

CASE 5408/E



DIC. 1934

307472

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS COLORAN-
TES DE FTALOCIANINA", a favor de la firma suiza GIBA SOCIETE
ANONYME, domiciliada en Basilea (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a nuevos co-
lorantes de ftalocianina, que contienen, por lo me-
nos un grupo de amida de ácido sulfónico, cuyo átomo
de nitrógeno de la amida lleva el radical de una nitro-
5. difenilamina, exento de grupos de ácido sulfónico, pero
que contiene grupos de amida de ácido sulfónico.

307472 23D



- 2 -

Tales colorantes, se obtienen al amidar haluros de ácido ftalocianilsulfónico con amino-nitrodifenilamina exenta de grupos de ácido sulfónico pero que contiene grupos de amida de ácido sulfónico, y eventualmente amoniaco u otras aminas, o al condensar N-aminofenilamidas de ácido ftalocianilsulfónico con amidas de ácido nitrobenzoesulfónico, conteniendo halógeno para llegar a N-(nitrofenilaminofenil)-amidas de ácido ftalocianinsulfónico.

5. Como haluros de ácido ftalocianinsulfónico pueden entrar en consideración en el procedimiento presente, en primer lugar los sulfocloruros de la cuproftalocianina y en segundo lugar la cobalto o níquel-ftalocianina o bien la ftalocianina exenta de metal.

10. Los grupos de sulfocloruro pueden hallarse en posición 4 y/o 3, según si se parte para su preparación del ácido 4-sulfoftálico, o si se introducen los grupos mediante sulfonación posterior o bien mediante sulfocloración directa de la ftalocianina, Su número puede oscilar entre 2 y 4. Las ftalocianinas pueden llevar además todavía otros sustituyentes, como por ejemplo halógenos.

15. Según el procedimiento presente se utiliza ventajosamente tetrasulfocloruro de ftalocianina lo más puro posible. El tetrasulfocloruro de ftalocianina lo más puro



307472

- 3 -

5. posible, que dá estos resultados especialmente válidos, puede prepararse, por ejemplo, de forma que se hace reaccionar a temperatura elevada (es decir a temperaturas que se hallan por encima de 100°, por ejemplo entre 120 y 140°) ácidos ftalocianinsulfónicos o ftalocianinas no sulfonadas con ácido clorosulfónico y tratar el medio reaccional con cloruro de tionilo antes de aislar el tetrasulfocloruro de ftalocianina formado.

10. El tratamiento del medio reaccional obtenido en una forma de por sí conocida con cloruro de tionilo transcurre con ventaja a 85° a lo sumo.

15. Del medio reaccional se puede aislar luego el tetrasulfocloruro formado, en una forma de por sí usual, por ejemplo mediante repartición sobre agua helada.

20. De acuerdo con este procedimiento de preparación se obtiene cloruro de ácido ftalocianinsulfónico muy puro, que es adecuado especialmente para la reacción de acuerdo con la invención con amino-nitrodifenilaminas que contienen grupos de amida de ácido sulfónico.

25. Esta reacción de los haluros de ácido ftalocianinsulfónico con las aminodifenilaminas nitradas, se efectúa de preferencia en medio acuoso-orgánico en presencia de agentes ligadores de ácido, como hidró-

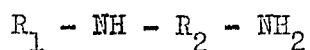


307472

xidos alcalinos o alcalinoterreos, carbonatos alcalinos, acetato sódico o bases terciarias como trietanolamina o piridina.

- Eventualmente se puede utilizar especialmente
5. como agente ligador de ácido amoniaco o una amina, que se utiliza junto a la nitrodifenilamina elegida para las reacciones con otros grupos de haluro sulfónico de la ftalocianina utilizada. La temperatura reaccional puede variar en amplios límites, se trata
10. baja ventajosamente a temperaturas bajas, por ejemplo entre 20 y 70°.

- Como amino-nitrodifenilaminas pueden entrar en consideración para el presente procedimiento, como materiales de partida, de preferencia o-nitrodifenil-
15. aminas, especialmente las de la fórmula



20. en la que

- R_1 representa un radical de o-nitrobenceno, que puede contener otros sustituyentes de clase usual y debe contener un grupo de sulfamida, sobre todo un grupo de N-(alcoxilalquil)-amida del ácido sulfónico, y
25. R_2 significa un radical de fenileno.



Como otros sustituyentes, que pueden estar presentes en el radical R_1 , son de citar asimismo, por ejemplo los grupos alquílicos, grupos alcoxi y átomos de halógeno, y asimismo grupos sulfónicos.

