

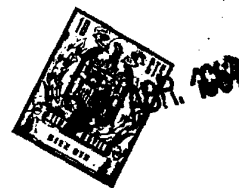
PATENTE DE INTRODUCCION
=====

Ref: U.S.Ser. 373.567.

339 923

Memoria Descriptiva

sobre:



"Procedimiento para sintetizar un tinte
ftalocianina".

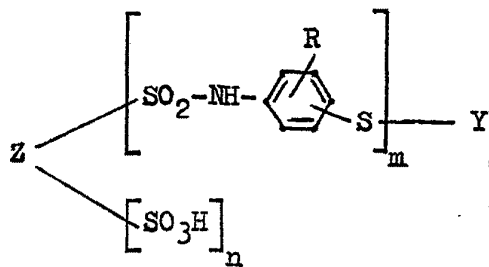
=====

Solicitante: MARTIN-MARIETTA CORPORATION, entidad norteamericana,
residente en 350 Park Avenue, New York, New York 10022,
EE.UU. de A.

=====

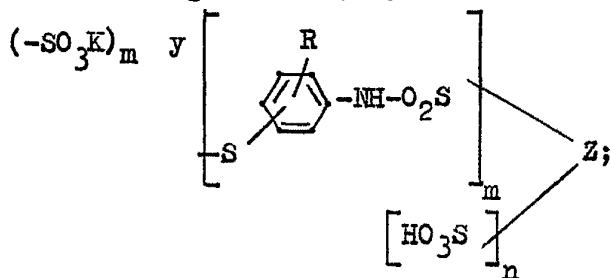
El presente invento se refiere a tintes de ftalocianina y al procedimiento para su elaboración.

Los tintes de ftalocianina del presente invento pueden representarse mediante la fórmula



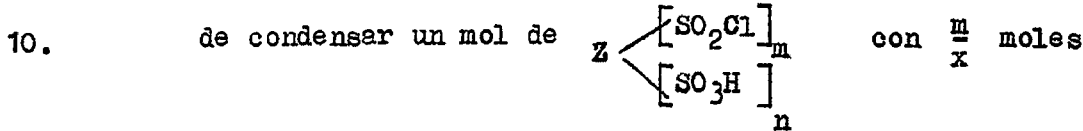
339923

en la que Z es el radical de una ftalocianina; Y es un miembro elegido del grupo consistente en $-\text{H}_m$, $(-\text{SO}_3\text{Na})_m$, $(-\text{SO}_3\text{K})_m$ y



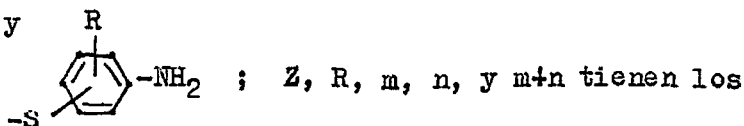
R es un miembro elegido del grupo consistente en hidrógeno, halógeno, alcoxi y alquil; m es un número del 2-3, 5; n es un número del 0,5 al 1; y la suma de m+n es de 2,5 a 4.

5. Los tintes de la fórmula anterior pueden sintetizarse por un procedimiento que comprende la operación de condensar un mol de



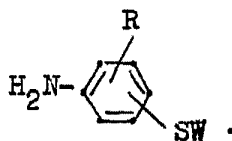
de un compuesto de fórmula $\text{H}_2\text{N-} \begin{array}{c} \text{R} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{SW} \end{array}$; en la que

W es un miembro elegido del grupo consistente en $-\text{SO}_3\text{Na}$, $-\text{SO}_3\text{K}$, y





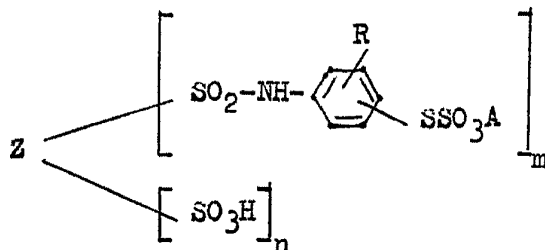
significados arriba definidos; y x es un número de grupos amino por molécula de



Para catalizar la condensación anterior se pueden usar con grandes ventajas piridina o picolinas.

5. Los tintes del presente invento pueden producirse en forma de sal de Bunte (-SSO₃Na o -SSO₃K), en su forma mercapto (-SH) o en forma de disulfuro (-S-S-).

En la forma de sal de Bunte, los tintes del presente invento tienen la fórmula



10. y pueden sintetizarse condensando un mol de $\text{Z} \begin{cases} \left[\text{SO}_2\text{Cl} \right]_m \\ \left[\text{SO}_3\text{H} \right]_n \end{cases}$

con m moles de $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{R})-\text{SSO}_3\text{A}$, en la que Z, R, m, n

y m+n tienen los significados definidos, y A es un miembro elegido del grupo consistente en Na y K. La forma

15. de sal de Bunte de los tintes puede aislarse evaporando hasta sequedad las soluciones de sal de Bunte resultantes de la etapa de condensación. Para preparar

la sal de Bunte sódica, la condensación se llevará a cabo en presencia de una base sódica y para preparar la

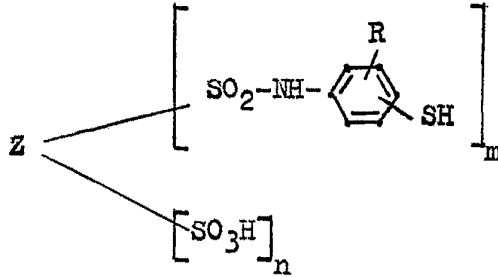
20. sal de Bunte potásica, la condensación se llevará a ca-

339923



bo en presencia de una base potásica.

