

PATENTE DE INVENCION

---

---

Case 1109/A.

---

254104

## *Memoria Descriptiva*

*sobre:*

" Procedimiento para la obtención de colorantes ftalocianínicos."

=====

*Solicitante:* SANDOZ A.G., entidad suiza, residente en  
Basilea, Suiza.

=====

El objeto de la presente invención es un procedimiento para la obtención de colorantes ftalocianínicos que contienen grupos reactivos. El procedimiento para la obtención de tales colorantes consiste

5. en que 1 molécula de un cloruro del ácido polisulfónico

254104



de la fórmula general



donde Pc significa el resto ftalocianínico,

5. Me Mg, Al, Cr, Fe, Co, Ni, Cu o Zn

y n la cifra 2, 3 o 4,

1 o 2 moléculas de una amina de la fórmula general

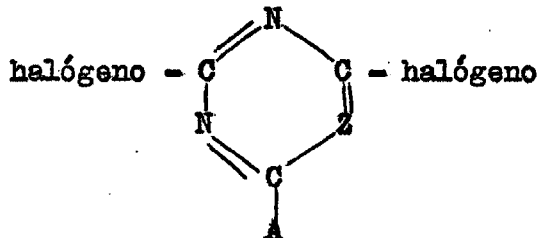


donde R significa un resto orgánico, en caso dado sustituido

10. x un grupo amínico o un sustituyente fácilmente transformable en tal,

y 1 o 2 moléculas de una amina de la fórmula

15.



Donde Z está por N, C-H o C-halógeno.

20.

A, cuando Z está por N, significa halógeno o un resto orgánico, en caso dado sustituido, o, cuando Z está por C-H o C-halógeno, significa halógeno y halógeno está por cloro o bromo,

se ligan entre sí en secuencia arbitraria en forma tal,

25.

que uno de los grupos amínicos de la molécula o de las 2 moléculas de amina (11) se condensen con uno o dos átomos de cloro del cloruro del ácido sulfónico (1), el otro grupo amínico de la molécula o de las 2 moléculas de la amina (11), en caso necesario después de previa



254104

transformación del sustituyente transformable en un grupo amínico en éste, con un átomo de cloro de la molécula o de las 2 moléculas del compuesto (III) bajo salida de clorohidrógeno, debiéndose efectuar la

5. reacción del cloruro del ácido sulfónico (I) con la molécula o las 2 moléculas de amina (II) en agente acuoso en presencia de amoníaco.

La reacción de los cloruros del ácido ftalo-

10. cianinsulfónico de la fórmula (I) con 1 o 2 moléculas de una amina (II) se efectúa, según la presente invención, en agente acuoso amoniacal, preferentemente a temperaturas por debajo de 100°C y a un valor pH que no varíe fuertemente del punto neutro.

Entre los sustituyentes  $x$ , que representan un

15. sustituyente fácilmente transformable en un grupo amínico, son los más importantes los grupos nitro y acilo-amínicos fácilmente hidrolizables, por ejemplo, el grupo acetil-amínico, propionil-amínico, carbometoxiamínico, carboetoxiamínico, oxalilamínico.

La condensación del amina (II) o del producto

20. intermedio arriba obtenido con un compuesto di- o triacínico de la fórmula (III) se efectúa asimismo preferentemente en agente acuoso a un valor pH que no varíe fuertemente del punto neutral y a temperaturas

por debajo de los 100°C. El producto de reacción así

25. obtenido se puede ahora, si Z está por N y A por halógeno, condensar en el mismo agente acuoso, bajo las mismas condiciones, con 1 molécula de un compuesto orgánico que muestre un átomo de hidrógeno fácilmente móvil.