5. De preferencia el grupo amino acilable enlazado a R_2 se halla en posición meta o para al puente de nitrógeno.

Como ejemplos de tales compuestos nitrodifenilamínicos son de citar:

10. la amida del ácido 4'-amino-2-nitrodifenilamin-4-sulfónico,
la amida del ácido 3'-amino-2'-metil-2,4-dinitrodifenilamin-4'-sulfónico,
y sobre todo las amino-nitrodifenilaminas exentas de grupos sulfónicos y carboxílicos, con el grupo de sulfamida sustituido, como por ejemplo los productos de condensación de la meta- o para-fenilenodiamina y
15. la N-etilamida del ácido 1-cloro-2-nitrobenzo-4-sulfónico,
la N-hidroxietilamida del ácido 1-cloro-2-nitrobenzo-4-sulfónico,
20. la N-hexilamida del ácido 1-cloro-2-nitrobenzo-4-sulfónico,
la N-dodecilamida del ácido 1-cloro-2-nitrobenzo-4-sulfónico,
25. la N-fenilamida del ácido 1-cloro-2-nitrobenzo-4-sulfónico,



- la N-naftilamida del ácido 1-cloro-2-nitrobenzo-4-sulfónico,
- la N,N-dietilamida del ácido 1-cloro-2-nitrobenzo-4-sulfónico,
- 5. la N-metil-N-fenilamida del ácido 1-cloro-2-nitrobenzo-4-sulfónico,
- la morfolida del ácido 1-cloro-2-nitrobenzo-4-sulfónico,
- la piperidida del ácido 1-cloro-2-nitrobenzo-4-sulfónico,
- la N,beta-etoxietilamida del ácido 1-cloro-2-nitrobenzo-4-sulfónico,
- 10. la N,gamma-metoxipropilamida del ácido 1-cloro-2-nitrobenzo-4-sulfónico,
- la N,gamma-etoxipropilamida del ácido 1-cloro-2-nitrobenzo-4-sulfónico,
- 15. la N,gamma-etoxipropilamida del ácido 1-cloro-4-nitrobenzo-2-sulfónico,
- la N,gamma-isopropoxipropilamida del ácido 1-cloro-2-nitrobenzo-4-sulfónico,
- la N,gamma-isopropoxipropilamida del ácido 1-cloro-4-nitrobenzo-2-sulfónico,
- 20. la N,gamma-dodeciloxipropilamida del ácido 1-cloro-2-nitrobenzo-4-sulfónico,
- la N,gamma-(2'-etilhexoxi)-propilamida del ácido 1-cloro-2-nitrobenzo-4-sulfónico,
- 25. la N,gamma-ciclohexiloxi-propilamida del ácido 1-cloro-2-nitrobenzo-4-sulfónico.



- 7 - 307472

Como aminas ulteriores, que pueden hacerse reaccionar (simultáneamente, es decir conjuntamente con la amino-nitrodifenilamina, o posteriormente) con el haluro de ácido ftalocianinpolisulfónico, son

5. de citar:
 - la metilamina,
 - la etilamina,
 - la butilamina,
 - la ciclohexilamina,
10. la dodecilamina,
 - la esterarilamina,
 - la dietilamina,
 - la N-metilciclohexilamina,
 - la dibutilamina,
15. la morfolina o similares,
 - las aminas, y además
 - las alcoxilalquilaminas, sobre todo
 - las alcoxietilaminas o las propilaminas, como
 - la beta-metoxietilamina,
20. la gamma-metoxi-propilamina,
 - la beta-etoxi-etilamina,
 - la gamma-etoxi-propilamina,
 - la gamma-(2-etilhexoxi)-propilamina,
 - la gamma-isopropoxipropilamina,
25. la gamma-dodeciloxipropilamina y similares.



Las condiciones, de acuerdo con la invención se realizan de preferencia, de forma que la amino-o-nitrodifenilamina y eventualmente otras aminas se hacen reaccionar conjuntamente o una tras otra con el

5. cloruro ftalocianinpolisulfónico.

Condiciones similares se efectúan de preferencia en un medio acuoso-orgánico a valores de pH entre 6 y 8. Según el valor de cada uno de los materiales de partida puede ser ventajoso elevar el valor de pH de

10. fase a fase. Generalmente es recomendable mantener lo más constante posible el valor de pH en las fases unitarios, lo cual es bien posible mediante control y neutralización corrientes del hidrácido puesto en libertad, por ejemplo mediante carbonatos alcalinos o hidróxidos

15. alcalinos.

