

254256



P A T E N T E
D E
I N V E N C I Ó N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACIÓN DE NUEVOS COLORANTES DE FTALOCIANINA", a favor de la firma suiza CIBA SOCIÉTÉ ANONYME, residente en BASILEA (Suiza).

- / -

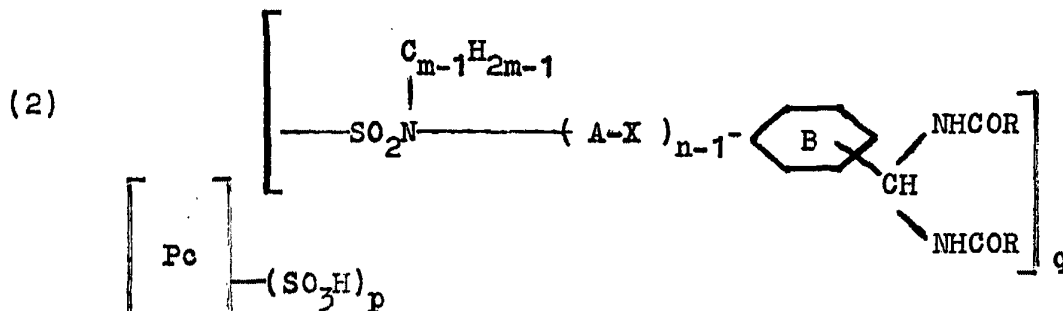
MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a nuevos colorantes de ftalocianina, solubles en agua, que contienen por lo menos 2 grupos hidrosolubilizantes y por lo menos un radical de la fórmula



en la cual R significa un grupo vinilo o beta-halogenoetilo;
5. y en particular se refiere a colorantes de la fórmula

254256



en la cual

- Pc significa el radical de una ftalocianina,
 A un radical orgánico bivalente,
 X un grupo azoico o imino,
 5. m un número entero por valor de 5 a lo sumo,
 n un número entero por valor de 2 a lo sumo,
 p un número entero por valor de 2 cuando menos,
 q un número entero por valor de 1-2, y
 R tiene el significado referido antes. El radical bencénico
 10. B puede estar también unido directamente o por medio del puente A-X con el grupo de sulfamida ftalocianínica.
 A representa de preferencia el radical de un componente azoico, por ejemplo un radical bencénico, acetacético-arilido o heterocíclico, y en particular un radical
 15. 1-fenilpirazolon-5.

20. Se llega a los nuevos colorantes si se condensan halogenuros acidosulfónicos de colorantes ftalocianínicos con compuestos orgánicos que contengan un grupo amino acilable, se saponifican eventualmente los grupos de halogenuro acidosulfónico no condensados y se copula eventualmente el producto de condensación obtenido con un componente diazoico, para lo cual hay que escoger los componentes de tal modo que en la molécula del

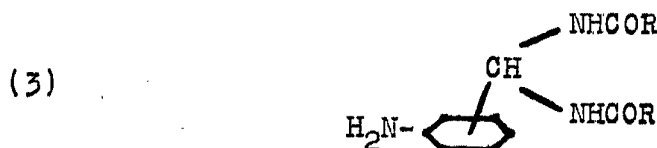


254256

colorante acabado existan por lo menos dos grupos acidossulfónicos y un grupo de la fórmula (1).

5. En calidad de materias de partida apropiadas para el procedimiento que aquí se expone entran en consideración ftalocianinas tanto desmetalizadas como metálicas, por ejemplo ftalocianinas de zinc, cobalto, níquel, pero en particular ftalocianinas de cobre. Especial interés presentan las ftalocianinas cúpricas con grupos acidossulfónicos. Según que en su preparación se parta del ácido 4-sulfoftálico o se proceda por sulfonación o respectivamente sulfocloración de la cuproftalocianina, los grupos acidossulfónicos se hallan en posición 4 o 3 en la molécula ftalocianínica. Las ftalocianinas de partida deben presentar, además de grupos acidossulfónicos que puedan existir en ellas, un grupo de halogenuro acidossulfónico por lo menos. Esta clase de compuestos se obtienen, por ejemplo, haciendo reaccionar ácidos ftalocianin-tri- o tetrasulfónicos con agentes acidohalogenantes, como los halogenuros de fósforo, el cloruro de tionilo o el ácido clorosulfónico, e hidrolizando parcialmente los sulfohalogenuros obtenidos.

