



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

249164

por "PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE NUEVOS COLORANTES DE LAS SERIES ANTRAQUINONICA, PERIDICARBOXILIMIDA Y FTALOCIANINICA", a favor de la firma suiza GIBA SOCIETE ANONYME, domiciliada en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

El invento que aquí se expone se refiere a nuevos e importantes colorantes de las series antraquinónica, peridicarboxilimida y ftalocianínica que además de por lo menos un grupo hidrosolubilizante ácido contienen por lo menos un grupo de isotiocianato.

5.

En calidad de grupos hidrosolubilizantes ácidos cabe mencionar los grupos carboxilo o en particular los grupos sulfónicos.

Los grupos de isotiocianato están de preferencia enlazados aromáticamente.

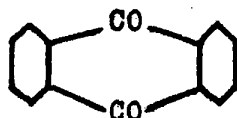
10.

249164



Se llega a los nuevos colorantes tratanto con tiofos
geno un colorante antraquinónico o ftalocianínico que contenga por lo menos un grupo hidrosolubilizante ácido y por lo menos un grupo amino primario.

5. En calidad de colorantes de la serie antraquinónica apropiados para el procedimiento que aquí se expone deben entenderse no solamente los que contienen un anillo antraquinónico inalterable de la fórmula



10. sino también colorantes que en general se conocen como colorantes antraquinónicos, como por ejemplo los colorantes de las series dibenzantron-, isodibenzantron- o dibenzpirenquinónica, y en general los colorantes que pueden prepararse introduciendo grupos sulfónicos en colorantes antraquinónicos que contienen grupos amino acilables, por ejemplo en los llamados colorantes de tina de la serie antraquinónica.
- 15.

Como ejemplo de colorantes antraquinónicos de esta clase que pueden emplearse como materiales de partidas en el procedimiento que aquí se expone, cabe mencionar los siguientes :

20. ácido 1-amino-4-(3'-) o -(4'-aminofenilamino)-antraquinon-2-sulfónico, ácido 1-amino-4-(4'-aminofenilamino)-antraquinon-2'- o -3'-sulfónico, ácido 1-amino-4-(3'-amino-6'-metilfenil amino)-antraquinon-2'-sulfónico, ácido 1-amino-4-(3'-aminofenilamino)-antraquinon-4'-sulfónico, ácido 1-amino-4-(4'-aminofenilamino)-antraquinon-2,2'- o 2,3'-bisulfónico, ácido 1-
- 25.

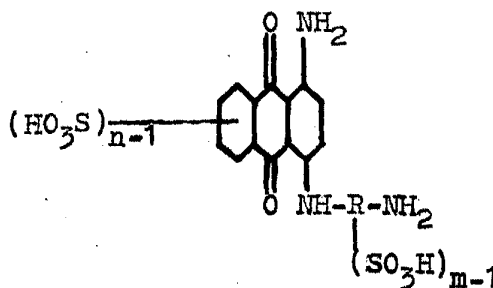


249164

5. -amino-4-(3'-aminofenilamino)-antraquinon-2,4'-bisulfónico, ácido 1-amino-4-(4'-aminofenilamino)-antraquinon-2,3',5-, -2,3'-6-, -2,3'-7- o 2,3',8-trisulfónico, ácido 1-amino-4-(4'-aminofenilamino)-antraquinon-2,2',5-trisulfónico, ácido 1-amino-4-(3'-aminofenilamino)-antraquinon-2,4',8-trisulfónico, ácido 1-amino-4- $\sqrt{4'}$ (4''-aminofenil)-fenilamino $\sqrt{7}$ -antraquinon-2,3''-bisulfónico, ácido 1-amino-4- $\sqrt{4'}$ -(4''-aminofenilazo)-fenilamino $\sqrt{7}$ -antraquinon-2,2''-5-trisulfónico, ácido 1-amino-4-(4'-amino-3'-carboxifenilamino)-antraquinon-2,5-bisulfónico,
10. ácido 1-amino-4-(3'-aminofenilamino)-antraquinon-2,5,4'-trisulfónico, y además el ácido 1,5-dioxi-4,8-diaminoantraquinon-2,6-bisulfónico, así como el ácido 1,4- o 1,5-diaminoantraquinon-2-sulfónico; cabe todavía mencionar como representantes de las principales clases antraquinónicas mencionadas en el párrafo anterior :
15. Acidos aminodibenzantronsulfónicos y amino-idosibenzantronsulfónicos (que pueden obtenerse introduciendo dos grupos sulfónicos en la aminodibenzantrona o en la amino-isodibenzantrona); además se obtiene por ejemplo de 1 mol de un cloruro de tri- o tetrasulfónico de un derivado colorante de antraquinona, por amidación parcial con 1 mol de una diamina, por ejemplo con 1 mol de un ácido diaminobencensulfónico o, respectivamente, sus derivados monoacilados, colorantes muy importantes, que pueden emplearse como materiales de partida en
20. el procedimiento que aquí se expone, los cuales contiene, después de hidrólisis de los grupos de cloruro sulfónico no transformados y de los grupos acilamino que eventualmente existan, un grupo amino primario y por lo menos dos grupos SO₃H.
- 25.

