

CASE 1913



308355

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COLORANTES DE LA SERIE FTALOCIANINICA", a favor de la firma suiza J.R. GEIGY A.G., residente en BASILEA (Suiza)

- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a nuevos colorantes de la serie ftalocianínica, a procedimientos para su preparación, a un procedimiento para teñir material de fibra orgánico, provisto de grupos hidroxílicos, con empleo de los nuevos colorantes y asimismo, como artículos industriales, al material de fibra teñido con ellos.

5.

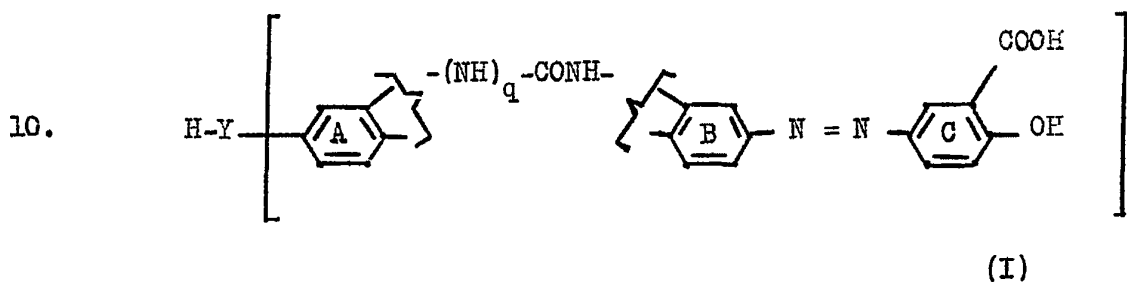
Se ha descubierto que se obtienen nuevos y valiosos colorantes de la serie ftalocianínica si, en un compuesto ftalocianínico que contenga metal pesado de los números atómicos 27 a 29 y 1 a 4 grupos de cloruro o bromuro de

10.

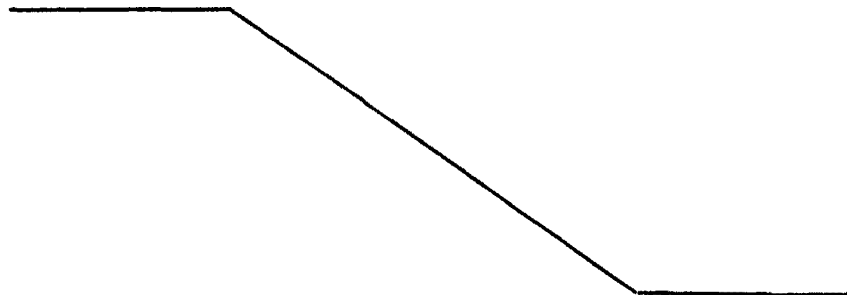


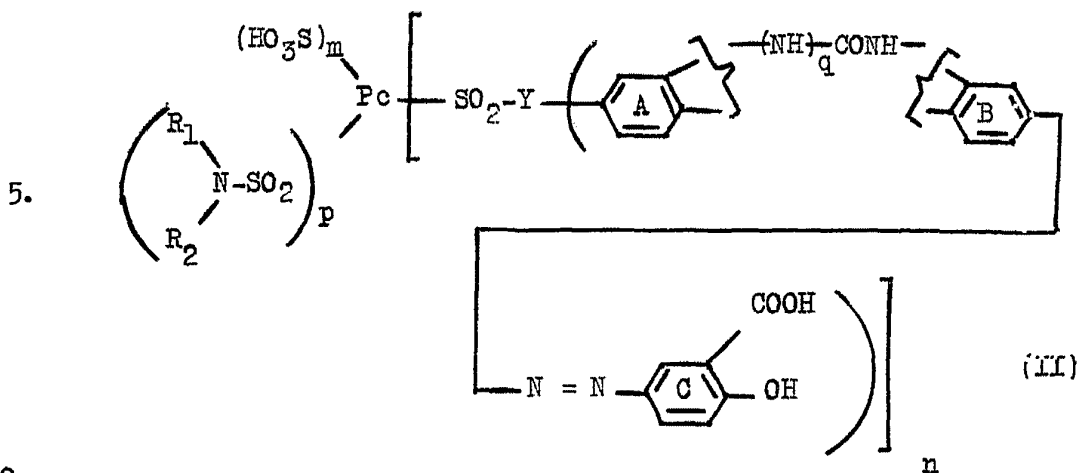
3 0 8 3 5 5

- ácido sulfónico y que, aparte de este número, puede presentar todavía 3 a 1 grupos de ácido sulfónico y además, en ocasiones, substituyentes halógenos, o en las mezclas de este compuesto, se hacen reaccionar uno o dos de dichos
5. grupos de haluro de ácido sulfónico con un colorante monoazoico de la fórmula I



15. y en todo caso se hacen reaccionar los grupos de cloruro o bromuro de ácido sulfónico todavía existentes, simultánea o consecutivamente, con amoníaco, una amina primaria o una amina secundaria, para formar grupos de amida de ácido,
20. o se los saponifica para formar sales sulfónicas de colorantes de la fórmula II





significando en estas fórmulas:

15. Pc el radical de un metal pesado de los números atómicos 27 a 29, y en ocasiones de ftalocianina que contiene halógeno,

