

AÑO

Expediente num. 243485



# REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

243485

**PATENTE DE INVENCIÓN.**

## MEMORIA DESCRIPTIVA

*que se acompaña a la solicitud de*

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

*a favor de*

**IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED**, entidad, de nacionalidad inglesa, domiciliado en Imperial Chemical House, calle de Millbank, Londres, Inglaterra, núm.

*por:*

« Procedimiento de obtención de nuevos compuestos de ftalocianina ».

Nº 9249

Agente Sr. Gómez-Acebo y Modet.

243485  
PATENTE DE INVENCION  
=====

I.C.I. Case No. D.13041.

243485



## *Memoria Descriptiva*

*sobre:*

"Procedimiento de obtención de nuevos compuestos de ftalocianina".

=====

*Solicitante:* IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED,  
entidad inglesa, residente en  
Imperial Chemical House, Millbank,  
Londres, Inglaterra.

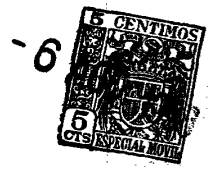
=====

Este invento se refiere a nuevos compuestos de ftalocianina y, se relaciona más especialmente, con nuevos compuestos de ftalocianina que contengan un radical halogenotriazina.

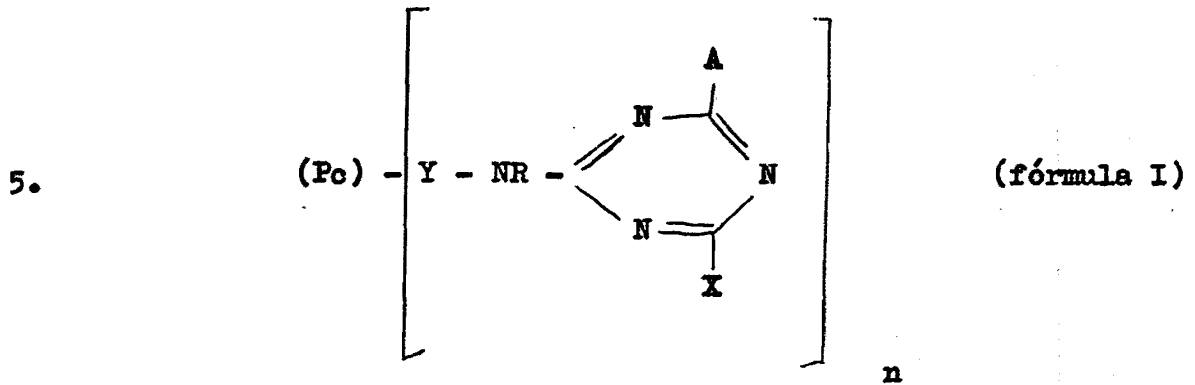
5.

De acuerdo con este invento se proporcionan nuevos

24 34 85



compuestos de ftalocianina de la fórmula



10. en la que (Pc) representa un radical ftalocianina; Y, un enlace directo o un radical divalente de acoplamiento, y el sistema (Pc)-Y- contiene por lo menos un grupo solubilizante; R, representa hidrógeno, alkilo, aralkilo, o cicloalkilo, X, representa un átomo halógeno; A, un átomo de hidrógeno o un hidrocarburo o un radical hidrocarburo sustituido, unido directamente o a través de un átomo de azufre, al núcleo triazina, y n representa un número entero.

20. El radical ftalocianina, puede estar exento de metal, o puede ser el radical de una ftalocianina metálica estable, por ejemplo ftalocianina de cobre, níquel o cobalto.

25. Los anillos bencénicos del radical ftalocianina pueden estar además sustituidos, por ejemplo, por halógenos tal como cloro y bromo, grupos arílicos, por ejemplo



24 34 85

fenilo, o pueden formar parte de un sistema polinuclear, tal como un sistema naftalénico.

Puede haber grupos presentes del tipo  $-Y-NHR_1$ , en el que  $R_1$  representa hidrógeno, alkilo, aralkilo, cicloalkilo y acilo.

5.