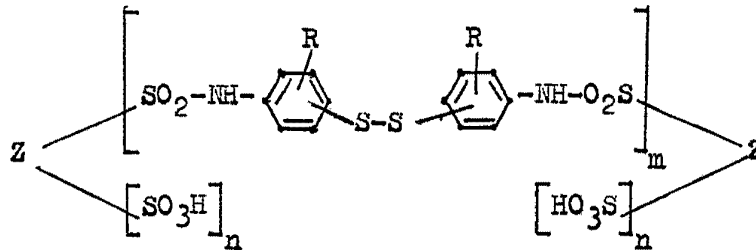
En la forma de mercapto, los tintes del presente invento tienen la fórmula



y pueden sintetizarse hidrolizando la forma de sal de Bunte citada con ácido.

5.

En la forma de disulfuro, los tintes del presente invento tienen la fórmula



y pueden sintetizarse condensando un mol de $\left[\text{SO}_2\text{Cl} \right]_m$ con $\frac{m}{x}$ moles de $\text{H}_2\text{N-} \begin{array}{c} \text{R} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_3 \\ | \\ \text{S-S} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_3 \\ | \\ \text{NH}_2 \end{array}$, en la que Z,

10.

R, m, n, m+n, y x tienen el significado definido anteriormente.

15.

Los tintes del presente invento resultan particularmente apropiados para teñir una variedad de materiales textiles, tales como el algodón y celulosa regenerada, sin limitarse por ello a estos materiales.



339923

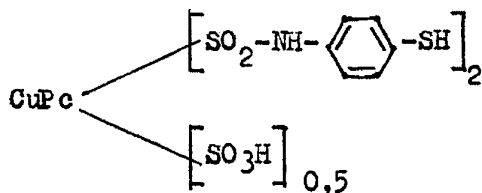
Los tintes del presente invento ofrecen muchas ventajas, algunas de las cuales se citan a continuación.

- Los tintes del presente invento se caracterizan de una forma particular por la presencia del grupo de ácido sulfónico citado. Cuando los grupos de ácido sulfónico se hallan presentes en la magnitud citada anteriormente, el ácido sulfónico contribuye a la solubilidad y ayuda en la difusión del colorante en las fibras, sin perjudicar su resistencia al lavado. Aún más, el ácido sulfónico aviva el color del tinte y contribuye a darle un tono azulado; esto es una característica importante que tienen los tintes de ftalocianina.

- A continuación se exponen algunos ejemplos específicos de los procedimientos del presente invento, cuyos ejemplos no suponen limitación alguna al alcance del mismo. Todas las partes en estos ejemplos se dan en peso a menos que se especifique lo contrario. En todos los ejemplos siguientes, CuPc representa el radical de la ftalocianina de cobre; CoPc representa el radical de la ftalocianina de cobalto; NiPc representa el radical de la ftalocianina de níquel; y Pc representa el radical de la ftalocianina.

EJEMPLO 1

El tinte azul turquesa de fórmula

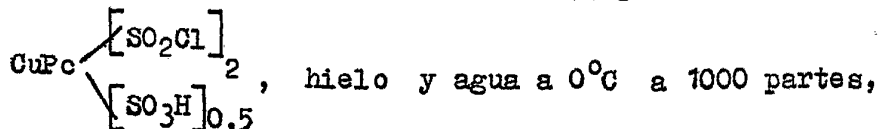


339923 28



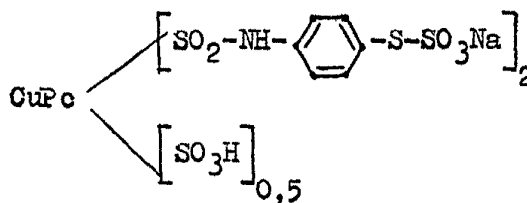
puede prepararse de la forma siguiente.

Se forma una lechada con 81,3 partes de



5. y se ajusta el pH a 5,5-6,0 añadiendo Na_2CO_3 acuoso al 20 %, 50 partes de S-4-aminofeniltiosulfato sódico y 6,7 partes de catalizador de piridina; la masa resultante se agita por espacio de 2-3 horas a 0°C , mientras se mantiene el pH a un valor de 7,0 añadiendo Na_2CO_3 acuoso al 20 % según se necesite, y cuando el pH de
10. 7,0 se mantiene a 0°C sin añadir más Na_2CO_3 , se deja subir la temperatura de la masa a temperatura ambiente por espacio de 2-4 horas y se agita durante 10 horas más a temperatura ambiente añadiendo Na_2CO_3 según se necesite para mantener el pH a 7,0, permitiéndose por
15. consiguiente la condensación.

