



359426

CAS 6297/E

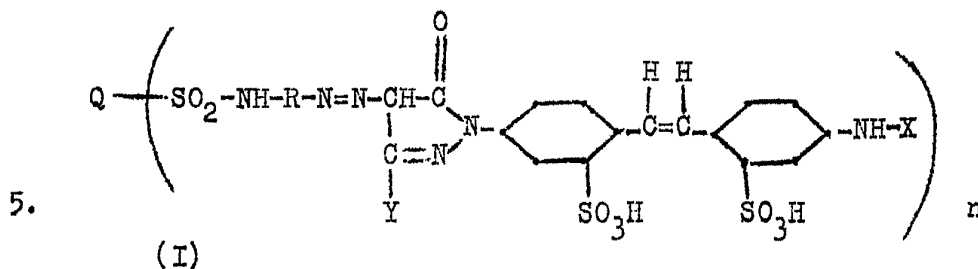
P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COLORANTES FTA-
LOCIANINICOS", a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE
ANONYME, residente en BASILEA (Suiza)

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a nuevos colorantes fta-
locianinicos de la composición



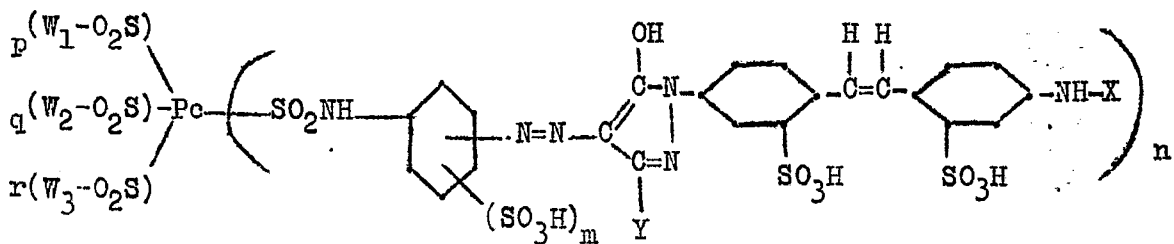
en la que

Q significa el radical de una ftalocianina, que de preferencia, contiene a lo menos un grupo de ácido sulfónico;



- n significa un número entre 1 (inclusive) y 2 (inclusive);
- R significa un radical de la serie bencénica;
- X significa un radical fibrorreactor; e
5. Y significa un grupo metálico, carboalcoxílico o carboxílico.

Atañe en particular a los compuestos de la fórmula



15. (2)

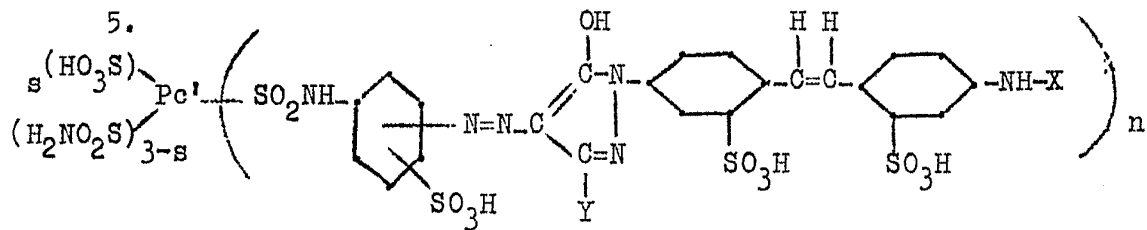
en la que

- Y, X y n tienen el significado que se ha expuesto en la explicación de la fórmula (I);
- Pc significa el radical de una ftalocianina desmetalizada o que contiene cobalto o, en particular, cobre o níquel;
20. m significa 1 ó 2;
- W₁, W₂ y W₃ significan grupos hidroxílicos o grupos (sustituídos o insustituídos) amínicos;
25. p, q y r son números entre 0 (inclusive) y 3 (inclusive), p+q+r es a lo menos 1 y



$p+q+r+n$ es un número entre 3 (inclusive) y 4 (inclusive).

Principalmente valiosos son los compuestos de la fórmula



(3)

10. en la que

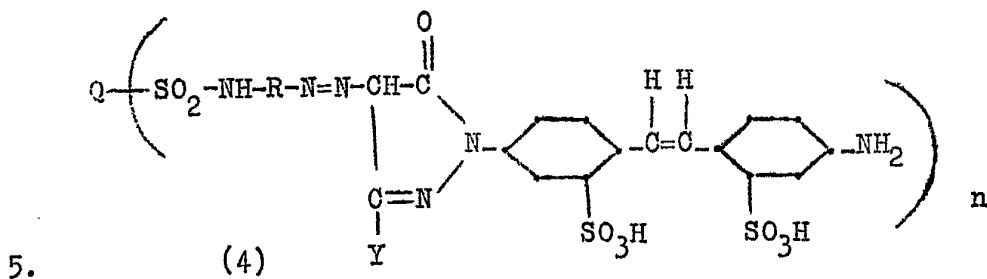
n , Y y X tienen el significado que se ha expuesto en la explicación de la fórmula (1).

Pc' significa un radical de níquel- o cupro-ftalocianina,

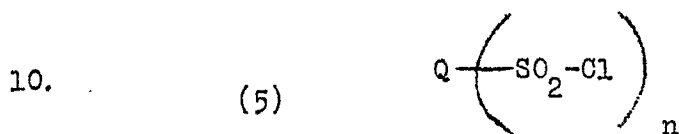
15. s significa un número entre 1 (inclusive) y 3 (inclusive) y

$s+n$ significa un número entre 3 (inclusive) y 4 (inclusive) .