Como ejemplos de radicales divalentes de acoplamiento representados por Y en la fórmula anterior, pueden mencionarse -fenileno-, -CO-fenileno-, -SO<sub>2</sub>-fenileno-, -NH-fenileno-, -S-fenileno-, -O-fenileno-, -CH<sub>2</sub>S-fenileno-, -CH<sub>2</sub>O-fenileno-, -CH<sub>2</sub>-fenileno-, -SCH<sub>2</sub>-fenileno-, -SO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-fenileno-, -SO<sub>2</sub>NR-fenileno-CH<sub>2</sub>-, -SO<sub>2</sub>NR-arileno-, -NRCO-fenileno-, -NRSO<sub>2</sub>-fenileno-, -SO<sub>2</sub>O-fenileno-, -CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>NR-fenileno-, -CH<sub>2</sub>NH.CO-fenileno-, -SO<sub>2</sub>NR-alkileno-, -CH<sub>2</sub>NR-alkileno-, -CONR-fenileno-CH<sub>2</sub>-,

10.

15.

-CONR-arileno-, -SO<sub>2</sub>-, y -CO-. En los radicales divalentes de acoplamiento anteriores, R representa hidrógeno, alkilo o cicloalkilo; arileno, representa un radical aromático divalente de acoplamiento en el que los enlaces

de la valencia terminal pueden unirse a núcleos iguales o distintos, y alkileno representa un radical divalente

20.

alifático que pueden contener átomos heterogéneos tales como nitrógeno y carbono en la cadena de átomos, por ejemplo puede representar el radical -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-NH-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, y los grupos fenilo pueden estar sustituidos por un

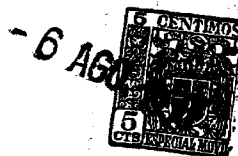
25.

halógeno, alkilo y alkoxilo.

Como ejemplos de radicales aromáticos divalentes de acoplamiento, indicados por arileno, pueden mencionarse núcleos aromáticos tal como por ejemplo un núcleo benceno, un núcleo naftaleno, un núcleo acridina y un núcleo

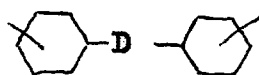
30.

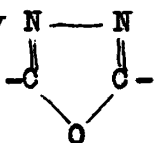
carbazol; dichos núcleos pueden contener además sustituyentes



y radicales de la fórmula

243485



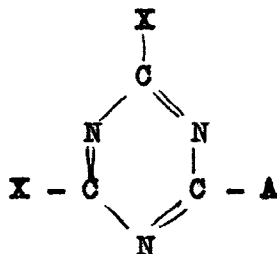
5. en la que los anillos benceno pueden llevar otros sustituyentes, y -D- representa un grupo de acoplamiento, por ejemplo -CH=CH-, -NH-, -S-, -O-, -SO<sub>2</sub>-, -NO=N-, -N=N-, -NH.CO.NH-, -CO.NH-, -O.CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O- y 
10. Como ejemplos de grupos solubilizantes, presentes en los nuevos compuestos de ftalocianina, pueden mencionarse los grupos ácido sulfónico y ácido carboxílico.
15. Como ejemplos de hidrocarburos o radicales hidrocarbureados sustituidos, presentes en el sustituyente representado por A, pueden mencionarse los alquilos tales como metilo, etilo y butilo; alquilos sustituidos tales como hidroxietilo, hidroxipropilo, sulfato-etilo, cloroetilo, sulfoetilo, carboxietilo y clorohidroxipropilo;
20. aralkilos tales como bencilo; cicloalquilos, tales como ciclohexilo; arilos, tales como fenilo y naftilo; estos arilos pueden estar sustituidos, por ejemplo por un halógeno tal como cloro o bromo, nitro, ácido sulfónico; alquilos, tal como metilo, y alcoxilos, tal como metoxi o
25. etoxi.



243485

De acuerdo con otra característica de este invento se proporciona un procedimiento para la obtención de los nuevos compuestos de ftalocianina, que comprende el hacer actuar entre sí un compuesto amino-ftalocianina, de la fórmula  $(Pc)-(YNHR)_n$ , en el que  $(Pc)$ ,  $R$ ,  $Y$  y  $n$  tienen la significación antes indicada, con una triazina de la fórmula

5.

