

AÑO

Expediente núm.



245726

REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

PATENTE DE **INVENCION.**

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

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

a favor de

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, de nacionalidad
entidad alemana.

..... domiciliado en
Leverkusen-Bayerwerk,
.....
núm.

por:

Procedimiento para la obtención de colorantes solubles en agua"

Nº 11511

Agente Sr. Gómez-Acebo y Modet.



2 45 726

PATENTE DE INVENCION

Le A 4530-Sp.

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para la obtención de colorantes
"solubles en agua".

=====

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

=====

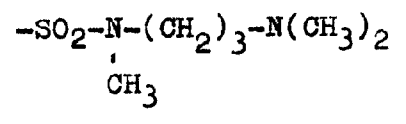
5. Se ha descubierto que se obtienen colorantes
solubles en agua si las tetra-aza-porfinas insolubles
en agua, que contienen restos aromáticos con grupos
aminos terc., se reaccionan con O-halógeno-N-metilimidias
de ácidos dicarbónicos, en presencia de ácidos orgánicos.

10. Las tetra-aza-porfinas, adecuadas para el
procedimiento según la presente invención, son, por
ejemplo, las ftalocianinas u otras tetraazaporfinas, que
contengan restos aromáticos. El grupo amino terc. puede
aquí estar ligado al resto aromático a través de miembros

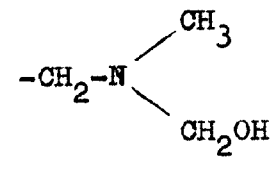
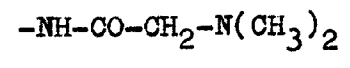
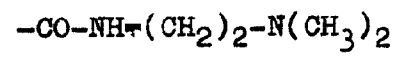


punte , tales como, por ejemplo, un grupo alquilénico, ó grupos que también pueden contener átomos hetero, tal como, por ejemplo, grupos SO₂, NH-CO ó CO, pudiendo estos miembros puente llevar aún otros sustituyentes.

- 5. El grupo amino terc. puede llevar como sustituyentes, por ejemplo, grupos alquilo o alquilo sustituido, tal como grupos hidroxialquílicos. Además, el grupo amino terc. puede ser componente de un sistema de anillo. Ejemplos de tales agrupaciones, en las cuales el grupo amino terc. está ligado a través de miembros puente a un resto aromático de una tetraáza-porfina, son los siguientes:



15.



20.

Un resto aromático puede aquí estar también sustituido por varias agrupaciones de esta clase. Las tetra-azaporfinas pueden contener también el grupo amino terc. directamente en el resto aromático, como en el caso de las Bz-aza-ftalocianinas.



La obtención de las tetra-azaporfinas se puede realizar según métodos en sí conocidos o según el procedimiento de analogía, por ejemplo, según el procedimientos de las patentes alemanas 852.588, 890.108 y 696.590.

5. Además de las tetra-azaporfinas solubles en agua, libres de metal también son adecuados los compuestos que contienen metal pesado, que pueden contener, por ejemplo, cobre, níquel o cobalto. Las tetra-azaporfinas deberán aquí, por lo general, contener por lo menos 3 grupos amino terc.
10. De las ω -halógeno-N-metilimidias de ácidos dicarbónicos sean mencionadas, por ejemplo, la ω -clorometiloftaloimida, ω -clorometilo-ácido glutárico-imida, ω -clorometilo-ácido maleínico-imida, ω -clorometilo-ácido adipínico-imida y la ω -clorometilosuccinimida, o los correspondientes compuestos de bromo. En la ejecución del procedimiento según la presente invención, es por lo general necesario emplear (para obtener productos bien solubles en agua por 1 mol. de la tetra-aza-porfinas por lo menos 2 mol. de la ω -N-metiloimida. Si se emplean
15. más de 2 mol. del ω -N-metiloimida por 1 mol. de tetra-aza-porfina, por ejemplo 4 mol. de ω -halógeno-N-metiloimida, entonces, los colorantes obtenidos poseen propiedades similares a las que se obtendrían empleando 2 mol. de una ω -halógeno-N-metiloimida. La reacción se puede efectuar en
20. amplio margen de temperaturas, por ejemplo, entre 0 y 100°, efectuándose la reacción, como es natural, más rápidamente a temperaturas más elevadas. Como ácidos orgánicos se emplean convenientemente aquellos que posean una buena capacidad de disolución para las tetra-azaporfinas.
- 25.



