



CASE 6562/E

371777

SECCION TECNICA
CLASIFICACION N.º P. C.
CLASE <u>C-09</u> <u>D-06</u>
SUBCLASE <u>B</u> <u>P</u>

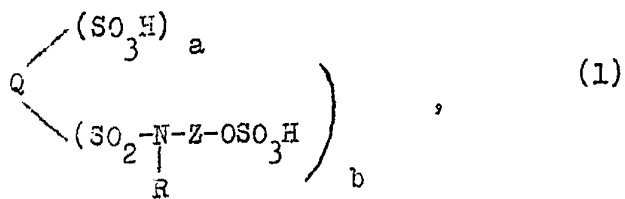
P A T E N T E  
D E  
I N V E N C I O N

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

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a nuevos colorantes ftalo-  
cianínicos de la composición



5. donde

- Q significa el radical de una ftalocianina;
- Z significa un puente alquilénico de peso mole-

POOR QUALITY



# 371777

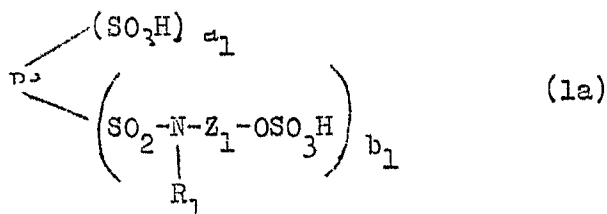
cular bajo, eventualmente ramificado (por ejemplo, un puente propilénico, isopropilénico o etilénico);

- 5. R significa un radical aralquílico o arílico, a lo sumo bicíclico; y
- a significa un número entre 0 (inclusive) y 2 (inclusive),

en tanto que

a + b debe ser igual a 4.

- 10. El invento atañe en particular a los compuestos de la fórmula



- 15. donde

Pc significa el radical de una niqueloftalocianina, pero preferentemente de una cuproftalocianina;

Z<sub>1</sub> significa un puente etilénico;

- 20. R<sub>1</sub> significa un radical bencénico; y

a<sub>1</sub> significa un número entre 1 (inclusive) y 2 (inclusive), en particular 1,

en tanto que

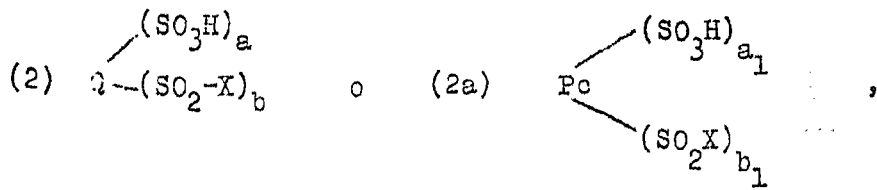
371777



$a_1 + b_1$  debe ser igual a 4.

La preparación de los nuevos colorantes se efectúa:

- 5. a) por condensación de un sulfohaluro, en particular un sulfocloruro, de la fórmula



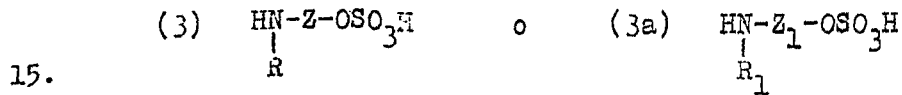
donde

$a$  y  $b$  y respectivamente

- 10.  $\text{Pc}$ ,  $a_1$  y  $b_1$  tienen el mismo significado ya expuesto, mientras que

