

AÑO

Expediente núm.



241336

REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

PATENTE DE **INVENCIÓN.**

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

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

a favor de

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

por:

..... **Procedimiento para la obtención de derivados ftalocianínicos
aceptables.**

Nº 7350

Agente Sr. **Gómez-Acebo y Modet.**

PATENTE DE INVENCION

Le A 4177-Sp.

241336

241336



Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para la obtención de derivados ftalocianínicos acoplables".

=====

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

=====

Se ha descubierto, que se pueden obtener valiosos derivados ftalocianínicos, si sobre las ftalocianinas, con átomo de halógeno móviles, se dejan reaccionar ésteres de aquellos compuestos hidroxí acoplables, que

5. en la molécula contengan grupos amínicos primarios o



241336

secundarios.

Como ftalocianinas entran en consideración tanto ftalocianinas libres de metal como aquellas que muestren un metal como átomo central, preferentemente

5. cobre, níquel o cobalto. Las ftalocianinas pueden contener los átomos de halógeno reaccionables, por ejemplo, como grupos de halogenuro de ácido sulfónico o ácido carbónico, o como grupos halógeno-alquílicos en los núcleos benzólicos del anillo macrocíclico o también en anillos
10. aromáticos anelados o en restos arílicos, que estén unidos con el anillo ftalocianínico macrocíclico, bien directamente o a través de átomos de puente, tales como por ejemplo, $-\text{CO}-$, $-\text{SO}_2-$ o $-\text{NH}-$. Entre las ftalocianinas con átomos de halógeno móviles tienen interés especial
15. los halogenuros de ácido y, entre éstos, a su vez, los cloruros de ácidos.

Además de los grupos reactivos con átomos de halógeno móviles, los restos ftalocianínicos pueden mostrar otros sustituyentes no iogénicos, tales como

20. halógeno, grupos nitro-, alquilo, alcoxi o aciloamínicos.

- Las aminas que contienen grupos estéricos, que se reaccionan con los átomos de halógeno móviles de la molécula ftalocianínica, se derivan preferentemente de aminas primarias o secundarias de la serie benzólica,
25. naftalínica, acilo-ácido acético-amídica, arilopirazólica u otros compuestos de la serie heterocíclica. Como compuestos hidroxilables se basan, por lo tanto, por ejemplo en aminofenoles, aminonaftoles, aminoftalol-ácido carbónico-ariluros, amidas de ácido aminoacético-acético,
30. amino-arilo-amidas de ácido aciloacético o arilo-, espe-



241336

cialmente fenilo-pirazolonas, que contienen grupos amino.

- Durante la reacción pueden reaccionar, o bien todos los átomos de halógeno móviles de la ftalocianina o solo una parte de los mismos, con los grupos amínicos de las aminas que contienen grupos estericos. Los átomos de halógeno, que no reaccionan con las esteraminas, se pueden reaccionar, en caso dado, con amoníaco o con otras aminas no acoplables. En caso deseado se pueden saponificar ulteriormente los restos que contengan átomos de halógeno no reaccionados, por ejemplo, grupos en exceso de halogenuro de ácido sulfónico o halogenuro de ácido carbónico de la molécula ftalocianínica, con lo que se puede presentar simultáneamente una disociación del grupo estérico del componente que contiene grupos amínicos.
- 5.
- 10.
- 15.

- La reacción de las ftalocianinas, que contienen átomos de halógeno móviles, con las aminas a emplear de acuerdo con la definición, se realiza preferentemente en agente orgánico, tal como clorobenzol, piridina, nitrobenzol, alcoholes o dimetiloformamida, con objeto de prevenir así contra una hidrólisis de los grupos ácido halogenuros.
- 20.

- Los cloruros de ácido sulfónico de ftalocianina, que técnicamente son de acceso especialmente bueno, se pueden reaccionar con las éster-aminas, también en forma de pastas húmedas, sirviendo disolventes orgánicos, tales como cetonas o hidrocarburos de halógeno aromáticos, simultáneamente como disolventes para la éster-amina y el cloruro sulfónico. La buena solubilidad de las aminas, que contienen grupos éster, y sus productos de reacción
- 25.
- 30.



241336

- en disolventes orgánicos posibilitan la obtención de compuestos muy puros, sin que se presente una hidrólisis digna de mención de los grupos ácido halogenuros. Los ésteres que, de acuerdo con el presente procedimiento, se obtienen primeramente se pueden saponificar fácilmente con agentes alcalinos, tales como sosa cáustica metilalcohólica o piridina diluida y sosa cáustica. Estos son adecuados como colorantes, por ejemplo, para teñir algodón o para entretejer en fibras artificiales o para teñir materias sintéticas. Se pueden emplear especialmente como componentes de acoplamiento para la síntesis de colorantes azo.
- 5.
- 10.

