



263128

P A T E N T E
D E
I N V E N C I Ó N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACIÓN DE COLORANTES INSO-
LUBLES EN AGUA DE LA SERIE DE LAS FTALOCIANINAS", a favor
de la firma suiza J.R. GEIGY A.-G., residente en BASILEA
(Suiza).

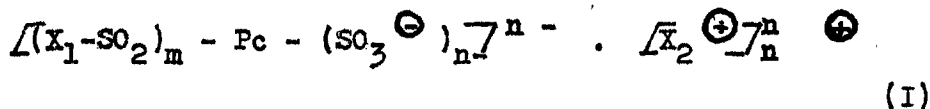
- / -

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a colorantes
insolubles en agua de la serie de las ftalocianinas, a
procedimientos para su preparación, a su empleo para la
fabricación de tintas, particularmente tintas para bo-
lígrafos y sellos, y como producto industrial, a las tin-
tas fabricadas con su ayuda.

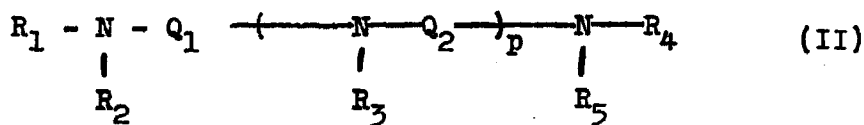


Los nuevos colorantes corresponden a la fórmula general



En esta fórmula significan

5. **Pc** el radical de una ftalocianina. Este es, ya sea exento de metal, o más ventajosamente contiene metal, particularmente metal pesado y ante todo cobre. Los radicales benzo del colorante de ftalocianina contienen además de los sustituyentes de sulfonilo a lo sumo aún halógenos sueltos, particularmente átomos de cloro sueltos,
10. **X₁** el radical de una polialkilenpoliamina que contiene por lo menos un radical lipófilo y por lo menos 3 átomos de nitrógeno básicos, el cual está comunicado en uno de sus átomos de N con el grupo SO₂, y **X₂** el catión de amonio de una polialkilenpoliamina de esta naturaleza, y
15. **n** y **m** índices de número entero, cuya suma es a lo menos 2 y a lo sumo 4, a cuyo efecto **m** tiene que ser por lo menos 1 y **n** puede ser cero.
20. **X₁** y **X₂** se derivan particularmente de una polialkilenpoliamina de fórmula general II

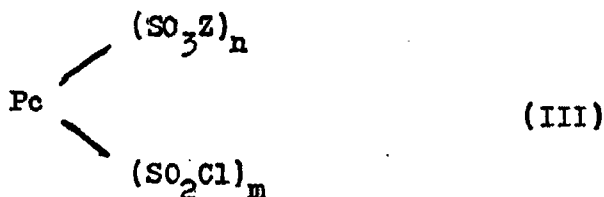


263128



- De los símbolos R_1 , R_2 , R_3 , R_4 y R_5 a lo menos una R significa un radical lipófilo. Ventajosamente sólo una R -y precisamente R_1 o R_4 - simbolizan un radical lipófilo. Este es preferentemente un grupo saturado ramificado alifático que contiene ventajosamente 8-16 y particularmente 8-12 átomos de carbono, preferentemente el grupo octilo, isooctilo, decilo o dodecilo. El radical lipófilo, no obstante, puede ser asimismo un grupo aralifático, por ejemplo el grupo bencilo que puede contener substituyentes alifáticos saturados, por ejemplo un grupo butilo terciario, amilo terciario, octilo, isooctilo, decilo o dodecilo. El radical lipófilo, además, puede representar eventualmente un grupo cicloalifático, por ejemplo un grupo ciclohexilo. Las demás R significan preferentemente hidrógeno. Pero pueden significar también un grupo alifático inferior, por ejemplo un grupo metilo o etilo. En una porción correspondiente a m de la amina de fórmula general II, no obstante, tiene que ser por lo menos una R hidrógeno.
- Q_1 y Q_2 significan sendos radicales alquilo inferiores, ventajosamente radicales alfa,beta-alquilo, como por ejemplo el radical 1,2-propileno y preferentemente el radical 1,2-etileno. También pueden representar sendos radicales alfa,gamma-alquilo, como por ejemplo el radical 1,3-butileno y, ante todo el radical 1,3-propileno.
- Preferentemente $Q_1 = Q_2$. p significa un número entero positivo, preferiblemente 1, 2 o 3.

