

260286



PATENTE DE INVENCIÓN

=====  
Ref. I.C.I. Case No. D.14278

260286

## Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento de obtención de nuevos tintes de ftalocianina".-

=====

*Solicitante:*

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad inglesa, domiciliada en Imperial Chemical House, Millbank, LONDRES, S.W.1., Inglaterra.

=====

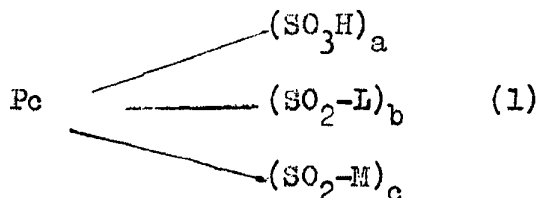
Este invento se refiere a nuevos tintes de ftalocianina y, más especialmente, a tintes de ftalocianina solubles en agua, valiosos como tintes reactivos para materiales textiles celulósicos.

5. Se ha comprobado que pueden obtenerse tintes para celulosa, nuevos y valiosos, condensando un cloruro polisulfónico de ftalocianina, o sea, una ftalocianina que contenga de 2 a 4 grupos cloruro de sulfonilo, en parte con una amina alifática primaria que contenga un
10. radical alcoxí, alkiltio o alkilamino, que lleve un

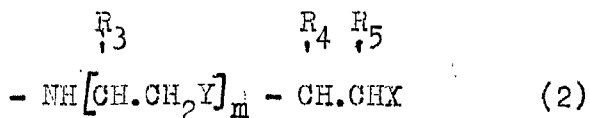


átomo de cloro o de bromo, o un grupo ester sulfato o sulfónico en posición  $\beta$  con respecto al átomo de O, S ó N y, en parte, con una amina secundaria, una amina primaria distinta o, con preferencia, amoniaco, eligiendo de tal modo los materiales de partida y/o las condiciones de reacción, que los tintes así obtenidos contengan por lo menos un grupo ácido sulfónico, ester sulfato o, como máximo, un grupo sulfamilo monosustituido.

10. Estos tintes, obtenidos de acuerdo con este invento, pueden por tanto representarse por la fórmula :



15. en la que Pc representa un radical ftalocianina;  
L representa un radical amino sustituido, de la fórmula:



20. en la que  $\text{R}_3$ ,  $\text{R}_4$  y  $\text{R}_5$  representan cada uno, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo inferior, Y representa -NH-, -N alquilo inferior-, -O- ó S; m representa 0 ó 1, y X representa un átomo de cloro o de bromo, o un grupo sulfato o sulfoniloxi, M representa un radical amino, o amino-sustituido, diferente del radical amino-sustituido representado por L.

a representa 0, 1 o 2,  
b " 1, 2 o 3,  
c " 1, 2 o 3, a condición de que

cuando a es 0, por lo menos uno de los radicales representados por L y M contenga un grupo ácido sulfónico o ester sulfato, o M es un radical amino, o amino-sustituido, y

30.

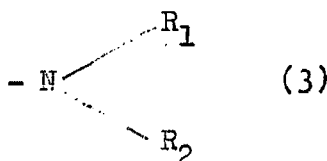


la suma de a, b y c no exceda de 4.

Cada uno de los grupos ácido sulfónico, y sulfonamido substituido o no, presentes en los nuevos tintes como antes se indica, está directamente unido a un átomo

- 5. de carbono que se halla en la posición 4' -o con preferencia en la 3' - de los anillos bencénicos del radical ftalocianina representado por Pc, que puede estar exento de metales, pero con preferencia es un radical ftalocianina estable que contiene metal, por ejemplo un radical cobalto-ftalocianina o níquel-ftalocianina y, sobre todo, un
- 10. radical cobre-ftalocianina.

El radical M puede representarse por la fórmula



15.

en la que  $R_1$  y  $R_2$  representan, cada uno, un átomo de hidrógeno o un radical hidrocarburo o hidrocarburo-substituido, o juntos forman, con el átomo de nitrógeno N un anillo heterocíclico de 5 o 6 miembros. Con preferencia, ambos representan hidrógeno, de tal modo que M representa un grupo amino.

20.

El grupo sulfoniloxi representado por X, puede ser el ester derivado de cualquier ácido sulfónico orgánico, pero con preferencia es un grupo de la fórmula  $R.SO_2O$  en el que R representa un radical alkilo o arilo inferior, especialmente un radical arilo monocíclico.

25.

En toda esta memoria, la denominación alkilo inferior significa un radical alquílico de bajo peso molecular, tal como uno que tenga de 1 a 4 átomos de carbono aproximadamente.

30.