10. 15. 20. Estas materias de partida se han de hacer reaccionar con compuestos orgánicos que contengan un grupo amino u oxilable, por ejemplo con compuestos de la fórmula



25. en la cual R tiene el significado antes referido y el núcleo puede presentar otros substituyentes más, por ejemplo grupos alquilo o átomos de halógeno, con lo cual se llega a colorantes azules.

254256



- El compuesto de la fórmula (3) puede obtenerse por reducción del correspondiente compuesto nitro en condiciones en que no se desdoblén los radicales ácidos, de preferencia por hidrogenación catalítica. Los compuestos nitro pueden prepararse, por ejemplo, según el procedimiento de la memoria de la patente norteamericana nº 2 475 876, por condensación de 1 mol de un nitroaldehído con 2 moles de amida del ácido beta-cloropropiónico o de amida del ácido acrílico en presencia de ácidos fuertes, en particular ácido clorhídrico o ácido sulfúrico.
5. Sin embargo, también se pueden condensar los sulfocloruros de ftalocianina con un componente de copulación que contenga un punto de copulación y un grupo amino acilable y copular al producto de condensación así obtenido un componente diazoico que contenga la agrupación $-\text{CH}(\text{NHCOR})_2$, para mayor ventaja el compuesto diazoico de la amina de fórmula (3), con lo cual se llega a colorantes verdes. En calidad de componentes de copulación que contienen grupos amino acilables cabe citar los aminofenoles como el 1,3- o 1,4-aminofenol, las aminoaceticoarilidas como la 1-amino-3- o -4-acetacéticoanilida, las aminopirazolonas, en particular 1-aminofenil-5-pirazolonas como la 3'- o 4'-aminofenil-3-metilpirazolona-5 o la 3'- o 4'-aminofenil-3-carboxipirazolona-5; estos componentes de copulación pueden contener en los radicales bencénicos todavía otros grupos acidosulfónicos más. Es conveniente calentar en medio débilmente alcalino los componentes de copulación, antes de ésta, hasta que los grupos de sulfocloruro que todavía pudieran estar presentes se hallen completamente hidrolizados. La copulación con el compuesto diazoico se efectúa convenientemente en medio débilmente ácido, neutro hasta alcalino, por ejemplo en
10. 15. 20. 25. 30.

254256



medio alcalibicarbonatalcalino, de preferencia en frío.

Los colorantes que se obtienen de acuerdo con este procedimiento se prestan para teñir y estampar los más diversos materiales, en particular materiales polihidroxilados de estructura fibrosa como la celulosa y las fibras sintéticas, por ejemplo las hechas de alcohol polivinílico, celulosa regenerada o también materiales naturales, como por ejemplo el lino o sobre todo, el algodón. Son aptos para teñir según el método llamado de la tintura directa y también según los métodos de estampación o de foulardeado, después de lo cual los colorantes aplicados a los géneros que se han de teñir se fijan por tratamiento térmico, por ejemplo mediante vaporización en presencia de álcali. Se recomienda emplear en la fijación de los colorantes sobre los materiales que se han de teñir álcalis bastante fuertes, por ejemplo hidróxidos alcalinos, a fin de efectuar una fijación mejor; se obtienen ya buenos resultados con pH superior a 9, y aún mejores si el pH es superior a 10.

Las tinturas obtenibles sobre fibras celulósicas con los colorantes a que se refiere este invento se distinguen por la pureza de sus matices, por buena solidez frente a la acción de la luz y sobre todo por excelente solidez frente a la acción del lavado.

En ciertos casos puede ser ventajoso someter a un tratamiento ulterior las tinturas que se obtienen con este procedimiento. Así, por ejemplo, resulta conveniente enjabonar las tinturas obtenidas; con este tratamiento posterior se eliminan las cantidades de colorantes que no han quedado completamente fijadas.

Los colorantes que son objeto de este invento sirven también para teñir y estampar materiales textiles nitrogenados

2542



como el cuero, la seda y sobre todo la lana, así como fibras de superpoliamida o superpoliuretano en baño débilmente alcalino.