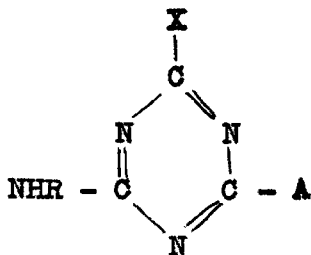


10.

en la que  $X$  y  $A$  tienen los significados antes indicados o, cuando  $Y$  representa  $-SO_2-$  o  $-CO-$ , el hacer actuar entre sí un cloruro de ácido ftalocianina sulfónico o carboxilo de la fórmula  $(Pc)'-(Y''Cl)_n$ , en la que  $n$  tiene el significado antes indicado,  $(Pc)'$ , representa

15.

un radical ftalocianina que puede contener un grupo solubilizante, e  $Y''$  representa  $SO_2$  o  $CO$ , con una amino-triazina de la fórmula



20.

en la que  $R$ ,  $X$ , y  $A$  tienen los significados antes indicados.



24 34 85

5. Como ejemplos de compuestos amino-ftalocianina susceptibles de emplearse en el procedimiento de este invento, pueden mencionarse cobre ftalocianina -4-N-(4-amino-3-sulfofenil-)sulfamida-4':4'':4'''-ácido trisulfónico, ftalocianina de cobalto-ácido 4:4'-di-N-(3'-amino-4'-sulfofenil-)carbonamida-4'':4'''-dicarboxílico, cobre-4-(4'-amino-3'-sulfobenzoil-)ftalocianina.
10. Pueden usarse también mezclas de amino-ftalocianinas, por ejemplo puede usarse una mezcla de partes aproximadamente iguales de ftalocianina de cobre-ácido N-(4-amino-3-sulfofenil-(sulfamida, trisulfónico y ftalocianina de cobre-ácido di-(N-(4-amino-3-sulfofenil-)sulfamida)disulfónico.
15. Las aminoftalocianinas utilizadas en el procedimiento de este invento son compuestos nuevos que difieren de las ftalocianinas anteriormente conocidas que contenían grupos amino, por la presencia del grupo o grupos solubilizantes. Cuando el grupo solubilizante es el ácido sulfónico, pueden fabricarse bien por la sulfonación
20. de ftalocianinas conocidas que contengan grupos amino primarios o secundarios, o por síntesis partiendo de mezclas de derivados de ácido ftálico y derivados sulfonados de ácido ftálico. Así, el tratamiento con un agente de sulfonación, por ejemplo ácido sulfúrico fumante, tal como una solución al 20% de trióxido de
25. azufre en ácido sulfúrico, de las aminas descritas en las memorias británicas nº 569.200 y 589,118, proporciona aminoftalocianinas adecuadas para usarse en el procedimiento de este invento. Los compuestos ftalocianina así
30. obtenidos son los de la fórmula anterior en la que Y



24 34 85

representa los radicales divalentes de acoplamiento -fenileno-, -CO-fenileno-, -SO<sub>2</sub>-fenileno-, -NH-fenileno-, -S-fenileno-, -O-fenileno-, -CH<sub>2</sub>S-fenileno-, -CH<sub>2</sub>O-fenileno- -CH<sub>2</sub>-fenileno-, -SCH<sub>2</sub>-fenileno- y -SO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-fenileno-.

5.

Las aminoftalocianinas para uso en el procedimiento de este invento, que contienen los radicales divalentes de acoplamiento mencionados en el párrafo anterior, y también las que contienen grupos -NRCO-fenileno-,

10.

-SO<sub>2</sub>-NR-fenileno-, -NRSO<sub>2</sub>-fenileno-, y -SO<sub>2</sub>O-fenileno, pueden obtenerse calentando juntos derivados adecuados de ácido ftálico sulfonado y los ácidos ftálico sustituidos que se citan en las memorias británicas nº 569,200 y 589,118 antes citadas, por los métodos generales conocidos

15.

para usarse en la preparación de ftalocianinas partiendo de derivados adecuados de ácido ftálico, por ejemplo, calentando juntos a una mezcla de anhídrido 4-sulfoftálico y anhídrido 4-p-nitrobenzoilftálico, urea, cloruro cúprico y molibdato amónico en *o*-diclorobenceno a unos

20.