En este estadio el tinte se halla en forma de solución de sal de Bunte y, si se desea, se puede evaporar esta solución hasta sequedad y aislarse como



- (La sal de Bunte potásica correspondiente puede prepararse sustituyendo una cantidad equimolar de S-4-aminofeniltiosulfato potásico por el S-4-aminofeniltiosulfato sódico, y KOH o K_2CO_3 por el Na_2CO_3 anterior).
- 20.

339923



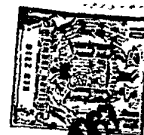
La forma mercapto (-SH) citada del tinte puede prepararse hidrolizando la solución anterior de la sal de Bunte con un ácido, cuya operación puede consistir en añadir a la solución anterior de la sal de Bunte suficiente H₂SO₄ para poner la concentración de ácido en un 7 %, calentando la mezcla hasta reflujo durante 2-3 horas y manteniendo el reflujo por espacio de 10-12 horas. La forma mercapto del tinte se aísla enfriando la masa resultante a 50°C, filtrándola, recogiendo los sólidos resultantes, lavando los sólidos libres de ácido con agua templada y, según se desee, desecando los sólidos o conservándolos en estado de humedad para su ulterior empleo en la preparación de pasta de imprimir.

En los ejemplos expuestos en la tabla siguiente el procedimiento es igual al expuesto en el Ejemplo 1 y los ejemplos de la tabla indican que se hace reaccionar un mol de la ftalocianina de la segunda columna con dos moles del tiosulfato de la tercera columna para producir el tinte representado por la fórmula estructural de la cuarta columna, con el color indicado en la quinta columna.

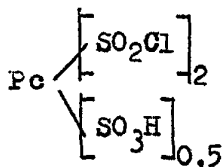
EJEMPLOS 2-4

Número de Ejem.	ftalocianina	Tiosulfato	Tinte	Color
2	$\text{CoPc} \begin{cases} [\text{SO}_2\text{Cl}]_2 \\ [\text{SO}_3\text{H}]_{0,5} \end{cases}$	S-(3-amino-5-clorofenil) tiosulfato sódico	$\text{CoPc} \begin{cases} \left[\text{SO}_2\text{-NH-} \begin{array}{c} \text{SH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_3 \\ \\ \text{Cl} \end{array} \right]_2 \\ [\text{SO}_3\text{H}]_{0,5} \end{cases}$	Azul verdoso
3	$\text{NiPc} \begin{cases} [\text{SO}_2\text{Cl}]_2 \\ [\text{SO}_3\text{H}]_{0,5} \end{cases}$	S-(2-amino-5-metoxifenil) tiosulfato potásico	$\text{NiPc} \begin{cases} \left[\text{SO}_2\text{-NH-} \begin{array}{c} \text{SH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_3 \\ \\ \text{-OCH}_3 \end{array} \right]_2 \\ [\text{SO}_3\text{H}]_{0,5} \end{cases}$	Verde azulado

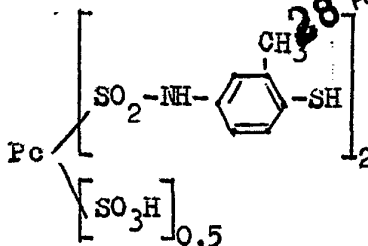
339923⁸ -



4



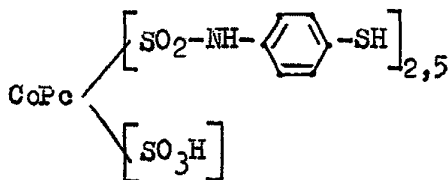
S-(4-amino-2-metilfenil) tiosulfato sódico



azul turquesa

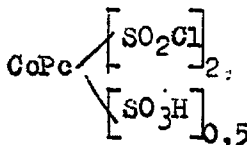
EJEMPLO 5

El tinte azul turquesa de fórmula



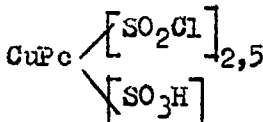
puede prepararse de la forma siguiente.

Este ejemplo es igual al Ejemplo 1 anterior, a excepción de que el



del Ejemplo 1 se

sustituye por 89,8 partes de



y de que la cantidad

5. de S-4-aminofeniltiosulfato sódico se aumenta a 62,5 partes.

EJEMPLOS 6-8

10. En los ejemplos expuestos en la tabla siguiente, el procedimiento es igual al del Ejemplo 5, y los ejemplos de la tabla indican que se hace reaccionar un mol de la ftalocianina de la segunda columna con 2,5 moles del tiosulfato de la tercera columna para producir el

339923

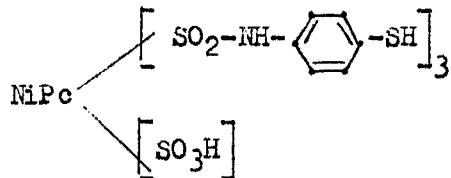


tinte indicado en la cuarta columna, con el color indicado en la quinta columna.