5. Las tinturas que se obtienen sobre lana con tales colorantes son excelentemente sólidas frente al lavado y al batanado.

10. En los ejemplos que se dan a continuación, se entiende por "partes", en tanto no se indique otra cosa, partes en peso, mientras los porcentajes expresan porcentajes en peso y las temperaturas están registradas en grados Celsius. Entre partes en peso y volúmenes existe la misma relación que entre gramos y centímetros cúbicos.

EJEMPLO 1.

15. Se introducen en 275 partes de ácido clorosulfónico, agitando, 28,8 partes de ftalocianina cúprica de manera que la temperatura no suba a más de 30°. Se continúa la agitación a la temperatura ambiente durante media hora. Luego se lleva la mezcla de reacción, en el curso de 1 1/2 horas, a una temperatura de 130 a 133° y a continuación se sigue agitando a esta

20. temperatura durante 4 horas. Después de enfriar, se la vierte, con buena agitación, sobre una mezcla de 250 partes de agua, 140 partes de cloruro sódico y 1500 partes de hielo desmenuzado. Al hacer esto hay que vigilar que la temperatura no suba a más de 3°. Se agita brevemente, se filtra y se lava en el nucho

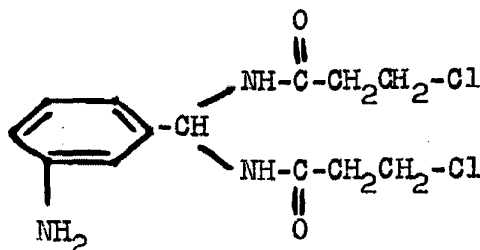
25. con una mezcla de 300 volúmenes de solución saturada de cloruro-sódico y 150 partes de hielo.

30. El sulfocloruro así obtenido se mezcla por agitación, en forma de pasta ácida, con 150 partes de hielo y se ajusta con solución diluída y fría de hidróxido sódico a un pH de 6,5 a 7,0.



254258

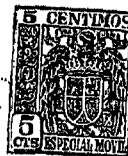
Se disuelven en caliente 16 partes del compuesto de la fórmula



5. en 280 volúmenes de acetona y se agrega esta mezcla a la pasta de sulfocloruro neutralizada y bien agitada. Inmediatamente se añade 25 volúmenes de piridina y se agita todo ello 24 horas a temperatura ambiente. Mediante la adición de ácido clorhídrico concentrado hasta reacción claramente congoácida se precipita el colorante y se filtra. Se mezcla el producto con
10. agua mediante agitación, se le ajusta a pH 7,5 con solución diluída de hidróxido sódico y se diluye a 1000 volúmenes con agua. Se agita durante algún tiempo a temperatura de 30 a 40°, siempre con pH débilmente alcalino, y de esta manera entra el colorante en solución excepto vestigios de partes insolubles. Se filtra la solución. En el filtrado se precipita el colorante salándolo con cloruro sódico, se filtra y a continuación
15. se seca en vacío.

20. El colorante así obtenido da sobre algodón y viscosa, estampando por el procedimiento descrito en el ejemplo 6, tinturas azul turquí, fijadas de modo sólido frente a la acción del lavado.

Se obtiene un colorante semejante si se emplea el sulfocloruro descrito en el ejemplo 2 y se condensa, conforme al ejemplo 1, con m-aminobenciliden-di-beta-cloropropionilamida.



254256

E J E M P L O 2.

5. Se introducen en 155 volúmenes de ácido clorosulfónico 28,8 partes de ftalocianina cúprica y se calienta a 140°, en el curso de 1 a 1 1/2 horas, la mezcla reaccional bien agitada. A continuación se la mantiene durante 2 horas a temperatura de 138 a 140°. Después de enfriar hasta 80 a 85°, se imtilan lentamente 25 volúmenes de cloruro de tionilo. Seguidamente se calienta a temperatura de 90 a 93° y se agita durante 3 horas a esta temperatura.
10. Se vierte el producto reaccional en una mezcla de 140 partes de cloruro sódico y 1500 partes de hielo y agua, se filtra y se lava bien con agua helada.
15. El sulfocloruro se mezcla por agitación con 75 partes de agua y 75 partes de hielo hasta formar una pasta fina y se ajusta a pH 7 y 7,3, a 0°, con solución diluída de hidróxido sódico.
20. Se disuelven en 150 partes de agua, con adición de 20 partes de carbonato sódico y en forma neutra, 44 partes de ácido 1-(3'-aminofenil)-5-pirazolon-3-carboxílico y se agrega esta solución a la pasta neutralizada de sulfocloruro. A continuación se añaden a la mezcla reaccional 20 volúmenes de piridina y se agita todo ello a temperatura ambiente durante 24 horas.
25. Para aislar el colorante se ajusta la solución, en frío y con ácido clorhídrico concentrado, a reacción congoácida y se separa por filtración el producto precipitado. Para eliminar lo más completamente posible los componentes de aminofenilpirazolona no condensados, se disuelve el colorante alcalinamente, se vuelve a precipitar con ácido clorhídrico y se filtra. Seguidamente se vuelve a disolver en agua a pH 6 a
- 30.

