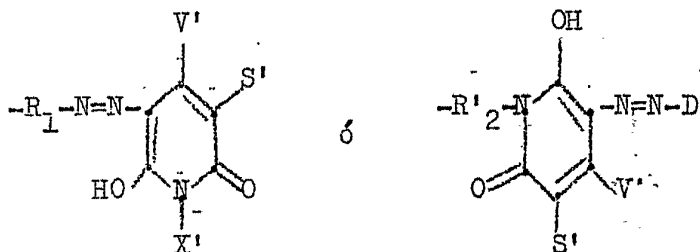


= 2 =

380640



5.

10.

15.

20.

25.

D' significa el radical de un componente diazoico (de preferencia, provisto de grupos sulfónicos), el cual puede contener también radicales fibrorreactivos en calidad de sustituyentes;

X' significa hidrógeno o un radical orgánico, eventualmente fibrorreactivo;

R₁ significa un miembro puente aromático o un miembro puente aralifático ligado aromáticamente al puente azoico;

R'₂ significa un miembro puente alifático, aromático, aralifático o heterocíclico;

R y R' significan miembros puentes aromáticos, alifáticos o alifáticos;

A₁ y A₃ significan radicales alquílicos o aralquílicos de peso molecular bajo (que preferentemente contienen a lo sumo 4 átomos de carbono ligados alifáticamente) o hidrógeno;

S' significa hidrógeno, un radical orgánico o un grupo degradado de ácido sulfónico o ácido carboxílico;

V' significa hidrógeno, un radical orgánico o un grupo degradado de ácido carboxílico;



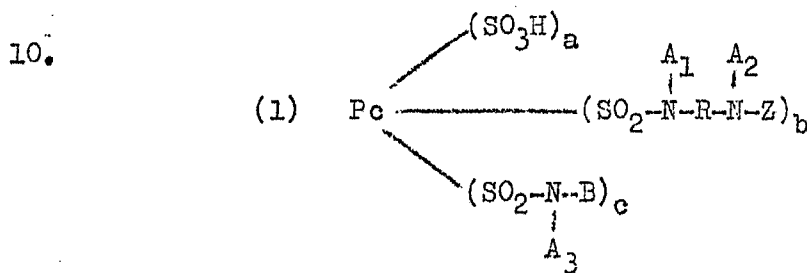
380640

a, b y c representan números enteros o fraccionarios; y

b y c deben ser a lo menos 1,0, mientras que

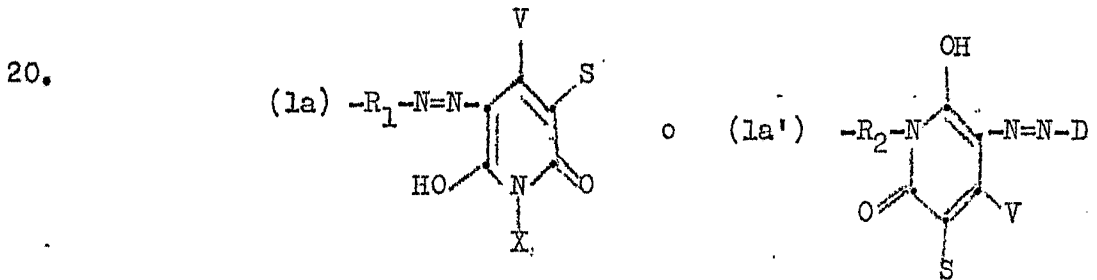
5. a + b + c debe ser un número entero o fraccionario entre 3,0 y 4,0.

El invento se refiere en particular a nuevos colorantes ftalocianínicos de la composición



15. en la que

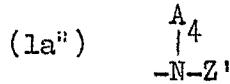
Pc significa un radical ftalocianínico;
B significa un radical de la fórmula



25. D significa el radical de un componente diazoico (preferentemente provisto de grupos sulfónicos), el cual puede contener también como substituyentes radicales fibrorreactivos, por ejemplo, un radical de la fórmula

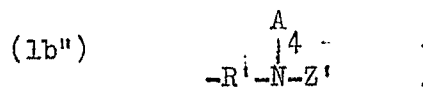
= 4 =

380640



X significa hidrógeno, un grupo alquílico de peso molecular bajo, eventualmente substituido, o un radical de la fórmula

5.



R₁ significa un miembro puente aromático o un miembro puente aralifático ligado aromáticamente al puente azoico;

10.