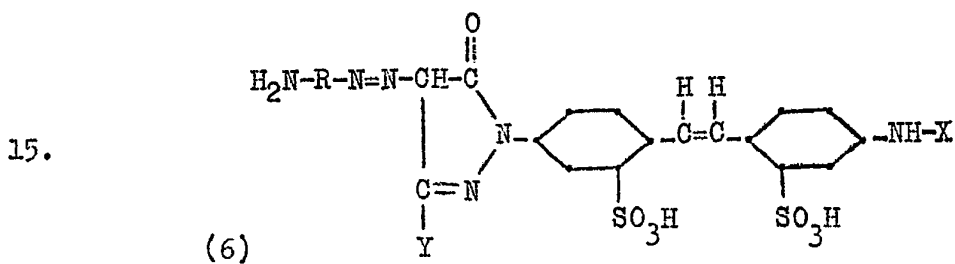
20. La preparación de los nuevos colorantes se efectúa condensando una amina de la fórmula



o bien una amina respectiva derivada de la fórmula (2) o (3), con un agente de acilación donador del radical X; o bien condensando un sulfocloruro de la fórmula



o un sulfocloruro respectivo derivado de la fórmula (2) o (3), con una amina de la fórmula

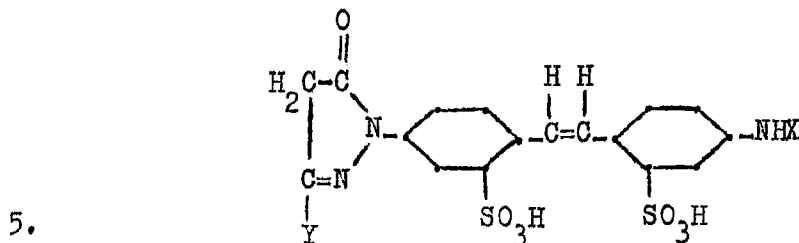


o con una amina respectiva derivada de la fórmula (2) o (3); o bien copulando una amina diazoada de la fórmula

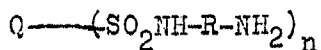




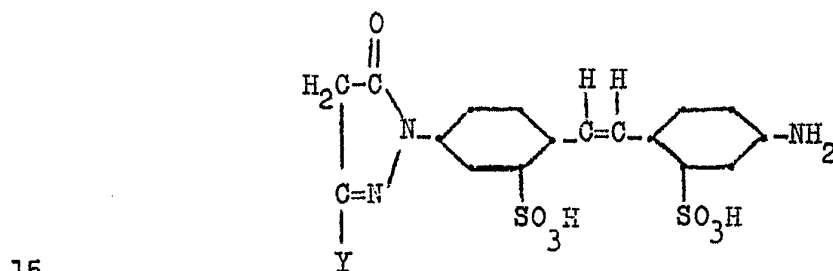
o una amina respectiva derivada de la fórmula (2) o (3),
con un componente de copulación de la fórmula



Las aminas de la fórmula (4) pueden prepararse por métodos ya usuales; por ejemplo, mediante copulación de compuestos diazoicos a base de aminas de la fórmula



10. con componentes de copulación de la fórmula



Las aminas de la fórmula (7) que se han de emplear como materias de partida se obtienen por condensación de los respectivos sulfocloruros de ftalocianina con diaminobencenos monoacetilados y/o substituídos, de la fórmula $H_2N-R-NH_2$, y , eventualmente, desdoblamiento consecutivo del grupo acético

20.

En calidad de diaminobencenos de esta índole cabe



mencionar particularmente:

- el ácido 1,3-diaminobencen-4-sulfónico,
el ácido 1,4-diaminobencen-3-sulfónico o sus derivados monoacilados,
5. el 1,3- o 1,4-diaminobenceno;
el ácido 1,3-diaminobencen-4-carboxílico,
el ácido 1,4-diaminobencen-3-carboxílico,
el ácido 1,4-diaminobencen-2,5-disulfónico,
el ácido 1,4-diaminobencen-3,6-disulfónico,
10. el ácido 1,4-diaminobencen-3,5-disulfónico,
el ácido 1,3-diaminobencen-4,6-disulfónico,
el ácido 1,3-diaminobencen-4,5-disulfónico,
el ácido 1,4-diamino-3-carboxibencen-5-sulfónico,
el ácido 4,4'-diaminodifenil-2-sulfónico,
15. el ácido 4,4'-diaminodifenil-2,2'-disulfónico,
el ácido 4,4'-diaminoestilben-2,2'-disulfónico,
el ácido 2,2'-diaminodifenilsulfon-4-sulfónico,
y los derivados monoacilados de estos compuestos,
así como los derivados substituidos, eventualmente
monoacilados, de los diaminobencenos citados antes
20. (por ejemplo, los que presentan todavía un átomo de
cloro o un grupo de metilo, de etilo, de metoxilo o
de etoxilo, como 1,3-diamino-4-metil-, -etil-,
-metoxi-, -etoxi- o -clorobenceno),
25. el 1,4-diamino-3-metil-, -etil-, -metoxi-, -etoxi-
-cloro- o sulfo- metilbenceno,



- el ácido 1,3-diamino-2- o -4-metil-, -cloro-, -sulfo-metil- o -carboximetilbencen-5-sulfónico,
el ácido 1,3-diamino-2,4- o -4,6-dimetilbencen-5-sulfónico,
5. el ácido 1,3-diamino-2,4,6-trimetilbencen-5-sulfónico,
la amida de ácido 1,3-diamino-2- o -4-metilbencen-5-sulfónico y
el 1,3-diamino-2- o -4-metil-5-metilsulfonilbenceno.
10. Los sulfohaluros de ftalocianina utilizables para la preparación de los productos intermedios pueden prepararse, por ejemplo, mediante reacción de ftalocianinas desmetalizadas o que contengan cobalto (o, en particular, cobre y, sobre todo, níquel) con ácido clorosulfónico; o
15. respectivamente a partir de los ácidos ftalocianin-di- a -tetra-sulfónicos, por reacción con agentes halogenantes de los ácidos, como haluros de fósforo, cloruro de tionilo o ácido clorosulfónico.

20. Según el modo de preparación que se elige, los grupos de ácido sulfónico se hallan en posición 4 o 3 en la molécula de ftalocianina, lo cual depende de que para su preparación se parta del ácido 4-sulfoftálico o se los prepare por sulfonación o bien por sulfocloración directa de la ftalocianina.



- Los sulfohaluros de ftalocianina así obtenidos se condensan con los diaminobencenos monoacilados que se han mencionado, y los grupos de sulfohaluros que no participan en esta reacción se hidrolizan al mismo tiempo o más tarde o se hacen reaccionar con amoníaco o con una amina alifática (por ejemplo metilamina, etilamina, beta-hidroxi-etilamina, beta-sulfatoetilamina, taurina o ácido metilaminoetan-2-sulfónico) o con una amina aromática (como, por ejemplo, anilina, toluidina, ácido metanílico, ortanílico o sulfanílico, ácido antranílico, etcétera).
- 5.
- 10.