30. Particular interés presentan los colorantes de la fórmula general

249164



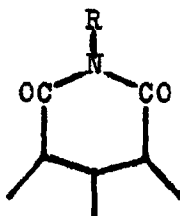
en la cual significan

R un radical bencénico,

\underline{m} y \underline{n} números enteros por valor de 2 a lo sumo y

$m + n$ un valor de 4 por lo menos.

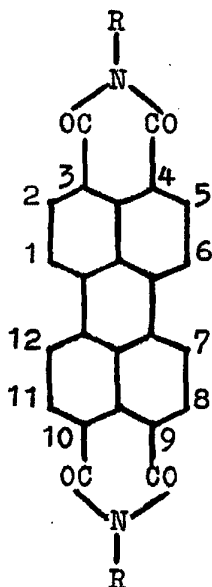
5. Por colorante peridicarbonylimidicos se entienden compuestos que contienen la agrupación de la fórmula



en la cual R significa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo o un radical arilo. Particular importancia tienen las perilentetracarboxylimidas de la fórmula



249164



en la cual R representa un radical bencénico que contiene por lo menos un grupo sulfónico y un grupo amino primario.

En calidad de colorantes de la serie ftalocianínica apropiados para el procedimiento que aquí se expone entran

5. de preferencia en consideración los que contienen un grupo amino primario en un núcleo externo, es decir, en un núcleo que está enlazado con el núcleo de ftalocianina por medio de un puente de enlace, por ejemplo por medio de un grupo $-CO-$ o $-SO_2-$, por medio de un grupo carboxilamídico o por
10. medio de un grupo de sulfamida o de éster sulfarílico. En lugar de estar enlazado en un núcleo externo, el grupo amino puede estarlo también en una cadena de alquileo que esté enlazada con la molécula de ftalocianina por medio de un grupo SO_2NH , por ejemplo.
15. Entran en consideración colorantes ftalocianínicos de esta especie tanto metálicos como exentos de metal. Se emplean con ventaja los compuestos complejos de metal pesado de las ftalocianinas provistas de grupos sulfónicos, por ejemplo los compuestos de hierro, y en particular las ftalocianinas provistas de grupos sulfónicos que contienen cobalto, ní
- 20.



249164

- quel, cobre o zinc, es decir, uno de los metales pesados con los números de orden 27 a 30, en enlace complejo. En calidad de colorantes que proporcionan resultador muy buenos cabe mencionar aquí las ftalocianinas cúpricas sulfonadas o que contienen grupos sulfónicos. Según la forma de preparación que se escoge, los grupos sulfónicos se hallan en posición 4 o 3 en la molécula de ftalocianina, lo cual depende de si para su preparación se parte del ácido 4-sulfoftálico o si se les prepara por sulfonación o, respectivamente, por sulfocloración directa de la ftalocianina.
- 5.
- 10.
- Tales colorantes de ftalocianina que sirven de material inicial en el procedimiento que aquí se expone pueden prepararse, por ejemplo, tratando halogenuros de ácido ftalocianinsulfónico (tales como los que pueden obtenerse, por ejemplo, tratando ftalocianinas metálicas o exentas de metal con ácido clorofulsónico o, respectivamente, a base de los ácidos ftalocianinbi- a tetrasulfónicos por transformación con agentes halogenantes de ácidos como los halogenuros fosfóricos, el cloruro de tionilo o el ácido clorosulfónico) con compuestos orgánicos, provistos de un grupo oxi o amino acilable, que además de este grupo acilable presentan otro grupo amino primario o un sustituyente transformable en dicho grupo después de la reacción con el halogenuro de ácido ftalocianinsulfónico. En calidad de compuestos orgánicos de esta clase entran en consideración también compuesto orgánicos bifuncionales, como oxiaminas, por ejemplo la oxietilamina, o diaminas, por ejemplo diaminas cíclicas, en particular aromáticas, como el ácido 4,4'-diaminodifenil, 4,4'-diaminoestilben-2,2'-bisulfónico, 1,4- o 1,3-diaminobencen- y sobre todo 1,4-diaminobencen-2-sulfónico y 1,3-diaminobencen-4-sulfónico; también pueden emplearse nitranilinas o monoacilderivados de diaminas orgánicas y, después
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