R₂ significa un miembro puente alifático o cicloalifático o un miembro puente aralifático o heterocíclico ligado alifáticamente al anillo piridónico;

R y R' significan miembros puentes aromáticos, alifáticos o alifáticos;

15.

Z y Z' significan grupos fibrorreactivos;

A₁, A₂, A₃ y A₄ significan radicales alquílicos o aralquílicos de peso molecular bajo (que contienen preferentemente a lo sumo 4 átomos de carbono ligados alifáticamente) o hidrógeno;

20.

S significa un grupo de sulfona, sulfonamida, carbonamida, éster carboxílico o ciano;

V significa un grupo alquílico o arílico de peso molecular bajo o un grupo de éster carboxílico o de amida carboxílica;

25.

a, b y c representan números enteros o fraccionarios;



y

b y c deben ser a lo menos 1,0,

mientras que

a + b + c debe ser un número entero o fraccionario entre 3,0 y 4,0.

5.

El invento, atañe en particular a los compuestos de la fórmula indicada en los que Pc significa el radical de una cupro- o niquelo-ftalocianina, D significa un radical sulfobencénico o sulfonaftalínico, A₁, A₂, A₃ y A₄, significan metilo, etilo, hidroxietilo o, en particular, hidrógeno, R, R₂ y R' significan radicales alifáticos con 1 a 6 átomos de carbono, R₁ significa un radical sulfofenilénico, a significa a lo menos 1,0, a + b + c = 4,0 y Z significa un radical reactivo heterocíclico, en particular un radical triacínico o pirimidínico fibrorreactivo.

10.

15.

En calidad de radicales orgánicos (X', V' y S')

deben entenderse aquí en particular los radicales de peso molecular bajo alifáticos, alicíclicos, heterocíclicos, aralifáticos o aromáticos; y como grupos de ácido degradados, sus ésteres, amidas N-substituidas y asimismo sulfona o cetonas que presentan los radicales orgánicos mencionados antes, además de las amidas insubstituidas y del grupo ciano. Los radicales alifáticos contienen aquí preferentemente 6 átomos de carbono a lo sumo y pueden contener substituyentes, como, por ejemplo, átomos de halógeno o grupos de alcóxilo, acilóxilo, ciano o alquilcarbonilo; los radicales aromáticos son preferentemente radicales fenílicos, que pueden contener como substituyentes átomos de halógeno o grupos de alqui-

20.

25.

= 6 =

380640

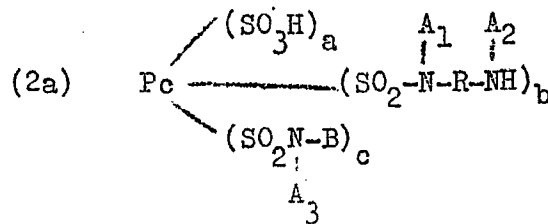


5. lo, alcoxilo o nitro. En concepto de radical aralquílico cabe señalar, por ejemplo, el radical bencílico; en concepto de radical alicíclico, el radical ciclohexílico; y en concepto de radical heterocíclico, el radical piridínico.

La preparación de los nuevos colorantes se efectúa según este invento por acilación, condensación o copulación; por ejemplo:

a) acilando una amina de la fórmula

10.



con un compuesto de la fórmula

15.

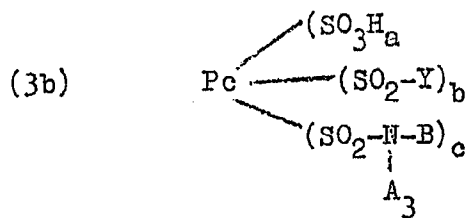


o una amina de la fórmula



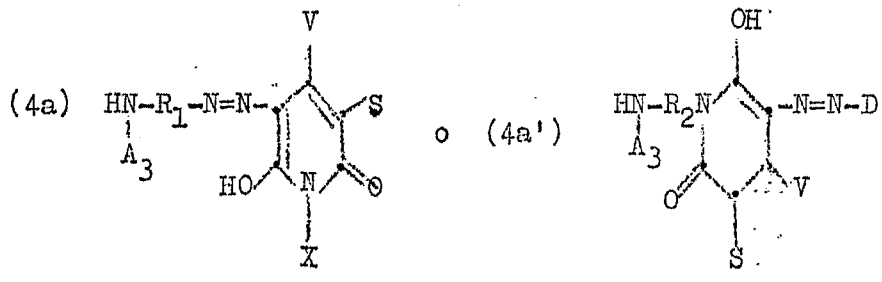
20.