- A continuación, los derivados de ftalocianina obtenidos de este modo se saponifican, se diazoan y se copulan con un componente de copulación de la fórmula (8) en el que, sin embargo, el grupo $-NHX$ está reemplazado por el grupo $-NH_2$.
- 15.

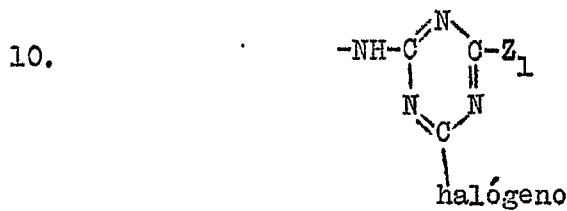
- En concepto de agrupaciones fibrorreactivas, o sea capacitadas para la reacción con los grupos hidroxílicos de la celulosa, con formación de una enlace covalente, cabe mencionar los grupos cloromaleinilamínicos, la agrupación propionilamínica, los grupos mono- y di-clorocrotonilamínicos, los grupos cloroacrilamínicos, los grupos acrilamínicos y, en particular, las agrupaciones que contienen un substituyente lábil y que son fácilmente desdoblables con arrastre del par de electrones de enlace, por ejemplo los grupos de éster sulfúrico ligados alifáti-
- 20.
- 25.



en la que

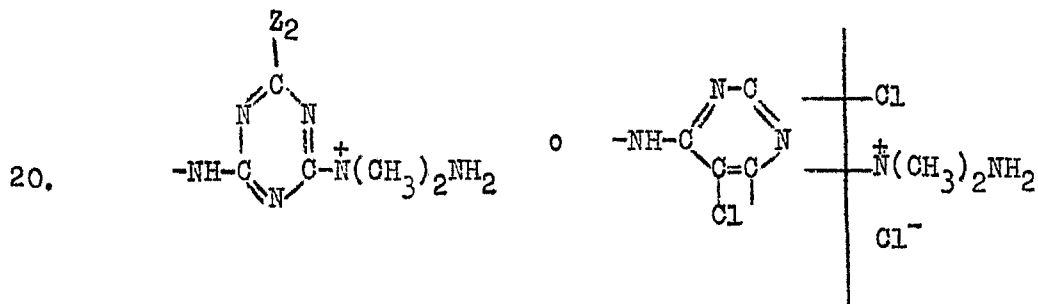
5. Z significa un átomo de hidrógeno, un grupo amínico (eventualmente, sustituido), un grupo oxo o mercapto esterificado, un átomo de halógeno o un grupo alquílico, arílico o aralquílico.

Los átomos de halógeno son, por ejemplo, átomos de bromo, pero, preferentemente, átomos de cloro. Particular interés tiene el empleo de los colorantes que contienen la agrupación de la fórmula



en la que

15. Z₁ significa un átomo de cloro, un grupo NH₂ o el radical de una amina alifática o aromática, o los grupos fibrorreactivos cuyos sustituyentes desdoblable consiste en un grupo de amonio o hidrazinio cuaternario, en particular ligado a un átomo de carbono de un radical heterocíclico; es decir, un grupo de la fórmula





donde

Z₂ significa un átomo de hidrógeno, un grupo amínico (eventualmente, substituído) o un grupo oxi o mercapto eterificado.

5. En calidad de agentes de acilación que contienen uno o varios grupos reactivos y que pueden hacerse reaccionar con los colorantes aminoazoftalocianínicos preparados según las indicaciones anteriores, cabe mencionar, por ejemplo, los anhídridos o cloruros de los ácidos correspondientes a los radicales acilamínicos alifáticos indicados antes (por ejemplo, del ácido acrílico, del ácido propiónico, del ácido cloromaleico, del ácido cloroacrílico, del ácido alfa, beta-dibromopropiónico, del ácido beta-cloropropiónico, etcétera), pero sobre todo los haluros correspondientes a los radicales reactivos heterocíclicos, o sea, por ejemplo,
10. el cloruro de ácido 2-halobenzotiazol- u -oxazol-carboxílico o -sulfónico,
- el cloruro de ácido 3,6-dicloropiridacin-5-carboxílico,
20. la tetracloropiridazina,
- el cloruro de ácido 4,6-dicloropiridazon-(6)-il-propiónico,
- el cloruro de ácido 4,5-dicloro-1-fenilpirizadon-carboxílico o -sulfónico
25. el cloruro de ácido 4,5-dicloropiridazonpropiónico,
- el cloruro de ácido 1,4-dicloroftalacin-carboxílico



- o -sulfónico,
el cloruro de ácido 2,3-dicloroquinoxalin-carboxí-
lico o -sulfónico,
el cloruro de ácido 2,4-dicloroquinazolin-carboxí-
lico o -sulfónico,
5. la 2,4,6-tricloro- o 2,4,6-tribromo-pirimidina y sus
derivados que llevan, por ejemplo en posición 5, un
grupo ciano, nitro, metílico, etílico, carbamídico,
sulfamídico, carbometoxílico, carboalcoxílico, ací-
lico (por ejemplo, benzoílico, acetílico o propioni-
lico), alquenílico (por ejemplo, alílico o cloro-
vinílico) o
un grupo alquílico substituído (por ejemplo carboxi-
metílico, cloro-metílico o bromo-metílico),
10. la 2,4,5,6-tetracloro- o 2,4,5,6-tetrabromo-pirimidi-
na,
la 2,6-dicloro- o 2,6-dibromo-4-carboetoxipirimidina,
la 2,4,5-tricloropirimidina,
la 5-nitro-6-metil-2,4-dicloropirimidina,
15. el cloruro de ácido 2,4-dicloropirimidin-6-carboxíli-
co,
el cloruro de ácido 2,4-dicloropirimidin-5-carboxíli-
co,
las amidas de ácido 2,5-dicloro- o 2,6-dibromo-piri-
midin-4- o -5-carboxílico o -sulfónico,
20. el cloruro de ácido 2,6-dicloro- o 2,6-dibromo-piri-
- 25.



