

36026

PATENTE DE INVENCION

ICI Case D. 20662.

CO7 D 55/18, 57/22

*Memoria Descriptiva*

23



*sobre:*

"Procedimiento para fabricar tintes de  
ftalocianina"

*Solicitante:* IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad  
inglesa, residente en: Imperial Chemical House,  
Millbank, Londres, S.W.1., Inglaterra.

=====

Este invento se refiere a nuevos tintes  
de la serie ftalocianinica y, en especial, se rela-  
ciona con tintes susceptibles de aplicarse a mate-  
riales textiles celulósicos, por el método bien co-  
nocido denominado "tinte reactivo", que proporciona

5.

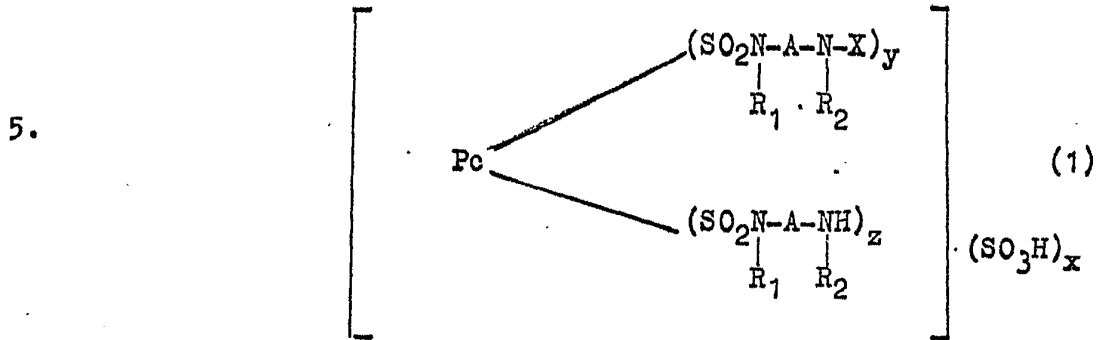


fijaciones muy elevadas al aplicarlos de este modo.

- La excelente resistencia a los tratamientos en húmedo de los materiales textiles coloreados con tinte reactivo, depende de la formación de un enlace químico entre un grupo reactivo de la molécula del tinte, y un grupo amino ó hidroxilo del material textil, durante el proceso de coloración. Los tintes, en la práctica, se aplican siempre partiendo de soluciones acuosas o de pastas acuosas para el estampado y, a causa de una reacción secundaria en la que el grupo reactivo reacciona con el agua en lugar de hacerlo con el material textil, una parte del tinte no se fija en la fibra. En general, cuanto más elevada es la concentración del tinte, tanto más reducida es la proporción que reacciona. Así pues, ha de usarse un exceso de tinte, y los teñidos o estampados deben lavarse enérgicamente con soluciones hirvientes de jabón o detergente, para eliminar el tinte no-fijado. Este despilfarro de material tintóreo y de tratamiento secundario, hacen que la tinción o el estampado sean más caros, especialmente cuando se precisan tonos fuertes. Por esta razón ha sido siempre conveniente que los tintes reactivos se fijen en la proporción de 90 y con preferencia 95 %, o más, pero ésto ha sido muy difícil de conseguir. Este invento se relaciona con una clase de tintes reactivos cuya fijación se aproxima al nivel deseado y que proporcionan impresiones notablemente libres de descolorarse durante las etapas de lavado, incluso en el caso de tonos fuertes.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.



De acuerdo con este invento, se proporcionan tintes de fórmula:



10. en la que Pc representa un núcleo ftalocianina; A representa un radical alquileo susceptible de estar sustituido; X representa un núcleo s-triazina que lleva por lo lo menos átomo de halógeno reactivo con la celulosa, o sea un núcleo pirimidina que contenga, por lo menos, un
15. átomo halógeno reactivo con la celulosa, o un grupo meta-no sulfonilo; una de las R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> representa un grupo sulfatoalquilo y, la otra, un átomo de hidrógeno o un grupo sulfatoalquilo; x tiene un valor de 0 a 2, é y y z tienen valores de 1 a 3, no siendo superior a 4 la suma de
20. los substituyentes unidos directamente al núcleo ftalocianina.

