

33-702



PATENTE DE INVENCION

U.S. Ser. 515.192.

Memoria Descriptiva

sobre:

"PROCEDIMIENTO PARA ELABORAR TINTES DE TINA
CON CONTENIDO DE AZUFRE DE LA SERIE
DE FTALOCIANINA".

Solicitante: MARTIN-MARIETTA CORPORATION, entidad norteamericana, residente en : 277 Park Avenue, New York, New York 10017, EE.UU. de A.

El presente invento se refiere a tintes y, de una forma más particular, a un procedimiento para emplear en tina colorantes de la serie de ftalocianina con contenido de azufre que sean solubles en sulfuro de sodio acuoso.

5.



En líneas generales, el procedimiento del presente invento es un procedimiento para elaborar colorantes de tina con contenido de azufre de la serie de ftalocianina, que comprende el calentar un sulfinato de la serie ftalocianina elegidos del grupo consisten

5. te en sulfatos de ftalocianina, sulfatos de ftalocianina de cobre y sulfatos de ftalocianina de níquel, en los que los grupos de sulfato están colgados y son sustituyentes del hidrógeno en el núcleo arileno

10. de las ftalocianinas, con un miembro elegido del grupo consistente en $X_2S_2O_3$ y polisulfuros de sodio, en el que X es un miembro elegido del grupo consistente en Na, K y NH_4 .

Los sulfatos de la serie de ftalocianina pueden contener también grupos colgados de tiosulfato o grupos colgados de sulfato además de los grupos colgados de sulfato.

15.

Los colorantes del presente invento pueden solubilizarse a su leucoforma con sulfuro de sodio acuoso y el leuco puede estamparse sobre tela de algodón, secarse y oxidarse posteriormente para obtener valiosos tejidos en húmedo de verde indeleble.

20.

El procedimiento del presente invento, ofrece diversas ventajas. Por ejemplo, resulta económico puesto que se pueden elegir materiales relativamente baratos como productos de partida; el $Na_2S_2O_3$ es un reactivo de preferencia y se halla fácilmente en cantidad como producto de desperdicio difícilmente disponible en las fábricas de colorante de azufre. Además se obtiene una economía y seguridad adicionales porque

25.

30.



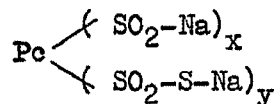
la reacción puede llevarse a cabo rápidamente en un medio acuoso empleando reactivos no corrosivos y estables, sin necesidad de usar costosos disolventes o equipo forrado de cristal. Además, el producto final se aísla fácilmente de los demás productos finales. Otras ventajas adicionales se harán evidentes en el transcurso de la siguiente descripción detallada.

El sulfinato de partida es un sulfinato de la serie de ftalocianina elegido del grupo consistente en sulfinatos de ftalocianina, sulfinatos de ftalocianina de cobre y sulfinatos de ftalocianina de níquel, en los que los grupos de sulfinato están colgados y son sustituyentes del hidrógeno en el núcleo arileno de las ftalocianinas.

Los sulfinatos de ftalocianina pueden contener también grupos colgados de tiosulfonato o de sulfonato, que también son sustituyentes del hidrógeno en el núcleo arileno de las ftalocianinas, además de los grupos de sulfinato colgados.

Son ejemplos de sulfinatos de la serie de ftalocianina apropiados para su uso con el procedimiento del presente invento, aquellos expuestos en la memoria de la patente británica Nº 960.643, publicada el 10 de Junio de 1964.

No obstante, por razones de economía es preferible usar sulfinatos de la serie de ftalocianina de la fórmula :



que se pueden preparar por un procedimiento que com-



prende la operación de reducir $Pc \left(SO_2Cl \right)_n$ en medio acuoso a un pH de 4-10 con un exceso de NaSH o Na_2S , en el que Pc es el radical de ftalocianina, ftalocianina de cobre o ftalocianina de níquel, x es un número de 1,2-2,3; y es un número de 0,8-2,3, n es un número de 2-4 y $x + y = n$.

5. Por razones de economía el sulfinato de ftalocianina se disuelve preferiblemente en agua. No obstante, se puede usar un disolvente orgánico apropiado, pero resultará más costoso. Son disolventes orgánicos apropiados aquellos en los que los reactivos sean solubles, que no reaccionen con los reactivos y que no hiervan a menos de 140°C en las condiciones de la reacción. Si se elige un disolvente orgánico, es de desear que el disolvente sea uno en el que el producto final sea insoluble, para facilitar el aislamiento del producto.