254256

17 D



5. 6,6 y se trata térmicamente, siempre a punto débilmente alcalino, hasta hidrolizar completamente todos los grupos de sulfocloruro todavía presentes. A continuación se precipita salando con cloruro sódico a temperatura de 60 a 65°, se filtra y se lava.

10. Este componente de copulación es disuelto en 500 partes de agua con adición de 50 partes de bicarbonato sódico. Se diazoan en forma ordinaria, con ácido clorhídrico y nitrito sódico, 31,8 partes de m-aminobenciliden-di-beta-cloropropionilamida y esta solución de diazonio se agrega lentamente, a temperatura de 0 a 10°, al componente de copulación, disuelto alcalinamente, que se ha mencionado antes. El colorante verde que se precipita al terminar la copulación, se aísla por filtración. Para transferirlo a una forma bien soluble en agua, se mezcla el colorante en frío con agua, por agitación, se le disuelve con adición de 35 volúmenes de solución 1n de hidróxido sódico y se le elabora en un secador de pulverización para convertirlo en un polvo sólido.

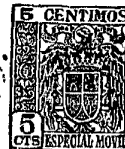
20. En la estampación de algodón según el procedimiento descrito en el ejemplo 6 se obtienen matices verdes brillantes, fijados con solidez frente a la acción del lavado.

Aplicándolo conforme al ejemplo 7, este colorante proporciona también tinturas sólidas al lavado.

E J E M P L O 3.

25. Se incorporan a 141 volúmenes de ácido clorosulfónico, con refrigeración, 28,8 partes de ftalocianina cúprica. Se calienta luego durante 1 hora a temperatura de 70 a 75°, con agitación, y a continuación se aumenta la temperatura en el curso de 1 1/2 horas hasta 130-132°. Llegando a esa temperatura, se prosigue la agitación por 4 horas. Después de enfriar hasta 80°,

30.



254256

5. se instilan en el curso de 1 hora 60 volúmenes de cloruro de tionilo y seguidamente se agita a temperatura de 70 a 80° durante una hora más. Después de enfriar hasta la temperatura ambiente, se vierte sobre hielo. Se separa por aspiración el sulfocloruro de ftalocianina cúprica y se le lava abundantemente con agua helada. El residuo del nuche se mezcla por agitación con etanol, se filtra, se lava ulteriormente con alcohol y se seca en el vacío a 60°.

10. Este sulfocloruro es incorporado lentamente, con enfriamiento y agitación, a 66 partes de sulfonato o-bencénico de la 1-3'-aminofenil-3-metil-pirazolona-5, disueltas en 200 partes de piridina. Se agita la mezcla reaccional durante 24 horas a la temperatura ambiente. Luego se vierte sobre 800 volúmenes de etanol, se filtra y se lava con alcohol. Para saponificar 15. la agrupación de sulfonato o-bencénico se calienta el colorante a temperatura de 80 a 90°, durante una hora, con 400 volúmenes de solución 1-normal de hidróxido sódico y 16 volúmenes de piridina. El colorante se precipita por adición de ácido clorhídrico concentrado. Representa un componente de copulación que se une a temperatura de 0 a 10°, en solución acuosa 20. y en presencia de carbonato sódico en exceso, con el compuesto de diazonio preparado por diazoación de 21 partes de 3-aminobenciliden-di-acrilamida con ácido clorhídrico y nitrato sódico. Terminada la copulación, se aísla por filtración el colorante precipitado y se le seca en el vacío. 25.