con un compuesto de la fórmula



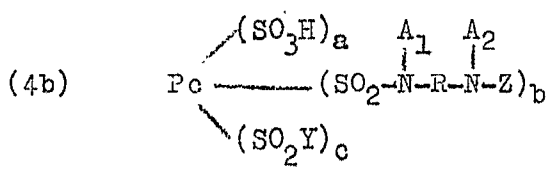
25.

o una amina de la fórmula



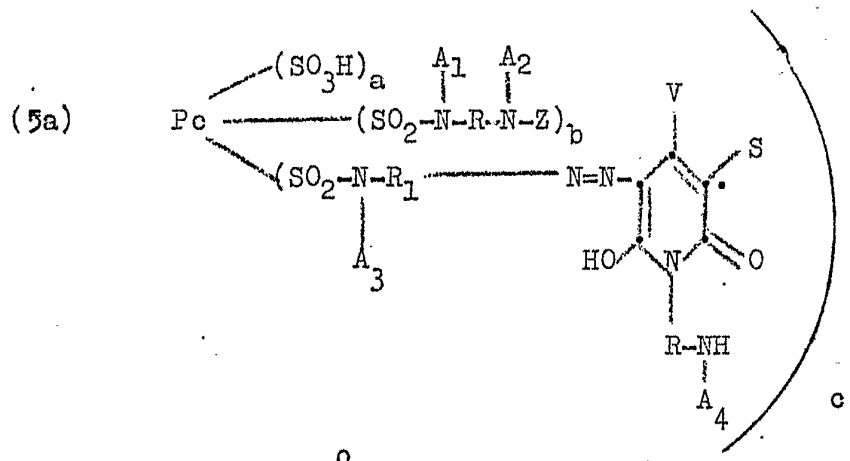
5.

con un compuesto de la fórmula



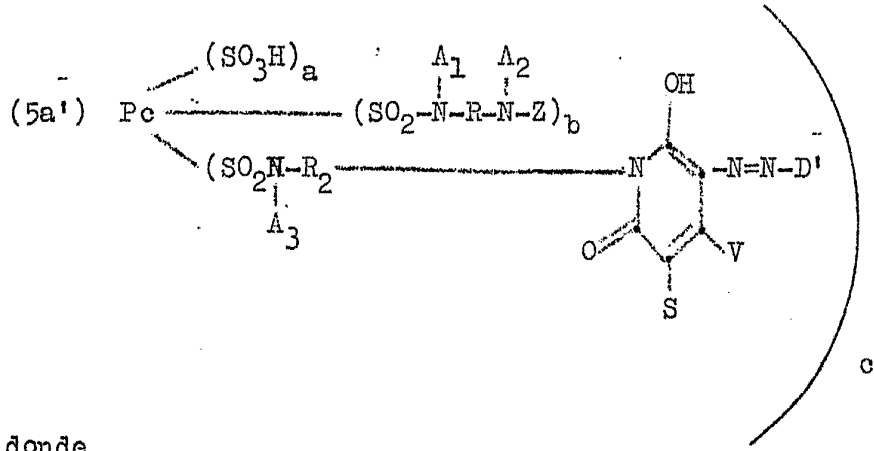
10.

o una amina de la fórmula



15.

20.



25.

donde

380640



D' significa el radical de un componente diazoico que contiene un grupo aminico acilable, con un compuesto de la fórmula

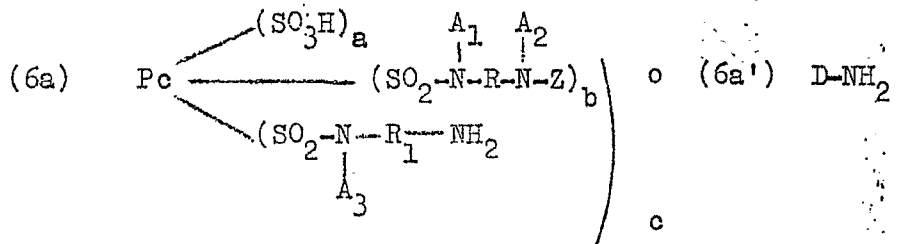


5. donde

Y significa un átomo reactivo o un grupo reactivo (sobre todo, un átomo de bromo o, en particular, de cloro);

o bien

10. b) copulando una amina diazoada de la fórmula

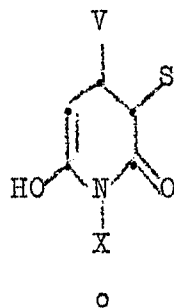


15.