Los colorantes obtenibles según el presente procedimiento son nuevos, Pueden prepararse según la variante del procedimiento indicada, que consiste en condensar aminofenilamidas de los ácidos ftalocianinsulfónicos

20. con nitrobenzosulfamidas conteniendo halógeno en especial con o-halogen-nitrobenzosulfamidas para llegar a N-(sulfamidofenilaminofenil)-amidas nitradas del ácido ftalocianinsulfónico.

25. Como aminofenilamidas de los ácidos ftalocianin sulfónicos pueden entrar en consideración, aquí, las mo-



- no-, di-, tri- o tetraamidas, como la mono-, la di-, y la tri-(m- ó p-aminofenil)-amida del ácido cuproftalocianin-tetrasulfónico, que se puede condensar en presencia de alcalis con, por ejemplo amidas de ácido o-nitro-cloro-
5. benzo sulfónico, como por ejemplo con
la N-etilamida del ácido 1-cloro-2-nitrobenzo-4-sulfónico,
la N-hidroxietilamida del ácido 1-cloro-2-nitrobenzo-4-sulfónico,
 10. la N-hexilamida del ácido 1-cloro-2-nitrobenzo-4-sulfónico,
la N-dodecilamida del ácido 1-cloro-2-nitrobenzo-4-sulfónico,
la N-fenilamida del ácido 1-cloro-2-nitrobenzo-4-sulfónico,
la N-naftilamida del ácido 1-cloro-2-nitrobenzo-4-sulfónico,
 15. nico,
la N,N-dietilamida del ácido 1-cloro-2-nitrobenzo-4-sulfónico,
la N-metil-N-fenilamida del ácido 1-cloro-2-nitrobenzo-4-sulfónico,
 20. la morfolidada del ácido 1-cloro-2-nitrobenzo-4-sulfónico,
la piperidida del ácido 1-cloro-2-nitrobenzo-4-sulfónico,
la N,beta-etoxietilamida del ácido 1-cloro-2-nitrobenzo-4-sulfónico,
 25. la N,gamma-metoxipropilamida del ácido 1-cloro-2-nitrobenzo-4-sulfónico,



- la n,gamma-etoxipropilamida del ácido 1-cloro-2-nitrobenzo-4-sulfónico,
- la N,gamma-isopropoxipropilamida del ácido 1-cloro-2-nitrobenzo-4-sulfónico,
- 5. la N,gamma-dodecilo-xipropilamida del ácido 1-cloro-2-nitrobenzo-4-sulfónico,
- la N,gamma-ciclohexilo-xipropilamida del ácido 1-cloro-2-nitrobenzo-4-sulfónico.

La condensación se efectúa con ventaja en medio acuoso, o bien orgánico acuoso en presencia de alcalis, por ejemplo en presencia de bicarbonato sódico o potásico, carbonato sódico o potásico y similares mediante calentamiento de preferencia hasta temperatura de ebullición de la mezcla reaccional. Se puede efectuar en recipientes abiertos o bajo presión.

Los colorantes obtenidos de acuerdo con la invención son adecuados para teñir materiales diferentes. Los que son insolubles en disolventes orgánicos y agua hallan aplicación como pigmentos. Los que son solubles en disolventes orgánicos, como ésteres y en especial en alcohol y en acetona, pueden utilizarse para teñir resinas naturales o sintéticas, ceras, barnices y materiales plásticos por ejemplo de éteres o ésteres de celulosa, por ejemplo para teñir hilados de seda al acetato, así como para teñir polímeros o productos de condensación naturales o sintéticos.

307472

230



- 11 -

5. Con los colorantes, de acuerdo con la invención, se puedan teñir por ejemplo seda sintética al acetato según el método de teñir hilados en tonos claros, sólidos a la transmisión del color, a la luz, al cloro y a los gases de escape.

10. Si los colorantes, de acuerdo con la invención contienen todavía grupos ácidos solubles en agua, por ejemplo un grupo de ácido sulfónico originado mediante saponificación de un radical de sulfocloruro, pueden hacerse reaccionar con aminas teñidas o incoloras, (por ejemplo con colorantes básicos de la serie del xanteno o con guanidina, difenilguanidina, diciclohexilamina y similares) para formar las sales correspondientes, que pueden utilizarse como colorantes de barniz.

15. En los ejemplos siguientes, mientras no se indique lo contrario, las partes significan partes en peso los porcentajes tantos por ciento sobre el peso, y las temperaturas se indican en grados celsius.