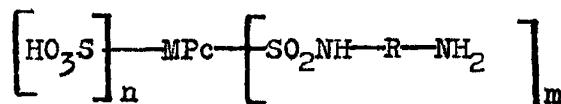


- de la reacción con el cloruro de ácido ftalocianinsulfónico empleado, ponerse en libertad un nuevo grupo $-NH_2$ por reducción o saponificación. En la elección de los materiales de partida debe tenerse en cuenta que en el producto originado se hallen
5. presentes, además de por lo menos un grupo amino primario, por lo menos dos grupos sulfónicos, de preferencia; por eso se parte por ejemplo de colorantes ftalocianínicos que presenten por lo menos dos grupos de halogenuro sulfónico y se les hace reaccionar con oxiaminas o diaminas que presenten grupos sulfónicos;
10. en el caso de que se empleen oxiaminas o diaminas exentas de grupos sulfónicos, hay que hacerlas reaccionar con a lo sumo un grupo de halogenuro sulfónico de un halogenuro ftalocianinsulfónico que presente por lo menos tres de dichos grupos. Así, por ejemplo, a base de un mol de un cloruro ftalocianinte
15. trasulfónico y uno hasta a lo sumo dos moles de una de las oxiaminas o diaminas carentes de grupos sulfónicos mencionadas, o, respectivamente, de sus derivados monoacílicos, pueden obtenerse colorantes ftalocianínicos muy valiosos, útiles como materiales de partida para el procedimiento que aquí se expone, los
20. cuales después de hidrólisis de los grupos de cloruro sulfónico no transformados contienen por lo menos dos grupos SO_3H y por lo menos un grupo amino primario, mientras que empleando oxiaminas provistas de grupos sulfónicos como el ácido 1-amino-3-oxibencen-6-sulfónico o diaminas provistas de grupos sulfónicos como el ácido 1,3-diaminobencen-4-sulfónico, el ácido
25. 1,4-diaminobencen-2-sulfónico, colorantes diaminomonoazoicos provistos de grupos sulfónicos o sus derivados monoacilados, deben eventualmente reaccionar en la ftalocianina de partida más de dos de los grupos de cloruro sulfónico existentes.
30. Interés especial presentan los colorantes que contie-

249164



nen por lo menos 2 grupos sulfónicos de la fórmula



en la cual significan

MPC el radical de una ftalocianina metálica,

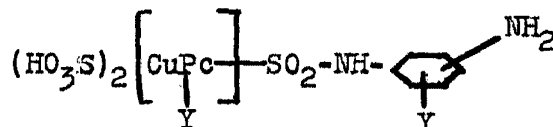
R un radical orgánico bilateral, de preferencia un radical alquilenno o arileno,

5.

m un número entero por valor de 4 a lo sumo, y

n un número entero por valor de 3 a lo sumo,

y en particular los de la fórmula



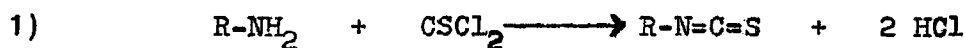
en la cual significan

10. Pc el radical de ftalocianina,

una de las Y un grupo sulfónico, y

la otra Y hidrógeno o un grupo sulfónico.

La transformación del grupo amino en el grupo isotiocianato según la reacción



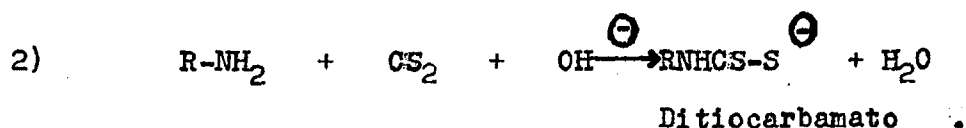
15. se efectúa convenientemente en solución acuosa. Los ácidos aminosulfónicos o aminocarboxílicos se hacen reaccionar convenientemente en forma de sus sales sódicas, y las aminas que no contienen ningún grupo hidrosolubilizante, convenientemente en un disolvente orgánico. Por cada grupo amino primario que se