Especialmente adecuado es el ácido fórmico, pero también se pueden emplear otros ácidos, tales como, por ejemplo, ácido succínico, ácido malónico, ácido itacónico o mezclas de estos ácidos con ácido acético.

5. Los colorantes solubles en agua, obtenidos según el procedimiento de la presente invención, se pueden obtener de las soluciones de reacción en la forma usual, por ejemplo, por adición de acetona ó éter. Pero también se pueden obtener destilando ampliamente los ácidos orgánicos, empleados como disolventes, y separando los colorantes entonces, después de la adición de agua, de sus soluciones azules mediante la adición de cloruro sódico.

10. De los colorantes solubles en agua se pueden, por tratamiento térmico, obtener nuevamente los colorantes insolubles en agua. Aunque esta transformación de los colorantes solo se puede lograr por un tratamiento térmico, en muchos casos es conveniente trabajar en presencia de alcalis, ya que, en estos casos, la formación de las tetra-azaporfinas insolubles en agua se logra con mayor rapidez. Alcalis adecuados son por ejemplo hidróxidos de alcali, carbonatos de alcali, bicarbonatos de alcali, acetatos de alcali o amoniaco.

15. El procedimiento según la presente invención está especialmente bien adecuado para producir, sobre textiles, tintes o impresiones con las tetra-azaporfinas insolubles en agua. Especialmente adecuados son estos colorantes para teñir e imprimir materiales de celulosa o celulosa regenerada. Los teñidos e impresiones pueden realizarse aquí según los métodos usuales, dejando los materiales a teñir durante

20.

25.



- algún tiempo, a temperaturas en la zona de por ejemplo 20-100°, en baños de teñido acuosos que contienen los colorantes tetra-azaporfínicos solubles en agua. Los colorantes penetran entonces sobre los materiales a teñir y a temperatura más elevada se transforman en los colorantes tetra-azaporfínicos insolubles en agua. Los materiales a teñir se pueden impregnar también por ejemplo con las soluciones acuosas de los colorantes, por ejemplo, sobre el Foulard. La formación del colorante se puede realizar entonces en la forma acostumbrada, por ejemplo, por un tratamiento térmico, tal como vaporizado.

- Los baños de tinte y pastas de impresión pueden contener los aditivos auxiliares usuales, tales como agentes dispersadores de colorante, agentes de igualación o humectación, siempre que éstos, en solución acuosa, no muestren una reacción fuertemente alcalina. Convenientemente se emplean baños de teñido y pastas de impresión graduados de neutral hasta ligeramente ácido para los teñidos e impresiones.

- Los teñidos y las impresiones obtenidas se someten convenientemente a un tratamiento alcalino con alcalis acuosos diluidos. A continuación se efectúan ventajosamente los tratamientos ulteriores usuales, por ejemplo, el tratamiento de los teñidos e impresiones en baños de jabón hirviendo. Los teñidos de los baños de tinte se pueden aquí variar también de manera, que a los baños de teñido, después de efectuando un tinte, se agregan directamente los alcalis necesarios o en que la fijación



2460

alcalina se efectua con el tratamiento ulterior saponifica-
dor.

5. En caso de que se desee teñir tejido o materiales de fibra de seda o de poliacrilonitrilo o polimerizados mixtos, que esencialmente se compongan de poliacrilonitrilo, se emplean convenientemente también baños de teñido ligeramente ácidos. Los colorantes insolubles en agua, obtenidos según el procedimiento de la presente invención, corresponden en sus propiedades ampliamente a las tetra-azaporfinas insolubles en agua que se emplearon para la obtención de las

10. tetra-aza-porfinas solubles en agua. Por lo tanto, los colorantes, teñidos e impresiones obtenidas poseen muy buenas propiedades de solidez.

EJEMPLO 1

15. a) 22 partes en peso de tetra-(ω -N-metilo-N-oximetilo-aminometilo)-cobreftalocianina se disuelven en 100 partes en volúmen de ácido fórmico técnico de aprox. 90%, se agregan 21 partes en peso de ω -clorometiloftalcoimida o la cantidad equivalente de ω -bromometiloftalcoimida y la

20. mezcla de reacción se agita durante 24 horas a temperatura de ambiente. La solución azul se introduce y agita ahora en 500 partes en volúmen de éter o acetona, el colorante azul precipitado se aspira, se lava con éter o acetona y se seca. El rendimiento es de 27, 5 partes en peso.