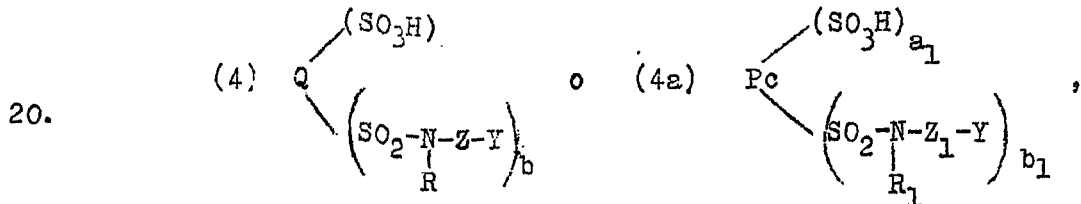
$\text{X}$  representa un átomo de halógeno,

con una amina de la fórmula



o bien

- b) por sulfatación de un compuesto de la fórmula



371777



donde

Q, R, Z, a y b y respectivamente

Pc, R<sub>1</sub>, Z<sub>1</sub>, A<sub>1</sub> y b<sub>1</sub> tienen el significado ya expuesto,  
mientras que

5. Y significa un radical (en particular, en grupo hidroxílico o un átomo de halógeno) reemplazable por un grupo de sulfato.

10. Los sulfocloruros de ftalocianina de las fórmulas (2) o (2a) pueden obtenerse por métodos ya de sí usuales, mediante sulfocloración de los respectivos ácidos ftalocianin-sulfónicos, con lo que se llega fácilmente hasta el trisulfocloruro o el tetrasulfocloruro. En ocasiones pueden prepararse también por sulfocloración directa de la ftalocianina.

15. Según el modo de preparación que se elija, los grupos de ácido sulfónico se hallan en posición 4 y/o 3 de la molécula ftalocianínica, lo que depende de si para su preparación se parte del ácido 4-sulfoftálico o una mezcla de ácido 4-sulfoftálico y ácido 3-sulfoftálico o si se los prepara por sulfonación, o respectivamente por sulfocloración  
20. directa, de la ftalocianina; en el último caso, todos los cuatro grupos sulfónicos o de cloruro sulfónico están ligados en posición 3.

25. Los sulfohaluros de ftalocianina así obtenidos se condensan, según la variante a) de preparación, con las citadas aminas de las fórmulas (3) y (3a) y al mismo tiempo



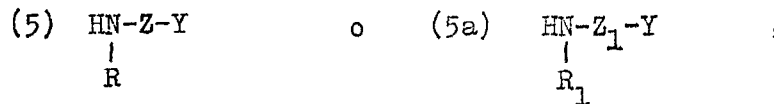
371777

o más tarde se hidrolizan los grupos de sulfohaluros que eventualmente no participan en esta reacción; las proporciones cuantitativas para la condensación deben elegirse de modo que el colorante contenga por molécula  $b = 4 - a$  o

- 5. respectivamente  $b' = 4 - a'$  grupos sulfonamídicos. La condensación según este invento se efectúa por métodos ya usuales, en medio acuoso y en presencia de agentes aceptores de ácido.

En lugar de efectuarse con las aminas de las fórmulas (3) y (3a), la condensación puede realizarse también con las respectivas aminas que en lugar del grupo de sulfato presentan un radical (en particular, un grupo hidroxílico o un átomo de halógeno) reemplazable por un grupo de sulfato, y los productos de condensación obtenidos pueden a continuación sulfatarse según la variante b) de preparación. Las aminas de las fórmulas

- 10.
- 15.



donde

Y, R y Z y respectivamente

- 20.  $\text{R}_1$  y  $\text{Z}_1$  tienen el significado que se ha expuesto antes,

pueden prepararse, por ejemplo, haciendo reaccionar una amina aralifática o aromática correspondiente, a lo sumo bicíclica, en particular una amina de la serie bencénica, por



371777

ejemplo con cloroetanol, cloropropanol, clorobutanol, cloroisopropanol, epiclorohidrina u óxido de etileno. En calidad de aminas aralifáticas o aromáticas entran en cuenta, por ejemplo:

5.           la bencilamina,  
              la alfa- o beta-naftilamina,  
              la difenilamina,  
              la anilina,  
              las toluidinas,
10.           las anisidinas,  
              las nitroanilinas,  
              las fenetidinas,  
              las cloro- o bromo-anilinas,  
              las xilidinas,
15.           la 2,4-, 2,5-, 2,6- o 3,5-dimetilanilina,  
              la 2,4-, 2,5- o 3,4-dicloroanilina,  
              la 2,5-dimetoxi- o -dietoxianilina,  
              la 4-metil-2-nitroanilina,  
              la 2-metil-4- o -5-nitroanilina,
20.           la 2-metoxi-4- o -5-nitroanilina,  
              la 4-metoxi- o -etoxi-2-nitroanilina,  
              la o-etilanilina,  
              la 2-metil-5-isopropilanilina,  
              la m-fenoxianilina,
25.           la 2-metoxi-5-metilanilina,  
              la 2-cloro-4-nitroanilina,

371777



5. la 2-cloro-5-metilanilina,  
la 3-cloro-2- o -4-metilanilina,  
la 4-cloro-2-metilanilina,  
la 2-bromo-4-metilanilina,  
la 4-bromo-2-metilanilina,  
la 4-cloro-2-nitroanilina,  
la 5-cloro-2-metoxianilina,  
la 4-cloro-2,5-dimetoxianilina,  
la 2,4-dimetil-6-nitroanilina y
10. la 2,4,6-tricloro- o -tribromo-anilina,  
o eventualmente también aminas que contienen grupos hidrosolubilizantes ácidos, como, por ejemplo:

el ácido p-aminobenzoico o  
el ácido metanílico.

15. Las aminas de las fórmulas (5) y (5a) obtenidas de este modo se sulfatan primeramente, según la variante de preparación a), para formar las aminas de las fórmulas (3) y (3a) y los productos sulfatados resultantes se condensan con el sulfocloruro de ftalocianina; o bien, según la variante de preparación b), se condensan primeramente con el sulfocloruro de ftalocianina y a continuación se sulfata el producto de sulfatación resultante.
- 20.

25. La sulfatación se efectúa por métodos ya usuales; por ejemplo, con ácido sulfúrico concentrado, ácido sulfamínico o ácido clorosulfónico, preferentemente a tempera-



- 8 -  
371777

tura de 0 a 30° y eventualmente en disolventes orgánicos inertes (como, por ejemplo, dimetilformamida o piridina).

Los nuevos colorantes ftalocianínicos obtenidos por el procedimiento aquí expuesto sirven para teñir y

5. estampar los más diversos materiales, pero en particular materiales textiles nitrogenados, como cuero, seda, lana o fibras artificiales a base de superpoliamidas o superpoliuretanos. Son particularmente aptos para teñir en medio neutro hasta ácido, eventualmente en presencia de agentes auxiliares, por ejemplo agentes igualadores a base de aminas alifáticas superiores y óxido de etileno. Las tinturas y los estampados que se obtienen se distinguen por la pureza y la igualdad del matiz, por buena solidez a la luz y al frote y asimismo por estabilidad frente a los álcalis.
10. Presentan en especial muy buenas propiedades de solidez a la humedad, como solidez al lavado, al sudor y al batanado, y se distinguen en particular por su reserva para el algodón. Además, la afinidad especial de los colorantes para la lana se expresa también por su poder de estructuración.
- 15.

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



371777

Ejemplo 1

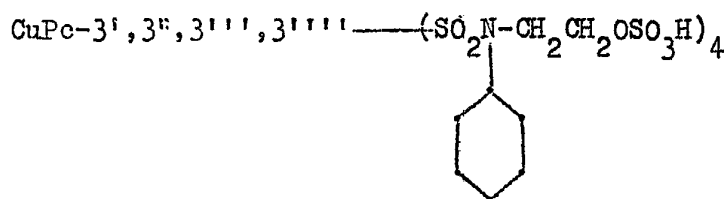
En el curso de 15 minutos se introducen en 285 volúmenes de ácido clorosulfónico 60 partes de cuproftalocianina. Agitando, se calienta durante una hora a temperatura de 70 a 75° y en el curso de 1 1/2 horas se la aumenta hasta 130-135°. A esta temperatura, se prosigue la agitación por 4 horas, y después de enfriar hasta 80°, se instilan en el curso de una hora 125 volúmenes de cloruro de tionilo. Luego se agita todavía por una hora a temperatura de 75 a 80°. Después de enfriar hasta la temperatura ambiente, se vierte la mezcla reaccional en hielo, se separa por filtración el cloruro de ácido cuproftalocianin-3',3'',3''',3''''-tetrasulfónico precipitado y se le exonera del ácido lavándolo con agua helada.

