algo de solución de sal común al 10 % y se seca. El colorante se puede emplear como colorante pigmento.
- 10.

EJEMPLO 6.

15. Un tejido de algodón se impregna sobre el Foulard a 50°, se exprime y seca, con una solución que se obtuvo amasando 30 partes en peso de amida de ácido hexaacetoacético de la hexaaminometilniquel-ftalocianina, obtenida según el procedimiento descrito en la patente alemana (solicitud F 22.671 IVb/22 e, ejemplo 5) con 100 partes en volumen de alcohol, 30 partes en volumen de aceite rojo turquesa de sodio y 18 partes en volumen de sosa cáustica (38° Bé) y, con agua de 50°, se completó a 1000 partes en volumen.
- 20.

25. A continuación se trata, durante media hora a 20°, el tejido teñido de azul con una solución que contiene 10 partes en peso de la sal diazonio del 1-amino-2-metoxi-4-nitrobenzol y 2 partes en volumen de ácido acético glacial en 1000 partes en volumen de agua. El tejido estará entonces teñido de verde.

30. Si en lugar de las 30 partes en peso del amida del ácido hexaacetoacético de la hexaaminometilniquel-

24 0831



5. ftalocianina se emplea la cantidad equivalente del amida del ácido octaacetoacético de la octa-*w*-aminometilo-tetrafenilcobreftalocianina, obtenida según el procedimiento de la patente alemana nº F 22.671 IVb/22 e, ejemplo 8) entonces se obtiene un tefido verde tirando a amarillo.

N O T A

10. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la menra de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a las patentes alemanas bajo los números y fechas siguientes: número
15. F.22.671 IVb/22e, de 27 de marzo de 1957 y número F.22.672 IVb/22a, de 27 de marzo de 1957, 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
20. Patente de Invención por 20 años en España: "Procedimiento para la obtencion de colorantes azo de la serie ftalocianinica"; caracterizándose por lo siguiente:
25. 1º.- Procedimiento para la obtención de colorantes azo de la serie ftalocianinica, caracterizado porque los derivados ftalocianinicos, que a través de puentes metilénicos están substituídos por 1-8 restos de amida de ácido acetoacético, se reaccionan con compues- tos diazo.
- 2º.- Procedimiento para la obtencion de colorantes

24 0831



azo de la serie ftalocianinica; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria que consta de catorce hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 20 MAR. 1958

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

V. GOMEZ ACELLY Y MODET  
P. P.