- midin-4- o -5-carboxílico o -sulfónico,
el ácido 2,4-dicloropirimidin-5-sulfónico,
la 2,4-dicloro-5-clorometil-6-metil-pirimidina,
la 2,4-dibromo-6-bromometil-6-metil-pirimidina,
5. la 2,4-dicloro-5-clorometil-pirimidina,
la 2,4-dibromo-5-bromometil-pirimidina,
la 2,5,6-tricloro-4-metil-pirimidina,
la 2,6-dicloro-4-triclorometil-pirimidina
o, en particular,
10. la 2-metansulfonil-4,5-dicloro-6-metil-pirimidina,
la 2,4-dimetansulfonil-5-cloro-6-metil-pirimidina,
la 2,4,6-tricloro-1,3,5-triacina o
la 2,4,6-tribromo-1,3,5-triacina y
las 4,6-dicloro-1,3,5-triacinas que están substitui-
15. das en posición 2 por un radical arílico o alquílico
(por ejemplo, un radical fenílico, metílico o etílico)
o por el radical de un compuesto alifático o aromáti-
co, mercáptico (ligado por el átomo de azufre) o
respectivamente hidroxílico (ligado por el átomo de
20. oxígeno); o en particular por un grupo $-NH_2-$ o por
el radical de un compuesto amínico, alifático, hete-
ro-cíclico o aromático, ligado por el átomo de nitró-
geno.

25. En calidad de compuestos de esta índole cuyos ra-
dicales pueden ligarse en posición 2 al núcleo triacínico



por reacción con trihalogentriazinas, cabe mencionar, por ejemplo, los siguientes:

- compuestos mercápticos o hidroxílicos, alifáticos o aromáticos, como
 - 5. ticalcoholes,
ácido tioglicólico,
tiourea,
tiofenoles,
alcohol metílico, etílico e isopropílico,
 - 10. ácido glicólico,
fenol,
cloro- o nitro-fenoles,
ácidos fenol-carboxílicos y -sulfónicos,
naftenos,
 - 15. ácidos naftensulfónicos,
etcétera,
- pero en particular el amoníaco y los compuestos que contienen grupos amínicos acilables, como
- hidroxilamina,
 - 20. hidracina,
fenilhidracina,
ácidos fenilhidracin-sulfónicos,
ácido carbamídico y sus derivados,
semi- y tiosemi-carbácidas y -carbazonas,
 - 25. metilamina,
etilamina,



- isopropilamina,
- metoxietilamina,
- metoxipropilamina,
- dimetilamina,
- 5. dietilamina,
- metilfenilamina,
- etilfenilamina,
- cloroetilamina,
- etanolaminas,
- 10. propanolaminas,
- bencilamina,
- ciclohexilamina,
- morfolina,
- piperidina,
- 15. piperacina,
- éster de ácido aminocarbónico,
- éster etílico de ácido aminoacético,
- ácido aminoetansulfónico,
- ácido N-metilaminoetansulfónico;
- 20. - pero sobre todo las aminas aromáticas, como
- anilina,
- N-metilanilina,
- toluidinas,
- xilidinas,
- 25. cloroanilinas,
- para- o meta-aminoacetanilida,



- nitranilinas,
aminofenoles,
nitrotoluidinas,
fenilendiaminas,
5. toluilendiaminas,
anissidina,
fenecitina,
difenilamina,
naftilamina,
10. aminonaftenos,
diaminonaftalinas;
- y, en particular, anilinas que contienen grupos
ácidos, como
ácido sulfanílico,
15. ácido metanílico,
ácido ortanílico,
ácido anilindisulfónico,
ácido aminobencilsulfónico,
ácido anilinsulfónico,
20. ácido omega-metansulfónico,
ácido aminodibenzoico,
ácidos naftilamino-mono-, -di y -tri-sulfónicos,
ácidos aminobenzoicos, como el ácido 1- o 2-oxi-
5-aminobenzoico,
25. ácidos aminonaften-mono-, -di- y -tri-sulfónicos,
ácido aminobenzoico-ácido aminosulfónico,
etcétera,



así como también compuestos coloreados o respectivamente compuestos con carácter de colorante, por ejemplo, ácido 4-nitro-4'-aminoestilbendisulfónico y colorantes aminoazoicos o aminoantraquinonas y ftalocianinas que contienen todavía a lo menos un grupo amínico reactivo.

5.

La introducción de los radicales triacínicos substituidos en la posición 2 por el radical de un compuesto hidroxílico, mercáptico o amínico o respectivamente del amoníaco, puede realizarse también convenientemente haciendo reaccionar en primer lugar el colorante aminoazoftalocianínico de la fórmula (4), preparado por copulación o condensación, con una 2,4,6-trihalogen-1,3,5-triacina

10.

(en particular, cloruro de triclanógeno) y reemplazando a continuación, en el radical dihalogentriacínico o los

15.

radicales dihalogentriacínicos obtenidos, un átomo de halógeno por reacción con uno o varios de los compuestos que se han mencionado antes.

20.

Asimismo, en los colorantes, preparados como ya se ha indicado, que presentan un radical beta-cloropropionílico, alfa,beta-dicloropropionílico o alfa,beta-dibromopropionílico, éstos se pueden convertir ulteriormente, según el invento, por desdoblamiento de haluro de hidrógeno valiéndose de agentes de reacción alcalina, en un radical acílico insaturado (por ejemplo, en un radical acrílico, cloroacrílico o bromoacrílico).

25.



- Como ya se ha expuesto antes, los nuevos colorantes pueden prepararse también según el invento haciendo reaccionar, por métodos ya conocidos, un sulfohaluro de ftalocianina de la fórmula (5) directamente con un colorante aminoazoico de la fórmula (6) que contiene ya el grupo acilamínico reactivo. La preparación de dichos colorantes aminoazoicos de la fórmula (6) puede efectuarse por copulación de un compuesto diazoico de una de las diaminas de la fórmula $H_2N-R-NH_2$ mencionadas antes, de preferencia monoacilada, con uno de los componentes de copulación de la fórmula (8) mencionados antes, el cual a su vez puede obtenerse por acilación del respectivo ácido 1-(4'-aminoetilbenil)-3-metil-(o 3-carboxi- o 3-carboalcoxi)-5-pirazolon-2',2''-disulfónico con los agentes de acilación fibrorreactivos que se han mencionado antes.
- 5.
- 10.
- 15.

- También en esta variante y en las siguientes se puede, en el caso de que la agrupación reactiva esté constituida por un radical dihalogentriacínico o un radical mono- o di-halogenpropionílico, hacer reaccionar éste ulteriormente (por ejemplo, con una amina) o desdoblar de él haluro de hidrógeno.
- 20.