con un componente de copulación de la fórmula

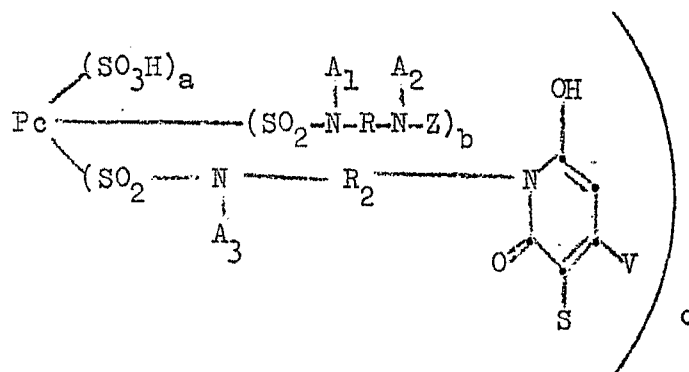
20.

(6b)



25.

(6b')

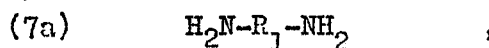




Los sulfohaluros ftalocianínicos utilizables para la preparación de los productos intermedios pueden obtenerse, por ejemplo, mediante reacción de ftalocianinas cúpricas y niqueladas con ácido clorosulfónico, o respectivamente a partir de los ácidos ftalocianin-tetrasulfónicos, mediante reacción con agentes halogenadores de los ácidos (como haluros de fósforo, cloruro de tionilo o ácido clorosulfónico).

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

Los sulfocloruros ftalocianínicos así obtenidos pueden, por ejemplo, condensarse primeramente con diaminas de preferencia monoacetiladas, de la fórmula



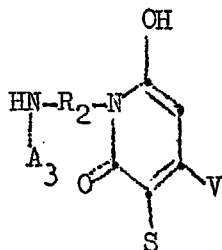
por ejemplo con diaminas aralifáticas monoaciladas (como acetilaminobencilamina o aminoetilfenilacetilamina) o con meta- o para-fenilendiamina insubstituida o substituida, por ejemplo, por cloro, metoxilo, etoxilo, metilo o etilo, de preferencia monoacilada, o con ácidos meta- o para-fenilendiaminosulfónicos (de preferencia, con el ácido m-fenilendiaminosulfónico) o también con aminas de la fórmula

= 8b =



380640

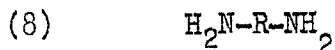
(7b)



5.

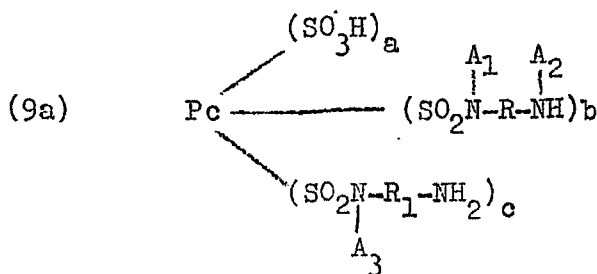
en presencia de agentes aceptores de ácido; y los grupos de sulfonaluro no participantes en esta reacción pueden hidrolizarse en parte, al mismo tiempo o consecutivamente, y hacerse reaccionar con diaminas orgánicas, preferentemente monoaciladas, de la fórmula

10.



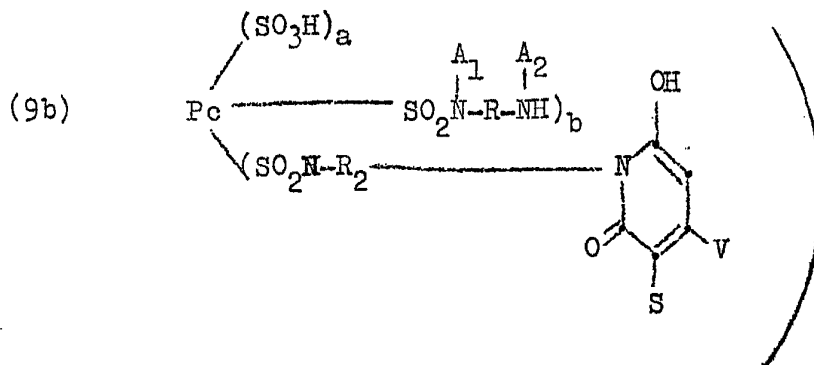
eligiendo para ello las proporciones cuantitativas y las condiciones de reacción de modo que a, b y c tengan los valores que se han indicado, es decir, que eventualmente después del desdoblamiento de los grupos acílicos, se originen productos intermediarios de la fórmula

15.