La pasta de sulfocloruro resultante se agita con 250 volúmenes de agua y 250 partes de hielo. Se trata la suspensión con 68,5 partes de N-fenil-N,beta-hidroxietilamina (lo que corresponde a una relación molar de tetrasulfocloruro cuproftalocianínico : amina = 1 : 5) y se prosigue agitando durante unas horas a la temperatura ambiente y 24 horas más a temperatura de 30 a 40°. Por instilación de una solución diluída de hidróxido sódico se mantiene constantemente un pH de 5 a 6. Después de diluir con 500 volúmenes de agua, se separa por filtración la sulfamida resultante, se la lava con agua y se la seca en vacío a 80°.



371777

- A temperatura de 0 a 5°, se disuelven con agitación en 500 partes de monohidrato de ácido sulfúrico 140 partes de N-fenil-N,beta-hidroxiethylamida, finamente molida, de ácido cuproftalocianin-3',3'',3''',3''''-tetrasulfónico. Se prosigue la agitación de la mezcla reaccional durante 18 horas, manteniendo la misma temperatura, y luego se la vierte en 4000 partes de hielo. Se trata con cloruro potásico la solución resultante, de color azul oscuro, y se separa por filtración el colorante precipitado. Se vuelve a agitar la pasta, intensamente ácida, en 1000 volúmenes de agua helada, se neutraliza con solución de hidróxido sódico la solución resultante, se segrega el colorante por adición de cloruro potásico, se le aísla por filtración y se le seca en vacío a 50°. El nuevo colorante, de la fórmula



- aparece después del secado en forma de un polvo oscuro, que se disuelve fácilmente en agua dando coloración azul turquí. Con él se tiñe la lana en tonos de azul turquí homogéneos, de muy buena solidez al lavado, al batanado y al sudor y buena solidez a la luz.



371777

Ejemplo 2

En el curso de 15 minutos se introducen a la temperatura ambiente 60 partes de cuproftalocianina en 312 volúmenes de ácido clorosulfónico. Se agita la mezcla reaccional durante 1/2 hora a la temperatura ambiente, se aumenta luego la temperatura en el curso de 2 horas hasta 130-5. 135° y a esta temperatura se prosigue la agitación por 4 horas. Se vierte la solución, enfriada otra vez hasta la temperatura ambiente, en una mezcla de 1000 partes de hielo, 500 volúmenes de agua y 280 partes de cloruro sódico, se separa por filtración el cloruro precipitado de ácido cuproftalocianin-3',3'',3''',3''''-monosulfónico-trisulfónico 10. y se le lava con solución de cloruro sódico enfriada con hielo.

Se agita la pasta de sulfocloruro resultante con 250 volúmenes de agua y 250 partes de hielo, se trata la 15. suspensión con 55 partes de N-fenil-N,betahidroxietilamina (lo que corresponde a una relación molar de cloruro de ácido CuPc-monosulfónico-trisulfónico : amina = 1 : 4) y se la agita durante algunas horas a temperatura creciente desde 0° hasta la ambiente y luego 24 horas más a temperatura de 20. 30 a 40°. Por instilación de una solución diluída de hidróxido sódico se mantiene un pH de 5 a 7. Luego se separa por filtración el producto de condensación resultante, se le lava con solución diluída de cloruro sódico y se le seca en

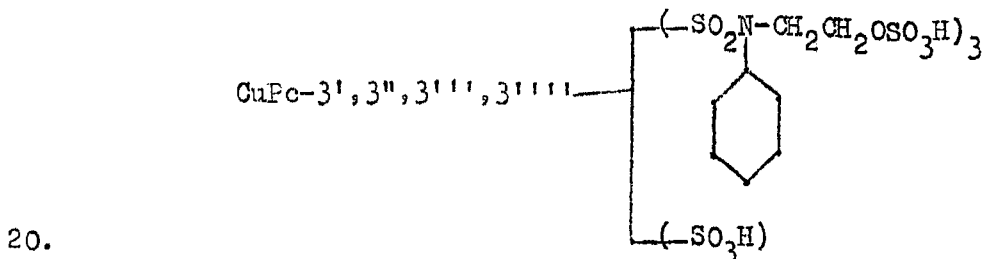


371777

vacío a 80°.