254104

11 D



Los nuevos colorantes sirven para teñir, impregnar e imprimir fibras de origen animal, por ejemplo lana, seda, de fibras poliamídicas sintéticas, por ejemplo nilón, "perlón" (Marca registrada), y de

5. cuero, especialmente, sin embargo, de fibras de celulosa, por ejemplo algodón, lino, y de fibras de celulosa regenerada, por ejemplo rayón viscoso, rayón de cobre, celulosa, así como mezclas y(o) compuestos de estas

10. fibras. El material a teñir se somete a un tratamiento térmico durante o después del tejido o impregnación o impresión. Al teñir, impregnar e imprimir se pueden emplear los agentes de humectación, igualación, espesamiento u otros agentes auxiliares textiles o del

15. cuero, mientras que el tratamiento térmico se efectúa ventajosamente en presencia de alcalis.

Los teñidos e impresiones obtenidos poseen buena solidez al lavado, batanado, sudor, agua, goteo de agua, hervor con sosa, planchado, frotado, sublimado, limpieza al seco, sobre-teñido y blanqueo peroxidico.

20. La excelente solidez a la luz y el bonito tirado a rojo del azul turquesa no se logra con los colorantes que se obtienen sin la adición a la masa de condensación del amoníaco según la presente invención.

25. Los colorantes que contienen un resto dicloro- o tricloropirimidílico o un resto monocloro 1.3.5-triacinílico reservan bien en el procedimiento de extracción las fibras de triacetato, poliéster y poliacrilonitrilo, así como las fibras de polimerizados mixtos de 85% de acrilonitrilo y 15% de acetato vinílico o piridina vinílica o de 60% de cloruro vinílico y 40% de acrilonitrilo.



254104

En los siguientes ejemplos significan las partes porcientos en peso y las temperaturas se indican en grados Celsius.

EJEMPLO 1.

5. Cloruro del ácido cobreftalocianinotetra-sulfónico húmedo de 57.6 partes de cobreftalocianina se mezcla bien con 300 partes de hielo y 500 partes de agua. Después se agregan 15 partes de benzol 1-amino-3-acetiloamínico y, agregándole a la mezcla solución de
10. amoníaco, se ajusta el valor pH a 8. En el transcurso de 1 hora se calienta a 60-65° dejándose fluir tanto amoníaco, de manera que se mantenga un valor pH constante de 8. Tan pronto como <sup>no</sup> se consuma más amoníaco se agregan 250 partes de ácido clorhídrico al 35 % y la
15. suspensión obtenida se calienta durante 3 horas a 85-90°. A continuación se filtra la precipitación y se lava con 1000 partes de ácido clorhídrico al 1%.

- La torta de filtrado se agita en 1000 partes de agua. Se agrega tanta sosa cáustica hasta que se
20. logre un valor pH de 7. Se calienta a continuación a 65-70° agregando 18,5 partes de 2,4,6-tricloropirimidina manteniendo el valor pH de 6-7 mediante la adición de sosa cáustica. Tan pronto como no se consuma más sosa cáustica se precipita el colorante con sal, se filtra
25. y se seca en vacío a 60-70°. Se obtiene un polvo azul oscuro que tiñe el algodón y las fibras de celulosa regenerada en tonalidades azul turquesa sólidas a la luz, al lavado y al sudor.

- El cloruro del ácido cobreftalocianinotetra-
30. sulfónico se obtiene de la siguiente manera:



254104

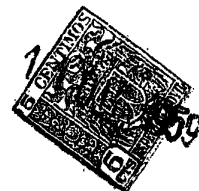
- Se disuelven 57,6 partes de cobreftalocianina en 270 partes de ácido clorosulfónico, la solución se calienta durante 3 horas a 145°, se deja entonces enfriar a 75-80° y en el transcurso de aprox. una hora se le
5. gotean 33,5 partes de cloruro tionílico, manteniéndose la temperatura a 70-75°. Después de continuar agitando durante 3 horas a esta temperatura se enfría la masa a temperatura de ambiente y se vierte sobre 1500 partes de hielo. El cloruro del ácido cobreftalocianinotetrasulfónico precipitado se filtra y se lava con ácido
10. clorhídrico al 1%. Para la ulterior elaboración sirve la torta de filtrado húmeda.

EJEMPLO 2.