20.

25.





- En calidad de diaminas orgánicas de la fórmula (7a) entran aquí en cuenta las aromáticas, como fenilendiaminas, tolulendiaminas, ácidos fenilendiamino sulfónicos o ácidos fenilendiaminocarboxílicos (por ejemplo
5. 4,4'-diaminodifenilo, ácido 4,4'-diaminoestilben-2,2'-disulfónico, 1,4- o 1,3-diaminobenceno y, sobre todo, ácido 1,4-diaminobencen-2-sulfónico y ácido 1,3-diaminobencen-4-sulfónico), o las aralifáticas, como, por ejemplo, la aminosulfobencilamina. Los compuestos de la
10. fórmula (7b) y su preparación se describen, por ejemplo, en la obra "Pyridine and Derivatives", parte 2, pág. 510 y siguientes, de Erwin Klingsberg, Interscience Publishers, 1962, y además en la solicitud de patente alemana 1 901 749, en la solicitud de patente suiza nº 16918/68
15. y en las solicitudes de patente inglesa 30760-62/8. Por ejemplo, se llega a los compuestos en los que V = metilo y S = ciano, por condensación de 1 mol de éster acetoacético, 1 mol de éster cianoacético y 1 mol de una diamina (como, por ejemplo, etilendiamina, N,beta-hidroxi-etilendiamina, propilendiamina, isopropilendiamina, tetra-, penta-, ciclopenta-, hexa- o ciclohexa-metilendiamina,
20. 4-aminopiperidina, N,beta-aminoetilpiperacina o 4-aminobencilamina).

- En calidad de diaminas de la fórmula (8) cabe
25. mencionar las mismas que se han indicado para la fórmula (7a) y además las diaminas heterocíclicas (como, por ejemplo, aminopiperidina o aminoetilpiperacina) o, sobre todo, las alifáticas, en particular las que contienen a lo sumo 6 átomos de carbono (como, por ejemplo, etilendiamina, beta-hidroxi-etil-etilendiamina, propilen-

380640



diamina y tetra-, penta-, ciclopenta-, hexa- o ciclohexa-metilendiamina).

En lugar de las diaminas insubstituidas se emplean con preferencia diaminas monoaciladas (por ejemplo,

5. monoacetiladas o monocarbamadas) o, en el caso de los compuestos aromáticos, también nitroaminas (por ejemplo, nitro_anilina, nitrotoluidina o nitrocloroanilina). Cuando se emplean tales derivados, debe luego ponerse en libertad por saponificación o reducción el grupo amínico, antes de su ulterior reacción.
- 10.

Los derivados ftalocianínicos de la fórmula (9a) obtenidos de este modo pueden a continuación, siempre

15. que R sea alifático y/o el grupo amínico ligado a R esté acilado o siquiera reemplazado por un grupo nitro, diazarse y copularse con un componente de copulación de la fórmula que se ha indicado antes. A continuación se saponifica el grupo acilamínico eventualmente presente o se reduce el grupo nitro y, de acuerdo con el invento, se hace reaccionar con un compuesto de la fórmula (2b)

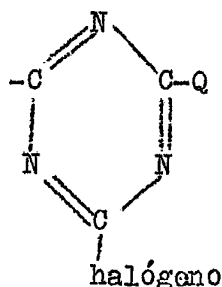
20. el producto de la fórmula (2a) obtenido. Del mismo modo, los derivados ftalocianínicos de la fórmula (9b) obtenidos se copulan a continuación con una amina diazoadá de la fórmula D-NH₂ y se saponifica el grupo acilamínico eventualmente presente o se reduce el grupo nitro y, de acuerdo con el invento, se hace reaccionar con un compuesto de la fórmula (2b) el producto de la fórmula (2a), obtenido. Los compuestos últimamente citados
25. contienen un radical fibrorreactivo Z.