Se obtiene los nuevos colorantes de fórmula general I, transponiendo 1 mol de un compuesto de ftalocianina de fórmula general III

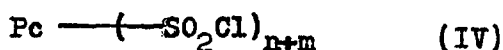


5. en la que Pc, m y n significan lo indicado en la definición, y Z hidrógeno, un ion de metal alcalino o de amonio, con m+n moles de tales polialkilenpoliaminas que contienen por lo menos un radical lipófilo y por lo menos 3 átomos de nitrógeno básicos.

Esto tiene lugar ventajosamente, en suspensión acuosa y, eventualmente, con adición de disolventes orgánicos inertes miscibles con agua, y de fijadores de ácidos.

10. En vez de un solo compuesto de fórmula II y III también se puede utilizar mezclas técnicas, cuyos componentes individuales corresponden a las fórmulas II o bien III. Se utiliza particularmente mezclas técnicas de polialkilenpoliaminas de fórmula II, preferentemente tales que contienen una porción de compuestos en los que R₁ y R₄ significan el mismo radical lipófilo y las demás R hidrógeno.

15. Una modificación de este procedimiento para la preparación de los nuevos colorantes de la serie de las ftalocianinas consiste en transponer 1 mol de cloruro de ácido ftalocianinsulfónico de fórmula general IV



20. en la que los símbolos tienen los significados antes indi-



cados, con $n+m$ moles de polialkilenpoliamina bajo tales condiciones que se origina un producto de condensación que contiene m moles de amina en forma de grupos amido y n moles en forma de sulfonatos de amonio.

5. Esto tiene lugar ventajosamente de modo que se transpone 1 mol de cloruro de ácido ftalocianinsulfónico de fórmula general IV, primero, con m moles de polialkilenpoliamina, ventajosamente en suspensión acuosa y, eventualmente, con adición de fijadores de haluro de hidrógeno,
10. en la correspondiente amida de ácido sulfónico de fórmula general V



15. en la que Pc , X_1 , m y n significan lo indicado en la definición. Entonces, este producto es transformado mediante saponificación alcalina o acida en el correspondiente ácido sulfónico que es transpuesto simultánea o sucesivamente con n moles de polialkilenpoliamina en la sal amónica de fórmula I.

20. Los colorantes acabados de fórmula I, presentes en forma de dispersión, pueden ser fácilmente separados por filtración y purificados mediante lavado con agua. Representan polvos negroazulados que son insolubles en agua y difícilmente solubles en alcoholes inferiores, como por ejemplo metanol o etanol, así como en cetonas inferiores, como acetona. En cambio se disuelven fácilmente en algunos



alcoholes superiores, como vg. alcohol bencílico, o en algunos alcoholes etéreos, como por ejemplo monoalkiléteres dietilenglicólicos, por ejemplo en monoetiléter dietilenglicólico.

5. Tintas de bolígrafo y tintas de sellos que contienen colorantes preparados según la invención, se distinguen por las muy buenas solideces a la escritura producida con las mismas al agua, alcanoles inferiores, acetona, éter, ácido clorhídrico, lejía de sosa, amoníaco acuoso, hipoclorito sódico, permanganato potásico y bisulfito sódico. Además son muy sólidas a la luz.

Tales tintas pueden contener, eventualmente, también aún otros colorantes sólidos que sirven para la producción del tono de color deseado por ejemplo hollín de gas.

15. Los ejemplos siguientes ilustran la invención. En ellos las partes significan partes en peso. Las temperaturas están indicadas en grados Celsius. Las partes en peso se comportan con respecto a las partes en volumen como el gramo al centímetro cúbico.

20. E J E M P L O 1.

- 320 partes de una mezcla consistente principalmente en cloruro de ácido trisulfónico-monosulfónico de ftalocianina de cobre (preparada según los métodos conocidos mediante calentamiento durante 4 horas de 200 partes de ftalocianina de cobre en 1600 partes de ácido clorosulfónico a 140°), son suspendidas como material prensado húmedo en 2000 partes de hielo y 1500 partes de agua, siendo ajustadas rápidamente al pH 7 mediante lejía de sosa diluída. A ello se añade 472 partes de dietilentriamina de N₁-(1,1,3,3,5,5,-hexametil-hexilo) denotada a continuación brevemente dodecildietilen-
- 25.
- 30.



263173

5. triamina terciaria (Amina ODT de la firma Monsanto), y se agita la suspensión ulteriormente durante 20 horas a 20-25°. El colorante es separado por filtración, lavado con 6000 partes de agua y secado al vacío a 80°. Se obtiene 680 partes de un polvo azul blando que es difícilmente soluble en acetona y etanol, pero que resulta soluble hasta un 50% en alcohol bencílico, octilenglicol o dimetilformamida.