- Por último, según otra variante más del procedimiento de preparación, los nuevos colorantes pueden obtenerse mediante copulación, asociando aminas diazoadas de la fórmula (7), que se obtienen de la manera que se ha
- 25.



indicado antes, con componentes de copulación de la fórmula (8), cuya preparación se ha indicado también antes. La diazoación de dichos componentes puede realizarse por métodos ya de sí conocidos; por ejemplo, con ayuda de ácido mineral (en particular, ácido clorhídrico) y nitrito sódico o, por ejemplo, con una solución de ácido nitrosil-sulfúrico en ácido sulfúrico concentrado.

La copulación puede efectuarse igualmente de manera ya de sí conocida; por ejemplo, en medio alcalino hasta ligeramente ácido, eventualmente en presencia de acetato sódico o sustancias amortiguadoras o catalizadoras semejantes que influyan en la rapidez de la copulación, como por ejemplo la piridina o, respectivamente, sus sales.

Los colorantes que se obtienen por el procedimiento que se ha expuesto y sus modificaciones y variantes sirven para teñir y estampar los más diversos materiales, como seda, lana y fibras de superpoliamida, pero en particular materiales polihidroxilados de estructura fibrosa, y más precisamente tanto fibras sintéticas (por ejemplo, de celulosa regenerada o fibras de viscosa) como materiales naturales (por ejemplo, lino o, sobre todo, algodón). Muchos de estos colorantes tienen ya en baño ligeramente ácido hasta ácido gran afinidad para dichos materiales nitrogenados y, por lo tanto, buen poder substantivo.

Las tinturas que con ellos se obtienen, y en particular



también las tinturas sobre lana, se distinguen por buena solidez al lavado y al batanado.

- Los nuevos colorantes se prestan para teñir la celulosa por fulardeo según el procedimiento tintóreo llamado "Pad", en el cual se impregna el género con soluciones acuosa, y eventualmente también salinas, del colorante, y se fijan los colorantes, por medio de un tratamiento alcalino (de preferencia, en caliente), al género que se tñe. Pero en particular son aptos para la tinción directa por el procedimiento de extracción en baño largo. Las tinturas obtenidas con los nuevos colorantes se distinguen regularmente por buena solidez a la luz y sobre todo por extraordinarias propiedades de solidez a la humedad, así como por sus brillantes matices verdes. Además, los colorantes niquelo-ftalocianínicos de este invento, en particular, proporcionan tinturas con muy buena solidez a la luz y a la humedad.
- 5.
- 10.
- 15.

- Por el procedimiento de estampación se obtienen igualmente sobre las fibras de celulosa estampados valiosos y sólidos, cuando los colorantes se fijan por tratamiento térmico, en presencia de álcali, al género estampado.
- 20.

- Después de la tinción o de la estampación se recomienda eliminar del modo más completo posible el colorante no fijado. Con tal fin, las tinturas y los estampados
- 25.

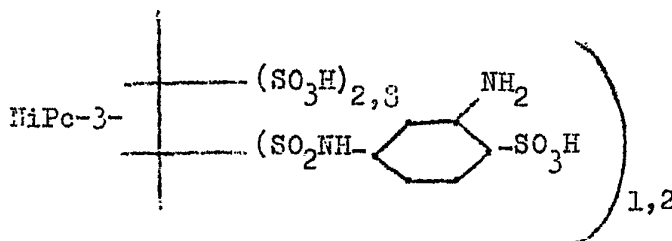


se enjuagan a fondo con agua fría y agua caliente y se someten a un proceso de enjabonamiento en presencia de dispersantes y/o humectantes no ionógenos.

- En los ejemplos que siguen, las partes significan, en tanto no se indique otra cosa, partes en peso, y los porcentajes, en peso; las temperaturas están expresadas en grados centígrados.
- 5.

Ejemplo 1

- Se deslie por agitación en 1000 partes de agua helada una cantidad del compuesto de la fórmula
- 10.

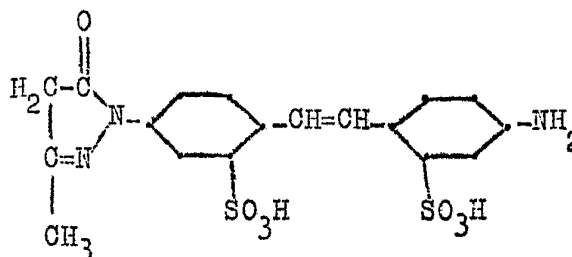


- (preparado por condensación de ácido monosulfónico de trisulfocloruro de niqueloftalocianina con ácido 1,3-fenilendiamin-4-sulfónico) que consuma 60 volúmenes de solución 2-n de nitrito sódico, se disuelve con lejía de sosa cáustica y se ajusta la solución a pH 10. Luego se trata la solución primeramente con 62 volúmenes de solución
- 15.



2-n de nitrito sódico y a continuación con 80 volúmenes de ácido clorhídrico concentrado, se agita la mezcla a temperatura de 0 a 5° durante 2 horas y después se destruye con ácido sulfamínico un eventual exceso de nitrilo.

5. Se disuelven 54,1 partes del compuesto de la fórmula



10.

en 400 volúmenes de solución 2-n de sosa y luego se añade esta solución al compuesto diazoico. Se ajusta la mezcla de copulación de pH 7 con lejía diluída de sosa cáustica y se agita a temperatura de 0 a 5° hasta que la copulación está terminada.

15.

El producto intermedio así obtenido se acila primeramente, a temperatura de 0 a 5° y pH de 5 a 7, con 22,2 partes de cloruro de triclanógeno y luego se condensa, a temperatura de 20 a 35° y pH de 6 a 7, con 20,8 partes de ácido metanílico. Se precipita el colorante por adición de cloruro sódico, se le separa por filtración y se le seca. Por el procedimiento de extracción, este colorante tiñe las fibras de celulosa con tonos ver-

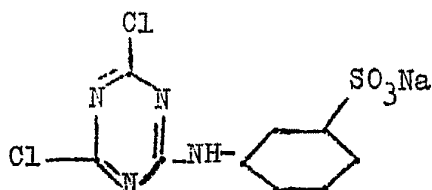
20.



des brillantes, de buenas propiedades de solidez a la luz y a la humedad.

Se obtiene el mismo colorante si se condensa el producto intermedio que se ha descrito antes con 41,3 partes del compuesto de la fórmula

5.