260286



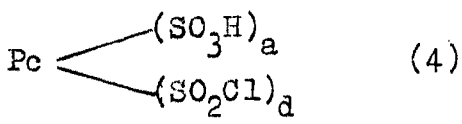
Como ejemplos de radicales hidrocarbureados substituidos, representados por  $R^1$  y  $R^2$ , pueden citarse: radicales alquílicos, tales como radicales metilo, etilo, propilo y butilo; radicales hidroxialquílicos, tales como hidroxietilo,  $\beta$ - $\gamma$ -dihidroxi-propilo y  $\gamma$ -hidroxi-propilo; radicales cicloalquílicos tales como ciclohexilo; radicales aralquílicos tales como bencilo; radicales arílicos mono- y di-cíclicos, tales como fenilo, toliilo y naftilo, y radicales arílicos mono- y di-cíclicos substituidos, tales como metoxifenilo, carboxifenilo y sulfufenilo.

Como ejemplos de anillos heterocíclicos de 5 ó 6 miembros formados por  $R^1$ ,  $R^2$  y el átomo de nitrógeno N, pueden citarse: morfolina, piperacina, piperidina y pirrolidina.

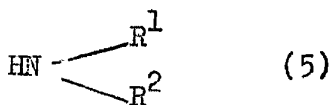
Como ejemplos de los radicales alquílicos inferiores representados por R,  $R^3$ ,  $R^4$  y  $R^5$ , pueden citarse metilo, etilo, propilo y butilo, y como ejemplos de los radicales arílicos representados por R, pueden citarse fenilo y p-tolilo.

Conpreferencia, el símbolo L representa un radical 2-cloroetil-amino.

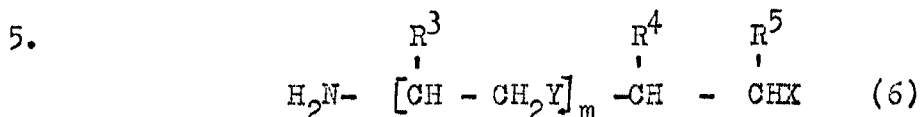
De acuerdo con otra característica de este invento, se proporciona un procedimiento para la fabricación de los nuevos tintes de ftalocianina, antes definidos, que comprende el tratar una suspensión acuosa de un sulfoncloruro de ftalocianina de la fórmula



en la que Pc y a tienen los significados antes indicados, y d representa 2, 3 o 4, a condición de que a + d no excede de 4, con un compuesto de la fórmula



en la que  $\text{R}^1$  y  $\text{R}^2$  tienen los significados anteriormente indicados, y con un compuesto de la fórmula



en la que  $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^4$ ,  $\text{R}^5$ , X, Y y  $m$  tienen los significados anteriormente indicados y, cuando  $a$  es 0, convirtiendo opcionalmente uno o dos de los grupos sulfon-cloruro en uno o más grupos ácido sulfónico.

- 10.
- El procedimiento de este invento puede aplicarse convenientemente añadiendo el compuesto de la fórmula (5) o (6) o una solución acuosa del mismo a la suspensión acuosa del sulfoncloruro de ftalocianina, agitando la mezcla, con preferencia a una temperatura de entre  $10^\circ$  y  $50^\circ$  C., añadiendo el otro compuesto o una solución acuosa del mismo, agitando de nuevo, con preferencia a una temperatura de  $10^\circ$  a  $50^\circ$  C. para completar la reacción, mientras se mantiene el pH de la mezcla entre 7 y 8 por
- 15.
- la adición de un agente de fijación de ácido y, al partir de un sulfoncloruro de ftalocianina que no contenga también un grupo ácido sulfónico, convirtiendo opcionalmente uno o dos de los grupos sulfoncloruro que no han reaccionado con una amina, en grupo ácido sulfónico, calentando la
- 20.
- mezcla durante un corto tiempo entre  $50^\circ$  y  $60^\circ$  C. mientras se mantiene el pH entre 7 y 8.
- 25.

El ácido clorhídrico puesto en libertad durante la reacción, se neutraliza añadiendo un agente de fijación de ácido, tal como carbonato sódico o, como variante, puede usarse un exceso de dichos compuestos de la fórmula

30.



260286

(5) y/o (6).

- Las cantidades de los compuestos de la fórmula (5) y de la fórmula (6) usadas en el procedimiento a que este invento se refiere, dependerán del número de los dos grupos sulfonamido distintos que se precisen en el producto final. Cuando es necesario convertir luego uno o dos de los grupos sulfoncloruro en grupos ácido sulfónico, la cantidad usada de dichos compuestos será insuficiente para la conversión completa de todos los grupos sulfoncloruro en grupos sulfonamido.
- 5.
- 10.

Al terminar el procedimiento, el tinte precipitado se separa por filtración, si es preciso después de añadir primero cloruro sódico o un ácido tal como el ácido clorhídrico, y se seca.