- Esteres arilopirazolónicos, que en el resto arílico estén sustituidos por un grupo amino secundario, se obtienen, si ester es arilopirazolónicos, que en el resto arílico están sustituidos por un grupo amino primario, se reaccionan con compuestos que contengan grupos carbonílicos y se hidrizan los productos de reacción. Como compuestos orgánicos, que contengan grupos carbonílicos, son especialmente adecuados los aldehidos alifáticos o aromáticos. La reacción se efectúa convenientemente en un disolvente inerte. Aquí, por lo general, no es necesario que el producto de reacción se aisle con los compuestos orgánicos que contienen grupos carbonílicos, sino que, por lo general, se puede someter a la hidrización la mezcla de reacción obtenida.
- 15.
- 20.
- 25.

EJEMPLO 1.

- 21,9 partes en peso de 1-(3'-nitrofenilo)-3-metilopirazolon-(5) se disuelven con 4 partes en peso de hidróxido de sodio y 5 partes en peso de sosa en
- 30.



241336

- 500 ml de agua. En esta solución se gotean, en el plazo de 1 hora 17,6 partes en peso de cloruro de ácido benzolsulfónico. El ester pirazolónico se separa primeramente en forma aceitosa, pero, después de agitar durante la noche, se pone sólido y se puede aspirar. La reducción del grupo nitro se realiza en forma conocida, en solución alcohólica, con Raney-níquel. El éster de ácido 1-(3'-aminofenilo)-3-metilpirazolon-(5)-benzolsulfónico, así obtenido, funde a 90-91°. En forma análoga se obtiene el éster del ácido p-toluolsulfónico y del 1-(4'-nitrofenilo)-3-metilpirazolona-(5) el éster del ácido 1-(4'-aminofenilo)-3-metilo-pirazolon-(5)-benzolsulfónico.
5. 27 partes en peso del éster del ácido p-toluolsulfónico de la 1-(3'-aminofenilo)-3-metilo-5-pirazolona
10. se introducen en 90 partes en peso de piridina y se mezcla con 19,4 partes en peso de Ni-ftalocianina-(3)-tetrasulfocloruro. Terminada la reacción se agita la fusión en etanol, se aspira y se lava con etanol. El producto de reacción obtenido se saponifica en forma usual con sosa cáustica, en caso dado, bajo adición de algo de piridina, se precipita con ácido, se aspira, se lava y se seca. Se obtiene, de esta manera, una sulfonamida especialmente pura. El producto es un polvo azul que tiñe al algodón en tonalidades azules.
15. La reacción del éster pirazolónico con el ftalocianina-sulfocloruro se puede efectuar asimismo en disolventes indiferentes, tales como clorobenzoles.
20. El producto de reacción obtenido de esta manera se puede saponificar por el procedimiento usual con solución de hidróxido de sodio, en caso dado, en
- 25.
- 30.



241336

- presencia de un poco de piridina. El producto de saponificación se precipita con ácido, se filtra, se lava y se seca. De esta manera se obtiene una ftalocianina-sulfonamida especialmente pura. El producto es un polvo azul que tiñe el algodón en tonalidades azules. La ftalocianina-sulfonamida saponificada, que se obtiene por el procedimiento según el presente ejemplo, se puede emplear de la siguiente manera para obtener una impresión verde. El componente de acoplamiento (ftalocianina-sulfonamida) se mezcla con una cantidad equivalente a su capacidad de acoplamiento de un compuesto diazonio de 1-amino-2-metilo-4,5-diclorobenzol diazotado y ácido 2-etilamino-5-sulfobenzóico. 60 partes en peso de esta mezcla se agitan con 100 partes en volumen de sosa cáustica diluída (sosa cáustica concentrada 33°Bé diluída con agua en proporción 1:10). La solución se introduce y agita en una mezcla de 500 partes en peso de espesamiento de almidón-tragant y 240 partes en volumen de agua. La pasta de impresión así obtenida da impresa, sobre algodón y celulosa regenerada, por vaporizado neutral o ácido, una impresión verde.
5. La ftalocianina-sulfonamida saponificada, que se obtiene por el procedimiento según el presente ejemplo, se puede emplear de la siguiente manera para obtener una impresión verde. El componente de acoplamiento (ftalocianina-sulfonamida) se mezcla con una cantidad equivalente a su capacidad de acoplamiento de un compuesto diazonio de 1-amino-2-metilo-4,5-diclorobenzol diazotado y ácido 2-etilamino-5-sulfobenzóico. 60 partes en peso de esta mezcla se agitan con 100 partes en volumen de sosa cáustica diluída (sosa cáustica concentrada 33°Bé diluída con agua en proporción 1:10). La solución se introduce y agita en una mezcla de 500 partes en peso de espesamiento de almidón-tragant y 240 partes en volumen de agua. La pasta de impresión así obtenida da impresa, sobre algodón y celulosa regenerada, por vaporizado neutral o ácido, una impresión verde.
10. La pasta de impresión así obtenida da impresa, sobre algodón y celulosa regenerada, por vaporizado neutral o ácido, una impresión verde.
15. La pasta de impresión así obtenida da impresa, sobre algodón y celulosa regenerada, por vaporizado neutral o ácido, una impresión verde.
20. La pasta de impresión así obtenida da impresa, sobre algodón y celulosa regenerada, por vaporizado neutral o ácido, una impresión verde.