R_1 y R_2 , cada uno, hidrógeno o un radical hidrocarburo monovalente, en ocasiones substituido, y

20. R_1 y R_2 , junto con el nitrógeno, también un heterociclo,

Y el miembro ligador $-O-$ o $N(R)-$, donde R representa hidrógeno o un grupo alquilo inferior monovalente, en ocasiones substituido por hidroxilo o alcoxi,

25. \underline{n} 1 o 2,

\underline{m} 0, 1, 2 ó 3,

p y q 0 o 1 y



los anillos A, B y C pueden ser no ionógenos o estar ulteriormente substituidos por un grupo de ácido sulfónico, para lo cual se eligen las materias de partida de modo que $m + n + p$ sea igual a 2, 3 o 4 y $m + p$ sea por lo menos igual a 1.

5.

El radical ftalocianínico Pc de la fórmula II contiene, en concepto de metal pesado, preferentemente cobre.

10.

Cuando R_1 y R_2 de la fórmula II significan un radical hidrocarburo monovalente, en ocasiones substituido, se trata aquí ventajosamente de un grupo de alquilo inferior, cicloalquilo o hidroxialquilo y además, por ejemplo, de un grupo alcoxialquilo, carbalcoxialquilo o cianoalquilo. Cuando R_1 y R_2 junto con el nitrógeno amídico significan

15.

un heterociclo, se trata preferentemente de un anillo saturado, por ejemplo de un anillo piperidínico o morfolínico, Sin embargo, R_1 y R_2 son, de preferencia, cada uno hidrógeno.

20.

Y, en las fórmulas I y II, significa preferentemente -NH-; q , en las fórmulas I y II, es con ventaja cero; y n y m , en la fórmula II, significan en particular 1 cada una.

25.

En concepto de substituyentes no ionógenos en los anillos bencénicos A, B y C entran por ejemplo en consideración los grupos de alquilo inferior, como el grupo metilo o el etilo, los grupos alcoxi, como el grupo metoxi o el etoxi, y los átomos de halógeno, en particular los átomos de cloro. Pero estos anillos constituyen preferentemente radicales p-fenilénicos que no presentan ningún otro substituyente.



3 0 8 3 5 5

yente más.

5. Cuando los cloruros o bromuros de ácido ftalocianin-sulfónico que han de emplearse están substituidos además por grupos de ácido sulfónico, la suma de estos substituyentes sulfonílicos es de 4 a lo sumo; de preferencia existen de 2 a 3 de estos substituyentes. Si los radicales benzoicos de los cloruros o bromuros de ácido ftalocianinsulfónico contienen asimismo halógeno, se trata en tal caso preferentemente de átomos de cloro aislados, por ejemplo 1
10. a 4.

Ejemplos de los cloruros o bromuros de ácido ftalocianinsulfónico utilizables según el invento son:

15. - ácido mono-, di- y tri-sulfónico-cloruro de ácido ftalocianin-mono-sulfónico,
- cloruro de ácido ftalocianin-disulfónico,
- ácido mono- y di-sulfónico-cloruro de ácido ftalocianindi-sulfónico,
20. - cloruro de ácido ftalocianin-tri-sulfónico,
- ácido monosulfónico-cloruro de ácido ftalocianin-tri-sulfónico y
25. - cloruro de ácido ftalocianin-tetrasulfónico,

así como los bromuros análogos de ácido sulfónico y los derivados, substituidos en la armazón ftalocianínica por halógeno, y en particular por cloro, de estos compuestos.



En la práctica, la preparación en gran cantidad de cloruros de ácido ftalocianinsulfónico uniformes y exactamente definidos es difícil. A causa de ello, se emplean ordinariamente mezclas de estos compuestos. Las mezclas

5. constituidas fundamentalmente por cloruro de ácido cupro-ftalocianin-di- y -tri-sulfónico y por ácido monosulfónico-cloruro de ácido cuproftalocianin-monosulfónico conducen a productos finales de este invento con muy buen poder de fijación a las fibras de celulosa; en consecuencia, se da preferencia a estos colorantes.
- 10.

Se obtienen haluros de ácido metaloftalocianinsulfónico utilizables como materiales de partida al tratar ácidos sulfónicos correspondientes con agentes de halogenación, como tri- o penta-cloruro o -bromuro de fósforo, o al hacer reaccionar metaloftalocianinas, sulfonadas o no sulfonadas, con ácido halogensulfónico, en particular ácido clorosulfónico, en caliente, y si se quiere en presencia de cloruro de tionilo.

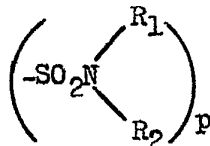
- 15.
20. Se obtienen compuestos de la fórmula I con un grupo amino H-N (R)- como H-Y- y $q = \text{cero}$, para hacer reaccionar con dichos materiales de partida, procediendo por ejemplo a la acilación de un colorante aminoazoico de la fórmula III

3 08355



La reacción de los cloruros o bromuros de ácido ftalocianinsulfónico utilizables según este invento con un compuesto de la fórmula I se efectúa convenientemente empleando la solución acuosa de una de sus sales alcalinas o amónicas solubles, preferentemente a un pH de 4 a 11,5 aproximadamente y si conviene en presencia de disolventes orgánicos inertes miscibles con el agua, como cetonas inferiores, por ejemplo la acetona, amidas de ácidos grasos inferiores, por ejemplo la N,N-dimetilformamida, o éteres cíclicos inferiores, por ejemplo el dioxano, o con empleo de un agente humectante o dispersante y, en ocasiones, a temperaturas elevadas.