5. A temperatura de 0 a 5° y agitando, se disuelven en 500 partes de monohidrato de ácido sulfúrico 125 partes de N-fenil-N,beta-hidroxietilamida de ácido cuproftalocianin-3',3'',3''',3''''-monosulfónico-trisulfónico y se prosigue la agitación de la mezcla reaccional a la misma temperatura por 18 horas, con lo que se origina una solución verde olivácea. Después de verterla en 4000 partes de hielo, se trata con cloruro potásico la solución resultante, de color azul oscuro, y se separa por filtración el colorante que se precipita.

10. Se agita con 1000 volúmenes de agua helada la pasta, todavía intensamente ácida, se neutraliza con solución diluída de hidróxido sódico la solución resultante, se precipita el colorante por adición de cloruro potásico, se le aísla por filtración y se le seca en vacío a 50°. Después de la molturación, el nuevo colorante, de la fórmula



aparece en forma de un polvo azul oscuro, fácilmente soluble en agua. Con él se tiñe la lana, por el procedimiento



371777

to tintóreo indicado, en matices puros y plenos de azul turquí, con muy buena solidez al lavado, al batanado y al sudor y buena solidez a la luz.

- Se obtienen colorantes semejantes de propiedades colorísticas igualmente buenas, si se condensan según las indicaciones de los ejemplos anteriores los polisulfocloruros indicados en la columna I de la tabla que sigue con las aminas de la columna II, en la relación molar de polisulfocloruro : amina que se expone en la columna III, y los productos sulfamídicos intermediarios que resultan se convierten en los respectivos colorantes de sulfatoéster; en la columna IV se indican los matices tintóreos que se obtienen sobre la lana.

	I	II	III	IV
15. 1	Cloruro de ácido CupC-3',3'',3''',3''''-monosulfónicotrisulfónico	N-4-clorofenil-N, beta-hidroxi-etilamina	1:3,5	azul turquí
2	Cloruro de ácido CuPc-3',3'',3''',3''''-tetrasulfónico	N-bencil-N, beta-hidroxi-etilamina	1:5	azul turquí
3	Cloruro de ácido NiPc-3',3'',3''',3''''-tetrasulfónico	N-fenil-N, beta-hidroxi-etilamina	1:5	verdiazul
20. 4	Cloruro de ácido NiPc-3',3'',3''',3''''-monosulfónicotrisulfónico	N-4-clorofenil-N, beta-hidroxi-etilamina	1:4	verdiazul

**POOR  
QUALITY**

371777



	I	II	III	IV
5	Cloruro de ácido CuPc-3',3'',3''',3''''-monosulfónico-trisulfónico	N-4-metilfenil-N, beta-hidroxietilamina	1:4	azul turquí
6	Cloruro de ácido CuPc-3',3'',3''',3''''-monosulfónico-trisulfónico	N-4-nitrofenil-N, beta-hidroxietilamina	1:4	verdiazul
7	"	N-2', naftil-N, beta-hidroxietilamina	1:4	azul turquí
8	"	N-4-metoxifenil-N, beta-hidroxietilamina	1:4	azul turquí verdoso
5. 9	"	N-2,5-dimetilfenil-N, beta-hidroxietilamina	1:4	azul turquí
10	"	4-N, beta-hidroxietilaminodifenilo	1:3	azul turquí
11	"	N-2,5-dietoxifenil-N, beta-hidroxietilamina	1:4	azul turquí verdoso
12	"	N-ciclohexil-N, beta-hidroxietilamina	1:3	azul turquí