- 15.
- Los productos obtenidos de este modo son corrientemente mezclas de los nuevos tintes de ftalocianina <sup>que</sup> a este invento se refiere. El hecho de obtenerse una mezcla y no un compuesto único, no es perjudicial en modo alguno para el empleo de los productos como tintes, y en muchos casos, una mezcla de dos tintes tiene ventajas sobre cualquiera de los dos componentes de la misma; en especial, se ha observado la ventaja de preparar mezclas que contengan, para cada núcleo de ftalocianina, alrededor de 1,5 de los grupos representados por L en la fórmula general, alrededor de 1,5 a 1 de los grupos representados por M, y alrededor de 1 a 1,5 grupos ácido sulfónico, siendo 2,5 el número total de grupos ácido sulfónico y grupos representados por M.
- 20.
- 25.

- Como ejemplos de compuestos de la fórmula (5) susceptibles de usarse en el procedimiento objeto de este invento, pueden mencionarse: metilamina, etilamina,
- 30.



taurina,  $\beta$ -hidroxietilamina, ácido  $\beta$ -aminopropiónico, ciclohexilamina, bencilamina, anilina, ácidos ortanílico, metanílico, sulfanílico y antranílico, ácidos m- y p-amino-benzoico, di-( $\beta$ -hidroxietil)amina y N-metil-N- $\beta$ -hidroxietilamina, pero el compuesto preferido de la fórmula (5) es el amoniaco.

5.

Como ejemplos de compuestos de la fórmula (6) susceptibles de emplearse en el procedimiento a que

este invento se refiere, pueden citarse:  $\beta$ -cloro-iso-butilamina,  $\beta$ -bromo-n-butilamina,  $\beta$ -bromo-n-propilamina,  $\beta$ -bromo-iso-propilamina, sulfato ácido de  $\beta$ -aminoetilo, cloruro de 2-(2'-aminoetilamino)etilo, cloruro de 2-(2'-aminoetoxi)etilo, y cloruro de 2-(2'-aminoetiltio)etilo, pero el compuesto preferido de la fórmula (6) es la

10.

15.

$\beta$ -cloroetilamina.

Si se desea, los compuestos de la fórmula (6) pueden usarse en forma de sus sales con cloruro o bromuro de hidrógeno.

20.

Los sulfoncloruros de ftalocianina utilizados en el procedimiento de este invento, pueden obtenerse tratando la ftalocianina o el ácido ftalocianina-sulfónico correspondientes, con ácido clorosulfónico, si es necesario en presencia de tetracloruro de carbono, o de un haluro de ácido tal como cloruro de tionilo, cloruro de sulfurilo, pentacloruro de fósforo, oxiclорuro de fósforo y tricloruro de fósforo, por ejemplo como se describe en las memorias de las patentes británicas nº 708.543, 784.843 y 875.629 y en la memoria de la patente norteamericana nº 2.219.330.

25.

30.

Los nuevos tintes, antes definidos, en los que



- X representa un grupo  $-\text{OSO}_3\text{H}$ , o  $-\text{OSO}_2\text{R}$ , pueden obtenerse también utilizando como compuesto de la fórmula (6) un compuesto en el que X sea  $-\text{OH}$  y tratando luego el compuesto de ftalocianina resultante en el que X representa
5. un grupo  $-\text{OH}$ , con, respectivamente, un agente de sulfatación tal como el ácido clorosulfónico o el trióxido de azufre, con preferencia asociado con una amina terciaria o una amida, o con un sulfoncloruro de la fórmula  $\text{R.SO}_2\text{Cl}$ , en la que R tiene el significado antes indicado.
10. Los nuevos tintes, antes definidos, son valiosos para la coloración de materiales textiles, y, en especial, materiales textiles celulósicos tales como algodón, lino y rayón viscosa. Los nuevos tintes se aplican con preferencia a los materiales textiles asociados con un tratamiento con un agente de fijación de ácido, que puede
15. aplicarse a dichos materiales durante la aplicación de los tintes, o después de ella. Como ejemplos de agentes de fijación de ácidos, pueden citarse: carbonato sódico, hidróxido sódico, metasilicato sódico y fosfato trisódico,
20. o pueden usarse sustancias tales como el bicarbonato sódico y el tricloroacetato sódico, que al calentarse desprenden un agente de fijación de ácido.
- Los nuevos tintes, antes definidos, pueden aplicarse a los materiales textiles por un procedimiento
25. de teñido, impresión o estampado. Las soluciones acuosas de los tintes usadas en los dos primeros procedimientos, pueden contener cualquiera de los auxiliares corrientes en los baños de tinción, tales como cloruro sódico, sulfato sódico, alginato sódico, dibencilsulfanilato sódico,
30. urea y éteres alkílicos de celulosa insolubles en agua.