Si en esta reacción se emplea una cantidad de colorante hidroxilo- o amino-azoico menor que la equivalente al número de grupos de haluro de ácido sulfónico existentes, los grupos halogensulfonílicos supernumerarios, simultánea o consecutivamente, se saponifican con álcalis (por ejemplo, hidróxido o carbonato de sodio o potasio) a sales sulfónicas o bien se transforman, por medio de amoníaco o de aminas primarias o secundarias, en grupos sulfonamídicos



conforme a la fórmula II.

Los nuevos colorantes de la fórmula II constituyen

3 0 8 3 5 5



5. polvos oscuros, que se disuelven en agua dando coloración verde y en ácido sulfúrico concentrado dando coloración amarilla. Tienen el material de fibra provisto de grupos hidroxílicos, y en particular el algodón, en baño acuoso y en presencia de sales inorgánicas neutras, solubles en agua, como el sulfato sódico, por el procedimiento de extracción y a temperatura de 90° C, con matices brillantes verdiazules hasta verdes, de extraordinaria solidez a la luz y buena solidez a la humedad. En comparación con los colorantes ya conocidos de composición semejante, los colorantes de la fórmula II conformes a este invento se distinguen por sus matices puros, su buen poder de fijación y sus mejores propiedades de solidez, en particular por buena solidez a la luz.
- 10.
15. Los ejemplos que siguen sirven para ilustrar el invento. En ellos las temperaturas están indicadas en grados centígrados.

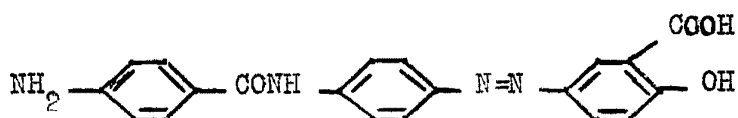
E J E M P L O 1

20. A 30°, se incorporan a 230 g de monohidrato de ácido sulfúrico 58 g de cuproftalocianina. Luego se trata la mezcla con 110 g de óleum al 66%, se agita la solución azul durante 11 horas a 60-62° y se vierte la mezcla sulfonada en 800 g de hielo y 1500 g de solución saturada de cloruro sódico, procurando que la temperatura no sobrepase los 20°. Se separa por filtración el precipitado oscuro que se ha depositado, se le lava con agua fría que contiene ácido clorhídrico y se seca la torta de prensa a 70-80°.
- 25.



5. El producto, constituido fundamentalmente por ácido cupro-ftalocianindisulfónico, se incorpora a temperatura de 20 a 30° a 600 g de ácido clorosulfónico, se trata a 80° con 70 g de cloruro de tionilo y luego se prosigue la agitación de la mezcla a dicha temperatura durante 3 horas todavía. A continuación se vierte en 400 cc de solución de cloruro sódico, saturada, y 3000 g de hielo. Se separa por filtración el cloruro de ácido sulfónico precipitado y se le lava con agua helada. Se agita bien el cloruro de ácido cuproftalocianindisulfónico con 200 g de hielo y 200 cc de agua y se le trata con una solución de 37 g del colorante aminomono-azoico de la fórmula
- 10.

15.



20.

en 400 cc de dimetilformamida. El pH de la solución se mantiene constantemente a 7-8 instilando solución al 20% de carbonato sódico. Hacia el final de la reacción, se calienta a 50-60°, se separan por filtración los residuos insolubles y se precipita del filtrado, con cloruro sódico, el colorante. Se separa éste por succión, se le lava con solución diluida de cloruro sódico y luego se le seca a 70-80°.

25.

Constituye un polvo negro, que se disuelve en agua dando coloración verde y en ácido sulfúrico concentrado dando coloración amarilloverdosa. Este colorante tinte el algodón y