150°C.; las que contienen el enlace -CH<sub>2</sub>- pueden obtenerse por sulfonación de las aminas primarias y secundarias de las memorias británicas nº 717,137 y 724,212; las que contienen el enlace -CH<sub>2</sub>NR-fenileno-, pueden obtenerse haciendo reaccionar N-alkil- o cicloalkil-nitroanilina

25.

primarias con una ftalocianina que contenga clorometilo y grupos ácido sulfónico o ácido carboxílico, obtenida por clorometilación de una ftalocianina ácido sulfónico o carboxílico, y reduciendo el producto así obtenido por

30.

ejemplo con sulfuro sódico, o haciendo reaccionar una cloro-metil ftalocianina con, por ejemplo, un ácido



243485

- diaminobencenosulfónico o -carboxílico; las que contienen el enlace  $-SO_2NR\text{-alkileno-}$  pueden obtenerse haciendo reaccionar una ftalocianina que contenga grupos clorosulfonilo, con una monoacetil-alkileno-diamina, en presencia
5. de agua, y tratando el producto así obtenido (que contiene a la vez grupos sulfamida y ácido sulfónico) con álcali acuoso para hidrolizar el grupo acetilamino; las que contienen el grupo  $-SO_2NR\text{-fenileno-CH}_2\text{-}$ , pueden obtenerse de modo análogo empleando una amino-N-benzilacetamida,
10. en lugar de la mono-acetilalkileno diamina; las que contienen el enlace  $-\text{CH}_2.NR\text{-alkileno}$ , pueden obtenerse haciendo reaccionar una ftalocianina que contenga clorometilo y grupos ácido sulfónico o carboxílico, con una monoacetil alkileno diamina y tratando el
15. producto así obtenido con un álcali acuoso para hidrolizar los grupos acetilamino; las que contienen un enlace directo, de tal modo que el grupo amino está directamente unido al núcleo ftalocianina pueden obtenerse sulfonando las amino-ftalocianinas descritas en la memoria británica
20. nº 529,847, o cuando se desea un material de partida que contenga menos de 4 grupos amino unidos al núcleo ftalocianina, pueden obtenerse calentando juntos una mezcla de derivados adecuados de ácido carboxi- o sulfonftálico, con uno de los derivados sustituidos de ácido
25. ftálico empleados como materiales de partida en la memoria británica nº 529,847, en condiciones conocidas para usarse en la preparación de ftalocianinas partiendo de derivados de ácido ftálico; por ejemplo, calentando los anhídridos con urea y un catalizador, por ejemplo molibdato amónico,
30. en un disolvente orgánico, por ejemplo o-diclorobenceno y

24 34 85 - 6



- reduciendo la nitro-ftalocianina ácido sulfónico o carboxílico, o hidrolizando la acilaminofthalocianina ácido sulfónico o carboxílico así obtenido, por métodos conocidos para la conversión de compuestos nitro o acilamino aromáticos, en las aminas correspondientes, y las que contienen el enlace -CO.NR-fenileno- pueden obtenerse haciendo reaccionar un compuesto de ftalocianina que contenga grupos cloruro de ácido carboxílico, con un ácido diaminobenceno-sulfónico o carboxílico, o con un ácido aminobenceno-sulfónico, o un ácido aminobenzoico, que contiene también un grupo nitro, y reduciendo el nitrocompuesto así obtenido; y las que contienen el enlace -CO-NR-fenileno-CH<sub>2</sub>-, pueden obtenerse haciendo reaccionar un compuesto de ftalocianina que contenga grupos cloruro de ácido carboxílico con una N-(aminobencil-)acetamida e hidrolizando a continuación con álcali acuoso, el producto así obtenido.
- 5.
- 10.
- 15.