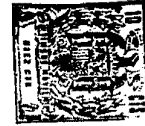
<u>Número de Ejemplo.</u>	<u>Ftalocianina</u>	<u>Tiosulfato</u>	<u>Tinte</u>	<u>color</u>
6	$\text{NiPc} \begin{cases} \text{[SO}_2\text{Cl]}_{2,5} \\ \text{[SO}_3\text{H]} \end{cases}$	S-(3-amino-4-bromofenil) tiosulfato sódico	$\text{NiPc} \begin{cases} \text{[SO}_2\text{-NH-} \begin{array}{c} \text{SH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_3\text{(Br)} \end{array} \text{]}_{2,5} \\ \text{[SO}_3\text{H]} \end{cases}$	verde azulado.
7	$\text{Pc} \begin{cases} \text{[SO}_2\text{Cl]}_{2,5} \\ \text{[SO}_3\text{H]} \end{cases}$	S-(2-amino-5-etoxifenil) tiosulfato potásico	$\text{Pc} \begin{cases} \text{[SO}_2\text{-NH-} \begin{array}{c} \text{SH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_3\text{(OCH}_2\text{CH}_3) \end{array} \text{]}_{2,5} \\ \text{[SO}_3\text{H]} \end{cases}$	azul turquesa.
8	$\text{CuPc} \begin{cases} \text{[SO}_2\text{Cl]}_{2,5} \\ \text{[SO}_3\text{H]} \end{cases}$	S-(4-amino-3-etilfenil) tiosulfato sódico	$\text{CuPc} \begin{cases} \text{[SO}_2\text{-NH-} \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_3\text{(SH)} \end{array} \text{]}_{2,5} \\ \text{[SO}_3\text{H]} \end{cases}$	azul turquesa.

EJEMPLO 9

El tinte verde azulado de fórmula



puede prepararse de la forma siguiente.



Este ejemplo es igual al Ejemplo 1, a excepción de que el $\text{CuPc} \begin{cases} [\text{SO}_2\text{Cl}]_2 \\ [\text{SO}_3\text{H}]_{0,5} \end{cases}$ del Ejemplo 1 se sustituye por 94,7 partes de..... $\text{NiPc} \begin{cases} [\text{SO}_2\text{Cl}]_3 \\ [\text{SO}_3\text{H}] \end{cases}$, y a ex-

cepción de que se aumenta a 75,0 partes la cantidad de S-4-aminofeniltiosulfato sódico.

EJEMPLOS 10-12

En los ejemplos dados en la tabla siguiente, el procedimiento es igual al expuesto en el Ejemplo 9, y los ejemplos de la tabla indican que se hace reaccionar un mol de la ftalocianina de la segunda columna con 3 moles del tiosulfato de la tercera columna para producir el tinte indicado en la cuarta columna, con el color indicado en la quinta columna.

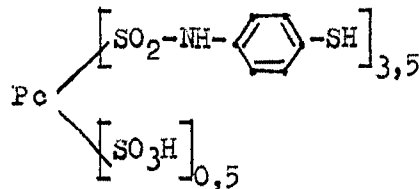
<u>Ejem. Número</u>	<u>Ftalocianina</u>	<u>Tiosulfato</u>	<u>Tinte</u>	<u>Color</u>
10	$\text{Pc} \begin{cases} [\text{SO}_2\text{Cl}]_3 \\ [\text{SO}_3\text{H}] \end{cases}$	S-(3-amino-5-fluorfenil) tiosulfato sódico	$\text{Pc} \begin{cases} \left[\text{SO}_2\text{-NH-} \begin{array}{c} \text{SH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_3\text{(F)} \end{array} \right]_3 \\ [\text{SO}_3\text{H}] \end{cases}$	azul turquesa
11	$\text{CuPc} \begin{cases} [\text{SO}_2\text{Cl}]_3 \\ [\text{SO}_3\text{H}] \end{cases}$	S-(2-amino-5-metoxifenil) tiosulfato potásico	$\text{CuPc} \begin{cases} \left[\text{SO}_2\text{-NH-} \begin{array}{c} \text{SH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{(OCH}_3\text{)} \end{array} \right]_3 \\ [\text{SO}_3\text{H}] \end{cases}$	azul turquesa



<u>Ejem. Número</u>	<u>Ftalocianina</u>	<u>Tiosulfato</u>	<u>Tinte</u>	<u>Color</u>
12	$\text{CoPc} \begin{cases} \left[\text{SO}_2\text{Cl} \right]_3 \\ \left[\text{SO}_3\text{H} \right] \end{cases}$	S-(4-amino-2-metilfenil) tiosulfato sódico	$\text{CoPc} \begin{cases} \left[\text{SO}_2\text{-NH-} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{SH} \end{array} \right]_3 \\ \left[\text{SO}_3\text{H} \right] \end{cases}$	azul turquesa

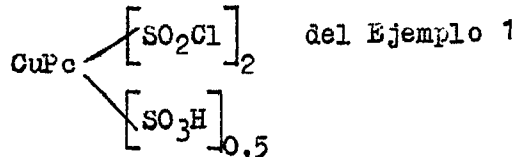
EJEMPLO 13

El tinte azul turquesa verdoso de fórmula

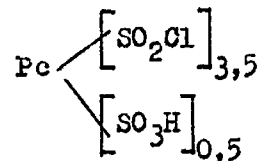


puede prepararse de la forma siguiente.

5. Este ejemplo es igual al Ejemplo 1 anterior, a excepción de que el



se sustituye por 89,9 partes de



y a excepción de que la cantidad de S-4-aminofeniltiosulfato sódico se aumenta hasta 87,5 partes.