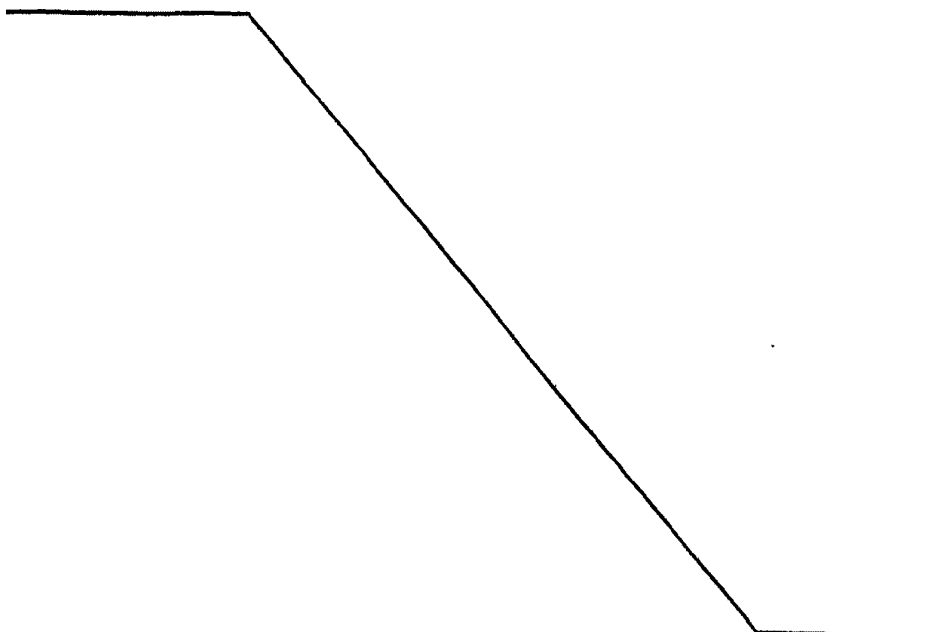
308355



la lana celulósica con matices verdes azulados, puros, de buena solidez a la humedad y excelente solidez a la luz.

5. Se obtiene un colorante verde un poco más amarillento si, en lugar de 58 g de cuproftalocianina, se emplean 57 g de níquel-ftalocianina y se procede en lo demás tal como se ha indicado en este ejemplo.

10. Se llega también a colorantes de propiedades parecidas si se reemplazan los 37 g del colorante monoazoico indicado antes por la cantidad equivalente de los colorantes aminomonoazoicos que se reseñan en la tabla I que sigue y se procede en lo demás igual que se ha explicado en este ejemplo.



308355



T A B L A I

Nº	Agente de condensación	Colorante monoazoico según la fórmula I	Matiz en el algodón
2	Carbonato sódico		verde brillante, azulino
3	Amoníaco		verde
4	ídem		verde
5	ídem		verde

3 0 8 3 5 5



Nº	Agente de condensación	Colorante monoazoico según la fórmula I	Matiz en el algodón
6	Lejía de sosa caústica		verde amarillento
7	ídem.		ídem
8	Di-beta-hidroxietilamina		verde azulado
9	Lejía de sosa caústica		ídem.
10	ídem.		verde amarillento

308355



Nº	Agente de condensación	Colorante monoazoico según la fórmula I	matiz en el algodón
11	Carbonato sódico	<p>Chemical structure: A monoazo dye consisting of three benzene rings. The left ring has an amino group (NH₂) at the 4-position and a chlorine atom (Cl) at the 3-position. It is connected via a carbonyl group (CONH) to a central benzene ring. This central ring is connected via an azo group (N=N) to a right benzene ring which has a hydroxyl group (OH) at the 4-position and a carboxylic acid group (COOH) at the 3-position.</p>	verde azulado
12	idem	<p>Chemical structure: A monoazo dye consisting of three benzene rings. The left ring has an amino group (NH₂) at the 4-position and a methyl group (CH₃) at the 3-position. It is connected via a carbonyl group (CONH) to a central benzene ring. This central ring is connected via an azo group (N=N) to a right benzene ring which has a hydroxyl group (OH) at the 4-position and a carboxylic acid group (COOH) at the 3-position.</p>	verde azulado
13	lejía de sosa cáustica	<p>Chemical structure: A monoazo dye consisting of three benzene rings. The left ring has an N-methylamino group (NH-CH₃) at the 4-position. It is connected via a carbonyl group (CONH) to a central benzene ring. This central ring is connected via an azo group (N=N) to a right benzene ring which has a hydroxyl group (OH) at the 4-position and a carboxylic acid group (COOH) at the 3-position.</p>	verde
14	idem	<p>Chemical structure: A monoazo dye consisting of three benzene rings. The left ring has an N-ethylamino group (NH-C₂H₅) at the 4-position. It is connected via a carbonyl group (CONH) to a central benzene ring. This central ring is connected via an azo group (N=N) to a right benzene ring which has a hydroxyl group (OH) at the 4-position and a carboxylic acid group (COOH) at the 3-position.</p>	verde
15	Amoníaco	<p>Chemical structure: A monoazo dye consisting of three benzene rings. The left ring has an amino group (NH₂) at the 4-position. It is connected via a carbonyl group (CONH) to a central benzene ring. This central ring is connected via an azo group (N=N) to a right benzene ring which has a hydroxyl group (OH) at the 4-position and a carboxylic acid group (COOH) at the 3-position.</p>	verde azulado

308355

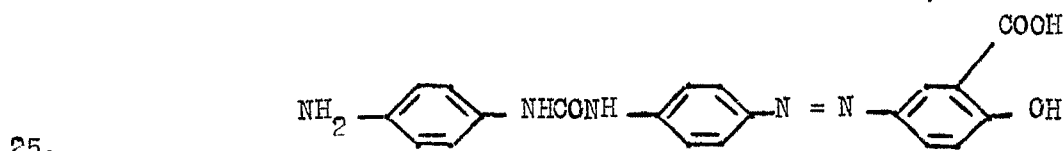


EJEMPLO 16

A 30°, se incorporan a 435 g de ácido clorosulfónico 58 g de cuproftalocianina. Se calienta la mezcla a 110-112° en el curso de una hora y se la agita a dicha temperatura durante 4 y 1/2 horas. Después del enfriamiento, se vierte la mezcla sulfonada en 3.000 g de hielo y 400 cc de solución saturada de cloruro sódico, durante lo cual la temperatura no ha de sobrepasar los 20°. Se separa por filtración el precipitado obscuro y se le lava con agua fría que contiene ácido clorhídrico. La mezcla, constituida fundamentalmente por