En calidad de tales agrupaciones fibrorreactivas



- Z, o sea agrupaciones reactivas capacitadas para la reacción con los grupos hidroxílicos de la celulosa, con formación de un enlace covalente, cabe señalar, por ejemplo, los radicales alifáticos, los radicales alocromaleinílicos, mono- y di-clorocrotonílicos, cloroacrílicos, acrílicos, cloro- o alfa,beta-dicloro-propionílicos o alfa-cloroacetílicos y respectivamente los correspondientes radicales bromados, además de los radicales heterocíclicos que contienen átomos de nitrógeno cíclico, como por ejemplo los radicales ftalacínicos, piridacínicos, piridazónicos, quinoxalínicos, quinazolínicos, oxazólicos, tiazólicos, pirimidínicos o los radicales triacínicos que contienen como substituyentes desdoblables, por ejemplo, grupos metilsulfonílicos o amínicos cuaternarios, pero en particular átomos de halógeno, como, por ejemplo, la agrupación de la fórmula

20.



en la que

25. Q significa un átomo de hidrógeno, un grupo amínico (eventualmente substituído), un grupo oxí o mercapto eterificado, un átomo de halógeno o un grupo alquílico, arílico o aralquí-

380640



lico.

Los átomos de halógeno son, por ejemplo, átomos de bromo, pero preferentemente de cloro.

En calidad de agentes de acilación que pueden

5. hacerse reaccionar con los colorantes aminoazoftalocianínicos preparados según las indicaciones que se han dado, cabe citar, por ejemplo, el sulfato de carbilo (= disulfóxido de 1,3,2,4-dioxanditiano) (en este caso la reacción con el grupo amínico se desarrolla con escisión del anillo)
10. pero sobre todo los anhídridos de ácido o cloruros de ácido, correspondientes a la fórmula Y-Z, de los ácidos correspondientes a los radicales acilamínicos alifáticos que se han indicado antes (por ejemplo, del ácido acrílico, propiólico, cloromaleico, mono- o di-clorocrotónico, alfa-cloroacrílico, alfa-bromoacrílico, tricloroacrílico, beta-cloropropiónico, alfa,beta-dicloropropiónico o alfa-cloroacético) o los respectivos derivados de bromo, además de los haluros de ácido de ciertos ácidos carboxílicos o sulfónicos aromáticos o cicloalifáticos, como, por ejemplo, del:
15. ácido 3,5-dinitro-4-clorobencen-sulfónico o -carboxílico,
- ácido 3-nitro-4-cloro-bencen-sulfónico o -carboxílico,
- ácido 2,2,3,3-tetrafluorciclobutan-1-carboxílico,
25. ácido beta-(2,2,3,3-tetrafluorciclobutan-1)-acrílico,
- ácido beta-cloroetilsulfonil-endometilen-ciclohexan-carboxílico o
- ácido acrilsulfonil-endometilen-ciclohexancarboxílico;
- pero sobre todo haluros de ácido heterocíclicos, como,



380640

por ejemplo, los siguientes:

5. cloruros de ácido 2-halobenzotiazol-, -benzo-
isotiazol- u -oxazol-carboxílico o -sulfóni-
co (como por ejemplo, el cloruro de ácido
2-clorobenzotiazol-6-carboxílico o -sulfó-
nico),
cloruro de ácido 3,6-dicloropiridacin-5-carboxílico,
3,6-dicloropiridacina,
2,4,5,6-tetracloropiridacina,
10. cloruro de ácido 4,5-dicloropiridacin-(6)-il-pro-
piónico,
cloruro de ácido 4,5-dicloro-1-fenilpiridazon-
carboxílico o -sulfónico,
cloruro de ácido 4,5-dicloropiridazon-propiónico,
15. cloruro de ácido 1,4-dicloroftalacin-carboxílico o
-sulfónico,
cloruro de ácido 2,3-dicloroquinoxalin-carboxílico
o -sulfónico,
cloruro de ácido 2,4-dicloroquinazolin-carboxílico
o -sulfónico,
20. 2,4-dicloropirimidina,
5-nitro-6-metil-2,4-dicloropirimidina,
cloruro de ácido 2,4-dicloropirimidin-6-carboxí-
lico,
25. cloruro de ácido 2,4-dicloropirimidin-5-carboxí-
lico,
ácido 2,4-dicloropirimidin-5-sulfónico,
2,4-dicloro-5-clorometil-6-metil-pirimidina,
2,4-dicloro-5-nitro-6-metilpirimidina,