El núcleo de ftalocianina representado por Pc, puede ser, por ejemplo, ftalocianina de níquel o cobalto, pero se prefiere un núcleo de ftalocianina de cobre.

25. Los substituyentes del núcleo pueden acoplarse a las posiciones 4', pero con preferencia están enlazados en las posiciones 3' del mismo.

30. Los radicales representados por A son alquilenos de 1 a 6 átomos de carbono, sobre todo, etileno o propileno, ó un radical alquileo de esta naturaleza sustituido,

23 NOV. 1968

por ejemplo por grupos, hidroxilo, alquilo ó sulfato.

Como ejemplo de radicales sulfato-alquilo representados por R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub>, pueden mencionarse el sulfato-etilo y el sulfato-propilo. Se prefiere que R<sub>1</sub> sea hidrógeno y R<sub>2</sub>, un grupo sulfato-etilo.

5.

Como ejemplos de substituyentes representados por X, pueden citarse radicales s-triazin-2-il y pirimidin-2-il, o -4-il que contengan en por lo menos una de las posiciones 2, 4 ó 6 restantes, un átomo de bromo o, con preferencia cloro, o en el caso de pirimidil, un grupo metanosulfonilo.

10.

En el caso de s-triazina, el anillo puede contener un substituyente no-reactivo en el átomo de carbono restante, por ejemplo, grupos amino primario y grupos amino mono- o di-substituidos, hidroxilo eterificado y mercapto eterificado; en el caso de grupos amino substituidos, ésta clase incluye, por ejemplo, grupos mono- y di-alquilamino, en los que los grupos alquilo contengan, con preferencia, 4 átomos de carbono como máximo, y pueden contener tambien substituyentes por ejemplo grupos hidroxilo-sulfato- o alcoxi- y grupos fenilamino y naftilamino libres de radicales sulfónicos.

15.

20.

Los tintes preferidos contienen como substituyente, un grupo 2-cloro-4-metoxi-6-triazinil.

25.

Para obtener las propiedades deseadas en los nuevos tintes, parece esencial que, después de la fijación, se hallen presentes en el tinte como máximo dos y, con preferencia, uno ó ningún radical sulfónico no-solubilizante. Por ser difícil evitar la presencia de uno de estos grupos por lo menos, unido al núcleo ftalocianina, por

30.

27 NOV. 1968

- los métodos más convenientes de fabricación, esto significa que en la práctica los radicales A, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y X de la fórmula 1, en general, han de estar libres de dichos radicales, que permanecen después de llevar a cabo el proceso de coloración ó teñido. Así, aunque estos radicales han de hallarse libres de radicales sulfónicos, que permanezcan aromáticamente ligados a la molécula del tinte durante el proceso de tinción, es tolerable y a veces incluso deseable, la presencia de grupos solubilizantes que se hidrolicen durante dicho proceso. Como ejemplo de grupos solubilizantes tolerables, pueden citarse los grupos éster sulfato y sulfónico, o sulfofenoxi ó sulfofenoltío, alifáticamente ligados al núcleo heterocíclico, los tres últimos se cree que son grupos reactivos con la celulosa.
5. Dentro de las definiciones generales anteriores, los productos preferidos para la tinción contienen un total de 3 radicales sulfónicos y éster sulfato, y los productos preferidos para el estampado contienen un total de 4 radicales sulfónicos y éster sulfato.
10. Los productos de partida adecuados para usarse en la de los nuevos tintes, pueden sintetizarse convenientemente de la ftalocianina no-sustituída o sulfosustituída, por tratamiento con ácido clorosulfónico, opcionalmente en presencia de cloruro de tionilo o de tricloruro de fósforo para formar una ftalocianina cloruro de polisulfonilo, y poniendo luego en contacto el cloruro de polisulfonilo con una solución acuosa de una diamina alifática de la estructura
- $$\begin{array}{c} \text{NH} - \text{A} - \text{NH} \\ | \qquad \qquad | \\ \text{R}_1 \qquad \qquad \text{R}_2 \end{array}$$
- a fin de obtener una ftalocianina sustituida ó una mezcla de éstas
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



con 0 a 2 radicales sulfónicos y de 2 a 4 grupos sulfonamida de la fórmula 
$$\begin{array}{c} -\text{SO}_2\text{N} - \text{A} - \text{NH} \\ | \qquad \qquad | \\ \text{R}_1 \qquad \qquad \text{R}_2 \end{array}$$
 en la que A, R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub>

tienen las significaciones antes indicadas.