20. donde n_1 y n_2 son cada una 1 a 2, se suspende en 200 g de hielo y 200 cc de agua y se trata con una suspensión acuosa de 39 g del colorante aminomonoazoico de la fórmula



Instilando solución acuosa de dihidroxietilamina se mantiene la mezcla siempre neutra hasta débilmente alcalina y ha-

3 08355

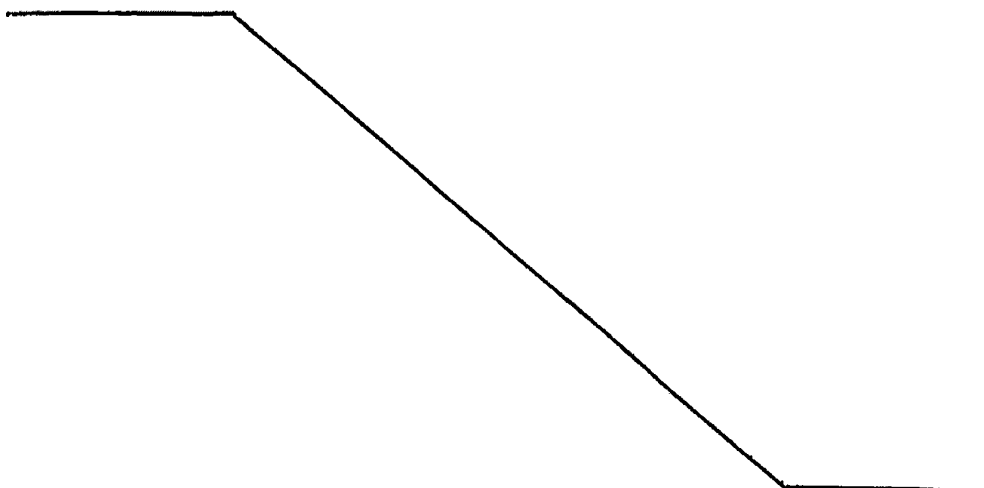


cia el final se la calienta a 50-60°. Después de la clarificación, se precipita con cloruro sódico el colorante verde, se le filtra y se le lava con solución de cloruro sódico.

5. El colorante, una vez seco, constituye un polvo negro, que se disuelve en agua dando coloración verde y en ácido sulfúrico concentrado dando coloración amarilla. Tinte las fibras de celulosa con tonos verdeamarillentos puros. Las tinturas son sólidas a la humedad y a la luz.

10. Se llega a colorantes semejantes si se reemplazan los 39 g del colorante aminomonoazoico antes citado por una cantidad correspondiente de uno de los colorantes aminomonoazoicos que se reseñan en la tabla II que sigue y se procede en lo demás según se ha expuesto en el ejemplo 11.

- 15.



3 8355



T A B L A II

Nº	Agente de condensación	Colorante monoazoico según la fórmula I	Matiz en el algodón
17	Di-beta-hidroxietilamina		verde amarillento puro
18	idem		idem
19	carbonato sódico		idem
20	amoníaco		idem



Nº	Agente de condensación	Colorante monoazoico según la fórmula I	Matiz en el algodón
21	amoníaco		verde amarillento puro
22	metilamina		idem.

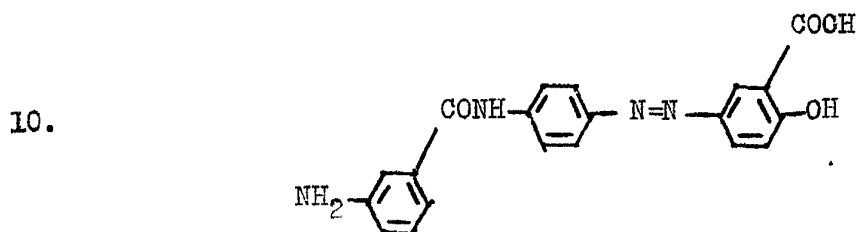
E J E M P L O 23

A 180 cc de ácido clorosulfónico se incorporan 58 g de cuproftalocianina. Se calienta la mezcla a 120° durante 1/2 hora y a 145-148° durante una hora más. Después de 3 horas de agitación a esta temperatura se deja enfriar hasta 70° la solución oscura y se instilan en ella 50 a 70 g de cloruro de tionilo. Al cabo de otras 3 horas se enfría la mezcla reaccional hasta la temperatura ambiente y se pre-



precipita el producto de la reacción de la manera que se ha explicado en el ejemplo 1.

5. El producto, constituido fundamentalmente por cloruro de ácido cuproftalocianintetrasulfónico, se suspende en 200 cc de agua y 200 g de hielo y se trata con una suspensión de 37 g del colorante monoazoico de la fórmula



15. en 300 cc de agua. Instilando una solución de amoníaco al 25%, se mantiene la reacción constantemente neutra. Luego se calienta a 50-60° la solución de colorante, se la clarifica y se precipita el colorante con cloruro sódico. Se separa el colorante por filtración, se le lava y se le seca a 70-80°.
- 20.