- Se procede como en el ejemplo 1, empleándose
15. 15 partes de 1-amino-4-acetilo-aminobenzol en lugar de 15 partes de benzol 1-amino-3-acetiloamínico.

EJEMPLO 3.

- 37,6 partes de ácido 1,4-diaminobenzol-3-sulfónico se ponen en 500 partes de agua, mediante
20. adición de sosa caústica, a un valor pH de 7. A continuación se agregan 36,7 partes de 2,4,6-tricloropirimidina. Agitando bien se deja fluir tanta sosa caústica de manera que se mantenga un valor pH de 6-7. Después de unas 3 horas se ha terminado la reacción. En esta
25. solución se introduce una torta de filtración ácida de cloruro del ácido cobreftalocianinotetrasulfónico, obtenida por sulfoclorización de 57,6 partes de cobreftalocianina según los datos en el ejemplo 1. La mezcla se ajusta con sosa caústica a un valor pH de 7. Entonces se agregan 100 partes de acetato sódico y 14 partes de



- solución de amoníaco al 25% y la mezcla se agita durante 48 horas. A continuación se eleva la temperatura a 65-70°. Después de 2 horas se separa el colorante mediante la adición de sal común. Se filtra y a 60-70° se seca en vacío. El nuevo colorante tiene propiedades similares al descrito en el ejemplo 1.
- 5.

EJEMPLO 4.

- 57,6 partes cobreftalocianina se sulfoclorizan según los datos del ejemplo 1. La torta de filtrado ácida se prepara con 800 partes de agua. Se agregan 37,6 g de ácido 1,3-diamino-benzol-4-sulfónico y agregando sosa caústica se pone el valor pH de la mezcla a 7. A continuación se agregan 100 partes de acetato sódico y 14 partes de solución de amoníaco al 25% y la masa se agita durante 48 horas. Después se calienta durante 2 horas a 65-70° y el colorante se precipita entonces mediante la adición de ácido clorhídrico. Se filtra y se lava con ácido clorhídrico diluido.
- 10.
- 15.

- La torta de filtrado se prepara con 1000 partes de agua y agregando sosa caústica se neutraliza. Se agregan entonces 18,5 partes de 2,4,6-tricloropirimidina y se calienta a 90-95°. El valor pH de la masa se mantiene a 6-7 mediante la adición de sosa caústica. Tan pronto como haya terminado la condensación se separa el colorante mediante la adición de sal común. Se filtra y se seca en vacío a 60-70°.
- 20.
- 25.

EJEMPLO 5.

Se procede como en el ejemplo 1 empleando 10,5 partes de 1-amino-2-acetiloaminoetano en lugar de 15 partes de 1-amino-4-acetiloaminobenzol.

254104



EJEMPLO 6.

Cloruro del ácido cobreftalocianinotetrasulfónico obtenido por sulfoclorización de 57,6 partes de cobreftalocianina, se condensa según los datos del ejemplo 1; con 15 partes de 1-amino-4-acetiloaminobenzol y 14 partes de solución de amoníaco al 25 %.

El producto intermedio preparado en 1000 partes de agua se neutraliza con sosa cáustica. Se agregan 31,5 partes de 2,4,6-tribromopirimidina y se calienta a 60-70°. El valor pH se mantiene en 6-7 mediante la adición de sosa cáustica. Tan pronto como no se consume más sosa cáustica se separa el colorante mediante adición de sal común. Se filtra y se seca a 60-70° en vacío.

EJEMPLO 7.

Se procede como en el ejemplo 3 empleando 63 partes de 2,4,6-tribromopirimidina en lugar de 36,7 partes de 2,4,6-tricloropirimidina.

EJEMPLO 8.

Se procede como en el ejemplo 1 empleando 22,8 partes de 2,4,5,6-tetracloropirimidina en lugar de 18,5 partes de 2,4,6-tricloropirimidina.

EJEMPLO 9.