25 El colorante soluble en agua dió los siguientes valores de análisis:

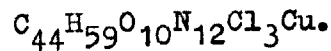
	C	48,71%
	H	5,35%
	O	15,01%
30.	N	15,08%
	Cl	9,75%
	Cu	6,10%



- 7 -

2 45 726

Esto corresponde a una composición de



5. La obtención del tetra-(ω -N-metilo-N-oximetilo-aminometilo)-cobreftalocianina se puede realizar de la siguiente manera:

10. 18,2 partes en peso de la tetra-(ω -amino-metilo)-cobreftalocianina, que se obtiene según la patente alemana nº 852.588, se disuelven en 200 partes en peso de ácido fórmico técnico de aprox. 90%. Ahora se agregan 25 partes en peso de solución de formaldehído al 30% y la mezcla de reacción se agita durante 5 horas a 80-90°. La solución azul obtenida se introduce y agita en 1000 partes en volúmen de agua y el producto de alquilización obtenido se precipita mediante la adición de 270 partes en volúmen de sosa cáustica al 43%. La precipitación azul se aspira, se lava neutral con agua y se seca. El rendimiento es de 22 partes en peso. El análisis dió los siguientes valores:

		Teórico:		
20.	C 61,94%		C 60,84%	
	H 5,27%		H 5,07%	
	O 6,90%		O 7,37%	
	N 18,53%		N 19,35%	
	Cu 7,36%		Cu 7,37%	

25.

En lugar de la ω -halogenoftaloimida se puede emplear también la cantidad equivalente de ω -clorometilo-ácido glutárico-imida, -ácido maleínico-imida, -ácido succínico-imida ó -ácido adipínico-imida.



En lugar del ácido fórmico se pueden emplear también mezclas de ácido fórmico y ácido acético glacial ó ácido malónico y ácido acético flacial.

5. b) 10 partes en peso del colorante soluble en agua se disuelven en 200 partes en peso de agua y se calienta durante 30 minutos hasta hervir. El colorante azul insoluble obtenido se filtra y se lava. El mismo colorante insoluble en agua se obtiene si el calentamiento se efectua en presencia de 1 parte en peso de hidróxido
10. sódico, carbonato potásico, acetato potásico o bicarbonato potásico. En este caso, la formación del colorante ha terminado en el plazo de pocos minutos.
15. c) 15 partes en peso del colorante obtenido bajo a) se disuelven en 1000 cm³ de agua. Con esta flota se impregna tejido de algodón y se exprime en el Foulard. Después de secar a 60-70° se efectúa un tratamiento hirviendo de 30 minutos en un baño que contiene 10 cm³ de sosa caústica (38° Bé) en 1000 cm³ de agua. Después del saponificado hirviendo, el tejido está teñido azul turquesa
20. sólido al hervor.
- d) Un tejido de algodón se imprime con una pasta de impresión que se obtuvo de la forma siguiente:
25. 3 partes en peso del colorante obtenido bajo a) se disuelven en 20 partes en peso de agua, se agregan 5 partes en peso de urea, la mezcla se introduce y agita en 50 partes en peso de un espesamiento de almidón de trigo-tragant y con 22 partes en peso de agua se ajusta a 100 partes en peso de pasta de impresión. Después del usual secado previo a 60° se fija el colorante sobre la fibra,
30. mediante un vaporizado neutral o ácido de 5-10 minutos



de duración en el Mather Platt. Después del tratamiento ulterior usual se obtiene una clara impresión azul de muy buena solidez.

EJEMPLO 2

5. 16,1 partes en peso de tetra-(ω -N-dimetilamino-
metilo)-cobreftalocianina (1/100 mol.), que se obtiene
según el procedimiento de la patente alemana 890.108, se
disuelven en 100 partes en volumen de ácido fórmico técnico
de aprox. 90%, se agregan 15,64 partes en peso de ω -cloro-
10. metiloftalcoimida (8/100 mol) ó 11,80 partes en peso de
 ω -clorometilosuccinimida (8/100 mol.) y la mezcla de
reacción se agita durante 24 horas a temperatura de ambiente .
La solución azul se introduce y agita en 500 partes en
volumen de éter o acetona, el colorante azul precipitado
15. se aspira, se lava con éter o acetona y se seca. El
rendimiento es de 20 partes en peso.