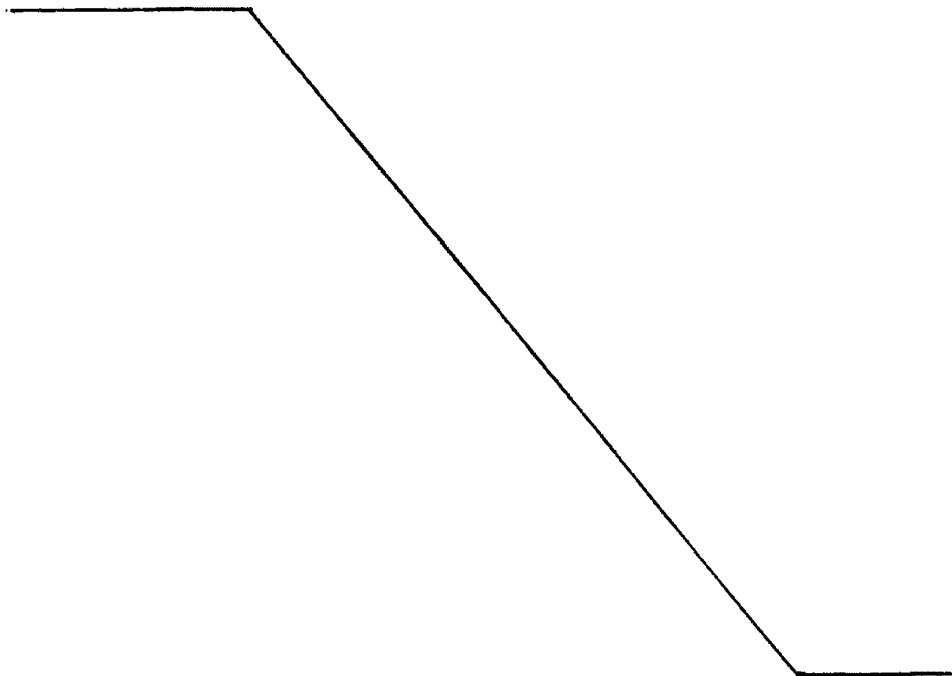
25. Este colorante constituye un polvo negro, que es soluble en agua dando coloración verde y en ácido sulfúrico concentrado dando coloración amarilla. Las fibras de celulosa natural y regenerada quedan teñidas con él de un verde amarillento puro. La solidez a la luz de la tintura obtenida es excelente.

En lugar de 58 g de cuproftalocianina pueden em-



plearse también cantidades equivalentes de níquel- o cobalto-ftalocianina, y entonces se obtienen colorantes algo más amarillentos, de propiedades semejantes.

5. Si en este ejemplo se reemplazan los 37 g del colorante monoazoico indicado antes por uno o dos equivalentes de uno de los colorantes monoazoicos reseñados en la tabla III que sigue, empleando uno de los agentes de condensación indicados en la misma tabla, se obtienen, procediendo en lo demás de la misma manera que se ha expuesto en este ejemplo, colorantes verdes semejantes.
- 10.





T A B L A III

Nº	Agente de condensación	Colorante monoazoico según la fórmula I	Matiz en el algodón
24	Dimetilamina		verde amarillento
25	Di-hidroxietilamina		idem
26	Metilamina		idem
27	Ciclohexilamina		idem
28	Lejía de sosa cáustica		idem

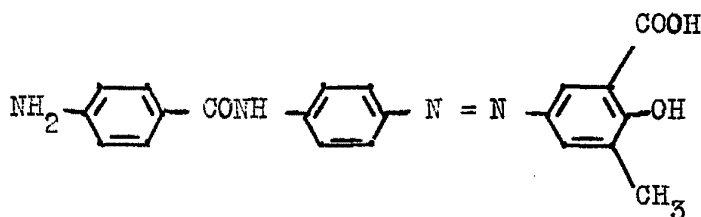


3 08355

E J E M P L O 29

5. 57 g de níquel-ftalocianina se incorporan, a 20-30°, a 435 g de ácido clorosulfónico y se calientan a 112-115°. Se mantiene durante 3 horas a esta temperatura y luego se enfría hasta 5-10°. A la solución obtenida, constituida fundamentalmente por cloruro de ácido níquel-ftalocianin-disulfónico, se incorporan entonces, despacio, 39 g del colorante aminomonoazoico de la fórmula

10.



15.

seco y bien pulverizado. Se agita durante 1 hora a temperatura baja y se instila la solución en 3000 g de hielo y 400 cc de solución saturada de cloruro sódico, se filtra y se lava con un poco de agua helada.

20.

La mezcla de cloruro níquel-ftalocianin-sulfónico y del citado colorante monoazoico se agita en 200 g de hielo y 200 cc de agua y se mantiene a pH de 7 a 8 por instilación de una solución acuosa de amoníaco. Aumentando la temperatura hasta 40-50°, puede acelerarse la reacción. El colorante ya listo se precipita con cloruro sódico, se filtra, se lava con solución diluida de cloruro sódico y se seca. Se obtiene un polvo obscuro, que se disuelve en agua

25.