5. Cuando, como en los tintes preferidos de este invento, los grupos alquilo representados por R<sub>2</sub> contienen grupos éster sulfato, éstos pueden hallarse presentes en la diamina reaccionada con el polisulfoncloruro de ftalocianina, pero se introducen, con preferencia, condensando éste con una N-(hidroxialquil)alquilen diamina y sometiendo el producto resultante a un proceso de sulfonación, por ejemplo agitando un corto tiempo en ácido sulfúrico al 100 %.

15. Para fabricar los polisulfoncloruros de ftalocianinas, el tratamiento de éstas no-sustituídas con ácido clorosulfónico solo proporciona productos substituídos principalmente en la posición 3' con cloruro de sulfonilo y una pequeña proporción de radicales sulfónicos; para obtener compuestos 4' substituídos, es necesario partir del derivado sulfónico correspondiente 4' y convertirlo en el sulfocloruro. El número de grupos introducido, puede variarse por la temperatura y la duración del tratamiento con ácido clorosulfónico, y la proporción de cloruro de sulfonilo a radicales sulfónicos en el producto, puede variarse por la adición de cloruro de tionilo o tricloruro de fósforo a la mezcla de clorosulfonación.

25. Como ejemplos de diaminas alifáticas que pueden usarse para fabricar ftalocianinas substituídas, pueden mencionarse 2-hidroxi-propileno-1:3-diamina, N-(2-hidroxietil)-etilen-diamina, N:N'-di(2-hidroxietil)-etilen dia
- 30.

23 NOV



mina y 2-sulfato-propilen-1:3-diamina.

- Los nuevos tintes pueden obtenerse haciendo reaccionar las ftalocianinas substituidas ó mezclas de las mismas de la clase antes descritas, con de 1 a n-1 moles de un compuesto de la fórmula X, halógeno en la que n es el número total de grupos de sulfonamida de fórmula (2) por núcleo de ftalocianina, y X tiene el significado antes citado. Este procedimiento constituye otra característica de este invento.
- 5.
10. El procedimiento anterior puede aplicarse convenientemente agitando una mezcla del compuesto de fórmula X. halógeno y la ftalocianina substituida ó mezcla de ellas, en un medio acuoso, en presencia de un agente fijador de ácidos para absorber el haluro de hidrógeno liberado. La reacción puede realizarse a una temperatura del orden de 0 a 60°C aproximadamente, según el compuesto especial X. halógeno que se utilice.
- 15.
20. Como ejemplos de compuestos de la fórmula X. halógeno susceptibles de empleo, pueden mencionarse: 4,5-dicloro-6-metil-2-metil-sulfonilpirimidina, 2:4:6-tribromo- y tricloro-pirimidinas, 2:4:5:6-tetracloropirimidina, 5-metil-2:4:6-tricloropirimidina, 2:4-dicloro-5-nitro-6-metilpirimidina, 2,4-dicloro-5-nitropirimidina, 2:4:6-tricloro-5-cianopirimidina, 5-carboetoxi-2:4-dicloropirimidina, 5-carboxi-2:4-dicloropirimidina, bromuro cianúrico, cloruro cianúrico, y los productos primarios de condensación de cloruro ó de bromuro cianúricos con amoníaco ó un mercaptán orgánico, hidrox-compuesto o una amina orgánica primaria o secundaria en la que todos los grupos solubilizantes son susceptibles de hidrólisis, por ejemplo,
- 25.
- 30.



- metanol, etanol, isopropanol, fenol, o-, m- y p-clorofenoles, tiofenol, ácido tioglicólico, ácido dimetil-ditio carbámico, mercaptobenzotiazol, tioacetamida, metil-, di metil-, etil-, dietil-, n-propil, isopropil-, butil, he xil-, o ciclo-hexilamida, toluidina, piperidina, morfoli na, metoxi-etilamina y etanolamina.
- 5.