57,6 partes de cobreftalocianina se calientan en 270 partes de ácido clorosulfónico durante 2-3 horas a 145-150°. A continuación se deja enfriar la solución a 80° y a esta temperatura se gotean 50 partes de cloruro-tionílico. La temperatura se mantiene aún durante 2-3 horas a 80-90°. Después se vierte la masa enfriada a 30° sobre 1500 partes de hielo. La precipitación de cloruro del ácido cobreftalocianinotetrasulfónico formada se

254104



- aspira y se lava con 500 partes de ácido clorhídrico al 1,5 %. La torta de filtrado se prepara con 300 partes de hielo y 300 partes de agua. En esta suspensión se vierten primeramente 15 partes de 3-amino-1-acetiloamino-  
5. benzol y a continuación se gotea solución de amoníaco hasta que se alcance un valor pH de 8. La temperatura se aumenta ahora, durante el transcurso de 1 hora, a 50° manteniéndose por la adición lenta de amoníaco el valor pH en 8. Tan pronto como no se consuma más amoníaco a 50°  
10. ha terminado la condensación

Se agregan ahora 200 partes de ácido clorhídrico conc. y la suspensión se calienta durante 3 horas a 85-90°. La precipitación se aspira en caliente y se lava con 3000 partes de ácido clorhídrico al 1%.

15. La torta de filtrado se prepara con 1000 partes de agua y mediante la adición de sosa cáustica se disuelve con valor pH de 7-7,5. Esta solución se gotea en el curso de 1 hora en una suspensión de 18,4 partes de cloruro cianúrico en 300 partes de agua. El  
20. valor pH se mantiene, mediante la lenta adición de sosa cáustica diluída, en 5-7, La mezcla de reacción se enfría aquí a una temperatura de 0-5°. Tan pronto como no se consuma más sosa cáustica se separa el colorante mediante la adición de cloruro sódico. Este se aspira,  
25. se lava con una solución de cloruro sódico y se seca en vacío a 30-35°. Se obtiene un polvo azul oscuro que tiñe el algodón y las fibras de celulosa regenerada en tonalidades azul turquesa sólidas a la luz, al lavado y al sudor.



254104

EJEMPLO 10.

- Se procede como en el ejemplo 9. Antes de precipitar con sal el colorante, se agregan 17,3 partes de ácido 4-aminobenzol-1-sulfónico y 8,5 partes de bicarbonato sódico y se calienta durante 2-3 horas a 30-40°.
5. Se precipita con sal de cloruro sódico el colorante, se aspira, se lava con una solución de cloruro sódico y se seca en vacío a 30-35°. Se obtiene un polvo azul oscuro, que tiñe algodón y fibras de celulosa regenerada
10. en tonalidades azul turquesa de muy buena solidez a la luz, al lavado y al sudor.

EJEMPLO 11.

- Se condensa cloruro del ácido cobreftalocianinotetrasulfónico con 3-amino-1-acetilaminobenzol y amoníaco, y el producto de reacción se saponifica como descrito en el ejemplo 9. A la solución neutra del colorante se agregan 8,5 partes de bicarbonato sódico y la solución obtenida de la siguiente manera:
15. 18,4 partes de cloruro cianúrico se agitan en 300 partes de agua y a 0-5° se mezcla lentamente con 17,3 partes de ácido 4-aminobenzol-1-sulfónico. El valor pH se mantiene en 5-7 mediante la lenta adición de sosa cáustica diluida. La reacción está terminada tan pronto como no se consuma más sosa
20. cáustica. La mezcla así obtenida se calienta durante 2 - 3 horas a 40°. A continuación se precipita con sal el colorante, se lava con solución de cloruro sódico y se seca en vacío a 30-35°. El colorante obtenido es idéntico al colorante del ejemplo 10.
- 25.



254104

EJEMPLO 12.

Se procede como en el ejemplo 9 empleándose 4-amino-1-acetiloaminobenzol en lugar de 3-amino-1-acetiloaminobenzol. El colorante obtenido posee propiedades igual de buenas que el colorante del ejemplo 9.