Un colorante de pigmento azo se puede obtener de la siguiente manera:

- 0,1 mol de 2,5-dicloroanilina se diazota, en forma usual, con 32,5 partes en volumen de ácido clorhídrico al 34% de vol. y 6,9 g de nitrito de sodio. La solución del compuesto diazo se filtra con carbón. 0,1 mol del producto de condensación saponificado de éster del ácido 1-(3'-aminofenilo)-3-metilo-5-pirazolon-p-toluolsulfónico y níquel-ftalocianina-3-tetrasul-
25. La solución del compuesto diazo se filtra con carbón. 0,1 mol del producto de condensación saponificado de éster del ácido 1-(3'-aminofenilo)-3-metilo-5-pirazolon-p-toluolsulfónico y níquel-ftalocianina-3-tetrasul-
30. La solución del compuesto diazo se filtra con carbón. 0,1 mol del producto de condensación saponificado de éster del ácido 1-(3'-aminofenilo)-3-metilo-5-pirazolon-p-toluolsulfónico y níquel-ftalocianina-3-tetrasul-



241336

focloruro se disuelven en agua agregando un poco de hidróxido de sodio. Después de agregar la solución de sal diazónica arriba indicada se calienta la mezcla lentamente a 40°. El acoplamiento está terminado después de corto tiempo y el colorante se puede filtrar. Se obtienen un colorante de pigmento verde que, elaborado en lacas, se caracteriza por su muy buena solidez de disolvente.

EJEMPLO 2.

10. En 90 partes en peso de piridina se introducen 27 partes en peso del éster del ácido benzolsulfónico de la 1-(3'-aminofenilo)-3-metilo-5-pirazolona, obtenido según los datos en el ejemplo 1, y a continuación 19,4 partes en peso de Ni-ftalocianina-(3)-tetrasulfocloruro.

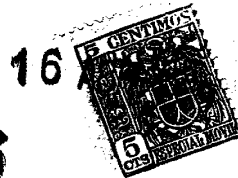
15. Terminada la reacción se agita la fusión en etanol, se aspira y se lava con etanol. Se obtiene un polvo azul que se disuelve fácilmente en disolventes orgánicos, tales como acetona, o-diclorobenzol, nitrobenzol o dimetilofornamida y que se saponifica según las indicaciones en el ejemplo 1.

20.

Si en lugar del éster del ácido 1-(3'-aminofenilo)-3-metilo-5-pirazolona-benzolsulfónico se emplean 38 partes en peso de éster del ácido benzolsulfónico del aniluro del ácido 3-aminobenzoilacético, entonces se obtiene un producto de reacción de propiedades similares.

25. El éster del ácido o-benzoilsulfónico del aniluro del ácido 3-aminobenzoil acético se obtiene de la siguiente manera:

30. En una solución de 28,5 de aniluro de ácido

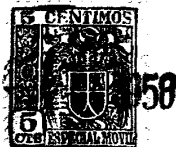


241336

- 3-nitrobenzoilacético en 100 partes en volumen de piridina se gotean, agitando fuertemente, 27 partes en peso de cloruro benzolsulfónico. Después de unas 2 horas se vierte el producto de reacción en un litro de agua,
5. con lo que el producto de reacción se precipita primeramente en forma aceitosa. Después de agitar largo tiempo se solidifica el aceite y se puede aspirar. Recristalizando de alcohol se obtiene el éster del ácido o-benzolsulfónico del aniluro del ácido 3-nitrobenzoiilacético en forma pura (Punto de fusión 160-161°). Por reducción del grupo nitro con Raney-níquel en tetrahidrofurano se obtiene el correspondiente compuesto amínico.
- 10.

EJEMPLO 3.

- En 100 partes en peso de clorobenzol se introducen 17 partes en peso del éster del ácido benzolsulfónico de la 1-(3'-aminofenilo)-3-metilo-5-pirazolona obtenido según las indicaciones en el ejemplo 1, y a continuación 9,63 partes en peso de Ni-ftalocianina-(3)-tetrasulfocloruro. Se agregan 3,2 partes en peso de piridina y se agita a temperatura normal o algo elevada hasta que termine la reacción. El producto de reacción se precipita con alcohol, se aspira y se lava. El polvo azul, así obtenido, que se disuelve bien en disolventes orgánicos, se saponifica como indicado en el ejemplo 1.
- 15.
- 20.
25. En lugar de éster del ácido benzolsulfónico de la 1-(3'-aminofenilo)-3-metilo-5-pirazolona se puede emplear, con igual resultado, también el éster de la 1-(4'-aminofenilo)-3-metilo-5-pirazolona. El Níquel-ftalocianina-(3)-tetrasulfocloruro se puede sustituir
30. por el cobre-ftalocianina-(3)-tetrasulfocloruro y la



241326

piridina también por otros agentes ligadores de ácido adecuados, tales como trietiloamina, acetato de sodio o el mismo éster en exceso.