- Las triazinas adecuadas para reaccionar con las amino-ftalocianinas, comprenden por ejemplo: 2:4-dicloro-g-triazina, 4:6-dicloro-2-metil-g-triazina, 4:6-dicloro-2-fenil-g-triazina o, con preferencia, las triazinas tales como 4:6-dicloro-2-feniltio-g-triazina, que se obtienen condensando una proporción molecular de un haluro cianúrico, especialmente cloruro cianúrico, con una proporción molecular de un mercaptan tal como etilmercaptan, beta-hidroxietilmercaptan, tiofenol, tio-p-cresol, ácido tiofenol-m-sulfónico, ácido 2-tionaftol-6-sulfónico, p-nitrotiofenol y p-clorotiofenol.
- 20.
- 25.

- Como ejemplos de cloruros de ácidos ftalocianina-sulfónicos o carboxílicos, susceptibles de usarse en el
- 30.

24 34 85-6710358

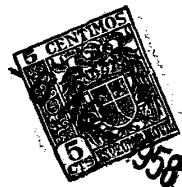


procedimiento de este invento, pueden mencionarse el tetrasulfoncloruro de ftalocianina de cobre (preparado por ejemplo por uno de los métodos descritos en la memoria británica nº 515,637) y el ácido ftalocianina de cobre-4:4'-dicarboxicloruro-4":4'""-dicarboxílico (preparado calentando ácido ftalocianina de cobre-4:4':4":4'""-tetracarboxílico, con pentacloruro de fósforo en nitrobenceno, o con cloruro de tionilo en nitrobenceno).

5. Las aminotriazinas apropiadas para reaccionar con los ácidos ftalocianina sulfónico o carboxílico, pueden obtenerse haciendo reaccionar las triazinas descritas u obtenidas como se describe en el párrafo inmediatamente anterior, con amoníaco o con una amina primaria alifática, aralkílica o cicloalkílica, en condiciones y en proporciones tales que solamente se sustituya uno de los átomos halógenos.

10. En otra característica de este invento, aquellos de los nuevos compuestos de ftalocianina en los que el radical A se acopla al núcleo triacínico a través de un átomo de azufre, pueden obtenerse también condensando un compuesto de ftalocianina de la fórmula I anterior, en la que A representa un átomo halógeno y los otros símbolos tienen los significados ya indicados, con una proporción molecular de un mercaptan. Los mercaptanes adecuados son los anteriormente mencionados.

15. Al aplicar el procedimiento a que este invento se refiere, los reactivos se disuelven o suspenden en un medio líquido, con preferencia un medio acuoso, y la mezcla se agita hasta que la reacción es completa. Si se desea, puede añadirse a la mezcla de reacción un agente de



243485

fijación de ácido, por ejemplo carbonato sódico, para eliminar el ácido mineral formado durante la reacción.

- Los compuestos a que este invento se refiere son tintes valiosos que varían del azul al verde, para materiales textiles celulósicos y que contengan nitrógeno, por ejemplo, materiales textiles obtenidos a base de fibras animales tales como lana y seda, y de fibras artificiales tales como superpoliamida y superpoliuretano. La coloración, (esto es, el teñido y el estampado) de materiales textiles celulósicos tales como el algodón, hilo y rayón viscosa se lleva a cabo con preferencia en combinación con un tratamiento con un agente alcalino, por ejemplo sosa cáustica, carbonato sódico, fosfato sódico o metasilicato sódico, en medio acuoso; el tratamiento mencionado, se realiza antes de la aplicación del tinte, simultáneamente con ella o después de ella. Como variante, la coloración de materiales textiles celulósicos puede llevarse a cabo en combinación con un tratamiento en una substancia, por ejemplo bicarbonato sódico, que al calentarse o someterse a la acción del vapor, cambia desde un estado de ácido débil o débilmente alcalino, a un estado más enérgicamente alcalino, y a continuación sometiendo el material textil a la acción de calor o de vapor.

Las coloraciones azul a verde así obtenidas, tienen gran resistencia al lavado repetido.

Este invento se aclara, sin limitarse, por los ejemplos siguientes en los que las partes y porcentajes son ponderales.



243485

EJEMPLO 1.

15 partes de ácido ftalocianina de cobre -4-(N-3'-dicloro-g-triacinilamino-4'-sulfofenil)sulfamida sulfónico (obtenido como luego se describe) se agitan en 1.000 partes de agua y se añade una solución de 4,8 partes de tiofenol-m-sulfonato de sodio en 200 partes de agua que contengan 22,4 partes de solución de hidróxido sódico al 4%. La mezcla se calienta a 45°C. durante 3 horas. Luego se añaden 300 partes de cloruro potásico, y el tinte precipitado se separa por filtración, se lava con solución de cloruro potásico al 30% y se seca.