380640



- 2,4-dibromo-5-bromometil-6-metilpirimidina,
2,4-dicloro-5-clorometilpirimidina,
2,4-dibromo-5-bromometilpirimidina,
2,6-dicloro- o 2,6-dibromo-4-carboetoxipirimidina,
5. 2,6-dicloro-4-triclorometilpirimidina,
amida de ácido 2,6-dicloro- o 2,6-dibromopirimidin-
4- o -5-carboxílico o -sulfónico,
cloruro de ácido 2,6-dicloro- o 2,6-dibromo-pirimidin-
4- o -5-carboxílico o sulfónico,
10. 2,4,5-trifluoro- o -tricloro-pirimidina,
2,5,6-tricloro-4-metilpirimidina,
2,4,6-trifluoro-, -tricloro- o 2,4,6-tribromo-pirimidi-
na y sus derivados que llevan, por ejemplo en
la posición 5, un grupo de ciano, nitro, me-
15. tilo, etilo, carbamida, sulfamida, carbometoxi-
lo, carboalcóxilo, acilo (por ejemplo, benzoi-
lo, acetilo o propionilo) o alquenilo (por
ejemplo, alilo o clorovinilo), un grupo subs-
tituido de alquilo (por ejemplo, carboximetilo,
20. clorometilo o bromometilo) o un átomo de flúor,
cloro o bromo, como por ejemplo:
la 5-cloro-2,4,6-trifluoropirimidina,
la 5-bromo-2,4,6-tricloropirimidina,
la 5-acetil-2,4,6-tricloropirimidina,
25. la 2,4,5,6-tetrafluoro-, -tetracloro-, o -tetrabromo-
pirimidina,
la 2-metansulfonil-4- cloro-6-metilpirimidina,
la 2-metansulfonil-4,5-dicloro-6-metil-pirimidina,
la 2,4-dimetansulfonil-6-metilpirimidina,

380640



la 2,4-dimetansulfonil-5-cloro-6-metilpirimidina,
el cloruro de ácido 2,6-dimetansulfonilpirimidin-
4-carboxílico,

5.

la 2,4,6-trifluoro- o -tricloro- o -tribromo-1,3,5-
triacina

y

las 4,6-dicloro-1,3,5-triacinas que están
substituidas en la 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 aromático, mer-
captico y ligado por medio del átomo de azufre,
o hidroxílico, ligado por medio del átomo de
oxígeno; o en particular por un grupo -NH₂- o
por el radical de un compuesto amínico alifá-
tico, heteroalifático, o aromático ligado por
medio del átomo de nitrógeno.

10.

15.

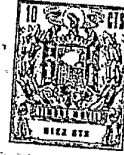
Como compuestos de esta índole, cuyos radica-
les pueden ligarse en posición 2 al núcleo triacínico por
reacción con trihalogentriacinas, cabe señalar, por ejemp.
los siguientes:

20.

- compuestos mercápticos o hidroxílicos alifáticos
o aromáticos, como
tiolalcoholes,
ácido tioglicólico,
tiourea,
tiofenoles;
- alcoholes como
metanol,
etanol,

25.

380640



- butanol,
- isobutanol,
- pentanol,
- isopentanol,
- 5. 2-metil-1-butanol,
- hexanol,
- 2,2-dimetil-1-pentanol,
- 2-cloroctanol,
- 3-cloro-1-propanol,
- 10. 2-metoxietanol,
- 2-etoxietanol,
- 2-propoxietanol,
- 2-n-butoxietanol,
- 3-metoxipropanol,
- 15. 2-metoxipropanol,
- 3-metoxi-1-butanol,
- 2-(2-metoxietoxi)-etanol,
- 2-(2-etoxietoxi)-metanol,
- 2-etilmercaptostanol,
- 20. 2-fenoxi-etanol,
- ciclohexanmetanol,
- alcohol bencílico,
- acetato de 2-hidroxiético,
- alcohol furfúrico,
- 25. alcohol tetrahidrofurfúrico,
- 2-buten-1-ol,
- ácido glicólico;
- isopropanol,
- butanol secundario,



- 2-hexanol,
1,3-dietoxi-2-propanol,
2-metoxi-isopropanol,
3-metil-2-butanol,
5. ciclopentanol,
ciclohexanol,
2-metileciclohexanol,
furoína,
3-hidroxitetrahidrofurano,
10. butanol terciario,
fenol,
cloro- o nitro-fenoles,
ácidos fenol-carboxílicos y sulfónicos,
naftenos,
15. ácidos naftensulfónicos, etcétera;
- pero en particular el amoniaco y los compuestos que con-
tienen grupos amínicos acilables, como
- hidroxilamina,
hidracina,
20. fenilhidracina,
ácidos fenilhidracinasulfónicos
ácido carbamídico y sus derivados,
semi- y tiosemi-carbácidas y carbazonas,
metilamina
25. etilamina,
isopropilamina,
metoxietilamina,
metoxipropilamina,
25. dimetilamina,
dietilamina,