- En lugar de clorobenzol se pueden emplear también otros disolventes, tales como o-diclorobenzol, acetona o metiloetilcetona.
- 5.

EJEMPLO 4.

- En 100 partes en peso de clorobenzol se introducen 17 partes en peso de éster del ácido benzolsulfónico de la 1-(4'-aminofenilo)-3-metilo-5-pirazolona, obtenida análogamente a los datos del ejemplo 1, 4,0 partes en peso de NaHCO_3 y a continuación a temperatura baja 9,63 partes en peso de Ni-ftalocianina-(3)-tetrasulfocloruro en forma de pasta acuosa. Se agita hasta terminar la reacción y el producto de reacción obtenido se precipita con metanol, se aspira y se lava brevemente con metanol.
- 10.
- 15.

- El compuesto secado, así obtenido, representa un polvo azul que se disuelve fácilmente en disolventes orgánicos, tales como acetona, o diclorobenzol, nitrobenzol o dimetiloformamida.
- 20.

- La saponificación del éster se efectúa en forma análoga al ejemplo 1, en sosa cáustica metilalcohólica o sosa cáustica piridinosa diluida. A continuación se precipita el producto saponificado con ácido, se aspira y se lava neutral. Se obtiene un polvo azul que tinte al algodón en tonalidades azules.
- 25.

- Un tejido de algodón se puede imprimir, por métodos usuales, con la pasta de impresión descrita a continuación. Después de secar e introducir en un baño de revelado, que contiene un compuesto diazo, se
- 30.



24 336

exprime el tejido, se deja pasar por un baño de lavado y a continuación se introduce en un baño caliente que contiene 15 partes en volumen de bisulfito de sodio (38°Bé) por litro. A continuación se lava y saponifica.

- 5. Se obtiene una impresión verde llena. Imprimiendo simultáneamente varios naftoles se pueden lograr efectos de varios colores.

Composición de la pasta de impresión:

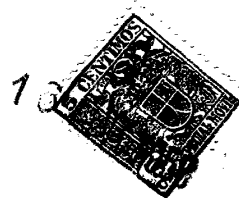
- 10. 20 partes en peso de la ftalocianinasulfonamida saponificada, obtenida de acuerdo con este ejemplo
- 30 partes en peso de aceite brillante Monopol
- 50 partes en peso de alcohol
- 25 partes en peso de solución de hidróxido de sodio (38°Bé)
- 15. 375 partes en volumen de agua
- 500 partes en peso de espesamiento almidón-tragant

- 1000 partes en peso

EJEMPLO 5.

- 20. En una mezcla de 110 partes en peso de clorobenzol, 15,1 partes en peso de éster de ácido benzol sulfónico de 1-(4'-aminofenilo)-3-metilo-5-pirazolona y 4,0 partes en peso de bicarbonato de sosa, enfriada a -10 hasta -15°, se agitan 11,6 partes en peso de
- 25. cobre-ftalocianina-(3)-trisulfocloruro como pasta húmeda. A continuación se agita, durante 24 horas, a -10° hasta 0°, durante 24 horas de 0° - 30° y 4 horas a 30-35°.

- 30. La mezcla de reacción se introduce y agita para la saponificación del éster obtenido directamente en sosa cáustica en exceso. Después de la saponificación



241336

y neutralización de la sosa cáustica se sopla el clorobenzol con vapor de agua. El derivado pirazolónico, precipitado en forma bien filtrable, se aspira, se lava con agua caliente y se seca. El colorante dá, elaborado según el procedimiento de impresión de pigmento, sobre celulosa, impresiones azules.

5. Si en este ejemplo en lugar de cobreftalocianina-(3)-trisulfocloruro se emplean 9,7 partes en peso de cobreftalocianina-(4)-tetrasulfocloruro en forma de una pasta húmeda, entonces se obtiene un colorante de pigmento que, sobre algodón, en el procedimiento de impresión de pigmento dá impresiones azules.

10. Si en lugar de cobreftalocianina-(4)-tetrasulfocloruro se emplean 9,65 partes en peso de níquel-ftalocianina-(4)-tetrasulfocloruro en forma de pasta húmeda, entonces se obtiene, en buen rendimiento y en forma muy pura, un producto final, que, en sosa cáustica diluída, se disuelve con color azul-verde.

15. En lugar de éster del ácido benzolsulfónico de 1-(4'-aminofenilo)-3-metilo-5-pirazolona se puede emplear, en el procedimiento de este ejemplo, éster del ácido benzolsulfónico de 1-(3'-aminofenilo)-3-metilo-5-pirazolona. Se obtiene aquí asimismo un producto final en muy buen rendimiento y en forma muy pura. Se disuelven fácilmente en sosa cáustica diluída en color azul-verde.