10. Entonces se añade a la solución del sulfinato de ftalocianina $Na_2S_2O_3$, $K_2S_2O_3$, $(NH_4)_2S_2O_3$, o un polisulfuro de sodio. Se sugiere el empleo de un exceso del compuesto de tiosulfato o de polisulfuro de sodio; por exceso se entiende el empleo de más de la cantidad teórica necesaria para completar la reacción. Una cantidad apropiada sería de 4 a 8 y preferiblemente 5 molécula-gramos de tiosulfato por molécula-gramo del sulfinato de ftalocianina elegido multiplicado por la suma de los grupos de sulfinato y tiosulfonato por molécula de ftalocianina; cuando se emplea polisulfuro de sodio, se reduce la cantidad citada de 4 a 8, y preferiblemente 5, a 1 a 2 y preferiblemente 1,25.

15. 20. 25. 30.



Por ejemplo, si se empleara 1 molécula-gramo de
CuPc $\begin{cases} (\text{SO}_2\text{-Na})_{2,3} \\ (\text{SO}_2\text{-S-Na})_{1,7} \end{cases}$, en la que CuPc es el radical

5. de ftalocianina de cobre, se usarían de 16 a 32, y preferiblemente 20 molécula-gramos, de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; o de 4 a 8, y preferiblemente 5 molécula-gramos de un polisulfuro de sodio podrían sustituirse por el $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

10. Se sugiere que el pH de la composición para la reacción sea de 7 a 10, puesto que un pH menor da lugar a la precipitación indeseable de azufre. La composición para la reacción se hallará normalmente dentro de estos límites de pH, pero si no, se puede emplear un agente alcalino o aglutinante de ácidos, como son el, NaOH, Na_2S o Na_2CO_3 para ajustar el pH al límite deseado.

15. La reacción se lleva a cabo a una temperatura elevada, preferiblemente del orden de 140°-180°C. Si se usa agua como disolvente, se alcanza una presión de aproximadamente 2,67 a 11,95 kgs/cm² cuando se obtiene la temperatura deseada, y por consiguiente, la reacción deberá realizarse en un recipiente hermético de presión. Si se usan disolventes orgánicos, se puede obtener una temperatura de reacción deseable a presión atmosférica.

25. La composición se calienta hasta que el sulfinato de ftalocianina se ha convertido en el colorante de tina con contenido de azufre de la serie de ftalocianina. Los colorantes del presente invento se hacen de tina partiendo de una solución de sulfuro acuoso de los mismos. La duración del calentamiento de la compo-

30.

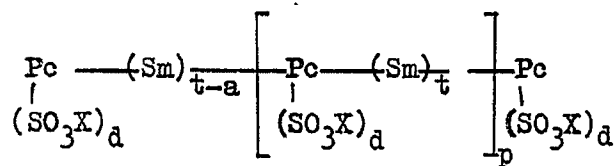


sición depende, naturalmente, de la temperatura empleada. En general, el calentamiento puede durar de unos 10 minutos a unas 2 horas. La reacción se completa prácticamente en unos minutos, pero el calentamiento puede proseguir durante un período más largo con el fin de asegurar que la reacción sea completa. El final de la reacción queda indicado por la precipitación del producto.

Después de completarse la reacción el producto se aísla como sólidos; por ejemplo, enfriando la lechada que contiene el producto por debajo de 50°C, recogiendo el producto en forma de sólidos por filtración y lavando los sólidos con agua a temperatura ambiente y secándolos.

El producto puede venderse como sólidos, o puede reducirse a forma de leuco con Na₂S acuoso y venderse como tinte líquido concentrado previamente reducido.

Se cree que el producto es un polímero de ftalocianina que contiene enlaces de disulfuro o polisulfuro y puede representarse por la fórmula:



en la que Pc y X tienen los significados definidos anteriormente; m es el número de átomos de S en cada unidad de polisulfuro; t es un número del 1 al 4; d es cero o el número de grupos de sulfonato por Pc; p es el número de unidades de Pc no terminales; a es 1-3 menos que t; y la suma de t + d no es superior a 4.