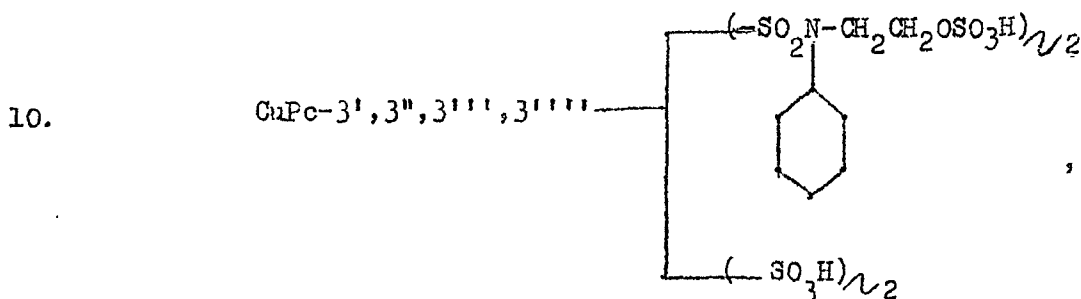
POOR QUALITY

371777



Ejemplo 3

5. Siguiendo las indicaciones del Ejemplo 2, se transforman 60 partes de cuproftalocianina en cloruro de ácido cuproftalocianin-3',3'',3''',3''''-monosulfónico-trisulfónico, el cual se hace reaccionar a continuación con 27,4 partes de N-fenil-N,beta-hidroxietilamina, según una relación molar de polisulfocloruro : amina = 1 : 2. Por sulfatación del producto de la condensación, se obtiene un colorante de la fórmula



que tiñe la lana, en comparación con el colorante del Ejemplo 2, con tonos de azul turquí algo más rojizos.

15.

Ejemplo 4

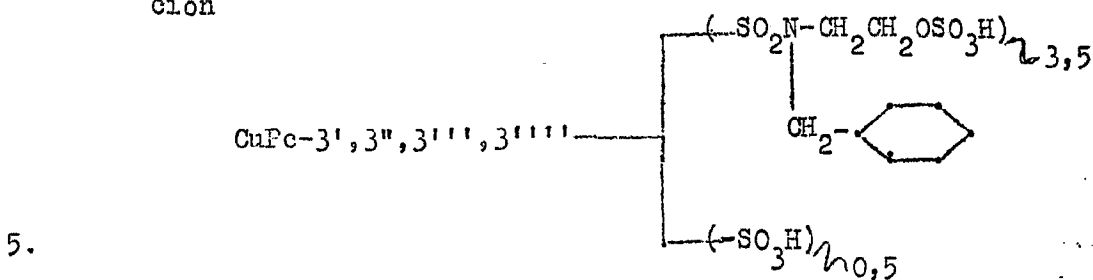
20. Se hace reaccionar con 52,8 partes de N-bencil-N,beta-hidroxietilamina, según una relación molar de polisulfocloruro : amina = 1 : 3,5, el cloruro de ácido cuproftalocianin-3',3'',3''',3''''-tetrasulfónico preparado, según las indicaciones del Ejemplo 1, a partir de 60 partes de cuproftalocianina. Después de sulfatar el producto de la conden-

**POOR  
QUALITY**

371777



sación y de elaborarlo, queda un colorante de la composición

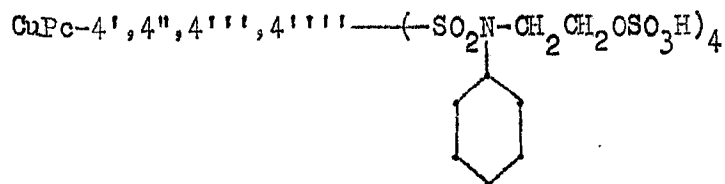


que en el aspecto tintóreo se comporta de manera semejante al colorante preparado según el Ejemplo 1.