20. EJEMPLO 6.

25. En 120 partes en peso de piridina pura y seca se introducen, enfriando con agua a aproximadamente 15°, 13,0 partes en peso de éster del ácido benzolsulfónico

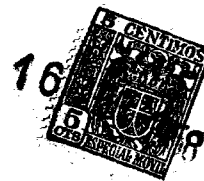
30.

16 A



241336

- de 1-(4'-etiloaminofenilo)-3-metilo-5-pirazolona y a continuación 7,25 partes en peso de niquelftalocianina-(3)-tetrasulfocloruro. Después de agitar durante 24 horas a temperatura de ambiente y agitar 4 horas a 30 - 35° se
5. destilan en vacío unas 75 partes en peso de piridina y el producto de reacción se precipita con metanol de la solución restante. El colorante se aspira, se lava con metanol y agua caliente hasta su salida incolora. El colorante de pigmento se obtiene en buen rendimiento y
10. se puede saponificar en piridina-agua con sosa cáustica. Antes de la saponificación, el producto de condensación se disuelve bien en disolventes orgánicos, tales como clorobenzol, piridina, o-diclorobenzol y dimetiloformamida.
15. El éster del ácido benzolsulfónico de 1-(4'-etiloaminofenilo)-3-metilo-5-pirazolona se puede obtener de la siguiente manera:
- 32,9 g. de éster del ácido benzolsulfónico de 1-(4'-aminofenilo)-3-metilopirazolona, obtenido
20. por reducción del correspondiente compuesto 4'-nitrofenilo, se disuelven en 400 ml de alcohol. A la solución se agregan 6 ml de aldehído acético y 0,8 g de Raney-níquel. La recepción de hidrógeno empieza a los 50°. Continuando el calentamiento hasta 60° se completa la
25. reacción. La solución de hidrización alcohólica se vierte, después de separar el catalizador, agitando, sobre agua de hielo, con lo que el producto se precipita primeramente en forma aceitosa. Después de agitar aproximadamente durante 1 hora se obtiene un producto sólido,
30. que se puede aspirar fácilmente. Se obtiene el éster del



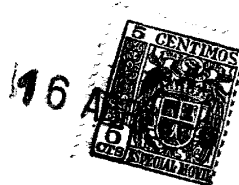
241336

ácido 1-(4'-etiloaminofenilo)-3-metilo-pirazolona-5 benzol-sulfónico. Después de secar, el compuesto tiene un punto de fusión de 58-62°C. Recristalizado de petroléter se obtienen agujas incoloras que funden a 66-67°C.

5. Si en lugar del éster del ácido 1-(4'-amino-fenilo)-3-metilopirazolona-(5)-benzolsulfónico se emplea el éster del ácido benzolsulfónico de 1-(3'-aminofenilo)-3-metilopirazolona, entonces se obtiene, en forma análoga, el éster del ácido 1-(3'-etiloaminofenilo)-3-metilo-
10. pirazolona-(5)benzolsulfónico; también este compuesto se puede condensar con níquelftalocianina-(3)-tetrasulfo-cloruro por el procedimiento arriba descrito y a conti-nuación saponificar el producto de condensación.

- A productos de condensación similares se llega
15. empleando éster del ácido benzolsulfónico de 1-(4'-propilo- o benciloaminofenilo)-3-metilo-5-pirazolona en lugar del éster del ácido benzolsulfónico de 1-(4'-etiloaminofenilo)-3-metilo-5-pirazolona.

- El éster del ácido benzolsulfónico de 1-(4'-
20. propilo- y -benciloaminofenilo)-3-metilo-5-pirazolona se puede obtener hidrizando 32,9 g de éster del ácido 1-(4'-aminofenilo)-3-metilopirazolona-(5) benzolsulfónico, según el procedimiento arriba indicado, con 7,8 ml de aldehído propiónico y partes equivalentes de aldehído
25. bencílico. Se obtiene éster del ácido 1-(4'-propiloamino-fenilo)-3-metilo-pirazolona-(5) benzolsulfónico (después de recristalizar de petroléter cristales incoloros del punto de fusión 70-71°C) y éster del ácido 1-(4-benzil aminofenilo)-3-metilopirazolona-(5)-benzolsulfónico
30. (disuelto y precipitado de langroina, punto de fusión



90-922).

EJEMPLO 7.