EJEMPLO 13.

Una torta de filtrado húmeda de cloruro del ácido cobreftalocianinotetrasulfónico, obtenida como descrito en el ejemplo 9, se prepara con 300 partes de hielo y 300 partes de agua. Se esparcen 18,8 partes de ácido 1,3-diaminobenzol-4-sulfónico. Mediante la adición de solución de amoníaco se pone el valor pH de la suspensión a 8. Se agita durante 5 horas a temperatura de ambiente y a continuación se calienta en el transcurso de 1 hora a 50° manteniéndose mediante la lenta adición de solución de amoníaco, el valor pH en 8.

Tan pronto como a 50° no se consuma más amoníaco ha terminado la condensación. El producto de reacción se separa mediante la adición de ácido clorhídrico, se filtra y se lava con ácido clorhídrico diluido.

La torta de filtrado se prepara con 1000 partes de agua y mediante la adición de sosa cáustica se disuelve hasta el punto neutro. Esta solución se gotea en el transcurso de 1 hora a una suspensión de 18,4 partes de cloruro cianúrico en 300 partes de agua, manteniéndose con sosa cáustica diluida el valor pH en 5-7.

La mezcla de reacción se enfría a 0-5°. Tan

254104



pronto como no se consuma más sosa cáustica se precipita con sal el colorante. Este se aspira, se lava con solución de cloruro sódico y a continuación se seca en vacío a 30-35°.

5. EJEMPLOS DE TEÑIDO.

A. Satén de algodón se imprime con una pasta de impresión de la siguiente composición:

30 partes del colorante obtenido según el ejemplo 9

100 partes de urea

10. 490 partes de agua

350 partes de un espesamiento de alginato sódico al 4%

30 partes de carbonato sódico

1000 partes

El material textil seco se vaporiza durante

15. 10 a 15 minutos a 102 hasta 104° y a continuación se enjuaga a fondo en frío y caliente. Después de jabonar hirviendo y ulterior enjuagado y secado se obtiene una impresión azul turquesa brillante tirando a rojo de buena solidez al mojado y a la luz.

20 B. Una flota de teñido de 1000 partes de agua desendurecida y 1 parte de colorante del ejemplo 13 se alimenta, a 30-50°, con 100 partes de madejas de algodón mercerizadas previamente humectadas. En el plazo de 15 minutos se aumenta la temperatura de la flota a 90-100°. Simil-

25. táneamente se agregan 60 partes de sulfato sódico calc. en 3 - 4 porciones. A continuación se agregan al baño 30 partes de carbonato sódico calc. y se sigue tificando durante 1 - 1½ horas a 90-100°. El tinte obtenido se enjuaga en frío y caliente y a continuación se saponifica hirviendo bajo adición de 5 g/l de jabón durante 15



- minutos, se vuelve a enjuagar bien y entonces se seca.
- Se obtiene un teñido azul turquesa tirando a verde con excelente solidez al mojado y a la luz.
- C. 100 partes de celulosa se tratan al Foulard con una
5. solución al 2% acuosa neutra del colorante del ejemplo 1 en presencia de 1 g/l de aceite de rojo turquesa. El material así impregnado se exprime entonces hasta 1,6 - 2,2 veces su peso seco original. El material textil húmedo se introduce en un baño de revelado (Proporción de flota 1:30) que contiene 300 g/l de cloruro sódico y 5 cm<sup>3</sup>/l de sosa cáustica de 36°Bé y muestra una temperatura de 90-95°, y se deja durante 20-30 minutos en este baño. El material textil así tratado se enjuaga a fondo en agua fría y a continuación se saponifica
- 10 hirviendo, durante 20 minutos, bajo adición de 5 g/l de jabón y 2 g/l de bicarbonato sódico (proporción de flota 1:20). A continuación se vuelve a enjuagar y se seca. El teñido azul turquesa obtenido es sólido a la luz, lavado, sudor, agua, hervor con sosa, frote y
15. planchado. En igual forma se puede teñir también algodón o viscosa. El mismo procedimiento de impregnación es también adecuado para los colorantes de los ejemplos 2 hasta 8 y 10 hasta 11, mientras que para los colorantes de los ejemplos 9, 12 y 13 el fijado ya se efectúa a
20. una temperatura de 20 hasta 40°.
- 25.