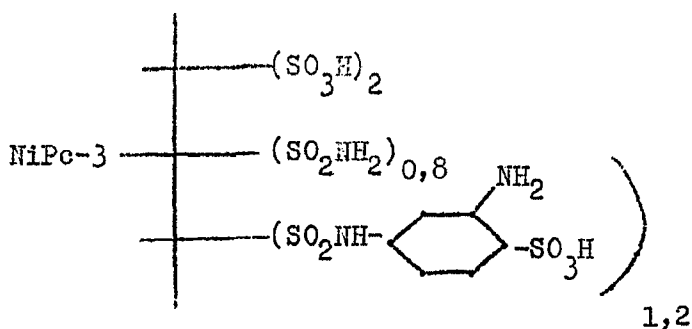
a temperatura de 25 a 35^a C y con pH de 6 a 7.

10.

Ejemplo 2

Se obtiene un colorante de propiedades igualmente buenas si, en lugar del componente diazoico de ftalocianina indicado en el Ejemplo 1, se utiliza en cantidad equivalente el compuesto de la fórmula

15.

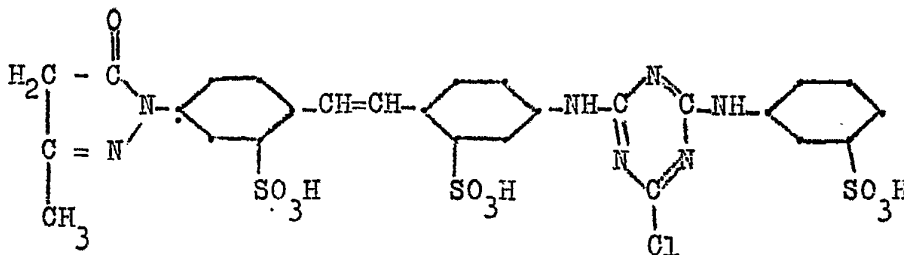


(preparado por condensación de ácido monosulfónico de



trissulfocloruro de níquel-ftalocianina con ácido 1,3-fenilendiamin-4-sulfónico en presencia de amónico) y se procede en lo demás tal como se ha indicado en el Ejemplo 1.

5. Se obtiene el mismo colorante si se copula dicho componente diazoico de ftalocianina con una cantidad equivalente del compuesto de la fórmula



10.

Ejemplo 3

15. Si en el Ejemplo 1 se reemplaza el componente diazoico de níquel-ftalocianina indicado por el respectivo compuesto de cuproftalocianina y se procede en lo demás de la misma manera, se obtiene un colorante que tiñe las fibras de celulosa con tonos algo más azulados, de buenas propiedades de solidez a la humedad.

Se obtienen colorantes fibrorreactivos semejantes si el producto intermedio obtenido según el Ejemplo 1 se trata con los agentes de acilación siguientes:



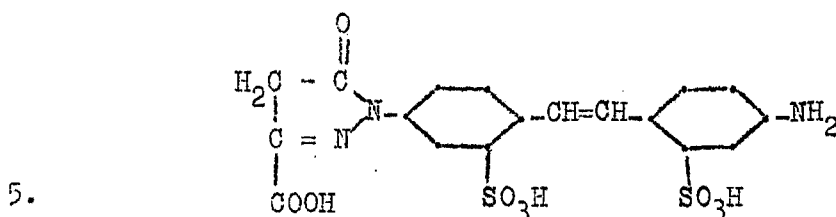
- ácido 2,4-dicloro-6-fenilamino-1,3,5-triacin-2',5'-
disulfónico,
ácido 2,4-dicloro-6-fenilamino-1,3,5-triacin-2', car-
boxi-5'-sulfónico,
5. 2,4-dicloro-6-fenilamino-1,3,5-triacina,
ácido 2,4-dicloro-6-fenilamino-1,3,5-triacin-4'-
carboxílico,
ácido 2,4-dicloro-6-fenilamino-1,3,5-triacin-2'-
o -4'-sulfónico,
10. 2,4-dicloro-6-(beta'-sulfatoetilamino)-1,3,5-triacina,
2,4-dicloro-6-amino-triacina,
2,4-dicloro-6-metoxi-triacina,
2,4-dicloro-6-propoxitriacina,
2,4-dicloro-6-(beta-etoxi)-etoxitriacina,
15. 2,4-dicloro-6-fenoxi-triacina,
cloruro de triclanógeno,
2,4,5,6-tetracloropirimidina,
2,4,6-tricloropirimidina,
cloruro de ácido 2,3-dicloroquinoxalin-6-carboxílico,
20. 2-metilsulfonil-4,5-dicloro-6-metilpirimidina,
cloruro de ácido alfa,beta-dibromopropiónico,
cloruro de ácido acrílico o
cloruro de ácido tetrafluorociclobutan-carboxílico.

25. Los colorantes que resultan tñen las fibras de
celulosa con matices verdes brillantes y sólidos.

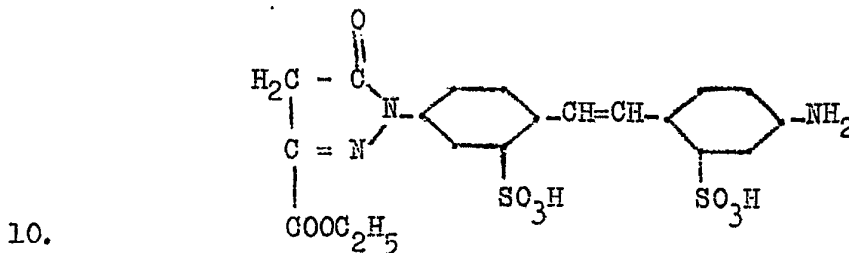


Ejemplo 4

Si en el Ejemplo 1 se reemplaza el componente pirazolónico indicado por el compuesto de la fórmula



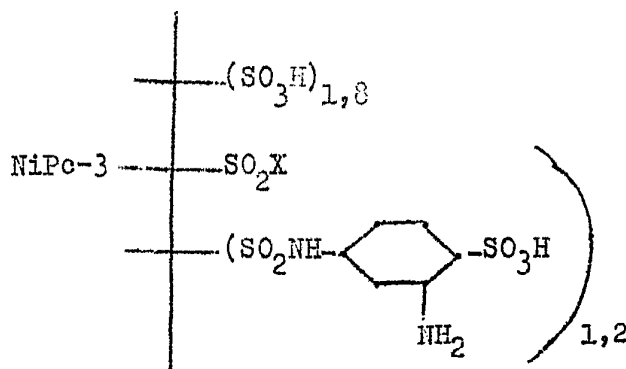
o por el compuesto de la fórmula



y se procede en lo demás de la misma manera, se obtienen colorantes del mismo matiz y con propiedades igualmente buenas.