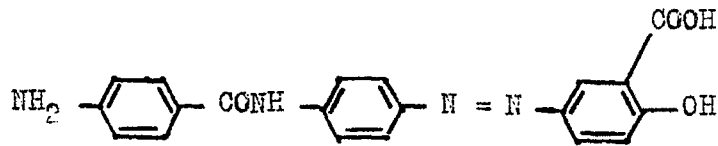


dando coloración verde y en ácido sulfúrico concentrado dando coloración amarillo verdosa. Las fibras de celulosa se tiñen con él en matices verdeamarillentos puros, de buena solidez a la luz.

5. Se obtienen colorantes de propiedades parecidas si, en lugar de 58 g de níquel-ftalocianina, se emplean 58 g de cupro-ftalocianina o 56 g de cobalto-ftalocianina y se procede en lo demás según el método de este ejemplo.

10. E J E M P L O 30

- 58 g de cuproftalocianina se incorporan, a menos de 30°, a 435 g de ácido clorosulfónico y se calientan a 110-112°. Después de 3 horas de agitación, se deja bajar la temperatura hasta 70° y se instilan 60 g de cloruro de tiónilo. Después de 3 horas más a 80-85°, se enfría la solución de color pardo verdoso hasta la temperatura ambiente y se la vierte en 3000 g de hielo. Se separa por filtración el sulfocloruro precipitado y se le lava con agua helada hasta que las lavazas ya no den más que reacción débilmente ácida. La mezcla, constituida fundamentalmente por cloruro de ácido ftalocianindisulfónico, se agita bien en 1000 cc de agua y se trata con una suspensión de 37 g del colorante monocazoico de la fórmula



5. en 100 cc de agua. Se agitan durante algunas horas a la temperatura ambiente, se aumenta luego despacio hasta 45-50° y por último hasta 70-80°. Durante este tiempo se mantiene la reacción constantemente a pH 6,5-7 por instilación de una solución acuosa de amoníaco. Clarificando por filtración, eventualmente con adición de carbón animal, se libera la solución de colorante verde del colorante monoazoico
10. amarillo excedente y se precipita del filtrado, con cloruro sódico, el colorante. Después de filtrar y de lavar con solución diluida de cloruro sódico, se seca a 70-80°. El colorante constituye un polvo negro, que se disuelve en agua dando coloración verde y en ácido sulfúrico concentrado dando coloración amarilloverdosa. Este colorante tinte el algodón y la lana celulósica con matices verde azulado puros, de buena solidez a la humedad y excelente solidez a la luz.
- 15.

20. Se llega también a colorantes de propiedades parecidas si, en lugar de los 58 g de cuproftalocianina, se utilizan cantidades equivalentes de níquel- o cobalto-ftalocianina y, en lugar de los 37 g del colorante monoazoico indicado en este ejemplo, cantidades equivalentes de uno de los colorantes reseñados en la tabla IV que sigue y se
25. procede en lo demás según el método que se ha expuesto en este ejemplo.



T A B L A IV

Nº	Ftalocianina	Colorante amonazoico según la fórmula I	Matiz en el algodón
31	CuPc	<chem>Nc1ccc(cc1)C(=O)Nc2ccc(cc2)/N=N/c3cc(O)c(C)cc3C(=O)O</chem>	Verde amarillento
32	NiPc	idem	verde
33	NiPc	<chem>Nc1ccc(cc1)NC(=O)Nc2ccc(cc2)/N=N/c3cc(O)c(C(=O)O)cc3</chem>	verde
34	CoPc	<chem>Nc1ccc(cc1)C(=O)Nc2ccc(cc2)/N=N/c3cc(O)c(S(=O)(=O)O)cc3C(=O)O</chem>	verde azulado
35	NiPc	<chem>Nc1ccc(cc1)C(=O)Nc2ccc(cc2)/N=N/c3cc(O)c(C(=O)O)cc3</chem>	verde

3 0 8 3 5 5



E J E M P L O 36

- En un baño tintóreo se disuelven, en 3000 cc de agua y 1 g de carbonato sódico, 2 g del colorante obtenido según el ejemplo 1. A 40-60°, se introducen 100 g de algodón y luego se calienta durante 30 minutos a 90-95°, se añaden 80 g de sulfato sódico y se tiñe durante 45 minutos a dicha temperatura. A continuación se enjuaga por dos veces, a 25°, con una solución de 10 g de sal de Glauber por litro y una vez, en frío, sin sal de Glauber. Se seca con de costumbre. El algodón queda teñido con matices verde-azulados puros, de buena solidez a la luz.
- 5.
- 10.

Se procede de la misma manera para teñir con los otros colorantes que se han descrito en los ejemplos.

- - - - -

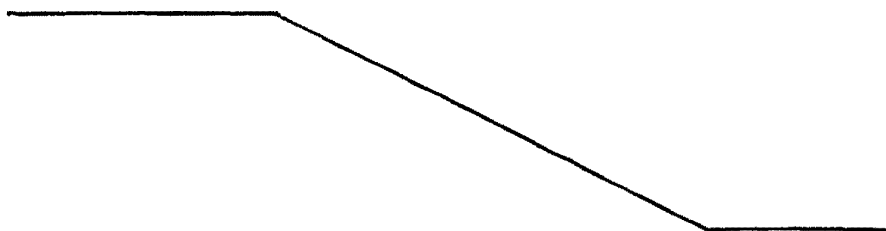
31 8355



N O T A

Descrito el objeto del presente invento se declaran como nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la patente suiza núm. 648/64 de fecha 21 de Enero de 1.964.