20.

EJEMPLO 1.

25. 117 partes de N-(p-aminofenil)-amida-3"-sulfónica del ácido cupro-ftalocianin-3,3',3"-trisulfónico se suspenden en 2000 partes de agua, se añaden 101 parte de N,gamma-isopropoxi-propilamida del ácido 2-ni-

3-7472



230

- tro-1-cloro-benzo-4-sulfónico y 26 partes de bicarbonato sódico y la totalidad se agita a reflujo durante 16 horas. Después de este tiempo ya no es demostrable ningún grupo amino libre. El producto de condensación
5. gris oscuro se separa mediante filtración de la mezcla reaccional y se lava con agua. Seco está representado por un polvo de color gris, que se disuelve fácilmente en acetona con color gris y puede utilizarse para teñir masas de hilado de acetilcelulosa.
10. Si se utiliza en el ejemplo anterior en lugar de N,gamma-isopropoxipropilamida del ácido 2-nitro-1-clorobenzo-4-sulfónico, 92 partes de N,gamma-metoxi-propilamida del ácido 2-nitro-1-clorobenzo-4-sulfónico, se obtiene un producto de condensación gris insoluble en
15. acetona que es excelentemente soluble en alcohol bencílico, y puede utilizarse para la preparación de tintas para bolígrafos.

EJEMPLO 2.

20. 97 partes de tetrasulfocloruro de cupro-ftalocianina en forma de una pasta acuosa al 40%, se deslien en 1500 partes de alcohol etílico, se ceden 42 partes de acetato sódico cristalizado y 164 partes de N,gamma-isopropoxipropilamida del ácido 4-amino-2'-nitro-difenilamin-
25. -4'-sulfónico, obtenida mediante monocondensación de



N,gamma-isopropoxi-propilamida del ácido 2-nitro-1-clorobenzo-
-4-sulfónico con p-fenilenodiamina, y se agita durante largo
tiempo de 40 a 45°. Tras finalizar la condensación se des-
tila el alcohol etílico y se aísla el colorante mediante
5. filtración. El producto de condensación seco es un polvo
de color gris excelentemente soluble en acetona que
puede utilizarse para teñir masas de hilatura de acetil-
celulosa en tonos de color gris amarillento.

10. EJEMPLO 3.

97 partes de tetrasulfocloruro de cupro-ftalo-
cianina se deslien con 1200 partes de alcohol etílico,
se adicionan 42 partes de acetato sódico cristaliza-
do y 82 partes de N,gamma-isopropoxipropilamida del
15. ácido 4-amino-2'-nitro-difenilamin-4'-sulfónico y
la totalidad se agita durante tres horas de 40 a 45°.
Luego se adicionan 24 partes de isopropoxipropilamina y
se prosigue la agitación a 40-45° durante largo tiem-
po. Tras finalizar la condensación se filtra el colo-
20. rante, se lava con alcohol etílico y se seca. Se ob-
tiene un polvo de color gris excelentemente soluble
en acetona, que puede utilizarse para teñir masas de
hilatura de acetilcelulosa en tonos de color gris
azulado.

25.



Según el mismo procedimiento se preparan los colorantes indicados en la siguiente tabla. En cada caso se utiliza como material de partida el tetra-sulfocloruro de cupro-ftalocianina. En la columna 5. I se indican los derivados de nitrodifenilamina, en la columna II las bases utilizadas. La columna III contiene la indicación del matiz del colorante. En cada caso se hicieron reaccionar dos grupos de sulfocloruro con derivados de nitrodifenilamina.

23D



307472

I	II	III

EJEMPLO 4.

92 partes de tetrasulfocloruro de níquel-ftalocianina se deslien en 1200 partes de alcohol etílico, se adicionan 42 partes de acetato sódico cristalizado, y 82 partes de N,gamma-isopropoxipropilamida del ácido 3-amino-2'-nitro-difenilamin-4'-sulfónico y la totalidad se mantiene bajo agitación durante 3 horas de 40 a 45°. Luego se adicionan 24 partes de isopropoxipropilamina y se prosigue la agitación de 40 a 45° durante



307472

- largo tiempo. Tras finalizar la condensación se filtra y se seca. El colorante se presenta como un polvo de color gris excelentemente soluble en acetona, que puede utilizarse para teñir masas de hilatura de acetil-
5. celulosa. Si se sustituye en el ejemplo anterior la N,gamma-isopropoxi-propilamida del ácido 3-amino-2'-nitrodifenilamin-4'-sulfónico por el derivado 4-amínico correspondiente, se obtiene, según el procedimiento indicado, un colorante con propiedades similares.