10. Si se utiliza en vez de ftalocianina de cobre 200 partes de ftalocianina de níquel o de cobalto, entonces se obtiene colorantes de tonos de color algo más verdes, pero de propiedades por lo demás similares.

15. Si se utiliza en vez de 472 partes de dodecildietilentriamina terciaria 324 partes de ciclohexildietilentriamina, 400 partes de 3,5,5-trimetilhexil-dietilentriamina, 376 partes de n-octildietilentriamina, 376 partes de 2-etilhexildietilentriamina o 425 partes de n-decildietilentriamina, entonces se obtiene colorantes de propiedades muy similares.

20. EJEMPLO 2.

25. 9,5 partes de una mezcla que consiste principalmente en cloruro de ácido trisulfónico-monosulfónico de ftalocianina de cobre (preparado como se ha indicado en el ejemplo 1) son amasadas como pasta húmeda en 100 partes de hielo y 50 partes de agua, ajustadas rápidamente al pH 7 con lejía de sosa diluída y agitadas con una solución de 12,2 partes de tetradecildietilentriamina en 50 partes de acetona a 20-25°. Al cabo de una hora son adicionadas 20, partes de solución de sosa 2-n. Después de una agitación de ulteriores 10 horas a 20-25° es separado el colorante por filtración, lava-

30.



263128

vado con agua, y secado a 80° al vacío. Se obtiene 30 partes de un colorante azul que es muy bien soluble en alcohol bencílico o dimetilformamida.

5. Si se utiliza en lugar de 12,2 partes de tetradecildietilentriamina 13,6 partes de hexadecildietilentriamina, entonces se obtiene un colorante de propiedades muy similares.

EJEMPLO 3.

10. 15,3 partes de una mezcla que consiste principalmente en cloruro de ácido monosulfónico-monosulfónico de ftalocianina de cobre (preparado según método conocido mediante calentamiento durante 2 horas de 100 partes de ftalocianina de cobre en 800 partes de ácido clorosulfónico a 115°) son suspendidas como material de filtración por aspiración húmeda en 100 partes de hielo y 100 partes de agua y ajustadas rápidamente con lejía de sosa diluída al pH 7. A ello se adiciona 11 partes de dodeciltrietilente-
15. tramina terciaria, disueltas en 50 partes de acetona, y la suspensión es agitada durante 14 horas a 20°. El colorante entonces es separado por filtración, lavado con agua y secado. Representa un polvo azul, del cual son obtenidas
20. 22 partes, que se disuelven difícilmente en etanol y acetona, pero bien en alcohol bencílico.

25. Se obtiene colorantes de propiedades muy similares, si se substituye en este ejemplo las 11 partes de dodeciltrietilentetramina terciaria por 9,3 partes de dodecildietilentriamina terciaria, o 12,5 partes de dodeciltetraetilen-
30. pentamina terciaria, o 12 partes de tetradeciltrietilentetramina, o la ftalocianina de cobre por ftalocianina de cobalto o de níquel.



263128

E J E M P L O 4.

5. Se adiciona a una suspensión de 9,8 partes de cloruro de ácido tetrasulfónico de ftalocianina de cobre (preparado según procedimiento conocido mediante calentamiento durante 4 horas de 50 partes de ftalocianina de cobre en 600 partes de ácido clorosulfónico a 140° y subsiguiente tratamiento del mismo a 80° con 50 partes de cloruro de tío-
10. nilo) en 100 partes de hielo y 100 partes de agua, 5,42 partes de dodecildietilentriamina terciaria y 10 partes de solución de carbonato sódico 2-n. Después de una agitación de 10 horas a 20° son adicionadas otra vez 10 partes de solución de carbonato sódico 2-n y la suspensión es agitada durante 2 horas a 90°. Después del enfriamiento a 25° se añade 5,42 partes de dodecildietilentriamina terciaria.
15. Después de una agitación de una hora a 25°, el colorante es separado por filtración, lavado con agua, y secado. Se obtiene 19 partes de un polvo azul que se disuelve bien en alcohol bencílico y monoetiléter dietilenglicólico.

20. Se obtiene un colorante de propiedades similares, si en la primera vez se utiliza 4,5 partes y en la segunda vez 8 partes de dodecildietilentriamina terciaria, o si se emplee cada vez, o solo en la segunda vez, 4,58 partes de 3,5,5-trimetil-hexildietilentriamina, o 4,2 partes de 2-
-etil-hexildietilen-triamina.