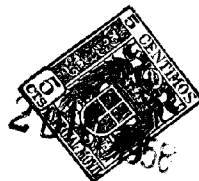
- Si aquí en lugar de la tetra-(ω -N-dimetilo-
aminometilo)-cobreftalocianina se emplea la cantidad
correspondiente del compuesto de níquel o cobalto, entonces
20. se obtienen colorantes azules solubles en agua similares.

- En lugar de las tetra-(ω -N-dimetilaminometilo)
-ftalocianinas se pueden emplear también los correspondientes
compuestos ω -N-dietilo-, -dipropilo- ó dibutiloaminométricos.
Aquí se obtienen colorantes de una tonalidad de color muy
25. similar.

Además, en lugar de la tetra-(ω -N-dimetilamino-
metilo)-cobreftalocianina se puede emplear también la
correspondiente octa-(ω -N-dimetilaminometilo)-cobreftalo-
cianina.

30. EJEMPLO 3

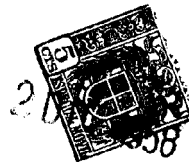
a) 27 partes en peso del colorante verde seis



- veces ω -aminometilizado, que se obtiene de la tetrafenilocobreftalocianina, según el procedimiento de la patente alemana 852.588, ejemplo 2, y cuyos grupos amino se dimetilizaron según el procedimiento de la patente alemana 890.108, se disuelven en 200 partes en volumen de ácido fórmico técnico de aprox. 90%, se agregan 26 partes en peso de ω -clorometiloftalimida o la cantidad correspondiente de ω -cloro-metilosuccinimida, ó los correspondientes compuestos brómicos, y la mezcla de reacción se agita durante 24 horas a temperatura de ambiente. La solución verde se introduce y agita en 100 partes en volumen de éter o acetona, se aspira el colorante verde precipitado, se lava con éter o acetona y se seca. El rendimiento es de 35 partes en peso. El colorante se disuelve en agua con color verde y muestra las propiedades indicadas en el ejemplo 1.
- 5.
- 10.
- 15.

- Si en lugar de 27 partes en peso de la hexa- (ω -N-dimetiloaminometilo)-tetra-phenilo-cobreftalocianina se emplean 24,6 partes en peso de la tetra-(ω -N-dimetiloaminometilo)-tetrafenilo-cobreftalocianina, que se obtiene según el ejemplo 4 de la patente alemana 852.588, y en lugar de 26 partes en peso de ω -clorometilo-ftalimida 17,3 partes en peso de ω -clorometiloftalimida, entonces, también se obtiene un colorante verde, soluble en agua de iguales propiedades.
- 20.
- 25.

- b) 3 partes en peso de uno de los colorantes obtenidos se disuelven en 2000 cm³ de agua. En esta flota de teñido se tratan 100 g de hilo de algodón, durante 30 minutos a temperatura ascendente y otros 30 minutos a 90°. El hilo se trata después de enjuagar, en caliente, con una
- 30.



solución de 3g/litros de sosa y se saponifica; está entonces teñido de verde.

Impresiones, por ejem. sobre algodón, se pueden obtener en forma correspondiente, como descrito en el ejemplo uno d).

5.

EJEMPLO 4

- a.) En 100 partes en volumen de ácido fórmico técnico de unos 90% se introducen agitando 12,88 partes en peso del amida tetrasulfónico que se obtuvo de 1 mol. de 3,3',3",3'''-tetrasulfocloruro de cobreftalocianina y 4 mol. de 1-N-dimetiloamino-3-N-metiloaminopropano, y 7,82 partes en peso de ω -clorometiloftalimida o la cantidad correspondiente de ω -clorometilosuccinimida a temperatura de ambiente. Después de agitar durante 24 horas a temperatura de ambiente se introduce y agita la solución verde-azul en 500 partes en volúmen de éter o acetona y el colorante verde, soluble en agua, se aspira, se lava con acetona o éter y se seca. El rendimiento asciende a 15 partes en peso. El colorante muestra las mismas propiedades que el colorante obtenido, según el ejemplo 1.