241336

- En una mezcla de 175 partes en peso de dioxano, 40 partes en peso de acetona, 26,4 partes en peso de éster de ácido 1-(4'-aminofenilo)-3-metilo-5-pirazolona-benzolsulfónico y 6,6 partes en peso de bicarbonato de sodio se introduce, a 0 hasta 10°, la pasta húmeda de un sulfocloruro aza-niquelftalocianínico, que se forma de 23,3 partes en peso del ácido sulfónico de aza-niquelftalocianina, obtenido de 2 moléculas de ácido piridina-2,3-dicarbónico y 2 moléculas de ácido 4-sulfoftálico por el proceso de urea, en forma conocida, por tratamiento con ácido clorosulfónico y cloruro tionílico a temperatura más elevada.
5. Se agita durante 24 horas a -5 hasta 0°, 10 horas a 0 hasta 30° y 2 horas a 30-35°. Después se agregan 16 partes en peso de piridina y se sigue agitando durante otras 2 horas a 30°.
10. La mezcla de reacción se filtra y el éster se precipita del filtrado con agua. Después de aspirar y lavar con agua se puede saponificar el producto en piridina-agua, al 10%, con sosa cáustica. El derivado ftalocianina-pirazolónico, que en sosa cáustica diluída se disuelve fácilmente con color azul, se puede emplear como colorante azul en la impresión de pigmento.
15. Se pueden obtener productos similares si, en los núcleos benzólicos de la níquel- o cobreftalocianina, de 2 moléculas de ácido piridina-2,3-dicarbónico y 2 moléculas de anhídrido de ácido ftálico con cloruro tionílico de ácido clorosulfónico, se introducen grupos
- 20.
- 25.
- 30.

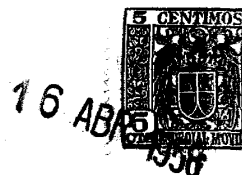


241339

sulfocloruros y los productos obtenidos se utilizan en lugar del sulfocloruro arriba empleado.

EJEMPLO 8.

- 24,8 partes en peso de éster del ácido 4-amino-
5. fenol-benzolsulfónico se disuelven en 650 partes en peso de o-diclorobenzol y se enfría a 15°. Después de agregar 10,1 partes en peso de bicarbonato de sodio se introducen, enfriando con agua a unos 15°, 19,3 partes en peso de tetrasulfocloruro de níquel-ftalocianina-(3)
10. como pasta húmeda. A continuación se agita durante 24 horas a 15° y 4 horas a 30-35°. El producto de reacción precipitado se aspira, se lava con benzol y ligroina y se seca. Para retirar las sales solubles se agita durante 1 hora con 800 partes en peso de agua, se aspira, se
15. lava con agua y se seca. El éster así obtenido se disuelve en ácido sulfúrico concentrado, con color verde mate tirando a amarillo y se precipita, al agitar la solución ácido sulfúrica en agua, en forma de copos verdes azulados. Se puede saponificar con piridina-agua-sosa cáustica.
20. El éster del ácido 4-aminofenol-benzolsulfónico se puede obtener, si se deja reaccionar benzolsulfocloruro sobre 4-acetiloamino-fenol en piridina a 10° y después se calienta la mezcla de reacción primeramente durante ½ hora a 60° y a continuación durante otra ½ hora hasta
25. hervir ligeramente. La solución se vierte sobre agua de hielo, con lo que el producto, después de breve agitación, se solidifica. Después de aspirar y secar se obtiene el éster del ácido 4-acetiloamino-fenolbenzolsulfónico del punto de fusión 122-123°C. El producto se puede saponi-
30. ficar con ácido clorhídrico alcohólico al compuesto amino,



241336

que, después de recristalizar de alcohol, funde a 100-101°C.

5. Si en lugar del éster del ácido 4-aminofenol-benzolsulfónico se emplean cantidades equimoleculares del éster del ácido 1-amino-7-naftol-benzolsulfónico, entonces se obtiene un producto de reacción con propiedades similares.

EJEMPLO 9.

10. En una solución de 25,6 partes en peso de éster del ácido 1-(4'-aminofenilo)-3-metilo-5-pirazolona-benzolsulfónico en 100 partes en peso de clorobenzol se introducen 6 partes en peso de bicarbonato de sodio y 18,6 partes en peso de 3,4-dicloro-niquelftalocianina-3',3'',3'''-trisulfocloruro en forma de una pasta húmeda a 10-15°.- Se agita hasta terminar la reacción a 15-35° y el producto de reacción se precipita con ligroina. Se puede saponificar en piridina-agua con sosa cáustica diluida.

20. La sustitución del éster de ácido 1-(4'-aminofenilo)-3-metilo-5-pirazolona-benzolsulfónico por el correspondiente derivado de 1-(3'-aminofenilo) conduce a un producto parecido. Ambos colorantes se pueden emplear para la impresión de pigmento.