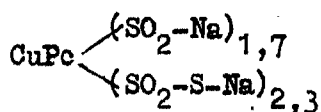


Es posible que los miembros de enlace, por ejemplo, SO₂ o SO, puedan interponerse entre algunos o todos los grupos o unidades de Pc y Sm. No obstante, toda esta suposición anterior es teoría a la que no deseamos quedar limitados.

Los ejemplos siguientes ilustran la preparación de los tintes verdes de ftalocianina del presente invento.

EJEMPLO 1 -

10. Se preparó una solución acuosa de un sulfinato de ftalocianina de cobre soluble en agua de la fórmula:



15. en la que CuPc es el radical de ftalocianina de cobre, preparando una lechada de 97 gramos de cloruro de tetra-(3)-sulfonilo de ftalocianina de cobre con agua y hielo hasta un volumen de 900 ml a 0°C; ajustando el pH a 7 añadiendo NaOH acuoso al 15% a temperatura ambiente a la masa fría; añadiendo 3 gotas de fosfato de tributilo como agente desespumante; añadiendo 77,9 gms de solución de NaSH acuosa al 43% a temperatura ambiente; templando la mezcla a temperatura ambiente durante 1 hora y agitándola durante 3 horas adicionales.

20.

25.

La solución resultante se trasladó a un recipiente de reacción a presión y se añadieron a la misma 496 gms de Na₂S₂O₃.5H₂O.

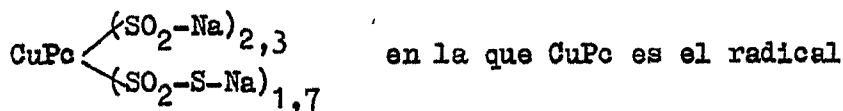
La solución resultante se calentó a 175-180°C



5. durante 1 hora en un recipiente hermético, durante cuyo período se elevó la presión a 8,43-10,54 kgs/cm². La lechada resultante se enfrió por debajo de 50°C; se recuperó por filtración el producto sólido; se lavó con agua a temperatura ambiente y se secó.

EJEMPLO 2 -

10. Se agitaron 97 gms de cloruro de tetra-(4)-sulfonil de ftalocianina de cobre con hielo y agua a 0°C hasta un volumen de 600 ml y se añadieron 3 gotas de fosfato de tributilo. Se ajustó el pH a 5 añadiendo NaOH acuoso al 15% a temperatura ambiente a la masa fría. Se añadieron 69,1 gms de Na₂S disueltos en 300 ml de agua a temperatura ambiente y suficiente hielo para mantener la masa a 0°C, mientras se añadía el Na₂S.
15. La masa se agitó durante 12-15 horas al par que se la dejó templarse a la temperatura ambiente de una forma natural. El resultado es una solución acuosa de

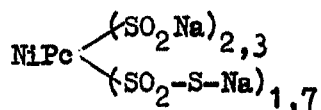


20. de ftalocianina de cobre.

25. El pH de la solución acuosa se ajustó a 7 con HCl o NH₄OH en la cantidad necesaria. Se añadieron a la mezcla 474 gms de (NH₄)₂S₂O₃ y la solución resultante se calentó en un recipiente hermético durante 10 horas a 140°C. La lechada resultante se enfrió por debajo de 50°C; se recogió el producto de sólidos por filtración, se lavó con agua a temperatura ambiente y se secó.

EJEMPLO 3 -

30. Se preparó una solución acuosa de :



5. de la misma forma que en el ejemplo 2 anterior, a excepción de que el cloruro de tetra-(4)-sulfonil usado en el ejemplo 2 se substituyó por 96,5 gms de cloruro de tetra-(3)-sulfonil de ftalocianina de níquel.

10. El pH de la solución acuosa anterior se ajustó a 8 con KOH o HCl según fue necesario; se añadieron a la mezcla 334 gms de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y la solución resultante se calentó en un recipiente hermético durante 2 horas a 180°C . La lechada resultante se dejó enfriar por debajo de 50°C ; se recogió el producto de sólidos por filtración; se lavó con agua a temperatura ambiente y se recogió como una torta prensada húmeda para su posterior conversión con Na_2S acuoso a un tinte líquido concentrado previamente reducido.

15.