260286

Cuando los tintes se aplican a los materiales textiles por el segundo procedimiento, la pasta usada que contiene el tinte puede contener también alguno de los auxiliares que normalmente se añaden a estas pastas, tales como

5. urea, etanol y m-nitrobencenosulfonato de sodio, y agentes de espesamiento, tales como metilcelulosa, almidon o fécula, goma de algarrobo, emulsiones aceite en agua y agua en aceite, pero los agentes de espesamiento preferidos para usarse con los nuevos tintes, son los alginatos,

10. tales como el alginato sódico.

Los nuevos tintes pueden usarse también para colorear proteínas naturales tales como lana, seda y cuero y poliamidas y poliacrilonitrilos sintéticos, para darles tonalidades azul-verdosas de elevada resistencia al lavado,

15. tratando estos materiales en una solución debilmente alcalina, neutra o ácida del tinte. Se prefiere realizar el teñido de la lana en presencia de un agente catiónico de superficie activa, tal como cloruro de estearamido-metil piridinio, bromuro de cetil piridinio o bromuro de cetil trimetilamonio y con preferencia también, en presencia

20. de un agente no-iónico de superficie activa, tal como los productos de policondensación de óxido de etileno con alcoholes grasos, alkil-fenoles y alkilaminas de cadena larga.

Los nuevos tintes, antes definidos, al aplicarse a materiales textiles, proporcionan coloraciones azul verdoso brillantes, de excelente resistencia a la luz y a los tratamientos en húmedo, por ejemplo el lavado. Las coloraciones obtenidas de los nuevos tintes, son,

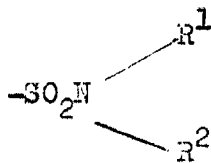
25.

30. tintorialmente, de mucho mayor resistencia que las que

260286



se obtienen de los tintes correspondientes que no contienen uno o más grupos



5.

como antes indicé, poseen también fototropismo, mayor resistencia a la luz en materiales que se han sometido a terminados con resina, y menor sensibilidad a los cambios del pH.

10.

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

EJEMPLO 1 - Se disuelven 14,4 partes de

15.

ftalocianina de cobre en 75 partes de ácido clorosulfónico, y la solución así obtenida se agita a una temperatura comprendida entre 135° y 140° C. durante 4 horas. La solución se enfría a 20° C. y luego se añade, con agitación a una mezcla de hielo y agua, manteniéndose la temperatura de la mezcla inferior a 2° C. por adición de hielo. El sulfocloruro precipitado se separa luego por filtración y se lava

20.

con agua a una temperatura de 2° C.

25.

El sulfoncloruro así obtenido, se agita luego con una mezcla de 125 partes de agua y 75 partes de hielo, y se añaden 41,5 partes de una solución acuosa al 20,4 % de cloruro de  $\beta$ -cloroetilamina. El pH de la mezcla se ajusta a 7 por la adición de una solución acuosa 2N de hidróxido amónico, y la temperatura de la mezcla se eleva gradualmente, durante 1 hora, a 20° C. mientras se mantiene el pH a 7 por ulterior adición de la solución acuosa 2N

30.

de hidróxido amónico. La mezcla se agita a continuación a

170 MAR



una temperatura comprendida entre 20° y 25° C. hasta que no se precisen nuevas adiciones de hidróxido amónico para mantener el pH a 7. Luego se añaden 100 partes de cloruro sódico y el tinte precipitado así obtenido se separa por filtración, se lava con una solución acuosa al 25 % de cloruro sódico, y se seca a 35° C.

5.

Al analizar el tinte así obtenido, se comprueba que contiene 2 grupos  $\beta$ -cloroetil sulfamilo, 1 grupo ácido sulfónico y 1 grupo sulfamilo por núcleo de ftalocianina.

10.

Al aplicarse a materiales textiles celulósicos por un procedimiento de impresión, el tinte proporciona impresiones azul-verdoso que poseen excelente resistencia a los tratamientos en húmedo, y las impresiones así obtenidas son tintorialmente mucho más resistentes que las

15.

logradas con tintes correspondientes que no contengan un grupo sulfamilo.

Si en lugar de la solución acuosa 2N de hidróxido amónico usada en el Ejemplo anterior, se emplea una solución acuosa 2N de monoetanolamina, se obtiene un tinte de propiedades análogas.

20.

EJEMPLO 2 - Se añaden lentamente, con agitación 115,2 partes de ftalocianina de cobre a 540 partes de ácido clorosulfónico, y la mezcla se agita luego, durante 3 horas a una temperatura comprendida entre 140° y 145° C.

25.

La mezcla se enfría a 80° C. se añaden 100 partes de cloruro de tionilo y la mezcla se agita luego durante 2 horas a una temperatura de 85° C. La mezcla se enfría a 20° C. se vierte en hielo y el sulfoncloruro de ftalocianina precipitado se separa por filtración y se lava con 1000

30.

partes de una solución acuosa al 1% de ácido clorhídrico que se ha enfriado a 0° C.