EJEMPLOS 14-16

10. En los ejemplos dados en la tabla siguiente el procedimiento es igual al expuesto en el Ejemplo 13 y los ejemplos de la tabla indican que se hace reaccionar

339923



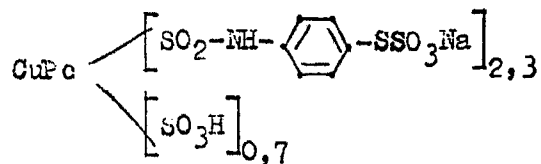
un mol de la ftalocianina de la segunda columna con 3,5 moles del tiosulfato de la tercera columna para producir el tinte indicado en la cuarta columna, con la tonalidad indicada en la quinta columna

<u>Número de Ejem.</u>	<u>Ftalocianina</u>	<u>Tiosulfato</u>	<u>Tinte</u>	<u>Color</u>
14	$\text{CuPc} \begin{cases} \left[\text{SO}_2\text{Cl} \right]_{3,5} \\ \left[\text{SO}_3\text{H} \right]_{0,5} \end{cases}$	S-(3-amino-5-clorofenil) tiosulfato potásico	$\text{CuPc} \begin{cases} \left[\text{SO}_2\text{-NH-} \begin{array}{c} \text{SH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_3 \\ \\ \text{Cl} \end{array} \right]_{3,5} \\ \left[\text{SO}_3\text{H} \right]_{0,5} \end{cases}$	azul turquesa
15	$\text{CoPc} \begin{cases} \left[\text{SO}_2\text{Cl} \right]_{3,5} \\ \left[\text{SO}_3\text{H} \right]_{0,5} \end{cases}$	S-(2-amino-5-etoxifenil) tiosulfato sódico	$\text{CoPc} \begin{cases} \left[\text{SO}_2\text{-NH-} \begin{array}{c} \text{SH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_3 \\ \\ \text{-OCH}_2\text{CH}_3 \end{array} \right]_{3,5} \\ \left[\text{SO}_3\text{H} \right]_{0,5} \end{cases}$	azul turquesa
16	$\text{NiPc} \begin{cases} \left[\text{SO}_2\text{Cl} \right]_{3,5} \\ \left[\text{SO}_3\text{H} \right]_{0,5} \end{cases}$	S-(4-amino-2-etilfenil) tiosulfato sódico	$\text{NiPc} \begin{cases} \left[\text{SO}_2\text{-NH-} \begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH}_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_3 \\ \\ \text{-SH} \end{array} \right]_{3,5} \\ \left[\text{SO}_3\text{H} \right]_{0,5} \end{cases}$	verde azulado

5.

EJEMPLO 17

El tinte azul turquesa de fórmula



339923



puede prepararse de la forma siguiente:

- Se añaden uniformemente 58,7 partes de ftalocianina de cobre al 98,1 % por espacio de una hora a 379 partes de ácido clorosulfónico agitando la mezcla a
5. 20-40°C; se eleva la temperatura durante un periodo de una hora a 135°C y se mantiene a 135-140°C por espacio de tres horas más, se enfría a 85°C en un espacio de 30 minutos; se mantiene a 80-85°C durante una hora mientras se añaden a la mezcla 49,3 partes de cloruro de tionilo
10. al 98 %; se agita la mezcla durante tres horas más a 80-85°C; y se enfría hasta alcanzar la temperatura ambiente. Se vierte la masa en hielo y agua a 0°C, produciéndose la precipitación; se filtra el precipitado a 0°C y se lava con agua a 0°C para eliminar el ácido.
15. Se forma una lechada con el precipitado, hielo y agua a 0°C hasta 840 partes; se ajusta el pH a 5,5-6,0 añadiendo Na₂CO₃ acuoso al 20 %; se añaden a la mezcla 63,6 partes de 5-4-aminofeniltiosulfato sódico y 6,7 partes de catalizador de piridina. Se agita la masa resultante por espacio de tres horas a 0°C manteniendo el pH a 7 añadiendo Na₂CO₃ al 20 % según se necesite. Entonces se calienta la mezcla uniformemente a temperatura ambiente por espacio de cuatro horas y se agita durante 16 horas a temperatura ambiente, después de lo cual el tinte
20. se halla en forma de una solución de sal de ácido tiosulfúrico.
25. fúrico.

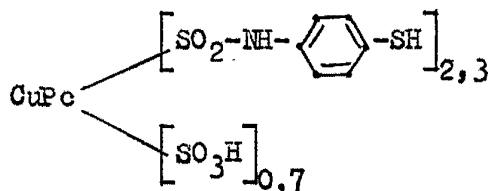
La sal de ácido tiosulfúrico del tinte se aísla como un polvo seco evaporando la solución de la masa de condensación hasta sequedad.