Ejemplo 5

15. Si en el Ejemplo 1 se reemplaza el componente diazoico de ftalocianina indicado por una cantidad equivalente del compuesto de la fórmula



5. en la que

X significa un radical etanolamínico ($-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), (preparado por condensación de ácido monosulfónico de trisulfocloruro de níquel-ftalocianina con ácido 1,3-fenilendiamin-sulfónico en presencia de etanolamina) y se procede en lo demás de la misma manera, se obtiene un colorante del mismo matiz y con propiedades igualmente buenas.

10.

Si se parte de componentes diazoicos de la fórmula indicada antes en los que X, sin embargo, significa un radical dietanolamínico, 2-cloroetilamínico, 2-sulfatoetilamínico, 2-sulfoetilamínico, metilamínico, etilamínico, morfolínico, anilínico o de ácido anilín-3- o -4-sulfónico (preparado por condensación de ácido monosulfónico de trisulfocloruro de níquel-ftalocianina con ácido 1,3-fenilendiamin-4-sulfónico en presencia de la amina respectiva), se obtienen colorantes del mismo matiz y de propiedades igualmente buenas.

15.

20.



1. Método tintóreo de fulardeo con fijación por medio de calor seco

Se disuelven en 75 partes de agua 3 partes de colorante, 2 partes de carbonato sódico y 25 partes de urea.

5. Con esta solución se impregna un tejido de algodón que luego se exprime de modo que retenga el 75 % de aumento de peso y se seca a 80°. A continuación se somete el género a calor seco de 140° durante unos 5 minutos, se le enjuaga y se le enjabona a temperatura de ebullición. Resulta una tintura sólida a la ebullición.
- 10.

2. Método tintóreo de fulardeo con fijación por vapor

Se disuelve en 100 partes de agua 1 parte de colorante. Con esta solución se impregna en el fulard tejido de algodón y se exprime el líquido sobrante de manera que el género retenga el 75 % de su peso en solución colorante. Se seca el género así impregnado y luego se le impregna a la temperatura ambiente con una solución que contiene por litro 10 gramos de hidróxido sódico y 300 gramos de cloruro sódico, se le exprime hasta retención del 75 % de líquido y se le vaporiza durante 60 segundos a temperatura de 100 a 101°. A continuación se le enjuaga, se le trata en solución de bicarbonato sódico al 0,5 %, se le vuelve a enjuagar, se le enjabona durante un cuarto de hora en una solución al 0,3 % de un detergente desionizado, a temperatura de ebullición, se en-

15.

20.

25.



juaga otra vez y se seca.

3. Método de la tinción directa

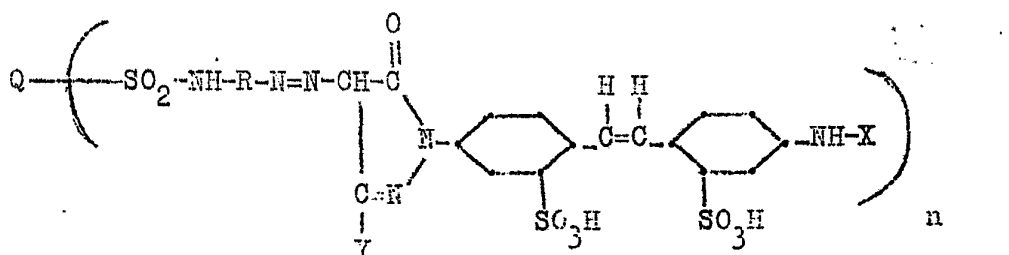
5. Se disuelven en 400 partes de agua 2 partes de colorante con 80 partes de fosfato trisódico y se diluye la solución hasta 4000 partes. Después de añadir 80 partes de cloruro sódico, se introducen en este baño tintóreo 100 partes de un tejido de algodón, se aumenta la temperatura en media hora hasta 60°, se añaden 80 partes más de cloruro sódico, se aumenta la temperatura en un cuarto de hora hasta 80° y se la mantiene a este nivel durante media hora. Luego se enjuaga la tintura resultante y se la enjabona durante 15 minutos en una solución hirviente, al 0,3 %, de un detergente desionizado. La tintura presenta excelentes propiedades de solidez.
- 10.



N O T A

Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de las demandas de patentes suizas núms. 14825/67 del 24-10-67 y el nº 13509/68 del 9-9-68.

5. 1. Procedimiento para la preparación de colorantes ftalocianínicos de la fórmula



10.

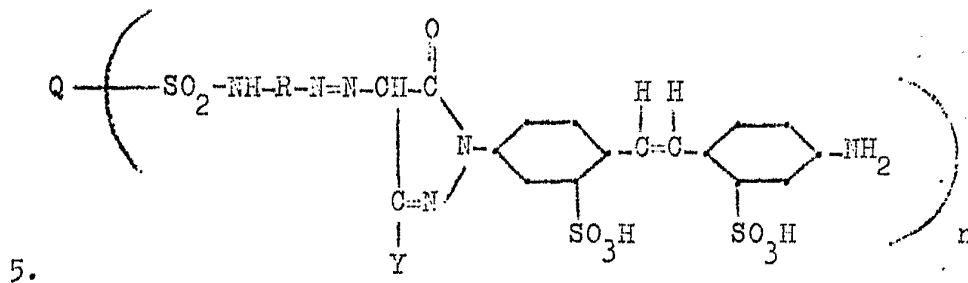
en la que

- Q significa el radical de una ftalocianina que contiene preferentemente a lo menos un grupo de ácido sulfónico;
15. n significa un número entre 1 (inclusive) y 2 (inclusive);
- R significa un radical bencénico;
- X significa un radical fibrorreactivo; e
- Y significa un grupo metílico, carboalcoxílico o
20. carboxílico;