El producto obtenido da tintes azules en algodón, muy resistentes al lavado, cuando el algodón se impregna en la solución del tinte, y luego se trata con solución diluida de sosa cáustica.

El ácido ftalocianina de cobre -4-(N-3'-dicloro-g-triacinilamino-4-sulfofenil) sulfamida sulfónico, usado como material de partida, puede obtenerse como sigue: se agitan 4,700 partes de ácido clorosulfónico a 20-25°C. y se añaden 448 partes de ácido ftalocianina de cobre-tetra-4-sulfónico en porciones, durante aproximadamente 30 minutos. La mezcla se agita a esta temperatura hasta que la solución es completa. A continuación se calienta la solución a 115°C. aproximadamente en 30 minutos y durante 4 horas se mantienen de 115°C a 120°C. La mezcla se enfría a 20°C. y se vierte en agua-hielo con agitación, añadiéndose hielo si es preciso, para mantener la temperatura inferior a 2°C. y el sulfocloruro precipitado se separa por filtración, se lava con un poco de agua helada y se escurre perfectamente. La torta

243485



- del filtro se suspende en 10.000 partes de agua helada y se neutraliza cualquier acidez residual hasta un pH de 7 por medio de carbonato sódico. Se añaden 336 partes de bicarbonato sódico, y luego una solución de
5. 156 partes de bicarbonato sódico y 282 partes de ácido 2:4-diamino-bencenosulfónico en 2,000 partes de agua, y la mezcla se agita durante 16 horas, elevándose la temperatura lentamente a 20°-25°C. La suspensión resultante se acidifica por adición de 360 partes de
10. ácido clorhídrico acuoso al 38%. La mezcla se filtra y el residuo que queda en el filtro se lava perfectamente con ácido clorhídrico acuoso 2N y se seca para obtener un polvo azul.

- Se disuelven en 600 partes de agua 11,05 partes
15. del ácido ftalocianina de cobre -4-(N-3'-amino-4'-sulfofenil)sulfamida sulfónico así obtenido, y la solución se ajusta para un pH de 7, por adición de solución acuosa de carbonato sódico. La solución resultante se añade a una suspensión de 3,7 partes de cloruro cianúrico
20. en 40 partes de acetona y 200 partes de agua helada, y la mezcla se agita por debajo de 5°C. hasta que la reacción es completa. El producto se salifica, se separa por filtración y se seca a la temperatura ambiente.

EJEMPLO 2.

25. En 1.000 partes de agua se agitan 15 partes de ácido ftalocianina de cobre -3-(N-3'-amino-4'-sulfofenil)sulfamida sulfónico (obtenido como luego se describe), y se añade una solución de hidróxido sódico al 8%, hasta que el pH de la solución está comprendido
30. entre 6 y 7. Se agrega una solución de 5,85 partes de



243485

5. 2p-metilfenil ~~to~~-4:6-dicloro-s-triazina en 50 partes de acetona, y la mezcla se agita entre 70 y 75°C, hasta que la reacción es completa. Durante el período de reacción se añade solución acuosa de carbonato sódico al 10%, para mantener el pH de la mezcla de reacción entre 6 y 7. A continuación se agregan 300 partes de sal, la mezcla se enfría a la temperatura ambiente, y el precipitado así obtenido se separa por filtración y se seca.
10. El producto obtenido, cuando se impregna en algodón y se somete a un tratamiento alcalino ulterior, proporciona tonalidades azul verdosas brillantes de buena resistencia al lavado.
15. El ácido ftalocianina de cobre -3-(N-3'-amino-4'-sulfofenil)sulfamida-sulfónico usado en el ejemplo anterior, puede obtenerse como sigue: 288 partes de ftalocianina de cobre se convierten en tetrasulfocloruro por el método descrito en el ejemplo 1 de la memoria británica nº 515,637, y la torta húmeda se suspende en 3,000 partes de agua helada. Se añaden 336 partes de bicarbonato sódico, y luego <sup>una</sup> solución de 188 partes de ácido 2:4-diaminobenceno-sulfónico en 1,500 partes de agua, y 1,000 partes de una solución acuosa normal de bicarbonato sódico. La mezcla se agita durante 18 horas
20. y en este período se deja que la temperatura ascienda a 25°C. y a continuación la solución azul resultante se acidifica por adición de 360 partes de ácido clorhídrico acuoso al 38%. La mezcla se filtra y el residuo sólido se lava con ácido clorhídrico acuoso 2N y se seca para
25. dar un polvo azul.
- 30.