10.

15.

20.

25.

Si en el procedimiento arriba descrito se emplean en lugar de 7,82 partes en peso solo 3,91 partes en peso de ω -clorometiloftalimida, entonces se obtiene un colorante soluble en agua de propiedades similares.

El tetrasulfonamida empleado se obtuvo de la siguiente manera:

30.

El 3,3',3",3'''-tetrasulfocloruro de cobreftalocianina, obtenido según métodos conocidos de 17,3 partes en peso (3/100 mol.) de cobreftalocianina y ácido



- clorosulfónico, se agita en estado aún húmedo con 300 partes en volúmen de agua. Agitando se dejan fluir 30,6 partes en peso de 1-N-dimetiloamino-3-N-metiloaminopropano a 0°. Después de agitar durante 24 horas a 0° se diluye la mezcla de reacción con 500 partes en volúmen de agua; después de agregar algo de sosa se hierve, la precipitación azul se aspira, se lava con agua caliente hasta que no quede ningún tñido azul y se seca. El rendimiento es de 35 partes en peso.
- 5.
10. b) 3 partes en peso de uno de los colorantes obtenidos se disuelven en 2000 cm³ de agua. En esta flota de tñido se tratan 100 g de hilo de algodón durante 30 minutos a 90°. El hilo se trata ulteriormente, después de enjuagar, con una solución de 3 g/litros, en caliente, y se saponifica. El hilo estará entonces solidamente tñido de azul.
- 15.
- Las impresiones, por ejemplo, sobre algodón, se pueden realizar en forma correspondiente como descrito en el ejemplo 1 d).
20. EJEMPLO 5
- a) en 2000 partes en volúmen de ácido fórmico técnico de unos 90%, se introducen agitando 232 partes en peso de Bz-tetra-aza-cobreftalocianina (obtenida según el procedimiento de la patente alemana nº 696.590, ejemplo 4) y 344 partes en peso de 6-cloro-N-metiloftalimida. Después de algunas horas se forma una masa voluminosa que, después de agitar durante 24 horas a temperatura de ambiente, se ha disuelto totalmente con color azul. La mezcla de reacción se introduce y agita ahora en 5000 partes en volumen de éter o acetona, con lo que se separa una
- 25.
- 30.



precipitación azul-verde, que se aspira, se lava bien con éter o acetona y se seca. Se obtiene un polvo azul-verde que, en agua, se disuelve con color azul. Rendimiento 320 partes en peso.

5. El colorante soluble en agua dió los siguientes valores de análisis

- C 43,63%
- H 3,40%
- 10. O 12,38%
- N 20,50%
- Cl 11,35%
- Cu 8,20%

15. En la zona de doble unión del espectro infrarrojo muestra el colorante un gran parecido con la cobreftalocianina. Ambas tienen en 1730 cm^{-1} una banda de doble unión muy fuerte que probablemente pertenece a una dobel unión $>C=N$ que está solidificada por formación de complejo. En todas las demás partes del espectro

20. parece solo muy poco modificada la estructura del compuesto inicial, la Bz-azacobreftalocianina.

25. En lugar de la ω -halógenoftalimida se pueden emplear cantidades equivalentes de ω -clorometilo-ácido glotárico-imida, -ácido maleínico-imida, -ácido succínico-imida ó -ácido adipínico-imida.

En lugar del ácido fórmico se pueden emplear asimismo mezclas de ácido fórmico y ácido acético glacial ó ácido malónico y ácido acético glacial.



5. b) 10 partes en peso del colorante soluble en agua se disuelven en 250 partes de agua y se calientan durante 30 minutos hasta hervir. El colorante azul, insoluble, obtenido se filtra y se lava. La análisis del colorante dá los siguientes valores:

10. C 52,68%
H 3,04%
O 7.52%
N 26,61%
Cu 10,16%

15. El mismo colorante insoluble en agua se obtiene si el calentamiento se efectúa en presencia de 1 parte en peso de hidróxido sódico, carbonato potásico, acetato potásico o bicarbonato potásico. En este caso la formación del colorante se ha terminado en el plazo de pocos minutos.