30. Si en lugar de la 3-aminobenciliden-di-acrilamida se emplea una porción equivalente de 3-aminobenciliden-bis-(beta-cloropropionil)-amida, se obtiene un colorante semejante. En este caso, para obtener una buena solubilidad en agua se transforma el colorante al estado de enolato mediante la cantidad



254256 170

teóricamente necesaria de solución de hidróxido sódico y se termina la elaboración en el secador de pulverización.

En la estampación de algodón se obtiene, procediendo según el ejemplo 6, tinturas verdes fijadas con solidez frente a la acción del lavado.

5.

E J E M P L O 4.

Se incorporan a 75 volúmenes de ácido clorosulfónico 24,6 partes de sal sódica del ácido cuproftalocianin-3,4',4'',4'''-tetrasulfónico. Con buena agitación, se lleva la mezcla reaccional a temperatura de 80 a 83°. Se instilan, en el curso de una hora, 27 volúmenes de cloruro de tionilo. A continuación se deja reaccionar 4 horas a temperatura de 80 a 85°. Se vierte como de costumbre el sulfocloruro sobre hielo, se filtra y se lava en el nucho con agua helada.

10.

15.

Se mezcla el sulfocloruro agitándolo con hielo hasta formar una pasta fina y se le ajusta a pH 7,0 en frío, por medio de solución diluída de hidróxido sódico. Se disuelven en caliente 8,3 partes de m-aminobenciliden-di-beta-cloropropionilamida en 130 volúmenes de acetona. Esta solución acetónica se agrega a la pasta neutralizada de sulfocloruro y se añaden inmediatamente 22 volúmenes de piridina. Al cabo de un período de 48 horas de reacción a la temperatura ambiente, se sala en frío con ácido clorhídrico concentrado. El colorante que se precipita es convertido a forma filtrable por medio de la adición de solución saturada de cloruro sódico y se le filtra en el nucho. Se mezcla por agitación el colorante con hielo y se le ajusta con solución diluída de hidróxido sódico a pH 8. Luego se separa el colorante a 40° por adición de cloruro sódico.

20.

25.

30.

El colorante obtenido de esta manera proporciona sobre



254256

el algodón, estampando según el procedimiento descrito en el Ejemplo 6, tinturas azules sólidas al lavado.

E J E M P L O 5.

5. Se disuelven en 90 volúmenes de piridina 5,65 partes de 1-amino-2-metoxi-4-acetoacetilamino-5-clorobenceno. Con enfriamiento y agitación, se incorporan a la solución 19,4 partes de tetrasulfocloruro seco de cuproftalocianina-3,3',3'',3''''.

10. Se agita la mezcla reaccional a temperatura ambiente durante 24 horas. Para completar su elaboración, se vierte en etanol, se filtra y se lava bien en el noche con alcohol.

Se disuelve el colorante en agua, con adición de solución de hidróxido sódico en exceso, y se agrega un poco de piridina.

15. Al mismo tiempo se disuelven en 150 partes de agua y 5 volúmenes de ácido clorhídrico concentrado 6,4 partes de m-aminobenciliden-di-beta-cloropropionilamida y se diazoa en frío con 20 volúmenes de una solución 1-normal de nitrito sódico. Este compuesto de diazonio se agrega lentamente al componente de copulación preparado antes. Terminada la copulación, se ajusta el pH a 7. Se añaden en frío 20 volúmenes de solución 1-normal de hidróxido sódico y se seca el producto en el pulverizador secador.

20. El colorante obtenido de esta manera tiñe el algodón, procediendo según el método indicado en el ejemplo 6, con tonalidades verdes sólidas al lavado.

E J E M P L O 6.

25. Se disuelven 30 partes del colorante obtenido según el ejemplo 2 en 339 partes de agua, se agregan 150 partes de urea, se incorpora a 450 partes de un espesamiento de alginato sódico,

30.



254256

5. se trata con 30 partes de potasa y con 1 parte de hidróxido
sódico al 40%. Con el color de estampación así obtenido se
estampa como de costumbre un tejido de algodón y se le seca.
Luego se le vaporiza durante 5 minutos a temperatura de 100
a 101°, se le enjuaga, se le saponifica, se vuelve a enjuagar
y se seca. De esta manera se obtienen estampados verdes bri-
llantes.