269286

- La pasta de sulfoncloruro así obtenida se agita con 1000 partes de agua y 600 partes de hielo y se agregan 170,4 partes de una solución acuosa al 20,4 % de cloruro de  $\beta$ -cloroetilamina. El pH de la mezcla resultante se ajusta a 8 por adición de una solución acuosa 2N de hidróxido amónico, y luego se eleva a 50° C. la temperatura de la mezcla, en una hora y se mantiene a esta temperatura durante 15 minutos; el pH de la mezcla se conserva a 8 por ulteriores adiciones de una solución acousa 2N de hidróxido amónico. La solución así obtenida se enfría a 20° C. y se acidifica para un pH de 3, por la adición de una solución acuosa concentrada de ácido clorhídrico. El tinte precipitado se separa por filtración se lava con solución acuosa al 1 % de ácido clorhídrico y se seca a 50°C.
- 5.
- 10.
- 15.

- Al aplicar a los materiales textiles celulósicos por un procedimiento de impresión el tinte obtenido, se consiguen impresiones azul-verdoso que poseen excelente resistencia a los tratamientos en húmedo, tintorialmente mucho más resistentes que las logradas con el tinte correspondiente que no contiene un grupo sulfamilo.
- 20.

Contiene alrededor de 1,5 grupos  $\beta$ -cloro-etilsulfamilo, 1,2 grupos ácido sulfónico y 1,3 grupos sulfamilo, por núcleo de ftalocianina.

25. Se obtiene un tinte análogo si el cloruro de tionilo usado en la preparación del polisulfoncloruro de ftalocianina de cobre se substituye por 116 partes de tricloruro de fósforo.

30. Se obtienen también tintes de propiedades semejantes haciendo reaccionar una pasta de polisulfon-

260286



- cloruro de ftalocianina de cobre obtenida como se describe en el primer párrafo del Ejemplo anterior, con 1,5 proporciones moleculares de la amina indicada en la primera columna de la tabla siguiente y con una solución acuosa de la amina que figura en la segunda columna de la misma tabla, empleando las condiciones de trabajo descritas en el segundo párrafo del Ejemplo:
- 5. (a)  $\beta$ -bromoetilamina                      3 amino-2-metilbutano-1-ol
  - (b) 2-amino-1-cloropropano                      2,2'-dihidroxi-dietilamina
  - 10. (c) 2-amino-2'-clorodietilamina                      3-aminopropan-1-ol
  - (d) 2-amino-2'-clorodietileter                      3-aminopropan-1,2-diol
  - (e) 2-amino-2'-clorodietilsulfuro N-metilglucamina.

- EJEMPLO 3 - Una pasta de polisulfoncloruro de ftalocianina de cobre, obtenida como se describe en el primer párrafo del Ejemplo 2, se agita con 1000 partes de agua, 600 partes de hielo y 18,3 partes de 2-hidroxi-etilamina. El pH de la mezcla se ajusta luego a 8 por adición de una solución acuosa al 30 % de piperidina, y la mezcla se calienta a 50° C. y se agita a esta temperatura, añadiendo nuevas cantidades de una solución acuosa al 30 % de piperidina para mantener el pH a 8, hasta que no se precisan nuevas adiciones. La solución así obtenida se enfría a 20° C. y se acidifica para un pH de 3, por la adición de una solución acuosa concentrada de ácido clorhídrico. El tinte precipitado se separa luego por filtración, se lava con solución acuosa al 1% de ácido clorhídrico, y se seca a 50° C.
- 15.
  - 20.
  - 25.

- A una mezcla de 98 partes de piridina y 18 partes de ácido clorosulfónico se le añaden 11,2 partes del producto del párrafo anterior. La mezcla se agita durante
- 30.



a 100°C.

4 horas, de 90°C./y luego se vierte en agua fría. Se añade acetato potásico hasta que el tinte precipita y este precipitado se separa por filtración, y se lava con etanol.

El producto sulfatado así obtenido, cuando se

5. aplica a productos textiles celulósicos por tinción o impresión, proporciona tonalidades azul-verdosas brillantes que poseen excelente resistencia a los tratamientos en húmedo y las coloraciones así obtenidas son mucho más consistentes, tintorialmente, que las conseguidas con el tinte correspondiente que no contiene un grupo piperidilo sulfamilo.
- 10.

EJEMPLO 4 - Se repite el procedimiento descrito en el primer párrafo del Ejemplo 3, excepto que se utiliza una solución de metilamina al 10 % en lugar de la solución acuosa de piperidina.

15. Se disuelven 5 partes del producto en 25 partes de dimetilformamida. Se añaden 7,26 partes de dimetilani-  
lina, seguidas por 6,88 partes de cloruro de metanosulfamilo. La mezcla se agita y calienta a 95° C. durante 16 horas;
20. luego se enfría y vierte en 200 partes de acetona. El producto precipitado se separa por filtración, se lava en el filtro con acetona y se seca. La ftalocianina de cobre, ácido sulfónico, sulfonmetilamida, sulfon- $\beta$ -(metano-sulfoniloxi)etilamida así obtenida, cuando se aplica a
25. textiles celulósicos por impresión, proporciona tonalidades azul-verdosas brillantes de excelente resistencia a los tratamientos en húmedo.