20. c) 3 partes en peso del colorante soluble en agua se disuelven en 2000 partes en peso de agua de 50°. En esta flota de teñido se tratan 100 partes en peso de hilo de madeja de algodón durante 30 minutos incrementando la temperatura y durante otros 15 minutos a 90-100°. El baño de teñido estarán entonces prácticamente totalmente extraído. El hilo se enjuaga y se trata ulteriormente
25. con una solución de 5-10 partes en peso de sosa en 2000 partes en peso de agua, durante 15 minutos a 100°. Para retirar el pigmento adherido a la superficie se saponifica fuertemente el hilo; entonces estará teñido de azul.

30. No es necesario emplear el colorante, utilizado para el teñido, en forma aislada, pues también se puede



emplear directamente la solución que se forma durante la reacción del ftalocianina con la ω -cloro-N-metiloftaimida.

5. Para evitar un exceso en ácido fórmico se introduce en este caso una mezcla compuesta de 232 partes en peso de Bz-tetra-aza-cobreftalocianina en 800 partes en volúmen de ácido fórmico técnico de aprox. 90%. Después de algunas horas se forma una pasta voluminosa que, después de agitar durante 24 horas a temperatura de ambiente, se ha disuelto totalmente en color azul. Esta solución se puede emplear directamente después de disolución correspondiente, como baño de teñido.

10. d) 2 partes en peso del colorante soluble en agua obtenido según a) se disuelven en 2000 partes en peso de agua de 50°. En esta flota de teñido se tratan 15. 100 partes en peso de hilo de madeja de fibra de celulosa regenerada durante 30 minutos bajo temperatura ascendente y otros 15 minutos a 90°. El hilo se enjuaga entonces en frío y a 90° se saponifica con una solución de 5 g/litro de jabón de Marsella durante 30 minutos. El hilo está 20. entonces teñido de azul. Según el mismo procedimiento se obtiene también sobre hilo de seda natural un teñido azul.

25. e) 2 partes en peso del colorante soluble en agua, obtenido según a), se disuelven en 4000 partes en peso de agua de 50° bajo adición de 3 partes en peso de ácido acético (al 30%). En esta flota de teñido se introducen 30. 100 partes en peso de material de fibra de poliacrilonitrilo o un polimeritado mixto, que esencialmente se compone de poliacrilonitrilo, y en el plazo de 30 minutos la temperatura se sube a 96-98°. Se tiñe durante 1 hasta 1½ horas a esta temperatura. Después de enjuagar y un tratamiento ulterior



1958

- 16 -

en un baño de jabón con 2 g/1 de jabón de Marsella a 40-60°, el hilo está teñido de azul.

f) Un tejido de algodón se imprime con una pasta de impresión obtenida de la forma siguiente:

5. 3 partes en peso del colorante soluble en agua, obtenido según a), se disuelven en 20 partes en peso de agua y se introduce y agita en 50 partes en peso de un espesamiento de tragant-almidón de trigo y con 27 partes en peso de agua se completa a 100 partes en peso de pasta de impresión. Después del usual secado previo a 60° se fija el colorante sobre la fibra mediante un vaporizado continuado de 5-10 minutos neutral o ácido en Mather Platt.

Después del usual tratamiento ulterior se obtiene una impresión azul luminosa clara de muy buena solidez.

15. EJEMPLO 6

- a) En 2000 partes en volumen de ácido fórmico técnico de aprox. 90% se introducen agitando 232 partes en peso de Bz-tetra-azacobrefthalocianina y 172 partes en peso de ω -cloro-N-metiloftalimida. Después de algunas horas se forma una pasta voluminosa que, después de agitar durante 24 horas, se disuelve totalmente con color azul. La mezcla de reacción se elabora como indicado en el ejemplo 5. El rendimiento es de 200 partes en peso. El colorante muestra las mismas propiedades como el colorante obtenido según el ejemplo 5 a). Dió los siguientes valores de análisis:

	C	46,84%
	H	3,51%
	O	10,28%
30.	N	20,90%
	Cl	9,70%
	Cu	8,70%



- 17 -

- b) Tejido de algodón se impregna con una solución acuosa de 20 partes en peso del colorante soluble en agua en 1000 partes en peso de agua sobre el Foulard a 25°, se exprime y se seca a 60-70°. A
5. continuación se vaporiza el tejido, neutral, durante 5 minutos a 110° y entonces se saponifica fuertemente. Está teñido de azul.