E J E M P L O 7.

10. 5 partes del colorante obtenido según el ejemplo 2
se disuelven en 80 partes de trifosfato sódico en 400 partes
de agua y se diluyen a 4000 partes. Después de agregar 80 partes
de cloruro sódico, se introducen en este baño tintóreo 100
partes de un tejido de algodón, se aumenta la temperatura a
60° en el curso de media hora, se vuelven a agregar 80 partes
15. de cloruro sódico, se aumenta la temperatura a 80° en el cur-
so de un cuarto de hora y se la mantiene así durante media
hora. A continuación se enjuaga y se enjabona la tintura ob-
tenida, durante 15 minutos, en una solución hirviente al 0,3%
de un detergente desionizado. Esta tintura presenta excelen-
20. tes propiedades de solidez.

En lugar de trifosfato sódico puede emplearse también
en este Ejemplo, con resultado igualmente bueno, carbonato só-
dico.

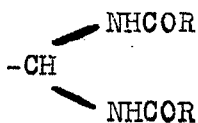
25. La invención, dentro de su esencialidad, puede ser de-
sarrollada en otras formas de realización que difieran en de-
talle de la indicada a título de ejemplo, a las cuales alcan-
zará igualmente la protección que se recaba. Podrá, pues, rea-
lizarse con los medios y aparatos más adecuados, por quedar
todo ello comprendido en el espíritu de las reivindicaciones.



NOTA 254256

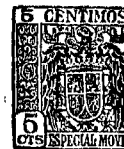
Descrito el objeto de la invención, se declara nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridades suizas núms. 67 476 del 18 de Diciembre de 1958 y 79 903 del 27 de Octubre de 1959, existiendo en ambas unidad de invención.

- 5. 1. Procedimiento para la preparación de nuevos colorantes de ftalocianina, caracterizado por el hecho de que se hace reaccionar un colorante de ftalocianina, que contiene por lo menos un grupo de halogenuro de ácido sulfónico, con compuestos orgánicos que contienen un grupo amino acilable y, eventualmente después de saponificar los grupos de halogenuro de ácido sulfónico que no han reaccionado, se copula eventualmente el producto de condensación obtenido con un componente diazoico, para lo cual hay que escoger los componentes de manera que en la molécula de colorante acabado existan por lo menos dos grupos ácido-sulfónicos y un grupo de la fórmula
- 10.
- 15.



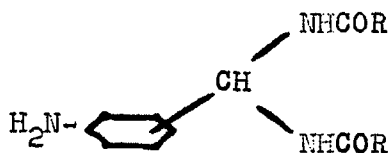
en la cual R significa un grupo vinilo o beta-halogenoetilo.

- 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que se parte de ftalocianinas que contienen por lo menos dos grupos acidosulfónicos.
- 20. 3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por el hecho de que se parte de ftalocianinas cúpricas.
- 4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por el hecho de que se condensa un sulfocloruro



254256

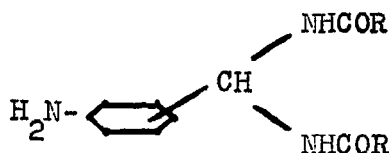
de ftalocianina con un compuesto de la fórmula



en la cual R tiene el significado referido antes y el núcleo bencénico puede presentar todavía otros substituyentes más.

5. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por el hecho de que se condensa un sulfocloruro de ftalocianina con un componente de copulación que presenta un grupo amino acilable y se copula el producto de condensación con el compuesto diazoico de una amina de la fórmula

10.



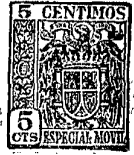
en la cual R tiene el significado antes referido y el núcleo bencénico puede presentar todavía otros substituyentes más.

6. Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado por el hecho de que se emplea como componente de copulación una 1-aminofenil-5-pirazolona.
7. Procedimiento para la preparación de nuevos colorantes de ftalocianina.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, que consta de dieciséis hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras, acompañadas de

20.

254256



la documentación correspondiente.

Madrid, a 17 de Diciembre de 1959

CIBA SOCIÉTÉ ANONYME

p.a.

JANE ISEBA MORALES