- EJEMPLO 5 - Se agitan 240 partes de ácido clorosulfónico a 20°C. y durante 30 minutos se añaden 22,4 partes de ftalocianina de cobre-ácido-tetra-4'-sulfónico.
- 30.



- La mezcla se agita hasta que la solución es completa y a continuación se calienta a 115°C. y se agita durante 4 horas. La mezcla se enfría luego a 20° C. y se vierte en una mezcla de hielo y agua. El precipitado formado se filtra, se lava con un poco de agua helada y se escurre.
- 5.
- La pasta de polisulfoncloruro de ftalocianina de cobre así obtenida se agita con una mezcla de 125 partes de agua y 75 partes de hielo, y se añaden 41,5 partes de una solución acuosa al 20,4% de cloruro de
10. -cloroetilamina. El pH de la mezcla se ajusta a 8 por la adición de una solución acuosa al 25% de morfolina, y la mezcla se calienta luego a 20° C. conservando el pH a 8 por ulteriores adiciones de la solución acuosa de morfolina. La mezcla a continuación se agita de 20 a 25°C.
15. hasta que no es necesario añadir más amina para mantener el pH a 8. Luego se añade cloruro sódico y el precipitado se separa por filtración, se lava con salmuera y se seca.
- El tinte así obtenido es análogo, en sus propiedades al del Ejemplo 1.
20. Se obtienen también tintes de propiedades similares haciendo reaccionar una pasta de polisulfoncloruro de ftalocianina de cobre obtenida como se describe en el primer párrafo del Ejemplo anterior, con 1,5 proporciones moleculares de la amina citada en la primera
25. columna de la tabla siguiente y con una solución acuosa de la amina nombrada en la segunda columna de dicha tabla, empleando las condiciones de trabajo descritas en el segundo párrafo del Ejemplo.

26 286



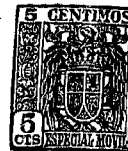
- (a) 2-amino-1-cloropropano                    ciclohexilamina
- (b) 2-amino-2'-clorodietilsulfuro        bencilamina
- (c) 2-amino-2'-clorodietilamina        anilina \*
- (d) 2-bromoetilamina                    taurina
- 5. (e) 2-amino-2'-clorodietileter        ácido metanílico \*

\* la reacción se realiza con preferencia a 50°C. y a un pH de 7.

EJEMPLO 6 - Una pasta de polisulfoncloruro de

- ftalocianina de cobre, obtenida como se describe en el primer párrafo del Ejemplo 5, se agita con 125 partes de agua, 75 partes de hielo y 2,8 partes de 2-amino-propan-1-ol. El pH de la mezcla se ajusta a 8 por la adición de una solución acuosa al 10% de dimetilamina, y la mezcla se calienta a 40°C. y se agita a esta temperatura añadiendo nuevas cantidades de dimetilamina para mantener el pH en 8 hasta que no se precisan nuevas adiciones. La solución así obtenida se enfría a 20°C. y se acidifica hasta un pH de 3, por la adición de una solución acuosa concentrada de ácido clorhídrico. El tinte precipitado se separa por filtración, se lava con solución acuosa al 1% de ácido clorhídrico y se seca a 50°C.

- Se disuelven 10 partes del producto así obtenido en 25 partes de dimetilformamida. Se añaden 8,95 partes de dietilanilina, y luego 11,4 partes de cloruro de p-toluenosulfonilo. La mezcla se agita y calienta a 95°C. durante 16 horas; a continuación se enfría y se vierte en 200 partes de acetona. El producto precipitado se separa por filtración, se lava en el filtro y se seca. La ftalocianina de cobre, ácido sulfónico, sulfondimetilamida, sulfon- $\beta$ -(toluenosulfoniloxi)isopropilamida así obtenida,



tiñe la celulosa en tonos azul-verdosos de excelente resistencia al lavado.

EJEMPLO 7 - Se añaden, con agitación, 163 partes

de ftalocianina de cobre-ácido tri-4'-sulfónico, a 540

5. partes de ácido clorosulfónico, y la mezcla se agita a continuación, durante 3 horas a una temperatura de 140°

a 145°C. enfriándose luego a 80°C. Se añaden 100 partes

de cloruro de tionilo y la mezcla se agita durante 2 horas

a una temperatura a 85°C. se enfría a continuación a 20°C.

10. se vierte en hielo y el sulfoncloruro de ftalocianina

precipitado se separa por filtración y se lava con 1000

partes de una solución acuosa al 1% de ácido clorhídrico

que se ha enfriado a 0° C.