EJEMPLO 4 -

Se preparó una solución acuosa de :

20. $\text{Z} \begin{cases} (\text{SO}_2\text{-Na})_{2,3} \\ (\text{SO}_2\text{-S-Na})_{1,7} \end{cases}$ en la que Z es el radical de

ftalocianina de la misma forma que en el ejemplo 2, a excepción de que el cloruro de tetra-(4)-sulfonilo de ftalocianina de cobre se substituyó por 90,65 gms de cloruro de tetra-(4)-sulfonilo de ftalocianina.

25.

El pH de la solución acuosa anterior se ajustó a 9 con NaOH o HCl en la cantidad necesaria; se añadió a la mezcla Na_2S_5 acuoso al 35% y la solución resultante se calentó en un recipiente hermético durante 30 minutos a 180°C . Entonces se enfrió la

30.



lechada resultante a una temperatura inferior a 50°C; se re cogió el producto de sólidos por filtración; se lavó con agua a temperatura ambiente y se secó.

EJEMPLO 5 -

5. Se prepararon 84,2 gms del ácido sulfúrico de ftalocianina de cobre con un término medio de 3,4 grupos de ácido sulfínico por molécula de acuerdo con el Ejemplo 4 de la solicitud de patente británica número 960.643, publicada el 10 de Junio de 1964; se pulverizó; se mezcló con suficientes sólidos de Na_2CO_3 para que una solución del mismo al 10% acuosa tuviera un pH de 10; se disolvió en un volumen de 1.000 ml de agua; se añadieron 354 gms de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y la solución resultante se calentó en un recipiente hermético durante 1 hora a 175°C. La solución resultante se enfrió por debajo de 50°C; se recogieron por filtración los sólidos del producto; se lavaron con agua a temperatura ambiente y se secaron.
- 10.
- 15.

EJEMPLO 6 -

20. Se prepararon 83,7 gms de ácido sulfínico de ftalocianina de níquel con 3,4 grupos de ácido sulfínico por molécula, según el ejemplo 4 de la memoria de la patente británica Nº 960.643, publicada el 10 de Junio de 1964, a excepción de que las 9,7 partes de cloruro de tetra-(3)-sulfonilo de ftalocianina de cobre usadas en dicho ejemplo se sustituyeron por 9,65 partes de cloruro de tetra-(4)-sulfonilo de ftalocianina de níquel.
- 25.

Se reduce a polvo el ácido sulfínico seco de ftalocianina de níquel; se mezcla con suficiente Na_2CO_3 en sólidos de modo que una solución acuosa al 10% del mismo tenga un pH de 7; se disolvió con agua



5. hasta un volumen de 800 ml y se añadieron a la mezcla 252 gms de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$. La solución resultante se calentó en un recipiente hermético durante 1 hora a 170-175°C y la lechada resultante se enfrió por debajo de 50°C; se recogieron por filtración los sólidos del producto; se lavaron con agua a temperatura ambiente y se secaron.

EJEMPLO 7 -

10. Se prepararon 78 gms de ácido sulfínico seco de ftalocianina con un término medio de 3,4 grupos de ácido sulfínico por molécula, según el ejemplo 4, de la memoria de la patente británica Nº 960.643, publicada el 10 de Junio de 1964, a excepción de que las 9,7 partes de cloruro de tetra-(3)-sulfonilo de ftalocianina de cobre usadas en dicho ejemplo se sustituyeron por 9,09 partes de cloruro de tetra-(3)-sulfonilo de ftalocianina.

15. El ácido sulfínico seco de ftalocianina se disolvió en agua con suficiente NaOH para obtener un volumen final de 1.000 ml y un pH de 8; se añadieron a la mezcla 421 gms de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y la solución resultante se calentó en un recipiente hermético durante 4 horas a 150°C. La lechada resultante se enfrió por debajo de 50°C; se recogieron los sólidos por filtración; se lavaron con agua a temperatura ambiente y se secaron.

25.

EJEMPLO 8 -

30. Se prepararon 83,7 gramos de ácido sulfínico de ftalocianina de níquel con un término medio de 3,4 grupos de ácido sulfínico por molécula, según el Ejemplo



6 anterior.