249164

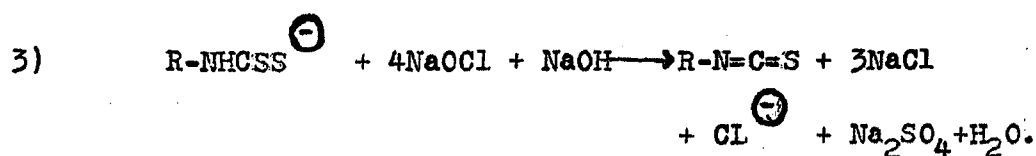


- transforma se necesita 1 mol de tiofosgeno. Sin embargo, es recomendable emplear un pequeño exceso de tiofosgeno, por ejemplo un 10% aproximadamente. La reacción transcurre ya a la temperatura ambiente. Sin embargo, resulta ventajoso calentar la mezcla reaccionante, de preferencia sin pasar de 60°. El isotiocianato formado se separa convenientemente por adición de sales inorgánicas hidrosolubles, en particular cloruro o sulfato sódicos, del medio reaccionante.
- 5.

- La transformación de los grupos amino en los grupos isotiocianato puede efectuarse también por reacción de la amina con sulfuro de carbono en presencia de un hidróxido alcalino, amoníaco o una amina para formar ditiocarbamato, por ejemplo mediante la ecuación siguiente :
- 10.



- El ditiocarbamato puede ser transformado en isotiocianato por reacción con fosgeno o hipoclorito sódico según las igualdades siguientes :
- 15.



- Las reacciones se realizan convenientemente en medio acuoso. En todas las reacciones es recomendable actuar a temperaturas bajas, esto es, entre 0° y la temperatura ambiente.
- 20.
- Los colorantes obtenidos pueden aislarse del medio de preparación y, pese a la presencia de grupos reactivos, convertirse en preparados tintóreos secos de utilidad. El aislamiento se efectúa de preferencia por filtración. Los coloran-



249164

tes filtrados pueden eventualmente secarse después de la adición de medios de atemperación de reacción neutra o débilmente alcalina; de preferencia el secado se efectúa a temperaturas no demasiado altas, es decir, no superiores a 50°, eventualmente

5. bajo presión reducida. Los nuevos colorantes se prestan para teñir y estampar los más diversos materiales, como fibras animales, por ejemplo lana, fibras sintéticas, por ejemplo nilón o alcohol de polivinilo, y en particular materiales de celulosa natural y regenerada.

10. Para ello se emplean convenientemente soluciones acuosas de los colorantes sometidos a consideración. Con tales soluciones, que pueden contener convenientemente sales más o menos neutras, sobre todo inorgánicas, como cloruros o sulfatos alcalinos, y eventualmente también agentes fijadores de ácidos,

15. de preferencia inorgánicos, como carbonatos alcalinometálicos, fosfatos alcalinometálicos, boratos o perboratos alcalinometálicos o respectivamente sus mezclas, en particular mezclas reguladoras de tales agentes, se tiñe conforme al invento aquí expuesto el género objeto de tinte, en frío o a temperatura moderadamente elevada, en caso de que no estén presentes álcalis,

20. pero también en caliente, por ejemplo a 60 hasta 80°. Durante la operación tintórea los grupos de isotiocianato reaccionan con el material polihidroxilado que se ha de teñir, de manera que se forma presumiblemente un enlace químico entre la fibra y el colorante.

25. Una forma de realización conveniente del procedimiento que aquí se expone consiste en impregnar el género objeto de tinte, a la temperatura ambiente o a temperatura sólo moderadamente elevada, con una solución acuosa del colorante, para mayor conveniencia en presencia de álcalis o agentes que despreñ

30.

249164



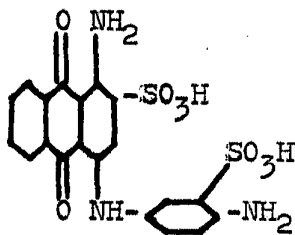
dan álcali como el carbonato sódico, y a continuación someterlo a un tratamiento térmico, para mayor conveniencia en un baño de aire de más de 100° o en baño de vapor de 100°.