24 34 85

EJEMPLO 3.

5. Si la solución de 2-p-metilfeniltio-4:6-dicloro-g-triazina en acetona, usada en el ejemplo 2 se sustituye por una solución de 6,5 partes de 2-p-nitrofeniltio-4:6-dicloro-g-triazina en 50 partes de acetona, se obtiene un producto análogo.

EJEMPLO 4.

10. Se agitan en 800 partes de agua, entre 5° y 10°C., 13 partes de ácido ftálocianina de cobre -3-(N-3'-(dicloro-g-triazilamino)-4'-sulfofenil)sulfamida-sulfónico (obtenido como luego se describe) y se añade una solución de 1,65 partes de p-tiocresol y 0,53 parte de hidróxido sódico en 50 partes de agua. La mezcla se calienta entre 40 y 45°C. y se agita durante 2 horas. A 15. continuación se añaden 160 partes de sal, la mezcla se enfría a 20°C. y el precipitado se separa por filtración y se seca.

El producto así obtenido, y el del ejemplo 2, parecen ser idénticos.

20. El ácido ftalocianina de cobre 3-3(N-3'-(dicloro-g-triacinilamino)-4-sulfofenil) sulfamida-sulfónico usado en el ejemplo anterior puede obtenerse como sigue: en 3,000 partes de agua se disuelven 56,8 partes de ácido ftalocianina de cobre -3-(N-3'-amino-4-sulfofenil)sulfamida-sulfónico (tal como se usa en el 25. ejemplo 2) y se añade solución acuosa 2N de carbonato sódico suficiente para dar un pH de 7, y la solución, se añade a gotas, durante 30 minutos, a una suspensión agitada de 20 partes de cloruro cianúrico (preparado 30. disolviendo éste en 80 partes de acetona y vertiendo la

24 34 85



- solución en 300 partes de agua helada, mientras se mantiene la temperatura entre 0° y 10°C., enfriando en un baño de hielo. La mezcla se agita durante 3 horas y luego se filtra. El filtrado se ajusta para un pH de
5. 7, por la adición de solución 2N de carbonato sódico, y luego se diluye hasta un total de 5.000 partes. Se añade una solución de 60 partes de fosfato monoácido de sodio y 120 de fosfato monopotásico en 1.000 partes de agua, y a continuación se agregan 1.000 de cloruro
10. sódico, y el tinte precipitado se separa por filtración, se lava con una solución de 500 partes de cloruro sódico 30 partes de fosfato monoácido de sodio y 60 partes de fosfato monopotásico en 2,400 partes de agua, y se seca.

EJEMPLO 5.

15. Si en el ejemplo 4, el p-tiocresol se sustituye por 1,92 partes de p-clorotiofenol, conservándose iguales las demás condiciones, se obtiene un producto análogo.

EJEMPLO 6.

20. Si en el ejemplo 4, el p-tiocresol se sustituye por 2,06 partes de p-nitrotiofenol, en igualdad de las demás condiciones, se obtiene un producto análogo, que parece ser idéntico al del ejemplo 3.

EJEMPLO 7.

25. En 600 partes de agua se disuelven 12 partes de ácido ftalocianina de cobre-4-(N-3'-amino-4'-sulfofenil) sulfamida-sulfónico (obtenido como se describe en el ejemplo 1) y se añade solución acuosa de carbonato sódico 2N suficiente para dar una solución de pH igual a 7. Se añaden 4,2 partes de 2-p-nitrotiofenoxi-4:6-dicloro-g-
30. triazina disueltas en 100 partes de dioxana y la mezcla

243485



5. se agita a 45°C, ajustándose el pH a 7, a cortos intervalos, por la adición de solución acuosa de carbonato sódico al 10%, hasta que no se haya formado más ácido. Se agregan 70 partes de cloruro sódico, y el tinte precipitado se separa por filtración, se lava con lejía al 10% y se seca.