5. Se redujo a polvo el ácido sulfínico de ftalocianina de níquel seco; se mezcló con suficientes sólidos de Na_2CO_3 para que una solución acuosa al 10% del mismo tuviera un pH de 8 disuelto con agua hasta un volumen de 700 ml y se añadieron 134,5 gms de Na_2S_4 acuoso al 44%. La solución resultante se calentó en un recipiente hermético durante 3 horas a 180°C ; la lechada resultante se enfrió a una temperatura inferior a 50°C ; se recogieron los sólidos del producto por filtración; se lavaron con agua a temperatura ambiente y se secaron.
- 10.

EJEMPLO 9 -

Se preparó una solución acuosa de :

15. $\text{CuPc} \begin{cases} (\text{SO}_2-\text{Na})_{1,8} \\ (\text{SO}_2-\text{S}-\text{Na})_{1,2} \end{cases}$ en la que CuPc es el radical

- cal de ftalocianina de cobre, agitando 87,15 gms de cloruro de tri-(3)-sulfonilo de ftalocianina de cobre con agua y hielo hasta un volumen de 900 ml a 0°C , y se añadieron 3 gotas de fosfato de tributilo. Se ajustó el pH a 7 añadiendo NaOH acuoso al 15% a temperatura ambiente a la masa fría. Entonces se añadieron a la masa fría 51,9 gms de solución acuosa de NaSH al 43% a temperatura ambiente y se agitó la masa durante 12-15 horas mientras se dejaba tomar la temperatura ambiente de una forma natural.
- 20.
- 25.

- A la solución resultante se añadieron 152 gms de Na_2S_2 acuoso al 25% y la solución resultante se calentó en un recipiente hermético durante 1 hora a 145°C ; se enfrió la lechada resultante a una tempe-
- 30.



ratura inferior a 50°C; se recogieron los sólidos del producto por filtración; se lavaron con agua a temperatura ambiente y se secaron.

EJEMPLO 10 -

5. Este ejemplo es igual que el ejemplo 9 anterior, a excepción de que el cloruro de tri-(3)-sulfonilo de ftalocianina de cobre usado en el ejemplo 9 se sustituyó por 86,7 gms de cloruro de tri-(4)-sulfonilo de ftalocianina de níquel y a excepción de que el Na_2S_2 usado en dicho ejemplo se sustituyó por 372 gms de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.
- 10.

EJEMPLO 11 -

15. Este ejemplo es igual que el ejemplo 9 anterior, a excepción de que el cloruro de tri-(3)-sulfonilo de ftalocianina de cobre usado en dicho ejemplo se sustituyó por 80,1 gms de cloruro de tri-(3)-sulfonilo de ftalocianina y a excepción de que el Na_2S_2 usado en el ejemplo 9 se sustituyó por 312 gms de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

20. EJEMPLO 12 -

Este ejemplo es igual que el ejemplo 11 anterior, a excepción de que el $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$ usado en el Ejemplo se sustituyó por 213 gms de Na_2S_3 acuoso al 25%.

EJEMPLO 13 -

25. Se prepararon 78,4 gms de ácido sulfínico de ftalocianina de cobre seco, que tenía 2 grupos de ácido sulfínico por molécula, según el ejemplo 1 de la memoria de la patente británica Nº 960.643 publicada el 10 de Junio de 1964; se redujo a polvo; y se mezcló con suficiente Na_2CO_3 seco de modo que una
- 30.



solución acuosa del mismo al 10% tuviera un pH de 7.

5. La mezcla seca se disolvió con agua hasta 800 ml de volumen y se añadieron a la misma 99 gms de Na_2S_4 acuoso al 44%. La solución resultante se calentó en un recipiente hermético durante 1 hora a 175°C y la lechada resultante se enfrió por debajo de 50°C; se recogieron los sólidos del producto por filtración; se lavaron con agua a temperatura ambiente y se secaron.

10. EJEMPLO 14 -

15. Se prepararon 78,9 gramos de ácido sulfínico seco de ftalocianina de níquel que tenía 2 grupos de ácido sulfínico por molécula, de la forma descrita en el ejemplo 1 de la memoria de la patente británica Nº 960.643, publicada el 10 de Junio de 1964, a excepción de que las 12,9 partes de ácido mono-(3)-sulfónico de cloruro de tri-(3)-sulfonilo de ftalocianina de cobre usadas en el ejemplo citado de la patente británica se sustituyeron por 12,8 partes de ácido mono-(3)-sulfónico de cloruro de tri-(3)-sulfonilo de ftalocianina de níquel.