Ejemplo 5

10. Por reacción con ácido clorosulfónico y cloruro de tionilo se transforman de manera conocida 90 partes de ácido cuproftalocianin-4',4'',4''',4''''-tetrasulfónico en el respectivo cloruro de ácido tetrasulfónico. Mediante condensación con 68,5 partes de N-fenil-N,beta-hidroxietilamina, según una relación molar de polisulfocloruro

15. : amina = 1 : 5, y sulfatación consecutiva en ácido sulfúrico muy concentrado, se obtiene el colorante de la fórmula



20. que por el procedimiento tintóreo que se ha indicado tiñe

371777



la lana con matices de azul turquí verdosos.

Ejemplo 6

Se disuelven en 300 volúmenes de tetracloruro de carbono 137 partes de N-fenil-N,beta-hidroxietilamina. Después del enfriamiento hasta 0-3°, se instilan en el curso de 2 horas, agitando y prosiguiendo la agitación, 66 volúmenes de ácido clorosulfónico. Después de 4 horas más de agitación, se separa por filtración el precipitado parduzco originado y se le exonera de ácido lavándolo con metanol. La recristalización en alcohol da 130 partes de N-fenil-N,beta-sulfatoetilamina, en forma de agujas incoloras, de punto de fusión 203 a 205°.

86,5 partes de este producto de sulfatación se introducen en 300 volúmenes de agua helada y se añade una pasta del cloruro de ácido 3',3'',3''',3''''-monosulfónico-trisulfónico obtenida de la manera ordinaria a partir de 60 partes de cuproftalocianina. Se prosigue agitando la suspensión durante algunas horas subiendo desde 0° hasta la temperatura ambiente y luego durante 24 horas más a temperatura de 35 a 45°. Por instilación diluída de hidróxido sódico se mantiene constantemente un pH de 5 a 6. Se origina una solución límpida, de color azul oscuro, de la que se precipita el colorante por adición de cloruro potásico. El colorante que se obtiene después de filtrar, secar y moler corresponde en la composición y en el compartamiento tintó-

37 1777



reo al colorante obtenido según el Ejemplo 2.

Prescripción tintórea:

5. En un baño tintóreo que contiene en 3000 partes de agua 10 partes de sulfato sódico cristalizado, 6 partes de ácido acético al 40 %, 0,5 partes del producto de adición de oleilamina y óxido de metileno que se describe más abajo y 2 partes del colorante descrito en el Ejemplo 1, se introducen a temperatura de 50 a 80° 100 partes de hilo de lana para calceta. Se calienta el baño durante media hora a temperatura de ebullición y luego se tiñe hirviendo durante una hora. A continuación se aclara la lana y se la seca. Se obtiene una tintura azul turquí homogénea.
- 10.

Preparación del producto de adición de óxido de etileno:

15. Se tratan 100 partes de oleilamina técnica con 1 parte de sodio finamente dividido, se calienta a 140° y se introduce óxido de etileno a 135-140°. Tan pronto como el óxido de etileno es absorbido con rapidez, se baja la temperatura de la reacción hasta 120-125° y se prosigue la tinción con introducción del óxido de etileno hasta que se han absorbido 113 partes de óxido de etileno. El producto de reacción así obtenible se disuelve en agua prácticamente con limpidez.
- 20.

371777



REIVINDICACIONES

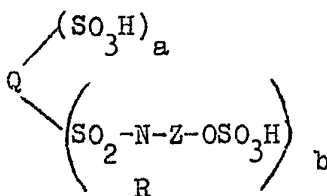
=====

Descrito el objeto del presente invento, se declaran como no divulgadas ni practicadas en España, las siguientes reivindicaciones con prioridad de la demanda de patentes suizas núms. 14259/68 del 24 de Septiembre de 1.968 y 10547/69 del 10 de Julio de 1.969.

5.