25. E J E M P L O 5.

30. La suspensión de 19,6 partes de cloruro de ácido tetrasulfónico de ftalocianina de cobre en 200 partes de hielo y 100 partes de agua es agitada al pH 7 con 27,1 partes de dodecildietilentriamina terciaria durante 20 horas a 20°. El colorante es separado por filtración, lavado



3128
con agua y secado a 80°. Se obtiene 40 partes de un colorante azul que se disuelve mal en etanol y acetona, en cambio bien en alcohol bencílico.

5. Un colorante de propiedades similares es obtenido, si se utiliza en lugar de 27,1 partes de dodecildietilentriamina terciaria 24,3 partes de n-decildietilentriamina.

E J E M P L O 6.

10. 19 partes de una mezcla consistente principalmente en cloruro de ácido mono- o disulfónico-mono- y disulfónico de ftalocianina de cobre (preparado por calentamiento de 2 horas a 140° de 100 partes de ftalocianina de cobre en 700 partes de ácido clorosulfónico y 10 partes de monohidrato) son suspendidas como pasta húmeda en 200 partes de hielo y 100 partes de agua y ajustadas rápidamente a
15. pH 7. A la suspensión se añade 28,5 partes de dodecilmonopropilenoetilentriamina. Después de una agitación de 10 horas a 30° es separado el colorante mediante filtración, lavado con agua, secado y aislado, a cuyo efecto se obtiene
20. 30 partes de un colorante azul que se disuelve bien en alcohol bencílico, octilenglicol y monoetiléter dietilenglicólico.

25. Un colorante de propiedades idénticas es obtenido, substituyendo las 28,5 partes de dodecilmonopropilenoetilentriamina por 29,9 partes de dodecildipropilentriamina.

Mediante substitución de ftalocianina de cobre por ftalocianina de cobalto o de níquel, son obtenidos colorantes de tono de color verde, pero con propiedades por lo demás muy similares.



202128

E J E M P L O 7.

5. 19 partes de una mezcla consistente principalmente en cloruro de ácido trisulfónico-monosulfónico de ftalocianina de níquel (preparado por calentamiento durante 4 horas de 50 partes de ftalocianina de níquel en 350 partes de ácido clorosulfónico a 140°) son suspendidas en 100 partes de hielo y 100 partes de agua y rápidamente ajustadas al pH 7 mediante lejía de sosa. A la suspensión se adiciona una solución de 31,3 partes de N₁-dodecil-N₃-propil-dietilen-triamina en 100 partes de acetona. Después de una agitación de 10 horas a 20° es separado por filtración el colorante, lavado con agua, y secado. Se obtiene 30 partes de un polvo azul que se disuelve bien en alcohol bencílico.
- 10.
15. Un colorante de propiedades similares es obtenido, si se utiliza en vez de las 31,3 partes de N₁-dodecil-N₃-propil-dietilentriamina 28,3 partes de N₁,N₃-dibencildietilentriamina.

E J E M P L O 8.

20. 32 partes de una mezcla consistente principalmente en cloruro de ácido trisulfónico-monosulfónico de ftalocianina de cobre (preparado como se indica en el ejemplo 1) son suspendidas como material de prensado húmedo en 200 partes de hielo y 150 partes de agua y ajustadas con lejía de sosa rápidamente a pH 7. A ello se añade 21,3 partes de n-decildietilentriamina y 20 partes de 3,5,5-trimetilhexildietilentriamina y la suspensión es agitada ulteriormente durante 20 horas a 20-25°. El colorante es separado por filtración, lavado con 800 partes de agua y secado a 80°. Se obtiene 62 partes de un polvo azul blando que es
- 25.
- 30.