EJEMPLO 7

- En 200 partes en volumen de ácido fórmico
10. técnico de aprox. 90% se introducen agitando 23 partes en peso de Bz-tetra-azaniquelftalocianina y 34,4 partes en peso de ω -cloro-N-metiloftalimida. Después de agitar durante 24 horas se introduce y agita la solución azul
15. totalmente separado se aspira, se lava con éter ó acetona y se seca. El rendimiento es de 32 partes en peso. El colorante muestra las mismas propiedades como el colorante obtenido según el ejemplo 5 a), y se puede emplear también según los procedimientos de teñido allí indicados.

20. EJEMPLO 8

- a) En 1000 partes en volumen de ácido fórmico técnico de aprox. 90% se introducen 116 partes en peso de Bz-tetra-azaacobrefthalocianina y 118 partes en peso de cloro-N-metilosuccinimida y agitando se calienta durante
25. 1 hora a 100°. La solución azul obtenida se introduce y agita después de enfriar en 2500 partes en volumen de éter ó acetona, el colorante precipitado se aspira, se lava con éter o acetona y se seca.

- El rendimiento es de 145 partes en peso. El
30. colorante muestra las mismas propiedades como el colorante



25728

obtenido según el ejemplo 5a) y dió las siguientes valores de análisis:

- 5.
- | | |
|----|--------|
| C | 44,07% |
| H | 3,92% |
| O | 12,90% |
| N | 20,70% |
| Cl | 10,00% |
| Cu | 8,50% |

10. Si en lugar de 118 partes en peso solo se emplean 59 partes en peso de ω -clor-N-metilosuccinimida, entonces se obtiene un colorante muy parecido soluble en agua.

15. b) Tejido de algodón se impregna con una solución acuosa de 10 partes en peso del colorante soluble en agua en 1000 partes en peso de agua sobre el Foulard a 25°, se exprime y se seca a 60-70°. El tejido se hierve entonces con una solución de 10 cm³/litro de sosa caústica (38 Bé) durante 15 minutos y se saponifica fuertemente; está entonces teñido de azul.

EJEMPLO 9

20. En una mezcla compuesta de 30 partes en peso de ácido malónico y 20 partes en peso de ácido acético glacial se introducen agitando a 80° 6 partes en peso de Bz-tetra-aza-cobreftalocianina y 8 partes en peso de ω -cloro-N-metiloftalimida. Después de agitar durante 25. una hora a 80° se introduce y agita la solución verde en acetona y el colorante verde se aspira, se lava con dioxano caliente y éter. Se obtiene un polvo verde que, en agua, se disuelve con color azul. El rendimiento es de 9 partes en peso. El colorante muestra las mismas propiedades como



el colorante obtenido según el ejemplo 5 a), y se puede emplear para teñir, según los procedimientos allí indicados.

EJEMPLO 10

5. En 100 partes en volumen de ácido fórmico técnico de aprox. 90% se introducen 10,32 partes en peso de Bz-tetra-azaftalocianina libre de metal, obtenida de dinitrilo de ácido piridina-2,3-dicarbónico, según métodos en sí ya conocidos, y 15,64 partes en peso de ω -cloro-N-metiloftalomida y se agita durante 24 horas a temperatura de ambiente. La solución azul obtenida se introduce y agita, después de enfriar, en 500 partes en volumen de éter ó acetona. El colorante azul precipitado se lava con éter o acetona y se seca. El rendimiento es de 14,7 partes en peso . El colorante se disuelve en agua con color azul y muestra las mismas propiedades como el colorante indicado en 5ª y se puede emplear para teñir según los procedimientos allí indicados.
- 10.
- 15.

EJEMPLO 11

20. En 200 partes en volumen de ácido fórmico se introducen 5,8 partes en peso de Bz-tetra-aza-cobaltoftalocianina y 7,89 partes en peso de ω -clorometiloftalimida a 0º y se agita durante 24 horas a esta temperatura. Después se introduce y agita la solución azul en 500 partes en volumen de éter ó acetona, el colorante precipitado se aspira, se lava con éter o acetona y se seca a temperatura de ambiente. El rendimiento es de 6,5 partes en peso. El colorante se disuelve en agua con color azul.
- 25.