5. La impregnación se realiza ya sea por el método de la tinción directa, por el método de la estampación o por el llamado estampado con plantilla. Los colorantes obtenidos según el procedimiento aquí expuesto que no contienen grupos hidrosolubilizantes pueden emplearse por ejemplo como pigmentos o bien condensarse con compuestos hidroxilados en ausencia de agua para formar materiales sintéticos teñidos.
- 10.

En los ejemplos que se exponen a continuación, se entiende por "partes", en tanto no se indique expresamente otra cosa, partes en peso. Los porcentajes significan porcentajes en peso y las temperaturas están registradas en grados Celsius.

15. EJEMPLO 1

Se suspende 1 parte de tiosogeno en 10 partes de agua y se instilan gota a gota con agitación y en el curso de 1 hora 2 partes del colorante de la fórmula



20. en solución acuosa concentrada, a 20°. Agitando, se aumenta la temperatura hasta 40° en 3 horas. A continuación se precipita el producto de la reacción agregando cloruro sódico, se separa por filtración en el nuche, se lava con acetona para eliminar el tiosogeno no transformado y se seca en vacío a 40°. Tienen

249164



do con este producto el algodón, por el procedimiento indicado en el segundo párrafo, se obtiene una tintura de color azul pu ro dotada de excelente solidez al lavado.

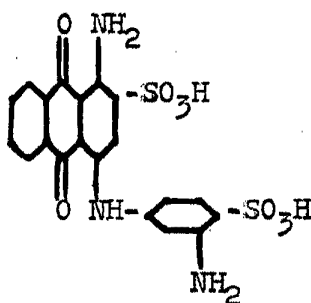
- Se disuelve en 100 partes de agua 1 parte del coloran-
5. te. Con la solución obtenida se impregna un tejido de lana ce lulósica de modo que aumente en el 75% de su peso y luego se seca. A continuación se impregna el tejido con una solución calentada a 20° que contiene por litro 10 g de hidróxido sódi- co y 300 g de cloruro sódico, se exprime hasta un incremento
10. de peso de 75%, se vaporiza la tintura durante 60 segundos a temperatura de 100 a 101°, se enjuaga, se trata en una solución de bicarbonato sódico al 0,5%, se enjuaga otra vez, se enjabo- na durante un cuarto de hora en una solución al 0,3%, hirvien- te, de un detergente desionizado, se vuelve a enjuagar y se se
15. ca.

Si se omite la vaporización, prácticamente todo el co- lorante se va con el lavado en la enjabonación.

Si en lugar del tejido de lana celulósica se emplea un tejido de algodón, se obtiene un resultado igualmente bueno.

20. E J E M P L O 2

Se tiosogena y se aísla operando conforme al ejemplo 1 el colorante de la fórmula



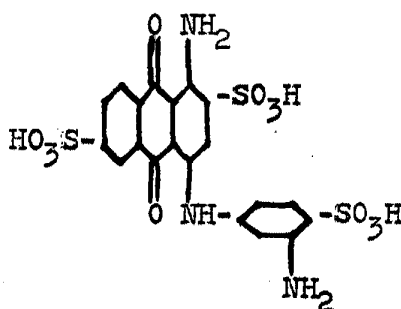
Tiñendo con este colorante sobre algodón, según el procedimien



to indicado en el ejemplo 1, se obtiene un azul de muy buena solidez al lavado.

EJEMPLO 3

5. Se instilan gota a gota en el curso de 2 horas y con agitación, a 25°, 2,5 partes del colorante de la fórmula

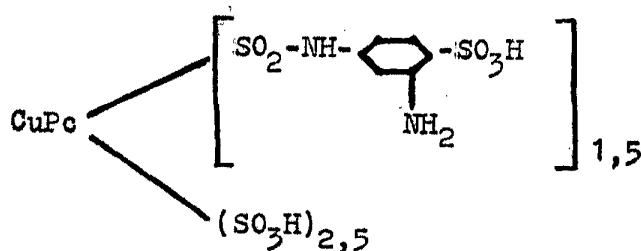


10. en solución acuosa concentrada, agregándolas a 1 parte de tío fosgeno en 15 partes de agua. Se incrementa la temperatura hasta 40° en el curso de 4 horas y se mantiene durante 1 hora a 40°. Se separa con cloruro sódico el producto de la reacción, se le filtra, se le lava con dioxano para eliminar el tiofosgeno no gastado y se seca en vacío a 40°.

Tiñendo con este producto sobre algodón por el procedimiento indicado en el ejemplo 1, se obtiene una tintura azul de viso rojizo dotada de excelente solidez al lavado.