- Este invento proporciona una modificación del proceso anterior para fabricar los tintes de fórmula (I) en la que X representa un núcleo s-triazina substituído por un átomo de cloro o bromo y un grupo amino ó amino substituído en el que se utiliza cloruro cianúrico o bro muro cianúrico, para formar un tinte de fórmula (1) en el que X representa un núcleo s-triazina substituído por 2 átomos de cloro o bromo, y este tinte se hace reaccio nar con un mol de amoniaco o de una amina primaria o se cundaria para cada uno de dichos núcleos de triazina.
- 10.
- 15.

- Los compuestos de reacción de la fórmula (1) en los que el átomo de cloro o de bromo en un núcleo s-triazina, se reemplaza por un substituyente distinto, se mantiene con preferencia en un medio acuoso a un pH de 5 a 7; cualquier haluro de hidrógeno liberado ó des prendido, se neutraliza por la adición de un agente neu tralizador de ácido, por ejemplo, hidróxido o carbonato sódico. Puede ser necesaria una temperatura de reacción de hasta 70°C.
- 20.
- 25.

- Los nuevos tintes pueden aislarse por las téc nicas corrientes adaptadas para separación de los tintes reactivos solubles en agua, por ejemplo, por salifica ción ó por secado mediante pulverización de la mezcla de reacción en la que el tinte se ha formado. Si se desea
- 30.



23

pueden añadirse estabilizadores, por ejemplo fosfatos ácidos de metales alcalinos.

- Los nuevos tintes solubles en agua, son valiosos para el teñido de material textil, por ejemplo materiales textiles que contengan algodón natural o regenerado. Para teñir éstos nuevos materiales textiles, los nuevos tintes, con preferencia, se aplican bien por un proceso de tinción ó de estampado a los materiales textiles celulósicos, en conjunción con un tratamiento con un agente fijador de ácido, por ejemplo, hidróxido sódico, carbonato sódico o bicarbonato sódico, susceptible de aplicarse al material textil celulósico antes de la aplicación de los tintes, durante ésta, ó después de ella. Como variante, cuando el proceso de tinción implica el empleo de una etapa de caldeo, puede usarse una sustancia, por ejemplo, tricloroacetato sódico que se transforma con agente de fijación de ácidos, durante la etapa de caldeo. Cuando así se aplica a materiales textiles celulósicos, los nuevos tintes proporcionan tonalidades azul turquesa de muy buena resistencia a la luz y a los tratamientos en húmedo, especialmente al lavado enérgico. Además, sólomente se separa una proporción muy pequeña de tinte durante los tratamientos de jabonadura corrientes en los procesos de tinción con tintes reactivos; los nuevos tintes son muy superiores a éste respecto, a los tintes conocidos comparables, en los que todos los grupos de fórmula 
$$\begin{array}{c} -SO_2N - A - N - \\ | \qquad \qquad | \\ R_1 \qquad \qquad R_2 \end{array}$$
 llevan un substituyente reactivo como se define por X ó en los que se hallan presentes más de dos radicales sulfónicos que permanecen ac-
- 5.
  - 10.
  - 15.
  - 20.
  - 25.
  - 30.

23 NOV. 41



plados a la molécula durante el proceso de tinción.

Este invento se aclara, sin limitarse, por los ejemplos siguientes, en los que las partes y porcentajes son ponderales.

5. EJEMPLO 1. - Una mezcla de 57,6 partes de ftalocianina de cobre y 300 partes de ácido clorosulfónico, se agita durante 3 horas a 135-140°C. La mezcla se enfría a 80°C, se añaden 50 partes de cloruro de tionilo y la mezcla se agita durante 2 horas a 85-90°C. La mezcla se enfría a 20°C y se vierte en hielo y el precipitado de sulfoncloruro, se separa por filtración y se lava con 500 partes de agua.
  10. Una mezcla del sulfoncloruro de ftalocianina obtenido y 1000 partes de agua, se agitan a 0-5°C y el pH de la mezcla se ajusta a 7 por adición de solución de hidróxido sódico. Se añaden 62 partes de N-(β-hidroxietil)etilen diamina, y la mezcla se agita durante 18 horas a 15-20°C. El producto se separa por filtración, se lava con 2000 partes de agua, y se seca.
    15. Una mezcla de 25 partes del producto anterior y 230 partes de ácido sulfúrico 100 % se agita a 15-20°C durante 18 horas. La mezcla se vierte en hielo y el producto precipitado se separa por filtración y se seca por completo. El producto se agita con 500 partes de agua y el pH de la mezcla se ajusta a 10 por la adición de solución de hidróxido sódico. El producto se precipita por adición de acetato potásico, se separa por filtración, luego se lava con solución al 20 % de acetato potásico y después con etanol y luego se seca. Se agitan 15,5 partes del producto anterior, con 250 partes de agua a 35°C,
      - 20.
      - 25.
      - 30.