EJEMPLO 12

30. a) En 300 partes en volúmen de ácido fórmico de



2 45 726

aprox. 90% se introducen agitando 34,8 partes en peso de Bz-triaza-cobreftalocianina (obtenida de 3 mol. de ácido quinolínico y 1 mol. de ácido ftálico) y 36 partes en peso de ω -cloro-metiloftalimida. Después de agitar durante 24 horas se introduce y agita la solución azul en 750 partes en volúmen de éter ó acetona, con lo que se separa una precipitación verde azul, que se aspira, se lava con éter o cetona y se seca. Se obtiene un polvo verde-azul que, en agua, se disuelve con color azul. Rendimiento: 48 partes en peso.

b) 3 partes en peso del colorante soluble en agua se disuelven en 2000 partes en peso de agua de 50°. En esta flota de teñido se tratan 100 partes en peso de hilo de madeja de algodón durante 30 minutos a temperatura ascendente y otros 15 minutos a 90-100°. El baño de teñido está entonces prácticamente extraído. El hilo se enjuaga entonces y se trata ulteriormente con una solución de 5-10 partes en peso de sosa en 2000 partes en peso de agua durante 15 minutos a 100°. Finalmente se saponifica fuertemente el hilo. Está entonces teñido de azul.

EJEMPLO 13

En 200 partes en volumen de ácido fórmico de aprox. 90% se introducen agitando 27 partes en peso de una Bz-triazacobreftalocianina (obtenida de 3 mol. de ácido quinolínico y 1 mol. de ácido 4,5-dimetiloftálico) y 26,1 partes en peso de ω -cloro-N-metiloftalimida. Después de agitar durante 24 horas se introduce y agita la solución azul en 600 partes en volúmen de éter o acetona, con lo que se separa una precipitación verde-azul, que



se aspira, se lava con éter ó acetona y se seca. Se obtiene un polvo verde-azul que se disuelve en agua con color azul. Rendimiento: 34 partes en peso.

5. El colorante se puede emplear como descrito en el ejemplo 12 b). Se obtienen entonces tintes azules.

EJEMPLO 14

10. Si en el modo de trabajo indicado en el ejemplo 13 se emplean 26 partes en peso de una Bz-triazacobreftalocianina en lugar de los compuestos allí indicados, que se obtuvieron de 3 mol. de ácido quinolínico y 1 mol. de ácido 4-feniloftálico, y 23,5 partes en peso de ω -cloro-N-metiloftalimida, entonces se obtienen 35 partes en peso de un colorante soluble en agua azul tirando a verde.

15. El colorante se puede emplear como descrito en el ejemplo 12 b). Se obtienen aquí teñidos azules tirando a verde.

EJEMPLO 15

20. Si en el modo de trabajo indicado en el ejemplo 13 se emplean, en lugar de los compuestos allí indicados, 27 partes en peso de un colorante que se obtuvo de 3 mol de 1-amino-3-imino-4(7)-azaisoindolenina y 1 mol. de 2-amino-5-imino-3,4-dimetilo-pirrolenina, y 28,5 partes en peso de ω -cloro-N-metiloftalimida, entonces se obtienen 33 partes en peso de un colorante azul marino soluble en agua. El colorante se puede emplear como descrito en el ejemplo 12 b). Se obtienen tintes de color azul marino.

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del

245726 - 2



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 unas solicitudes de patentes presentadas en Alemania con fecha 2 de diciembre de 1957, nºs F 24.519 IVb/22e, F 24.525 IVb/22e, F 24.522 IVb/22e y F 24.523 IVb/22e, acogiéndose por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y 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 colorantes solubles en agua"; caracterizándose por lo siguiente:

1º.- Procedimiento para la obtención de colorantes solubles en agua, caracterizado porque tetra-aza-porfina insolubles en agua, que contienen restos aromáticos con grupos amino terc., se reaccionan con ω -halogeno-N-metilmidinas de ácidos dicarbónicos en presencia de ácidos orgánicos.

2º.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el teñido se efectúa en caliente.

3º.- Procedimiento, según reivindicación 2ª, caracterizado porque el teñido se efectúa en presencia de alcalis.

4º.- Procedimiento para la obtención de colorantes solubles en agua; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria.

Esta memoria consta de veintidos hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,
FARBENFABRIKEN BAYER, A.G.

J. CAJAL SOLER Y MODEI

2 DIC 1958