= . =



307472

N O T A

Descrito el invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de las demandas de patentes suizas N° 15943/63 del 24 de diciembre de 1963 y N° 12977/64 del 6 de octubre de 1964, 5. existiendo en ambas unidad de invención.

1. Procedimiento para la preparación de nuevos colorantes de ftalocianina, en especial de ftalocianin-sulfamidas, caracterizado porque un haluro de ácido ftalo-
10. cianinsulfónico, se amida con amidas de ácido aminonitro-difenilaminosulfónico exentas de grupos de ácido sulfónico y eventualmente amoniaco u otras aminas o porque se condensa N-aminofenilamidas de ácido ftalocianinsulfónico con nitrobenzosulfamidas conteniendo halógeno para llegar
15. a N-(nitrofenilaminofenil)-amidas de ácido ftalocianinsulfónico, que muestra un grupo de amida de ácido sulfónico en el radical nitro difenilamídico.

2. Procedimiento, según la reivindicación 1,
20. caracterizado porque se utiliza tetrasulfocloruro de cuproftalocianina.

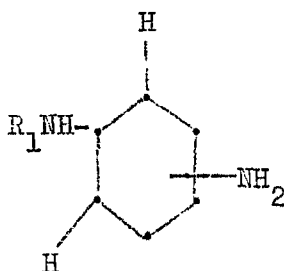
3. Procedimiento, según una de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se utiliza



307472

o-nitrodifenilaminas, exentas de grupos de ácido sulfónico y de grupos carboxílicos, de la fórmula

5.



10.

en la que

R₁ significa un radical o-nitrobencéico, que lleva un grupo de amida de ácido sulfónico.

15.

4. Procedimiento, según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se hace reaccionar de 1 a 3 grupos de haluro de ácido sulfónico de la molécula de ftalocianina con la amino-o-nitrodifenilaminsulfamida y los restantes con una amina primaria o secundaria.

20.

5. Procedimiento, según la reivindicación 4, caracterizado porque se utiliza como segunda amina, una amina alifática, de preferencia una alcoxilquilamina.

25.

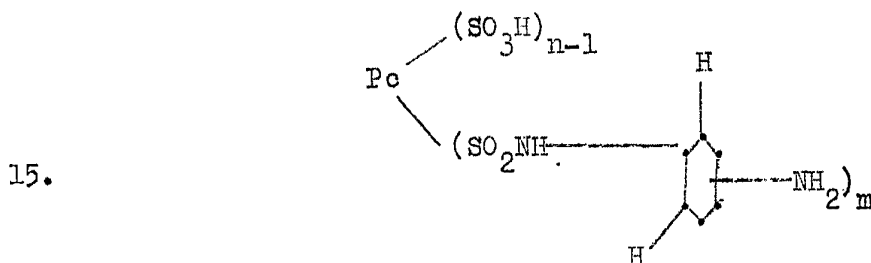


307472

6. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque N-(m- o p-aminofenil)-amida del ácido cuproftalocianinsulfónico se condensa con amidas del ácido o-nitroclorobenzosulfónico, exentas de grupos de ácido sulfónico.

7. Procedimiento, según la reivindicación 6, caracterizado porque se utiliza amidas de ácido ftalocianinsulfónico de la fórmula

10.



en la que

20. n y m significan cada una un número entero de valor 4 a lo sumo, pero $n \neq$ mas 5 a lo sumo y

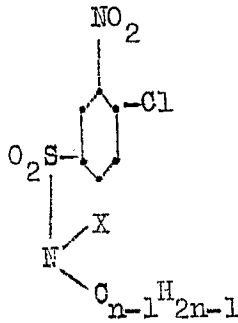
Pc representa un radical de cuproftalocianina.



307472

8. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque se utiliza o-nitroclorobenzo sulfamidas de la fórmula

5.



10.

en la que

15.

n significa un número entero positivo de valor 6 a lo sumo y

X significa un radical arílico, cicloalquílico, aralquílico o alquílico, de preferencia un radical alcoxialquílico.

20.

9. Procedimiento para la preparación de nuevos colorantes de ftalocianina.

25.

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



307472

acompañadas de la documentación reglamentaria.

Madrid, a 23 de diciembre de 1.964.

CIBA SOCIETE ANONYME

p. a.

JAIMÉ ISERN

p. p.