1968

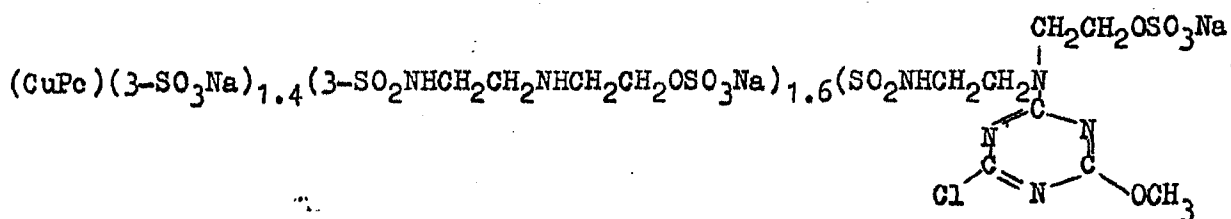
hasta obtenerse una solución clara, después de lo cual se añade una solución de 1,8 partes de 2:4-dicloro-6-metoxi-triazina en 20 partes de acetona. Se agregan, durante 5 minutos, 10 partes de solución de hidróxido sódico al 4 % seguidos por una solución de 7 partes de monofosfato potásico y 3,5 partes de fosfato disódico en 50 partes de agua. El tinte se precipita por sal, se separa por filtrado y se seca.

5.

Está constituido por una mezcla de fórmula media:

10.

dia:



Se aplica una pasta de estampado que contiene:

- 3,3 partes de materia colorante
- 49,2 partes de agua
- 10 partes de urea
- 20. 35 partes de alginato sódico al 4 %
- 1 parte de m-nitrobeneno sulfonato sódico
- 1,5 partes de bicarbonato sódico

a un tejido de algodón mercerizado, mediante una estampadora de rodillos y el tejido se seca al aire a 60°C y se trata con vapor a 100°C durante 5 minutos.

25.

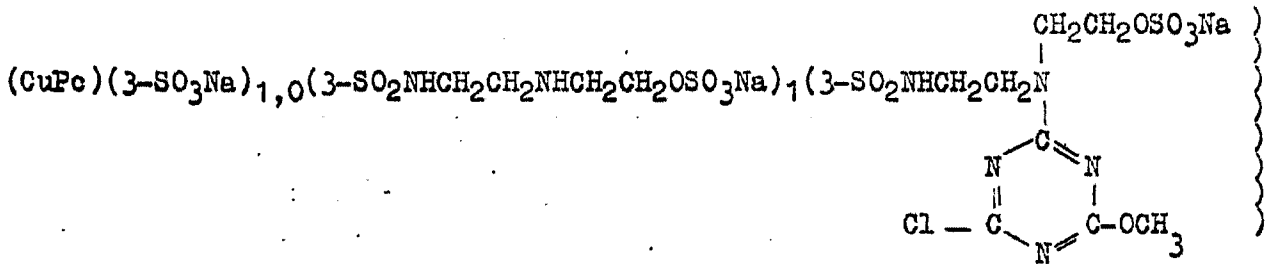
La tela se colorea en azul turquesa brillante de excelente resistencia al lavado y a la luz y tiene una proporción tal de tinte fijado, que solo es necesario un breve aclarado en agua. Las mediciones espectrocópicas indican que el 95 % del tinte aplicado se ha fijado en el

30.



tejido.