339¹⁴923



EJEMPLO 18

El tinte azul turquesa de fórmula



en la que CuPc es el radical de la ftalocianina de cobre puede prepararse de la forma siguiente:

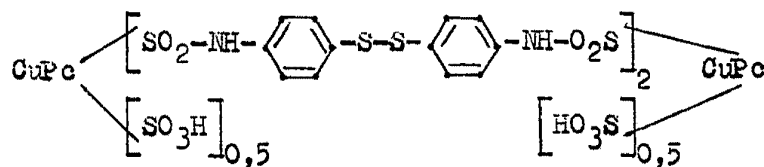
5. Este ejemplo es igual al ejemplo 17 anterior, salvo que en lugar de evaporar la solución de sal de ácido tiosulfúrico hasta sequedad, se añade a dicha solución suficiente ácido clorhídrico para ajustar la concentración de ácido al 12% y después se calienta la masa por igual hasta el reflujo en el transcurso de una hora y se mantiene el reflujo durante 6 horas, convirtiendo así el tinte a su forma mercapto.
- 10.

El tinte se aísla enfriando la masa hasta 50°C, filtrándola, recogiendo los sólidos, lavando los sólidos con agua templada para eliminar el ácido y, según

15. se desee, se deseca o conserva en estado húmedo para su ulterior uso en la preparación de pasta de imprimir.

EJEMPLO 19

El tinte azul turquesa de fórmula

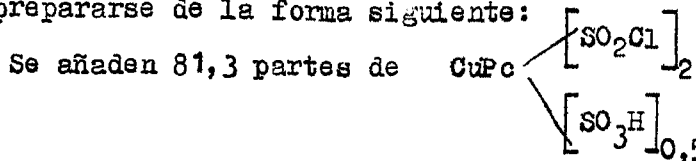




339923

28 ABR. 1967

puede prepararse de la forma siguiente:



5. a una solución compuesta de 37,2 partes de 4,4'-diaminodifenildisulfuro en 800 partes de acetona; se añaden 50 partes de piridina y la masa se agita a temperatura ambiente por espacio de 16 horas, permitiendo así que ocurra la condensación.

El tinte se aísla por filtrado, recogida de los sólidos, lavado de los sólidos con acetona y desecado.

10. EJEMPLOS 20-22

En los ejemplos expuestos en la tabla siguiente el procedimiento es igual al del Ejemplo 19, y los ejemplos de la tabla indican que se hace reaccionar un mol de la ftalocianina de la segunda columna con un mol del disulfuro de la tercera columna para producir el tinte indicado en la cuarta columna, con el color indicado en la quinta columna.

<u>Número de Ejem.</u>	<u>Ftalocianina</u>	<u>Disulfuro</u>	<u>Tinte</u>	<u>Color</u>
20	$CuPc \left\{ \begin{array}{l} [SO_2Cl]_2 \\ [SO_3H]_{0,5} \end{array} \right.$	3-3'-diamino-5,5'-diclorodifenildisulfuro	$CuPc \left\{ \begin{array}{l} [SO_2-NH-C_6H_3(Cl)-S-S-C_6H_3(Cl)-NH-O_2S]_2 \\ [SO_3H]_{0,5} \end{array} \right.$	turquesa

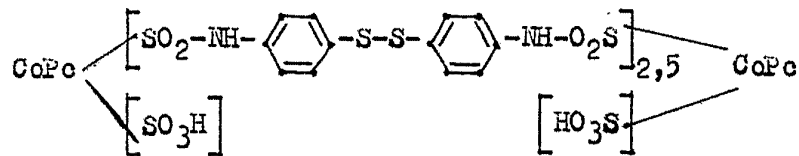
339923



Número de Ej.	Ftalocianina	Disulfuro	Tinte	Color
21	$\text{NiPc} \begin{cases} [\text{SO}_2\text{Cl}]_2 \\ [\text{SO}_3\text{H}]_{0,5} \end{cases}$	2,2'-diamino-5,5'-dimetoxidifenil-disulfuro		verde azulado
22	$\text{Pc} \begin{cases} [\text{SO}_2\text{Cl}]_2 \\ [\text{SO}_3\text{H}]_{0,5} \end{cases}$	4,4'-diamino-2,2'-dimetildifenil-disulfuro		turquesa

EJEMPLO 23

El tinte azul turquesa de fórmula



puede prepararse de la forma siguiente:

5. Este ejemplo es igual al Ejemplo 19 anterior, a excepción de que el $\text{CuPc} \begin{cases} [\text{SO}_2\text{Cl}]_2 \\ [\text{SO}_3\text{H}]_{0,5} \end{cases}$ usado en el Ejemplo 19 se sustituye por..... $\text{CoPc} \begin{cases} [\text{SO}_2\text{Cl}]_{2,5} \\ [\text{SO}_3\text{H}] \end{cases}$

339923



y a excepción de que la cantidad de 4,4'-diaminodifenil disulfuro se aumenta a 45,5 partes.

EJEMPLOS 24-26

5. En los ejemplos dados en la tabla siguiente el procedimiento es igual que el del Ejemplo 23 y los ejemplos de la tabla indican que se hace reaccionar un mol de la ftalocianina de la segunda columna con 1,25 moles del disulfuro de la tercera columna para producir el tinte indicado en la cuarta columna con el color indicado en la quinta columna.