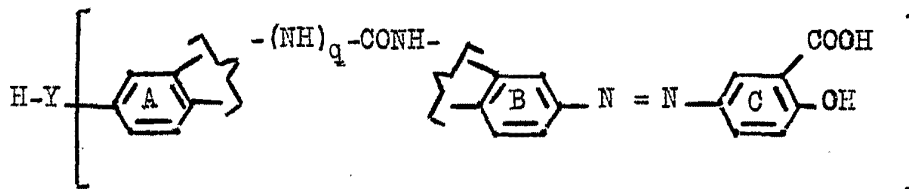
5. 1.- Procedimiento para la preparación de colorantes de la serie ftalocianínica, que se caracteriza por el hecho de que en un compuesto ftalocianínico que contiene metal pesado de los números atómicos 27 a 29 y 1 a 4 grupos de cloruro o bromuro de ácido sulfónico y que, independientemente de este número, puede presentar todavía 3 a 1 grupos de ácido sulfónico y además, en ocasiones, substituyentes halógenos, o en sus mezclas, se hacen reaccionar uno o dos de dichos grupos de haluro de ácido sulfónico con un colorante monoazoico de la fórmula I
- 10.



3 08355



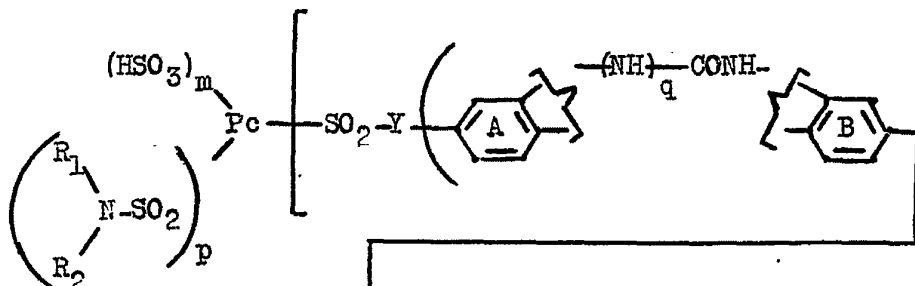
5.



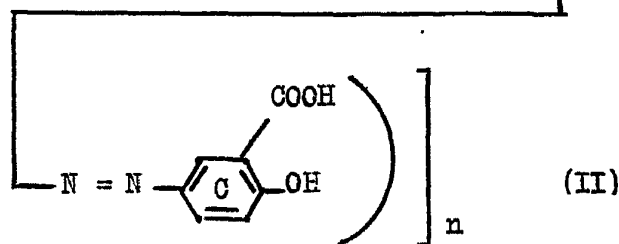
(I)

10. y en todo caso los grupos de cloruro o bromuro de ácido sulfónico todavía presentes se hacen reaccionar, simultánea o consecutivamente, con amoníaco, con una amina primaria o con una amina secundaria, para formar grupos de amida de ácido, o se saponifican para formar sales sulfonados de colorantes de la fórmula II

15.



20.



25.

significando en estas fórmulas:

Pc el radical de un metal pesado de los números atómicos 27 a 29, así como ftalocianina, eventualmente



3 0 8 3 5 5

provista de halógeno,

R_1 y R_2 cada uno hidrógeno o un radical hidrocarburo monovalente, en ocasiones substituido, y

5. R_1 y R_2 , junto con el nitrógeno, también un heterociclo,

Y el miembro ligador -O- o -N(R)- (donde R representa hidrógeno o un grupo alquílico inferior monovalente, en ocasiones substituido por hidroxilo o alcoxi),

10.

\underline{n} 1 o 2

\underline{m} 0, 1, 2 ó 3,

\underline{p} y \underline{q} 0 o 1

15.

y pudiendo los anillos A, B y C ser no ionógenos o estar ulteriormente substituidos por un grupo de ácido sulfónico, eligiéndose los materiales de partida de modo que $m + n + p$ sea igual a 2, 3 o 4 y $m + p$ sea por lo menos igual a 1.

20.

2.- Procedimiento como se define en la reivindicación 1 y caracterizado por emplearse una mezcla constituida por cloruro de ácido cuproftalocianin-di- y -tri-sulfónico y por ácido monosulfónico -cloruro de ácido cuproftalocianin-monosulfónico.

25.

3.- Procedimiento como se define en las reivindicaciones 1 y 2 y caracterizado por emplearse un compuesto de la fórmula I en que Y representa -NH-, \underline{q} significa cero y los

3 083 55



anillos bencénicos A, B y C significan radicales p-1
nicos que no presentan ningún otro substituyente.

4. Procedimiento como se define en las reivindicaciones 1 a 3 y caracterizado por ser p igual a 1 y por significar R_1 y R_2 cada uno hidrógeno.

5. Procedimiento para la preparación de colorantes de la serie ftalocianínica.

10. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 30 páginas, foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 20 de enero de 1.965.

J.R. GEIGY S.G.

D. a.

JAIMÉ IZERN
P. P.
(Handwritten signature)