20. Se redujo a polvo el ácido sulfínico seco de ftalocianina de níquel; se mezcló con suficiente Na_2CO_3 sólido para que una solución acuosa al 10% del mismo tuviera un pH de 7; se disolvió con agua hasta un volumen de 800 ml se añadieron 142 gms de Na_2S_3 acuoso al 25%. La solución resultante se calentó en un recipiente hermético durante 1 hora a 180°C y la lechada resultante se enfrió por debajo de 50°C; se recogió el producto en sólido por filtración, se lavó
- 25.
- 30.



con agua a temperatura ambiente y se secó.

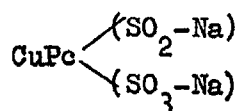
EJEMPLO 15 -

5. Se prepararon 79,2 gms del ácido sulfínico de ftalocianina de cobre con un término medio de 1,5 grupos de ácido sulfínico por molécula de ftalocianina de cobre, según el ejemplo 6 de la memoria de la patente británica Nº 960.643 publicada el 10 de Junio de 1964.

10. El ácido sulfínico de ftalocianina de cobre, seco, se redujo a polvo y se mezcló con suficiente Na_2CO_3 en sólido, de modo que una solución acuosa al 10% del mismo tuviera un pH de 7. La mezcla se disolvió hasta un volumen de 900 ml con agua y se añadieron a la misma 185,5 gms de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.
15. La solución resultante se calentó en un recipiente hermético durante 3 horas a 160°C y la lechada resultante se enfrió por debajo de 50°C; se recogieron los sólidos del producto por filtración; se lavaron con agua a temperatura ambiente y se secaron.

20. EJEMPLO 16 -

Se preparó una solución acuosa de :



en la que CuPc es el radical

de ftalocianina de cobre, añadiendo 77,3 gms de cloruro de di-(3)-sulfonilo de ftalocianina de cobre a una solución en agitación de 50,5 gms de sulfito de sodio en 500 ml. de agua mantenida a 20 - 30°C durante la adición y también mantenida a un pH de 9-9,5 añadiendo ceniza sódica en la cantidad necesaria. La
25. solución resultante se agitó durante 10 horas a tem-
30.



peratura ambiente. Se añadieron 75 gms de NaCl y suficiente HCl concentrado para precipitar el sulfato como un ácido sulfínico. El ácido sulfínico se recogió por filtración; se lavó con 300 ml de HCl acuoso al 5% y se recogió como una torta prensada húmeda.

5. Esta torta se disolvió en agua añadiendo suficiente NaOH para obtener un pH de 9 y un volumen de 900 ml. Se añadieron a la mezcla 88 gms de Na_2S_5 acuoso al 35% y se calentó la solución en un recipiente hermético durante 1 hora a 170°C . La lechada resultante se enfrió por debajo de 50°C ; se recogieron los sólidos del producto por filtración; se lavaron con agua a temperatura ambiente y se secaron.

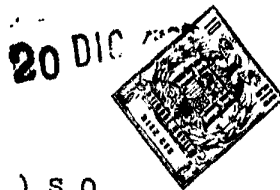
10. EJEMPLO 17 -

Este ejemplo es igual que el ejemplo 16 anterior, a excepción de que el cloruro de di-(3)-sulfonilo de ftalocianina de cobre usado en dicho ejemplo se sustituyó por 76,8 gms de cloruro de di-(4)-sulfonilo de ftalocianina de níquel y a excepción de que el Na_2S_5 acuoso usado en el ejemplo 16 citado se sustituyó por 124 gms de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

15. EJEMPLO 18 -

Este ejemplo es igual que el ejemplo 16 anterior, a excepción de que el cloruro de di-(3)-sulfonilo de ftalocianina de cobre se sustituyó por 71,2 gms de cloruro de di-(3)-sulfonilo de ftalocianina; a excepción de que el NaOH del ejemplo 16 se sustituyó por NH_4OH ; a excepción de que el pH se ajustó a 8 en lugar de a 9; y a excepción de que el Na_2S_5 del Ejemplo

20. 25. 30.



16 se substituyó por 104 gms de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$.