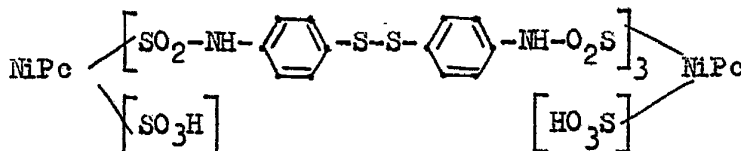
Núm. Ej.	Ftalocianina	Disulfuro	Tinte	Color
24	$\text{NiPc} \begin{cases} \text{[SO}_2\text{Cl]}_{2,5} \\ \text{[SO}_3\text{H]} \end{cases}$	3,3'-diamino-4,4'-dibromodifenil-disulfuro		verde azulado
25	$\text{Pc} \begin{cases} \text{[SO}_2\text{Cl]}_{2,5} \\ \text{[SO}_3\text{H]} \end{cases}$	2,2'-diamino-5,5'-di-etoxidifenil-disulfuro		turquesa
26	$\text{CuPc} \begin{cases} \text{[SO}_2\text{Cl]}_{2,5} \\ \text{[SO}_3\text{H]} \end{cases}$	4,4'-diamino-3,3'-di-etildifenil-disulfuro		turquesa

339923¹⁸



EJEMPLO 27

El tinte verde azulado de fórmula:



puede prepararse de la forma siguiente:

Este ejemplo es igual al Ejemplo 19 anterior,

5. excepto que el $\text{CuPc} \left[\begin{array}{c} \text{SO}_2\text{Cl} \\ \text{SO}_3\text{H} \end{array} \right]_2$ usado en el Ejemplo 19

se sustituye por 94,7 partes de $\text{NiPc} \left[\begin{array}{c} \text{SO}_2\text{Cl} \\ \text{SO}_3\text{H} \end{array} \right]_3$, y

excepto que se aumenta a 55,8 partes la cantidad de 4,4'-diaminodifenildisulfuro.

EJEMPLOS 28-30

10. En los ejemplos dados en la table siguiente el procedimiento es igual al del Ejemplo 27 y los ejemplos de la tabla indican que se hace reaccionar un mol de la ftelocianina de la segunda columna con 1,5 moles del disulfuro de la tercera columna para producir el tinte
15. indicado en la cuarta columna con el color indicado en la quinta columna.

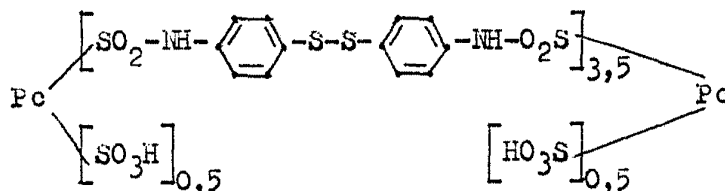


339923

Ejem. No.	Ftalocianina	Disulfuro	Tinte	Color
28	$\text{Pc} \begin{cases} [\text{SO}_2\text{Cl}]_3 \\ [\text{SO}_3\text{H}] \end{cases}$	3,3'-diamino-5,5'-difluordifenil-disulfuro	$\text{Pc} \begin{cases} [\text{SO}_2\text{-NH-} \langle \text{C}_6\text{H}_3(\text{F})_2 \rangle \text{-S-S-} \langle \text{C}_6\text{H}_3(\text{F})_2 \rangle \text{-NH-O}_2\text{S}]_3 \\ [\text{SO}_3\text{H}] \end{cases} \text{Pc} \begin{cases} [\text{HO}_3\text{S}] \end{cases}$	turquesa
29	$\text{CuPc} \begin{cases} [\text{SO}_2\text{Cl}]_3 \\ [\text{SO}_3\text{H}] \end{cases}$	2,2'-diamino-5,5'-dimetoxidifenil-disulfuro	$\text{CuPc} \begin{cases} [\text{SO}_2\text{-NH-} \langle \text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2 \rangle \text{-S-S-} \langle \text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2 \rangle \text{-NH-O}_2\text{S}]_3 \\ [\text{SO}_3\text{H}] \end{cases} \text{CuPc} \begin{cases} [\text{HO}_3\text{S}] \end{cases}$	turquesa
30	$\text{CoPc} \begin{cases} [\text{SO}_2\text{Cl}]_3 \\ [\text{SO}_3\text{H}] \end{cases}$	4,4'-diamino-2,2'-dimetilfenil-disulfuro	$\text{CoPc} \begin{cases} [\text{SO}_2\text{-NH-} \langle \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2 \rangle \text{-S-S-} \langle \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2 \rangle \text{-NH-O}_2\text{S}]_3 \\ [\text{SO}_3\text{H}] \end{cases} \text{CoPc} \begin{cases} [\text{HO}_3\text{S}] \end{cases}$	azul turquesa

EJEMPLO 31

El tinte turquesa verdoso de fórmula



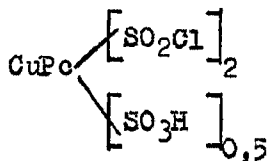
puede prepararse de la forma siguiente.

339923

28 ABR. 1961

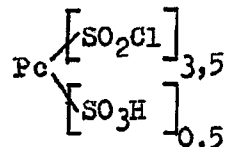


Este ejemplo es igual al Ejemplo 19 anterior, a excepción de que el



usado en el Ejem

plo 19, se sustituye por 89,9 partes de



y a excepción de que la cantidad de 4,4'-diaminodifenildisulfuro se aumenta a 65,1 partes.

5.