25. Se obtienen productos de reacción similares, si, en lugar de los participantes en la reacción mencionados en el primer párrafo, se emplean 18,1 partes en peso de 4,5,4',5'-tetracloro-Ni-ftalocianina-3'',3'''-disulfocloruro, 4 partes en peso de bicarbonato de sodio y 17,1 partes en peso de éster del ácido 1-(4'-aminofenilo)-3-metilo-5-pirazolona-benzolsulfónico o 18,2



241336

- partes en peso de 4,5,4',5'-tetracloro-Cu-ftalocianina-3",3"-disulfocloruro, 4 partes de peso de bicarbonato de sodio y 17,1 partes en peso de éster de ácido 1-(4'-aminofenilo)-3-metilo-5-pirazolonabenzolsulfónico. Los
5. ftalocianina-sulfocloruros sustituidos por cloro se pueden obtener en forma conocida de mezclas de ftalodinitrilos clorosustituidos y ftalodinitrilo, así como tratamiento de los pigmentos, que así se obtienen con ácido clorosulfónico.
10. EJEMPLO 10.
En 80 partes en peso de dimetiloformamida se introducen a -5°C 24 partes en peso de 1-(4'-aminofenilo)-3-metilo-pirazolilo-(5)-etilcarbonato, 8 partes en peso de bicarbonato de sodio y 19,4 partes en peso
15. de niquelftalocianina-3,3',3",3"-tetrasulfocloruro. Agitando se aumenta la temperatura lentamente a 20°C, se agita 18 horas a esta temperatura y después brevemente a 30°C. Para la elaboración se vierte la fusión en agua, se agita con ácido clorhídrico y se aspira. A continua-
20. ción se saponifica en producto de reacción con sosa cáustica en agua de piridina, se acidifica, se aspira y lava neutral. El producto de reacción se disuelve en sosa cáustica diluida con color verde-azul.
25. El 1-(4'-aminofenilo)-3-metilo-pirazolilo-(5)-etilcarbonato se obtiene de la siguiente manera:
21,9 partes en peso de 1-(4'-nitrofenilo)-3-metilopirazolona-5 se suspenden con 4 partes en peso de hidróxido de sodio y 5 partes en peso de sosa en 300 partes en peso de agua. En esta suspensión se dejan
30. fluir lentamente, agitando a 0-5°C, 12 partes en peso de



16 ABR 1936

241336

- éster etílico de ácido cloro-fórmico. Después de agitar durante 3 horas se aspira y se lava con agua. El 1-(4'-nitrofenilo)-3-metilo-pirazolilo-5-etilcarbonato, así obtenido, funde, después de recristalizar de alcohol,
5. a 85-86°. Por reducción con Raney-níquel en metanol se obtiene el 1-(4'-aminofenilo)-metilo-3-pirazolilo-5-etilcarbonato.

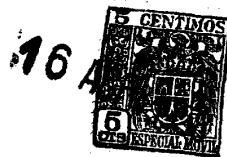
EJEMPLO 11.

- En 50 partes en peso de tetrahidrofurano se introducen, a 10-15°, 21 partes en peso de éster del ácido 1-[4'-(3"-aminobenzoil)-aminofenilo]-3-metilo-pirazolona-(5)-benzolsulfónico, 4 partes en peso de bicarbonato de sodio y 9,7 partes en peso de níquel-ftalocianina-3,3',3",3'''-tetrasulfocloruro en forma de pasta acuosa. La mezcla de reacción se agita algunas horas, primeramente a 15-20°, a continuación a 30-35°, la fusión se vierte en metanol y se aspira.
- 10.
- 15.

- Para saponificar se introduce el producto de reacción en 100 partes en peso de agua de piridina al 25%, se agrega 23 partes en peso de sosa cáustica ($d = 1.36$), se agita durante 4 horas a 15-20°, el producto de reacción se precipita, se aspira y se lava neutral. El producto de reacción obtenido se disuelve en sosa cáustica diluída con color verde-azul.
- 20.

- En lugar del éster del ácido 1-[4'-(3"-amino-benzoil)-aminofenilo]-3-metilo-pirazolona-5-benzolsulfónico se puede emplear con resultado parecido el éster del ácido 1-[3'-(3"-aminobenzoil)-aminofenilo]-3-metilo-pirazolona-5-benzolsulfónico.
- 25.

- El éster pirazolónico, mencionado en este
- 30.



241336

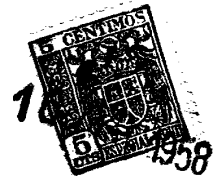
ejemplo, se obtiene de la siguiente manera:

- 32,9 partes en peso de éster del ácido
1-(4'-aminofenilo)-3-metilo-pirazolona(5)-benzolsulfónico
se disuelven en 120 partes en peso de acetona y 10 partes
5. en peso de piridina. En esta solución se gotean, a
temperatura de ambiente, lentamente, una solución de
18,5 partes en peso de 3-nitrobenzoil-cloruro en 40 partes
en peso de acetona. Después de agitar durante 2 horas
se vierte en 500 partes en peso de agua, con lo que se
10. precipita el éster del ácido 1- \sphericalangle 4'-(3"-nitrobenzoil)-
aminofenilo \sphericalangle -metilo-3-pirazolona-5-benzolsulfónico.
Recristalizado de alcohol, el compuesto funde a 168-169°.
Por reducción con Raney-níquel en tetrahidrofurano se
obtiene el éster del ácido 1- \sphericalangle 4'-(3"-aminobenzoil)-
15. aminofenilo \sphericalangle -metilo-3-pirazolona-5-benzolsulfónico que,
recristalizado de alcohol, funde a 163-164°.