15. EJEMPLO 4

5 partes del colorante de la fórmula



CuPc = ftalocianina cúprica

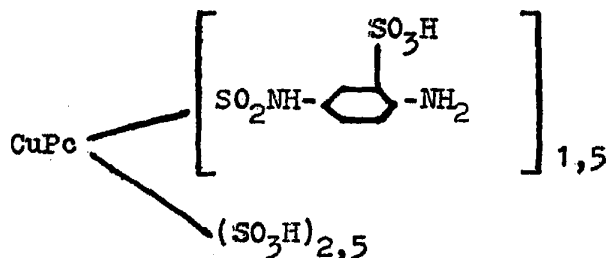
249164



- en solución acuosa concentrada se instilan a 20° con agitación a 1 parte de tiosfogeno en 20 partes de agua. Duración, 1 hora. En el curso de 4 horas se aumenta la temperatura hasta 40° y se continúa agitando a 40° durante 1 hora. A continuación se precipita con cloruro sódico el producto de la reacción, se le separa por filtración, se le lava con acetona para eliminar el tiosfogeno sobrante y se seca en vacío a 40°. Tiñendo sobre algodón con este producto, se obtiene por el procedimiento indicado en el ejemplo 1 una tintura azul muy sólida al lavado.
- 5.
- 10.

E J E M P L O 5

Se tiosfogeno y aísla según el ejemplo 4 el colorante de la fórmula



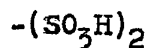
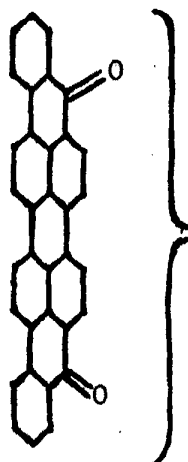
CuPc = ftalocianina cúprica

- Tiñendo sobre algodón con el producto, se obtiene según el procedimiento indicado en el ejemplo 1 una tintura azul de viso verdoso dotada de muy buena solidez al lavado.
- 15.

E J E M P L O 6

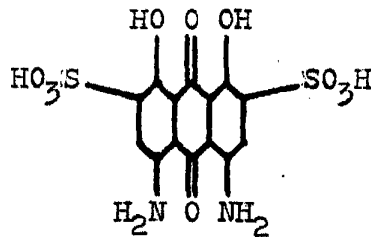
Se disuelven 3 partes del colorante de la fórmula

249164



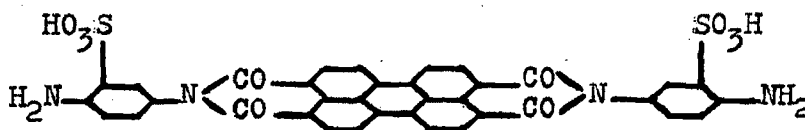
- en 15 partes de agua (sal bisódica) y se hace afluir a 20° y con agitación a una mezcla de 1 parte de tiosfosgeno y 30 partes de agua. Se calienta a 45° el conjunto reaccionante en el curso de 2 horas y se mantiene a dicha temperatura durante 2 horas más. El ácido clorhídrico que se desprende se neutraliza de cuando en cuando por medio de la adición de sosa. Por último se precipita el producto de la reacción agregando cloruro sódico, se separa por filtración, se lava con acetona y se seca a 50° en vacío.
- 5.
10. 1 parte del colorante obtenido según el párrafo primero se disuelve en 2000 partes de agua a 50° . Después de agregar 10 volúmenes de solución de hidróxido sódico al 30% y 6 partes de hidrosulfito sódico, se tiñen en el baño tintóreo así obtenido 50 partes de algodón durante 45 minutos,
15. con adición de 60 partes de cloruro sódico, haciendo subir la temperatura del baño hasta 80° . Después de teñir, se lava el género, se le oxida y se le enjabona en ebullición. El resultado es una tintura verde grisácea, de buena solidez al lavado.
20. E J E M P L O 7
1 parte del colorante de la fórmula