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 las patentes presentadas en Suiza, con las fechas y números siguientes: 12 de diciembre de 1958, nº 67.222 y 24 de abril de 1959, nº 72.519, 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 colorantes ftalocianínicos"; caracterizándose por lo siguiente:

10. 12.- Procedimiento para la obtención de colorantes ftalocianínicos, que se obtienen si 1 molécula del cloruro del ácido polisulfónico de la fórmula general

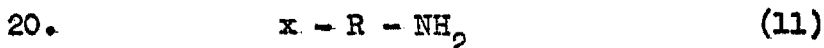


donde Pc significa el resto ftalocianínico,

Me = Mg, Al, Cr, Fe, Co, Ni, Cu o Zn,

y n la cifra 2, 3 o 4,

1 o 2 moléculas de una amina de la fórmula general

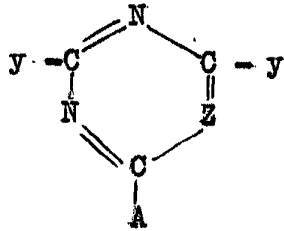


donde R significa un resto orgánico, en caso dado sustituido,

x un grupo amínico o un sustituyente fácilmente transformable en tal,

25. y 1 o 2 moléculas de una amina de la fórmula

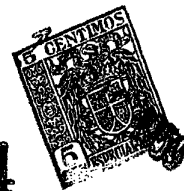
2541048 1959



(111)

- donde y está por cloro o bromo
5. Z está por N, C-H, C-Cl o C-Br,  
A cuando Z está por N, significa cloro, bromo,  
-NH<sub>2</sub> o un resto orgánico, en caso dado sustituido,  
o, cuando Z está por C-H, C-Cl o C-Br, significa cloro o  
bromo, se ligan entre sí, en secuencia arbitraria, en
10. forma tal, que uno de los grupos amínicos de la molécula  
o de las 2 moléculas de amina (11) se condensan con uno  
o 2 átomos de cloro del cloruro del ácido sulfónico (1)  
el otro grupo amínico de la molécula o de las 2 moléculas  
de amina (11), en caso necesario después de previa trans-
15. formación del sustituyente transformable en un grupo  
amínico en este, con un átomo de cloro de la molécula  
o de las 2 moléculas del compuesto (111) bajo salida  
de clorhidrógeno, caracterizado porque la reacción del  
cloruro del ácido sulfónico (1) se efectua con la
20. molécula o las 2 moléculas de la amina (11) en agente  
acuoso en presencia de amoníaco.
- 22.- Procedimiento según la reivindicación 1ª,  
caracterizado porque la condensación del cloruro del  
ácido polisulfónico de la fórmula (1) resp. del acina  
de la fórmula (111) con el amina de la fórmula (11) se
25. efectua a temperaturas por debajo de 100°C.

254104



5. 3º.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el producto intermedio del cloruro del ácido polisulfónico de la fórmula (I) y del amina de la fórmula (II) se condensa con un compuesto de la fórmula (III), donde Z está por N y A por halógeno, y el producto de reacción así obtenido se condensa con 1 molécula de un compuesto que muestre un átomo de hidrógeno fácilmente móvil.

10. 4º.- Procedimiento según la reivindicación 3ª, caracterizado porque las dos reacciones de condensación se efectúan en el mismo medio acuoso con un valor pH que no varía fuertemente del punto neutro y a temperaturas por debajo de 100º.

15. 5º.- Procedimiento para la obtención de colorantes ftalocianínicos; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria que consta de dieciséis hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,  
SANDOZ A.G.

11 DIC. 1959

J. BOMEZ ACERO Y MODEI