EJEMPLOS 32-34

En los ejemplos expuestos en la tabla siguiente, el procedimiento es igual al empleado en el Ejemplo 30 y los ejemplos en la tabla indican que se hace reaccionar un mol de la ftalocianina de la segunda columna con 1,75 moles del disulfuro de la tercera columna para producir el tinte indicado en la cuarta columna, con el color indicado en la quinta columna.

10.

Núme. Ejem.	Ftalocianina	Disulfuro	Tinte	Color
32	$\text{CuPc} \begin{cases} [\text{SO}_2\text{Cl}]_{3,5} \\ [\text{SO}_3\text{H}]_{0,5} \end{cases}$	3,3'-diamino-5,5'-diclorodifenildisulfuro		turquesa
33	$\text{CoPc} \begin{cases} [\text{SO}_2\text{Cl}]_{3,5} \\ [\text{SO}_3\text{H}]_{0,5} \end{cases}$	2,2'-di-amino-5,5'-di-etoxidifenildisulfuro		azul turquesa



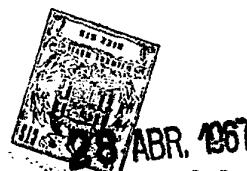
339923

Núme.	Ejem.	Ftalocianina	Disulfuro	Tinte	Color
34	NiPc	$\left[\begin{array}{l} \text{SO}_2\text{Cl} \\ \text{SO}_3\text{H} \end{array} \right]_{3,5}$	4,4'-diamino-2,2'-di-etildifenil disulfuro		verde azulado

Todos los tintes del presente invento pueden aplicarse en tejido de algodón impregnando el tejido en foulard con una composición que comprende 20 partes de tinte, 945 partes de agua y 35 partes de sulfuro sódico al 5. 60 %; escurriendo el tejido hasta una retención del 70 % de humedad basado en el peso del tejido; secando el tejido; tratándolo al vapor; pasándolo por un baño oxidante químico compuesto de 985 partes de agua, 7,5 partes de dicromato sódico y 7,5 partes de ácido acético glacial; 10. lavando y secando dicho tejido.

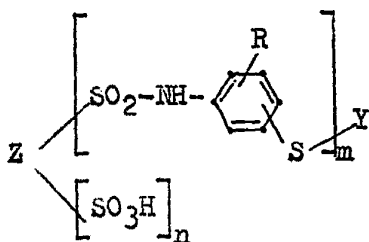
Las formas de la sal de ácido tiosulfúrico de los tintes del presente invento pueden aplicarse a tejido de algodón impregnando en foulard el tejido con una composición que comprende 25 partes de la forma de sal de ácido 15. tiosulfúrico del tinte, 825 partes de agua, 50 partes de tiourea y 100 partes de úrea; secando el tejido; pasándolo por un horno de curar a 210°C durante 90 segundos y, si se desea, lavando y secando el tejido.

339923
NOTA



5, Describa 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, siendo lo que constituye la esencia del referido invento, y por lo que se solicita Patente de Introducción por 10 años en España, sobre: "PROCEDIMIENTO PARA SINTETIZAR UN TINTE DE FTALOCIANINA"; caracterizándose por lo siguiente:

1a.- "Procedimiento para sintetizar un tinte de ftalocianina", de fórmula



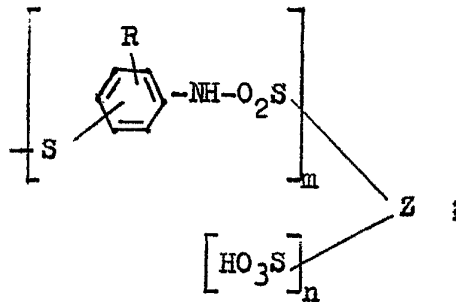
15. caracterizado porque comprende la operación de condensar un mol de $Z \begin{cases} \left[\text{SO}_2\text{Cl} \right]_m \\ \left[\text{SO}_3\text{H} \right]_n \end{cases}$ con $\frac{m}{x}$ moles de un compuesto

de fórmula $\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_2\text{N-C}_6\text{H}_3\text{-SW} \end{array}$ en la que Z es el radical

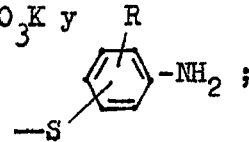
de una ftalocianina; Y es un miembro elegido del grupo consistente en $-\text{H}_m$; $(-\text{SO}_3\text{Na})_m$, $(-\text{SO}_3\text{K})_m$ y

339923

28 ABR 1967

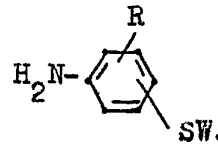


R es un miembro elegido del grupo consistente en hidrógeno, halógeno, alcoxi y alquilo; W es un miembro elegido del grupo consistente en $-\text{SO}_3\text{Na}$, $-\text{SO}_3\text{K}$ y



m es un número de 2 a 3,5; n es un número de 0,5 a 1,

5. siendo la suma de m+n de 2,5 a 4; y X es el número de grupos amino por molécula de



2ª.- "Procedimiento para sintetizar un tinte de ftalocianina", tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

10. Esta memoria consta de 23 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid

28 ABR. 1967

MARLEN-MARILETTA CORPORATION

J. GOMEZ ACEBO Y MODEJ

Por Firmado: F. Hernández Ruiz