La pasta de sulfoncloruro así obtenida se agita

15. con 1000 partes de agua y 600 partes de hielo, y luego

se añaden 170,4 partes de una solución acuosa al 20,4%

de cloruro de  $\beta$ -cloroetilamina. El pH de la mezcla resultan-

te se ajusta a 8 por la adición de una solución acuosa

2N de hidróxido sódico, y luego se añaden 78 partes de

20. ortanilato sódico. La mezcla se calienta durante 1 hora

a 50° C. y se acidifica a un pH de 2-3, por la adición de

una solución acuosa concentrada de ácido clorhídrico. El

tinte precipitado se separa por filtración, se lava con

solución acuosa de ácido clorhídrico al 1% y se seca a

25. 50° C.

El tinte así obtenido es similar a los obtenidos

en el Ejemplo 2.

Se obtienen también tintes de propiedades simila-

res haciendo reaccionar una pasta de polisulfoncloruro de

30. ftalocianina de cobre obtenida como se describe en el



primer párrafo del Ejemplo anterior, con 1,5 proporciones moleculares de la amina citada en la primera columna de la tabla siguiente y con un exceso de la amina nombrada en la segunda columna de dicha tabla, utilizando las condiciones de trabajo descritas en el segundo párrafo del

5.

Ejemplo :

(a) 2-amino-2'-clorodietilamina ácido  $\beta$ -aminopropiónico

(b) 2-amino-1-cloropropan ácido sulfanílico

(c) 2-bromoetilamina ácido antranílico

10.

(d) 2-amino-2'-clorodietilsulfuro ácido m-aminobenzoico

(e) 2-amino-2'-clorodietil éter 2-hidroxietilamina

EJEMPLO 8 - Una pasta de polisulfoncloruro de

ftalocianina de cobre, obtenida como se describe en el primer párrafo del Ejemplo 7, se agita con 1000 partes de agua, 500 partes de hielo y 18,3 partes de 2-hidroxietilamina. El pH de la mezcla se ajusta luego a 8 por adición de solución acuosa de etilamina al 20 % , y la mezcla se calienta a 50° C. y se agita a esta temperatura, añadiendo nuevas cantidades de solución de etilamina para mantener el pH en 8 hasta que no se necesitan más adiciones. La solución así obtenida se enfría a 20° C. y se acidifica a un pH de 3 por la adición de una solución acuosa concentrada de ácido clorhídrico. El tinte precipitado se separa por filtración, se lava con solución acuosa de ácido clorhídrico al 1 % y se seca a 50° C.

15.

20.

25.

Se disuelven en 25 partes de dimetilformamida, 10 partes del producto así obtenido. Se añaden 8,95 partes de dietilanilina y luego 7,72 partes de cloruro de etanosulfonilo. La mezcla se agita y se calienta a 95° C. durante 16 horas; luego se enfría y se vierte en 200 partes de

30.



acetona. El producto precipitado se separa por filtración, se lava en el filtro con acetona y se seca. La ftalocianina de cobre, ácido sulfónico, sulfonetilamida, sulfon-<sup>A</sup> (etanosulfoniloxi)etilamida así obtenida, tinte la celulosa en tonos azul-verdoso brillantes, de excelente resistencia al lavado.

5.

EJEMPLO 9 - Si la ftalocianina de cobre usada en el Ejemplo 1 se substituye por ftalocianina de níquel, se obtiene un tinte que proporciona tonalidades ligeramente más apagadas y más verdes, pero que, por lo demás, tiene las mismas propiedades generales de tinción e impresión.

10.

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 una solicitud de patente presentada en Inglaterra con fecha de 10 de agosto de 1.959 bajo el nº 27237/59 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 de obtención de nuevos tintes de ftalocianina", caracterizándose por lo siguiente:

15.

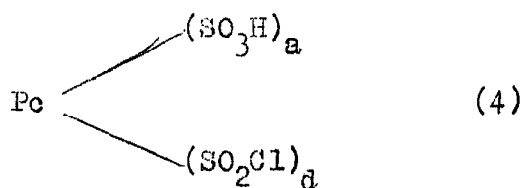
20.

25.

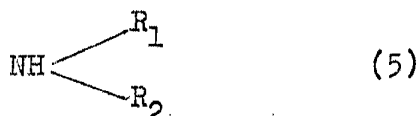
1. - Procedimiento de obtención de nuevos tintes de ftalocianina, caracterizado por comprender el tratar una suspensión acuosa de un sulfoncloruro de ftalocianina de la fórmula

30.