1. Procedimiento para la preparación de colorantes ftalocianínicos de la composición

10.



donde

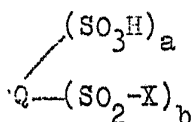
- Q significa el radical de una ftalocianina;
- Z significa un puente alquilénico de peso molecular bajo, eventualmente ramificado;
- 15. R significa un radical aralquílico o arílico, a lo sumo bicíclico; y
- a significa un número entre 0 (inclusive) y 2 (inclusive),
- en tanto que
- 20. a + b debe ser igual a 4,



371777

caracterizado por:

a) condensarse un sulfohaluro de la fórmula

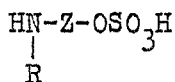


5. donde

Q, a y b tienen el significado que ya se ha expuesto, mientras que

X representa un átomo de halógeno, con una amina de la fórmula

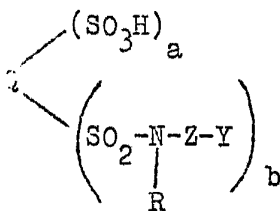
10.



o bien

b) sulfatarse un compuesto de la fórmula

15.



donde

Q, R, Z, a y b tienen el significado ya expuesto, mientras que

20.

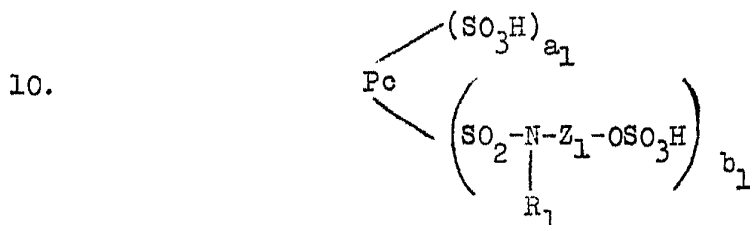
Y significa un radical reemplazable por un grupo de sulfato.

371777



2. Procedimiento según la reivindicación 1, carac-  
terizado por prepararse por condensación o sulfatación colo-  
 rantes ftalocianínicos de la fórmula indicada en la reivin-  
 dicación 1 en los que Z significa un puente propilénico,  
 5. isopropilénico o etilénico.

3. Procedimiento según una de las reivindicaciones  
 1 ó 2, para la preparación de colorantes ftalocianínicos  
 de la fórmula



donde

- 15.
- Pc es el radical de una niqueloftalocianina o cuproftalocianina;
  - Z<sub>1</sub> es un puente etilénico;
  - R<sub>1</sub> es un radical bencénico; y
  - a<sub>1</sub> es un número entre 1 (inclusive) y 2 (inclu-  
sive),

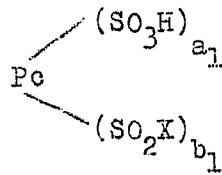
20. en tanto que  
 a<sub>1</sub> + b<sub>1</sub> debe ser igual a 4,

caracterizado por:

- a) condensarse un sulfohaluro de la fórmula



371777



donde

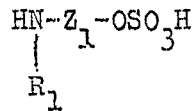
Pc,  $a_1$  y  $b_1$  tienen el significado ya expuesto,

5.

mientras que

X representa un átomo de halógeno,

con una amina de la fórmula

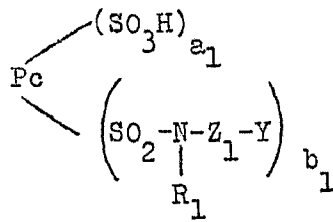


10.

o bien

b)

sulfatarse un compuesto de la fórmula



15.

donde

Pc,  $R_1$ ,  $Z_1$ ,  $a_1$  y  $b_1$  tienen el significado que ya se ha expuesto,

mientras que

20.

Y

significa un radical reemplazable por un grupo de sulfato.



371777

4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado en que X significa un átomo de cloro e Y significa un grupo hidroxílico o un átomo de halógeno.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado en que Q o Pc significa el radical de una cuproftalocianina, mientras que  $a$  ó  $a_1$  significa 1.
6. Procedimiento para la preparación de colorantes ftalocianínicos.

10. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, que consta de 23 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 23 de Septiembre de 1.969

p.a.

JUAN E. IGARRA

p. p.

firmado: JOSE RODRIGUEZ