- Si en lugar del éster del ácido 1-(4'-amino-
fenilo)-3-metilo-pirazolona-5-benzolsulfónico se emplea
el éster del ácido 1-(3'-aminofenilo)-3-metilo-pirazolona-
20. 5-benzolsulfónico, entonces, de esta manera, se obtiene
el éster del ácido 1- \sphericalangle 3'-(3"-aminobenzoil)-aminofenilo \sphericalangle -
-metilo-3-pirazolona-5-benzol-sulfónico que, recristaliza-
do de alcohol, funde a 141-142°.

EJEMPLO 12.

25. En una solución de 33,4 partes en peso de
éster de ácido 1-(4'-metilo-aminofenilo)-3-metilo-5-
pirazolona-p-toluolsulfónico en 100 partes en peso de
piridina seca se introducen, a 0-5°, 10,0 partes en peso
de cloruro de ácido cobreftalocianina-(4)-tetracarbónico
30. (obtenido de la sal sódica del ácido cobreftalocianina-

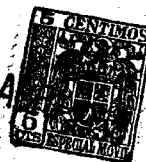


24 336

- (4)-tetracarbónico y pentacloruro de fósforo en nitrobenzol a 120-130°C). La mezcla se agita durante 48 horas, el producto de reacción se filtra y se introduce agitando en 5 litros de agua y, después de calentar la solución
5. a 60°, se vuelve a filtrar. La precipitación que se obtiene así se lava con agua, se limpia introduciendo y agitando en ácido clorhídrico y nuevamente se filtra. El producto se puede saponificar según las indicaciones del ejemplo 1.
10. En lugar de cloruro del ácido cobreftalocianina-(4)-tetracarbónico se puede emplear en forma idéntica el cloruro del ácido níquel-ftalocianina-(4)- o -(3)-tetracarbónico, el cloruro del ácido níquel-ftalocianina-(4)- o -(3)-tricarbónico o el cloruro del ácido cobreftalocianina-(4)- o -(3)-tricarbónico.
- 15.

EJEMPLO 13.

- 20 partes en peso del producto de condensación de 1 molécula de Ni-Pc-(3)-tetrasulfocloruro y 3 moléculas de 1-(4'-aminofenilo)-3-metilo-5-pirazolona se
20. agitan con una mezcla compuesta de 40 partes en volumen de alcohol y 20 partes en volumen de agua fría. A continuación se agregan 10 partes en volumen de sosa cáustica (38°Bé) y otras 600 partes en volumen de agua caliente a la que se le agregaron 20 partes en volumen de aceite
25. de rojo turquesa. Agregando más agua caliente se completa la solución a 1 litro. Con esta solución de imprimación se imprimen las piezas de algodón o celulosa regenerada sobre un "Foulard" de dos cilindros y a continuación se introduce en una "Hotflue" para su secado intermedio.
30. La mercancía secada se revela entonces, en forma usual



241336

en un baño de teñido que contiene 8,4 partes en peso/1 de o-clorocanilina diazotada. Se obtiene un verde brillante muy claro que se puede emplear tanto para la unicoloración como también para la decoloración con mordiente en blanco y color.

5.

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera 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 una patente presentada en Alemania con fecha 20 de abril de 1957, nº F 22888 IVb/22e, y 7 de enero de 1958, nº F 24758 IVb/12p, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: "Procedimiento para la obtención de derivados ftalocianínicos acoplables"; caracterizándose por lo siguiente:

10.

15.

20.

1º.-Procedimiento para la obtención de derivados ftalocianínicos acoplables, caracterizado porque sobre ftalocianinas con átomos de halógeno móviles se dejan reaccionar ésteres de aquellos compuestos hidroxí acoplables, que en la molécula contengan grupos amino primarios o secundarios, y, en caso dado, los grupos éster en los compuestos obtenidos se saponifican a continuación.

25.

30.

2º.- Procedimiento , según reivindicación 1ª, caracterizado porque se emplean ésteres de compuestos



24 1336

hidroxi aromáticos o heterocíclicos.

3^a.- Procedimiento, según reivindicación 1^a, caracterizado porque se emplean ésteres de aminoarilopirazolonas enolizadas.

5. 4^a.- Procedimiento, según reivindicación 1^a, caracterizado porque se emplean ésteres de ariloamidas de ácido aminoaciloacético enolizados.

10. 5^a.- Procedimiento, según reivindicación 1^a, caracterizado porque se emplean ésteres de aminoarilomidas de ácido aciloacético enolizados.

6^a.- Procedimiento para la obtención de derivados ftalocianínicos acoplables; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria que consta de veintidos hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

16 ABR. 1958

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. GÓMEZ ACEDO Y MODET
P. P.