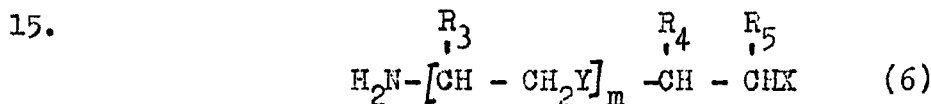
260286



5. en la que Pc y d tienen los significados indicados y d representa 2, 3 o 4, a condición de que a + d no exceda de 4, con un compuesto de la fórmula



10. en la que R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> representan, cada uno, un átomo de hidrógeno o un radical hidrocarburo o hidrocarburo sustituido, o juntos forman, con el átomo de nitrógeno N un anillo heterocíclico de 5 o 6 miembros, y con un compuesto de la fórmula



15. en la que R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, X, Y y m tienen los significados indicados y cuando a es 0, bien escogiendo los compuestos representados por la fórmula (5) y la fórmula (6) de tal

20. modo que R<sub>1</sub> represente un átomo de hidrógeno, o por lo menos uno de dichos compuestos contenga un grupo ácido sulfónico o un grupo ester sulfato, o bien convirtiendo uno o dos de los grupos sulfoncloruro en uno o más grupos ácido sulfónico.

25. 2. - Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1ª, caracterizado porque el compuesto representado por la fórmula (5) es amoniaco.

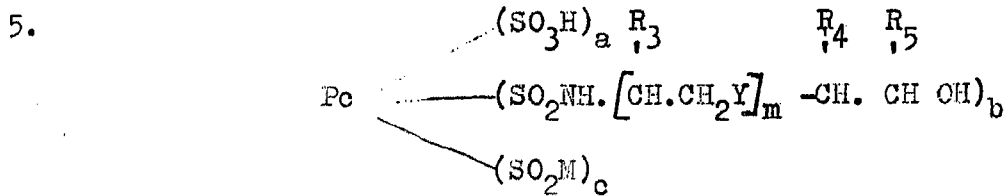
30. 3. - Procedimiento según lo especificado en la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque el compuesto representado por la fórmula (6) es β-cloroetilamina.

280286

10 AGO



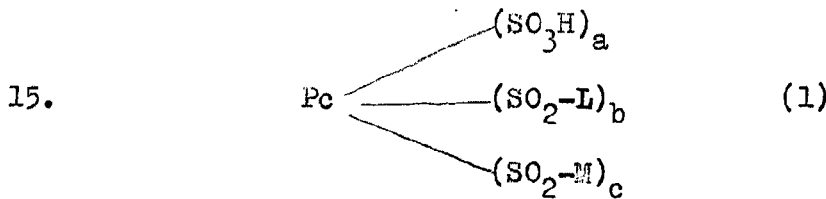
4. Procedimiento según lo especificado en la reivindicación 1, caracterizado por una modificación que comprende el hacer reaccionar un compuesto de ftalocianina de la fórmula



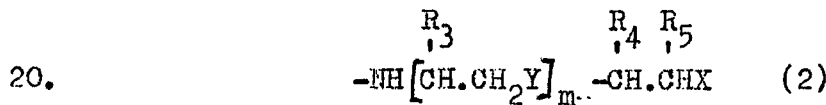
en la que Pc, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, M, Y, a, b, c y m tienen los significados indicados, con un agente de sulfatación o con un sulfoncloruro.

10.

5. Procedimiento, según las reivindicaciones anteriores caracterizado por permitir la obtención de tintes de ftalocianina representado por la fórmula



en la que Pc representa un radical ftalocianina, L representa un radical amino sustituido de la fórmula



en la que R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub> representan, cada uno un átomo de hidrógeno o un grupo alkilo inferior, Y representa -NH-, -N alkilo inferior-, -O- o -S-, m representa 0 o 1 y X representa un átomo de cloro o de bromo o un grupo sulfato o sulfoniloxi, M representa un radical amino o amino sustituido, distinto del radical amino sustituido representado por L,

25.

30.

<u>a</u>	representa 0,	1 o 2
<u>b</u>	representa 1,	2 o 3
<u>c</u>	representa 1,	2 o 3

260286



a condición de que cuando a es 0, por lo menos uno de los radicales representados por L y M contiene un grupo ácido sulfónico o ester sulfato, o M es un radical amino o amino monosustituido, y de que la suma de a, b y c no exceda de 4.

6. Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 5, caracterizado porque el símbolo Pc representa un radical estable ftalocianina que contenga metal.

7. Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 5 ó 6, caracterizado porque el símbolo Pc representa un radical ftalocianina de cobre.

8. Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7, caracterizado porque el símbolo M representa un grupo amino.

9. Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones 5 a 8, caracterizado porque el símbolo L representa un radical  $\beta$ -clorometilamina.

10. Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones 5 a 9, caracterizado porque los tintes se mezclan para dar un valor de a de 1,5 aproximadamente, y un valor de la suma b + c de 2,5 aproximadamente.

11. Procedimiento de obtención de nuevos tintes de ftalocianina; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria que consta de veintidos hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

10-60 1960

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

1. CAMEZ ACERO Y MODEV