249164



5. en forma de sal bisódica en solución acuosa concentrada se instila a 20-25°, con agitación y en el curso de 1 hora, a una mezcla compuesta de 1 parte de tiofosgeno y 25 partes de agua. Se calienta a 35° el producto reaccionante y se mantiene durante 5 horas a esta temperatura. Se precipita el colorante por adición de cloruro sódico, se le separa por filtración, se le lava con acetona para eliminar el tiofosgeno no combinado y se le seca a 40° en vacío.
10. 2 partes del colorante obtenido según el párrafo primero se disuelven en 100 partes de agua. Con esta solución se impregna un tejido de algodón de manera que retenga en solución colorante el 75% de su peso. Después de seco el tejido, se le impregna con una solución compuesta de 12 partes de hidróxido sódico, 10 a 300 partes de cloruro sódico, 30 partes de rongalita y 1000 partes de agua, se le exprime hasta el 75% de aumento de peso y se le vaporiza durante 1 a 5 minutos a temperatura de 100 a 101°. Luego se le enjuaga con agua y se le enjabona hirviendo durante 20 minutos en una solución al 0,3% de un detergente desionizado, se enjuaga y se seca.
15. Resulta una tintura gris de buena solidez al lavado.
20. EJEMPLO 8

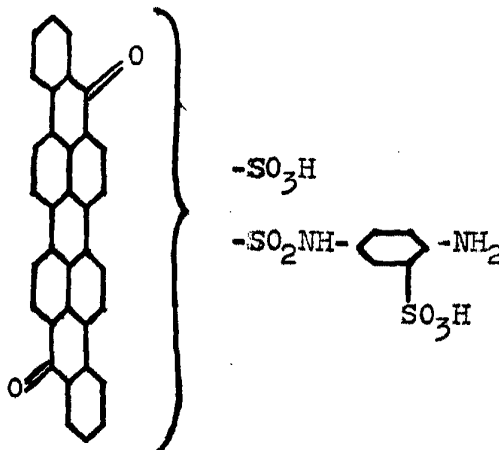
2 partes del colorante de la fórmula



- se disuelven hirviendo en forma de sal bisódica en 200 partes de agua. Después del enfriamiento, se agrega esta solución de colorante, lentamente, con agitación y a 20°, a una mezcla de 1 parte de tiosogeno en 30 partes de agua. Se calienta el conjunto hasta 40° en el curso de 1 hora y se mantiene durante 6 horas a esta temperatura. De cuando en cuando se neutraliza el ácido clorhídrico liberado por medio de la adición de sosa. Se precipita con cloruro sódico el producto de la reacción, se le separa por filtración, se lava con acetona y se seca en el filtro por medio de la aspiración de aire. Tíñendo según el párrafo 2º del ejemplo 6 o según el párrafo 2º del ejemplo 7, se obtiene una tintura intensa de color rojo tirando al azul, dotada de buena solidez al lavado.