El producto obtenido es muy similar al que se obtiene por el procedimiento descrito en el ejemplo 1.

10. Se obtiene también un producto análogo si la solución de tiofenol-3-sulfonato de sodio usada en el ejemplo 1, se sustituye por una solución de 2,5 partes de p-cloro-tiofenol en acetona.

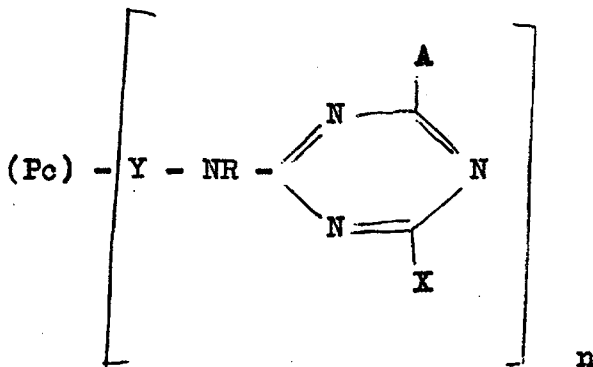
N O T A

15. 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 Inglaterra con fecha 7 de agosto de 1957, nº 24.895, 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 de obtención de nuevos compuestos de ftalocianina"; caracterizándose por lo siguiente:

30. 1º.- Procedimiento de obtención de nuevos compuestos de ftalocianina, caracterizados porque éstos se ajustan a la fórmula

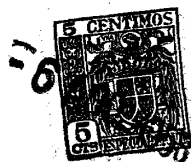


243485

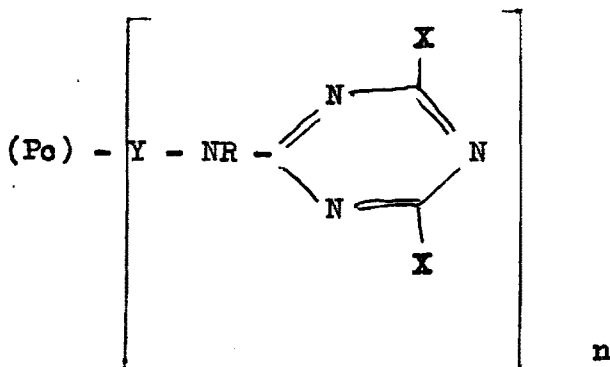


5. en la que (Pc) representa un radical ftalocianina; Y, un enlace directo o un radical divalente de acoplamiento, y el sistema (Pc)-Y- contiene por lo menos un grupo solubilizante; R representa hidrógeno, alquilo, aralkilo o cicloalquilo; X, representa un átomo halógeno; A, representa un átomo de hidrógeno o hidrocarburo o un radical hidrocarburado sustituido, unido directamente o a través de un átomo de azufre, al núcleo triazina, y n representa un número entero.
- 10.

15. 2ª.- Procedimiento de obtención de nuevos compuestos de ftalocianina, caracterizado por comprender el hacer reaccionar entre sí un compuesto amino-ftalocianina de la fórmula (Pc)-(YNHR)<sub>n</sub>, en la que (Pc), R, Y y n tienen los significados indicados en la reivindicación 1ª, con una triazina de la fórmula



243485



5. en la que (Pc) representa un radical ftalocianina; Y; un enlace directo o un radical divalente de acoplamiento, y el sistema (Pc)-Y- contiene por lo menos un grupo solubilizante; R, representa hidrógeno, alkilo, aralkilo o cicloalkilo y X representa un átomo halógeno, con una proporción molecular de un mercaptan.

10. 4º.- Procedimiento de obtención de nuevos compuestos de ftalocianina; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria que consta de veinte hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, - 6 AGO. 1958

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

J. GÓMEZ ACEBO Y MODEI