caracterizado



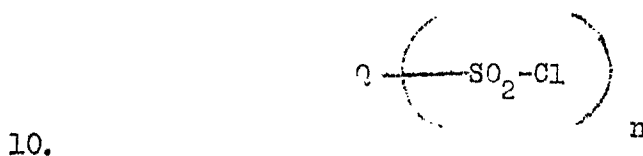
por condensarse una amina de la fórmula



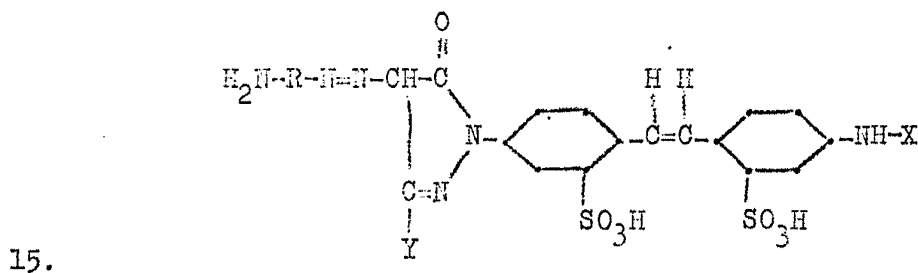
con un agente de acilación donador del radical X;

o bien

por condensarse un sulfocloruro de la fórmula

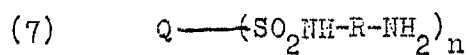


con una amina de la fórmula

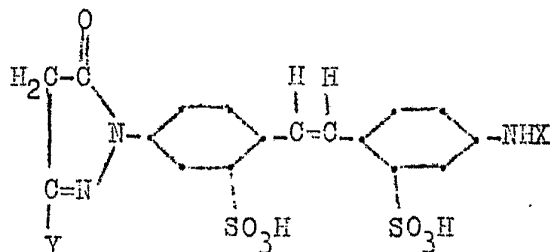


o bien

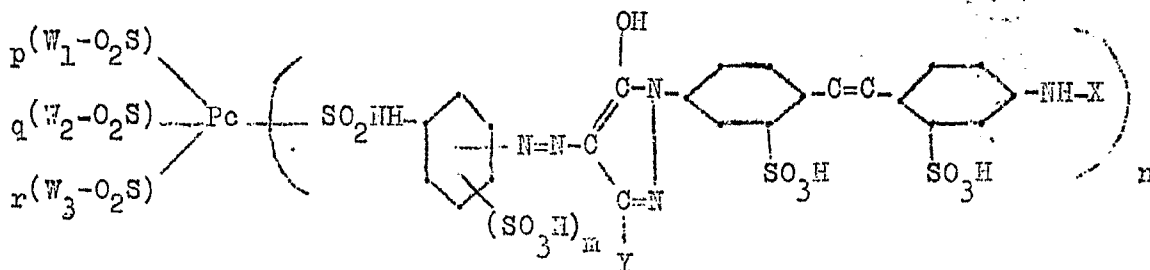
por copularse una amina diazoada de la fórmula (7)



con un componente de copulación de la fórmula



5. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por prepararse, mediante acilación, condensación o copulación, colorantes de la fórmula



10. en la que

Y, X y n tienen el significado que se ha expuesto en la reivindicación 1;

Pc significa el radical de una ftalocianina desmetalizada o que contiene cobalto o, en particular, cobre o níquel;

15.

m significa 1 ó 2;

W₁, W₂ y W₃ significan grupos hidroxílicos o grupos (sustituidos o insustituidos) amínicos;

p, q y r son números entre 0 (inclusive) y 3 (inclusive)

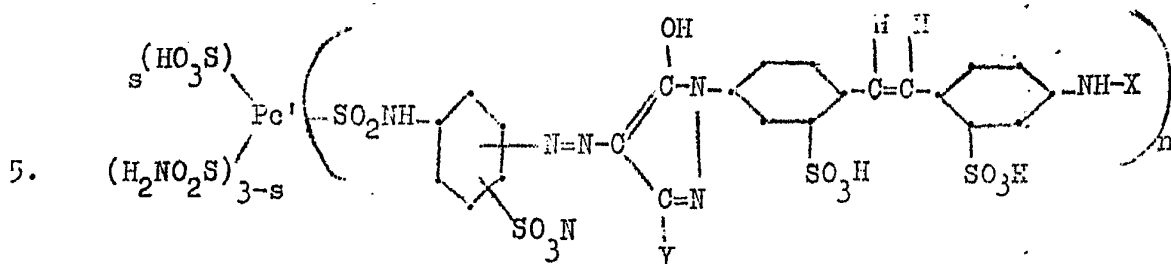
20.

p q r es igual a 1 a lo menos y

p q r n es un número entre 3 (inclusive) y 4 (inclusive).



3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por prepararse, por condensación o copulación, colorantes de la fórmula



en la que

n, Y y X tienen el significado que se ha expuesto en la explicación de la fórmula (1);

pc' significa un radical de niquelo-ftalocianina o cupro-ftalocianina;

10.

s significa un número entre 1 (inclusive) y 3 (inclusive); y

s + n significa un número entre 3 (inclusive) y 4 (inclusive).

15.

4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3 caracterizado por prepararse colorantes de las fórmulas indicadas en los que Q o respectivamente Pc significan el radical de una niquelo-ftalocianina.

20.

5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por prepararse colorantes de las



fórmulas indicadas en los que el grupo azoico está ligado en posición para, o preferentemente en posición meta, al puente $-SO_2NH-$.

5. 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por prepararse colorantes de las fórmulas indicadas en los que X representa un radical fibroreactivo triacínico o pirimidínico.
10. 7. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado en que X significa un radical triacínico o pirimidínico que presenta a lo menos un átomo lábil de cloro o un grupo lábil de metansulfonilo.
15. 8. Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado en que X significa un radical 2-amino-4-cloro, 1, 3,5-triacínico.
20. 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por prepararse colorantes de las fórmulas indicadas en los que X representa un radical alfa,beta-dibromopropionílico, un radical alfa-bromoacrílico, un radical beta-cloropropionílico o un radical acrílico.
25. 10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8 caracterizado por hacerse reaccionar primeramente con 1,3,5-tricloro- o -tribromo-triacina y a continuación reemplazarse uno de los dos átomos de halógeno, por reacción con un compuesto hidroxílico o mercáptico, o en particular con amoníaco o un compuesto amínico orgánico.



11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5 y 9, caracterizado por tratarse los colorantes preparados según dichas reivindicaciones, en los que X significa un radical beta-halogenpropionílico o alfa, beta-dihalogenpropionílico, con agentes de reacción alcalina, para desdoblar haluro de hidrógeno.

12. Procedimiento para la preparación de colorantes ftalocianinicos.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, que consta de 35 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 23 de Octubre de 1.968

p.a.


FERNANDO JOSÉ RODRÍGUEZ