EJEMPLO 19 -

5. Este ejemplo es igual que el ejemplo 16 anterior, a excepción de que el Na_2S_5 acuoso usado en el citado ejemplo se substituyó por 125 gms de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

10. Con fines de economía, los desperdicios acuosos de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ derivados de la producción de tintes de azufre como es el tinte negro de azufre elaborado a partir de di-nitrofenol, se pueden emplear directamente como fuente del $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ usado en el procedimiento del presente invento.

- N O T A -

15. 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

20. corresponde a una solicitud de patente presentada en Norteamérica, con fecha 20 de Diciembre de 1965, bajo el N^o Ser. 515.192, acogiéndose por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita

25. Patente de Invención, por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO PARA ELABORAR TINTES DE TINA CON CONTENIDO DE AZUFRE DE LA SERIE DE FTALOCIANINA"; caracterizándose por lo siguiente:

30. 1^a.- Procedimiento para elaborar tintes de



- de tina con contenido de azufre de la serie de ftalocianina, caracterizado porque comprende el calentar un sulfinato de la serie de ftalocianina elegido del grupo consistente en sulfinatos de ftalocianina, sulfatos de ftalocianina de cobre y sulfatos de ftalocianina de níquel, en los que los grupos de sulfinato están colgados y son sustituyentes del hidrógeno en el núcleo de arileno de las ftalocianinas, con un miembro elegido del grupo consistente en
5. $X_2S_2O_3$ y polisulfuros de sodio, en la que X es un miembro elegido del grupo consistente en Na, K y NH_4 .
10. 2ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque dicho sulfinato de la serie de ftalocianina tiene también grupos colgados de tiosulfonato o sulfonato como sustituyentes del hidrógeno en el núcleo de arileno de las ftalocianinas.
15. 3ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el citado sulfinato de la serie de la ftalocianina que contiene un término medio de 1-3,4 grupos de sulfinato por molécula de ftalocianina.
20. 4ª.- Procedimiento, según la reivindicación 2ª, caracterizado porque el número total de grupos colgados de sulfinato y tiosulfonato por molécula de ftalocianina es de 1-4.
25. 5ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el citado calentamiento se realiza en un medio acuoso.
30. 6ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el citado calentamiento se



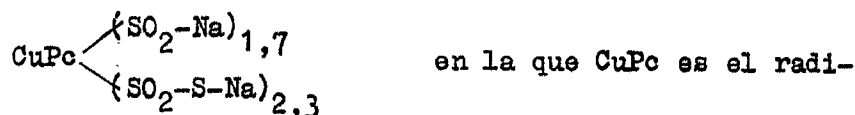
realiza en un medio acuoso a un pH de 7-10.

5. 7ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el citado calentamiento continúa hasta que el referido sulfinato se ha convertido en un compuesto insoluble en agua de la serie de la ftalocianina soluble en Na₂S acuoso.

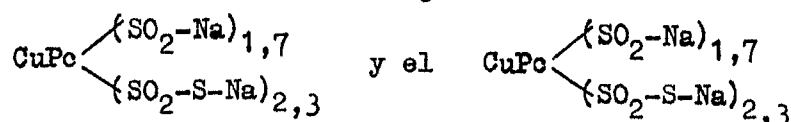
8ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el citado calentamiento se realiza a una temperatura de 140º a 180ºC.

10. 9ª.- Procedimiento, según la reivindicación 5ª, caracterizado porque el citado calentamiento continúa hasta que el referido sulfinato se ha convertido en un compuesto insoluble en agua de la serie de ftalocianina soluble en Na₂S acuoso.

15. 10ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el citado sulfinato de la serie de la ftalocianina es :



20. cal de ftalocianina de cobre; el reactivo es 20 molécula-gramos de Na₂S₂O₃ por molécula-gramo de



25. y Na₂S₂O₃ se hallan en solución acuosa a un pH de 7 a 10 durante el calentamiento, realizándose dicho calentamiento entre 175 y 180ºC durante 1 hora.

11ª.- "Procedimiento para obtener tintes de tina con contenido de azufre de la serie de



ftalocianina! tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de veinte hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 20 DIC. 1966

MARTIN-MARIETTA CORPORATION,

J. GOMEZ ACEBO Y MODEI

P. P. Almagro y J. M. Muñoz Ruiz