128

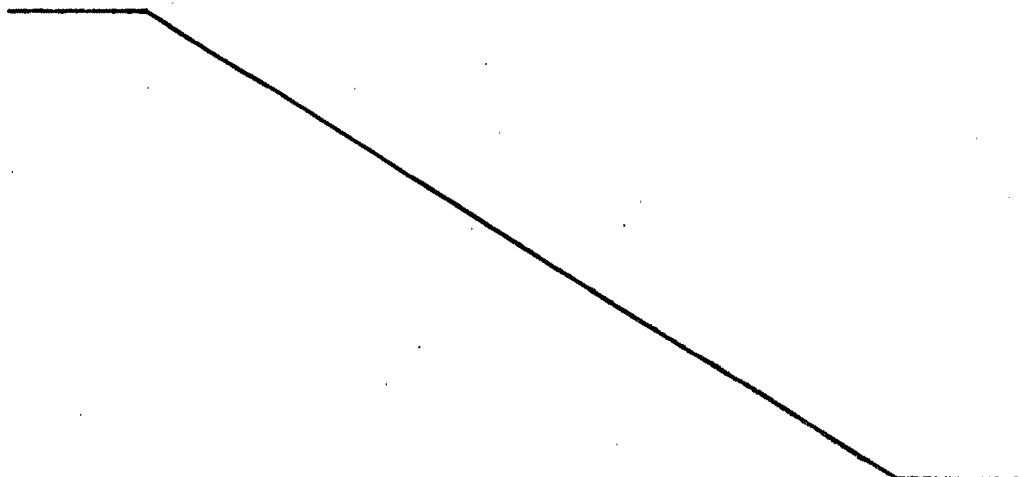
soluble hasta un 50% en alcohol bencílico o dimetilformamida, en cambio difícilmente soluble en acetona y etanol.

EJEMPLO 9.

5. 30 partes de colorante preparado según el ejemplo 1 a base de dodecildietilentriamina terciaria y cloruro de ácido trisulfónico-monosulfónico de ftalocianina de cobre, son disueltas en 12 partes de octilenglicol y 38 partes de alcohol bencílico a 120°. Esta solución de un azul subido, utilizada como tinta de bolígrafo da escritura azul de muy buenas solidezces al agua, a espíritu, acetona, hipoclorito, permanganato, bisulfito, ácidos y álcalis.
- 10.

EJEMPLO 10.

15. 20 partes del colorante preparado según el ejemplo 3 a base de dodeciltrietilentetramina y cloruro de ácido monosulfónico-monosulfónico de ftalocianina de cobre son disueltas juntamente con 20 partes de resina artificial SK (resina cetónica de Chem. Werke Hüls, Westfalia, Alemania) en 20 partes de octilenglicol y 60 partes de trietilenglicol a 100°. La solución intensamente azul muy estable da
20. como tinta de bolígrafo escritura azul de muy buenas solidezces de documento generales.



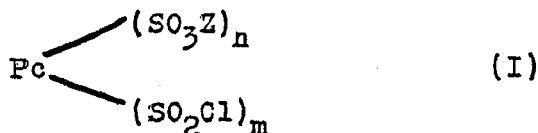


263128

NOTA

Descrito el invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la patente suiza No. 81 664 del 10 de diciembre de 1.959.

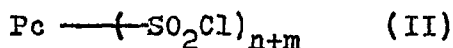
- 1. Procedimiento para la preparación de colorantes insolubles en agua de la serie de las ftalocianinas, caracterizado porque se transpone un mol de un compuesto de ftalocianina de fórmula general I



en la que significan

- Pc un radical de ftalocianina,
- 10. Z hidrógeno, un ión de metal alcalino o de amonio, y
- m y n índices de número entero, cuya suma es por lo menos 2 y a lo sumo 4, a cuyo efecto m tiene que ser por lo menos 1 y n puede ser cero,
- 15. con m+n moles de tales polialquilenpoliaminas que contienen por lo menos un radical lipófilo y por lo menos tres átomos de nitrógeno básicos.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que como alternativa de realización se transpone 1 mol de cloruro de ácido ftalocianinsulfónico de fórmula general II



- 20. en la que los símbolos tienen la significación antes indica-

263 128



da, con $n+m$ moles de polialquilenpoliamina bajo tales condiciones que se forma un producto de condensación que contiene m moles en forma de grupos amido y n moles en forma de sulfonatos de amonio.

5. 3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por el empleo de tales polialquilenpoliaminas que contienen como radical lipófilo un radical alkilo de por lo menos 8 y a lo sumo 16 átomos de carbono.

10. 4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por el empleo de tales polialquilenpoliaminas que contienen a lo sumo 5 átomos de nitrógeno básicos y cuyos grupos alquilenos son radicales alfa, beta-alquilenos inferiores.

15. 5. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por el empleo de N_1 -alkil-dietilentriaminas con un radical alkilo ramificado que comprende por lo menos 8 y a lo sumo 16 átomos de carbono.

6. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque en las fórmulas I y II Pc contiene cobre.

20. 7. Procedimiento para la preparación de colorantes insolubles en agua de la serie de las ftalocianinas.

Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de 14 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

25. Madrid, a 9 de diciembre de 1.960.

J.R. GEIGY A.G.

p. a.

JOSE IGNACIO MORALES
P.P.

R/pp.mr.
tr:jpt.