15. EJEMPLO 9

4 partes del colorante de la fórmula



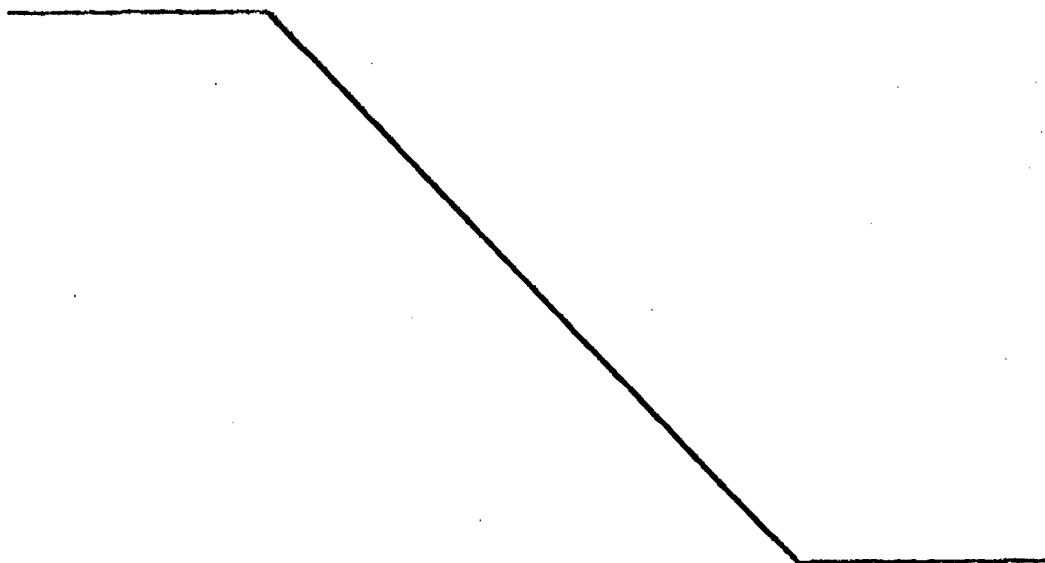
249164



se agregan en forma de sal bisódica en solución acuosa concentrada a una mezcla compuesta de 1 parte de tiofosgeno en 50 partes de agua, con agitación y a 20°. A continuación se mantiene a 40° el producto reaccionante durante 4 horas, se neutraliza el ácido clorhídrico originado en la reacción, se precipita el producto de ésta por adición de cloruro sódico, se le separa por filtración, se lava con acetona y se seca en vacío a 40°. Aplicado en la forma que prescriben el párrafo 2º del ejemplo 6 o el párrafo 2º del ejemplo 7, se obtiene con este producto una tintura azul de muy buena solidez al lavado.

La invención, dentro de su esencialidad, puede ser desarrollada en otras formas de realización que difieran en detalle de la indicada a título de ejemplo, a las cuales alcanzará igualmente la protección que se recaba. Podrá, pues, realizarse con los medios y aparatos más adecuados, por quedar todo ello comprendido dentro del espíritu de las reivindicaciones.

= . =



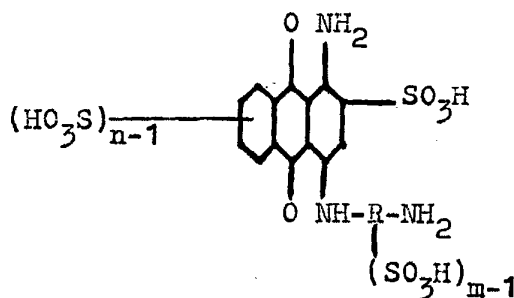


249 164

N O T A

Descrito el invento, se declaran nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridades suizas Nos 59 152, del 6 de mayo de 1.958 y 72 442 del 23 de abril de 1.959, existiendo en ambas unidad de invención :

5. 1. Procedimiento para la fabricación de nuevos colorantes de las series antraquinónica, peridicarboxilimida y ftalocianínica, caracterizado por el hecho de que en un colorante antraquinónico, peridicarboxilimídico o ftalocianínico que contiene por lo menos un grupo hidrosolubilizante ácido y por lo menos un grupo amino primario se transforma este último en un grupo de isotiocianato.
10. 2. Procedimiento en conformidad con la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de tratar el colorante de partida con tiofosgeno en solución acuosa.
15. 3. Procedimiento en conformidad con las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por el hecho de emplear como materiales de partida colorantes antraquinónicos de la fórmula general



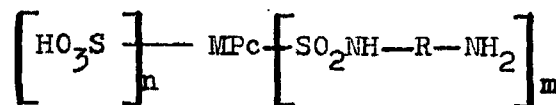
en la cual significan

249164



R un radical bencénico,
m y n números enteros por valor de 2 a lo sumo, y
m + n un valor de 4 por lo menos.

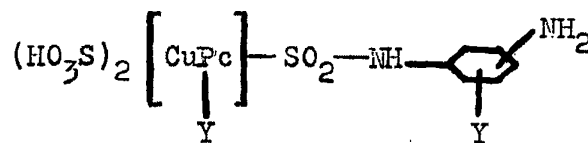
4. Procedimiento en conformidad con las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por el hecho de emplear un colorante ftalocianínico de la fórmula



en la cual significan

MPC el radical de una ftalocianina que contiene metal,
R un radical bivalente orgánico, de preferencia un radical alquilenoo arileno,
10. m un número entero por valor de 4 a lo sumo,
n un número entero por valor de 3 a lo sumo,
y en que la molécula contiene 2 grupos sulfónicos por lo menos.

5. Procedimiento en conformidad con la reivindicación 4, caracterizado por el hecho de emplear un colorante ftalocianínico de la fórmula



en la cual significan

Pc el radical de ftalocianina,
una de las Y un grupo sulfónico, y
20. la otra Y hidrógeno o un grupo sulfónico.

6. Procedimiento para la fabricación de nuevos colorantes de las series antraquinónica, peridicarboxilimida y ftalocianínica.

Según se describe y reivindica en la presente memoria

= 21 =

249164



que consta de 21 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 5 de mayo de 1.959.

CIBA SOCIETE ANONYME

p. a.

~~AL SEÑOR~~

~~P. A.~~

A large, stylized handwritten signature or scribble, possibly reading 'CIBA' or similar, written in dark ink.

tr: sb.
n: .ag.
m: .ag.