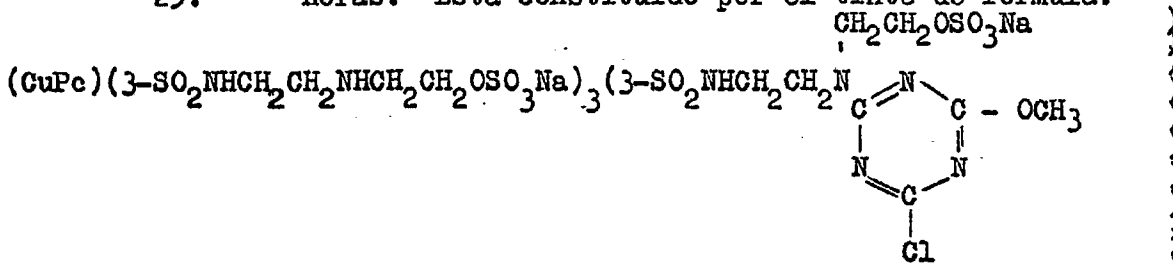
EJEMPLO 2. - El tinte puede prepararse como se describe en el ejemplo 1, pero utilizando el sulfoncloruro obtenido calentando una mezcla de 57,6 partes de ftalocianina de cobre y 660 partes de ácido clorosulfónico a 120°C, durante 2,5 horas. Está constituido por el tinte de fórmula:



15. Al estamparlo en tejido de algodón mercerizado, por el método descrito en el ejemplo 1, se obtienen tonalidades azul turquesa brillante, siendo la fijación del 80 % del tinte aplicado; al usarlo para la tinción, pueden conseguirse fijaciones de 85-90 %.

EJEMPLO 3. - Este tinte puede prepararse como se describe en el ejemplo 1, pero utilizando el sulfoncloruro obtenido calentando una mezcla de 57,6 partes de ftalocianina de cobre y 280 partes de ácido clorosulfónico a 135-140°C durante 4 horas, enfriando a 95-100°C, añadiendo 83 partes de tricloruro de fósforo, durante 2

25. horas. Está constituido por el tinte de fórmula:

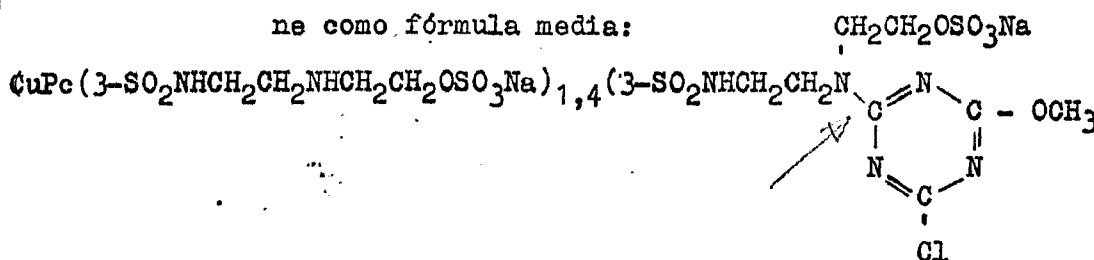




Al aplicarse a tejidos de algodón mercerizado, por el método descrito en el ejemplo 1, se obtienen tonalidades azul turquesa brillantes; la fijación es del 98 % del tinte aplicado.

5. EJEMPLO 4. - Este tinte puede prepararse como se describe en el ejemplo 1, pero usando el sulfon-

cloruro obtenido calentando una mezcla de 57,6 partes de ftalocianina de cobre y 660 partes de ácido clorosulfónico a 120°C durante 2 horas, enfriando a 80-85°C, añadiendo 50 partes de cloruro de tionilo, y agitando durante 2 horas a 85-90°C. Está constituido por un mezcla que tiene como fórmula media:



20. Al aplicarlo sobre tejidos de algodón mercerizado, por el método descrito en el ejemplo 1, se obtienen tonalidades azul turquesa brillantes; la fijación es del 95 % del tinte aplicado.

La tabla siguiente describe otros ejemplos de los nuevos tintes obtenidos sustituyendo las 62 partes de N-(β-hidroxietil)etilen diamina usadas en el ejemplo 1, por:

25. 71 partes de N-(β-hidroxietil)-1,3-diaminopropano
- 79 partes de 1-amino-2-metil-2-N-(β-hidroxietil)aminopropano
- 71 partes de N-(β-hidroxipropil)-etilenodiamina
30. 98 partes de N,N'-di-(β-hidroxietil)propileno diamina



La tabla siguiente describe nuevos ejemplos de otros tintes obtenidos sustituyendo las 1,8 partes de 2,4-dicloro-6-metoxi-s-triazina usadas en el ejemplo 1, por:

- 5. 1,7 partes de 2,4-dicloro-6-amino-s-triazina  
2,5 partes de 2,4-dicloro-6-fenoxi-s-triazina  
2,4 partes de 2,4-dicloro-6-anilino-s-triazina  
1,8 partes de 2,4,6-tricloropirimidina  
2,3 partes de 2,4,5,5-tetracloropirimidina
- 10. 2,1 partes de 2,4,6-tricloro-5-cianopirimidina  
2,2 partes de 2,4,6-tricloro-5-carbetoxipirimi  
dina  
2,0 partes de 2,4-dicloro-5-carboxipirimidina  
2,4 partes de 2-metilsulfonil-4,5-dicloro-6-me-  
tilpirimidina

15. Todos los tintes anteriores proporcionan tonalidades azul turquesa brillante de excelente resistencia al lavado y a la luz cuando se aplican al tejido ó estampado sobre algodón en presencia de carbonato ó de bicarbonato de sodio.

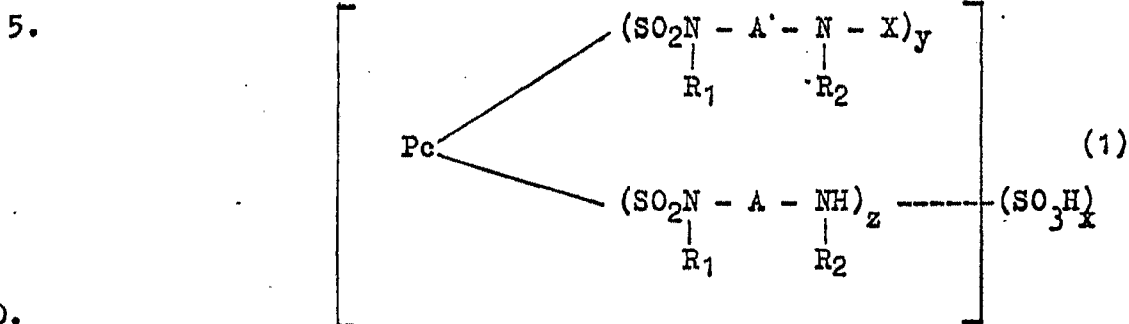
N O T A

- 20. 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
- 25. se hace constar que el invento se refiere a una solicitud de patente presentada en Inglaterra, con fecha 23 de noviembre de 1967, nº 53401/67, acogiéndose por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido
- 30. invento y por lo que se solicita Patente de Invención



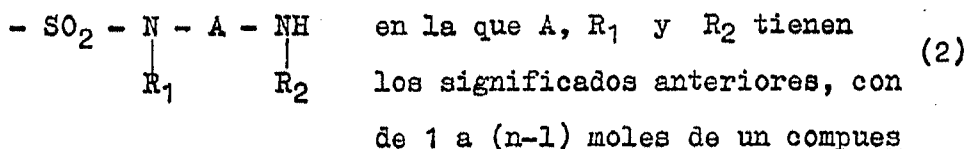
por 20 años en España, sobre: "PROCEDIMIENTO PARA FABRICAR TINTES DE FTALOCIANINA"; caracterizándose por lo siguiente:

1.- Procedimiento para fabricar tintes de ftalocianina, de fórmula:



en la que Pc representa un núcleo ftalocianina, A representa un radical alquileo que puede estar substituído, X representa un núcleo s-triazina que lleva por lo menos un átomo de halógeno reactivo para la celulosa, ó un núcleo pirimidina que contiene como mínimo un átomo halógeno reactivo para la celulosa, ó un grupo metanosulfonilo;

15. una de las R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> representa un grupo sulfatoalquilo, y la otra representa un átomo de hidrógeno ó un grupo sulfato-alquilo, x tiene un valor de 0 a 2 é y y z tienen valores de 1 a 3, la suma de los substituyentes directamente acoplados al núcleo ftalocianina, no se superior a 4, caracterizado porque se hace reaccionar una ftalocianina substituída ó una mezcla de éstas, con 0-2 radicales sulfónicos y 2-4 grupos sulfonamida de fórmula:



30. indicado; el número total de radicales sulfónicos en la