380640

- metilfenilamina,
etilfenilamina,
cloroetilamina,
sulfatoetilamina,
5. etanolaminas,
propanolaminas,
bencilamina,
ciclohexilamina,
morfolina,
10. piperidina,
piperacina,
éster de ácido aminocarbónico,
éster etílico de ácido aminoacético,
ácido aminoetansulfónico,
15. ácido N-metilaminoetansulfónico;
y sobre todo las aminas aromáticas, como
anilina,
N-metilanilina,
toluidina,
20. xilidinas,
cloroanilinas,
p- o m-aminoacetanilida,
nitroanilinas,
aminofenoles,
25. nitrotoluidinas,
fenilendiaminas,
toluilendiaminas,
anisidina,
fenetidina,
difenilamina,



naftilamina,
aminonaftenos,
diaminonaftalinas

380640

y en particular las anilinas que contienen grupos ácidos,

5.

como

ácido sulfanílico,

ácido metanílico

ácido ortanílico,

ácido anilín-disulfónico,

10.

ácido aminobencilsulfónico,

anilina,

ácido omega-metansulfónico,

ácido aminodibenzoico,

los ácidos naftilamino-mono-, -di- y -tri-
sulfónicos,

15.

los ácidos aminobenzoicos, como el ácido 1-
ó 2-oxi-5-aminobenzoico,

los ácidos aminonaften-mono-, -di- y -tri-
-sulfónicos,

20.

el ácido aminobenzoico-sulfónico;

y también los compuestos coloreados o compuestos con
carácter de colorante; por ejemplo:

el ácido 4-nitro-4'-amino-estilben-disul-
fónico,

25.

el ácido 2-nitro-4'-aminodifenilamino-4,3'-
estilbendisulfónico,

el ácido 2-nitro-4'-aminodifenilamino-4,3'-
disulfónico

y en particular los colorantes aminoazoicos o las amino-

380640



antraquinonas o ftalocianinas que contienen todavía a lo menos un grupo amínico reactivo.

- La condensación o bien acilación según este invento se realizan por métodos ya usuales, en medio acuoso y en presencia de agentes aceptores de ácido (como acetato sódico, hidróxido sódico o carbonato sódico) y en condiciones tales que en el producto acabado quede todavía a lo menos un átomo de halógeno cambiabile; es decir, por ejemplo, en presencia de disolventes orgánicos o a temperaturas relativamente bajas y en medio acuoso. Se emplea con ventaja un pequeño exceso del agente acilante necesario en teoría para la acilación completa de los grupos NH_2 ligados aromática o alifáticamente que existen en la ftalocianina de partida.
- 5.
- 10.
15. La introducción de los radicales triacínicos substituidos en la posición 2 por el radical de un compuesto mercáptico o amínico o respectivamente por amoníaco puede realizarse también convenientemente haciendo reaccionar en primer término con una 2,4,6-trihalogen-1,3,5-triacina (particular, cloruro de triclanógeno) y reemplazando a continuación en el radical dihalogen-triacínico a los radicales dihalogentriacínicos obtenidos un átomo de halógeno por reacción con uno o varios de los compuestos que se han mencionado antes.
- 20.
25. Asimismo es posible, en los colorantes preparados tal como se ha indicado antes que presentan un radical beta-cloropropionílico, alfa,beta-dicloropropionílico o alfa,beta-dibromopropionílico, convertir éstos ulteriormente en un radical acílico insaturados (por



ejemplo, un radical acrílico, cloroacrílico o bromoacrílico) por desdoblamiento de haluro de hidrógeno, según el invento, valiéndose de agentes de reacción alcalina.

5. En la preparación de los productos intermedios se puede proceder también haciendo reaccionar primeramente el sulfocloruro de ftalocianina con un colorante azoico de la fórmula (4a) o (4a') obtenido por diazoación y copulación de una diamina, o con una diamina de la fórmula (3a) monoacilada ya reactiva, y haciendo reaccionar luego los compuestos ftalocianínicos resultantes, de las fórmulas (3b) y (4b), con aminas de las fórmulas (3a) y (4a) o (4a').

10. Por último, otra posibilidad de preparación por acilación consiste en preparar primeramente según una de las variantes indicadas antes un compuesto de la fórmula (5a) o (5a') y acilar éste a continuación, de la manera que se indica más adelante, con un compuesto de la fórmula (5b). El agente de acilación Y-Z' puede ser aquí igual a Y-Z o distinto de él, y también en esta variante puede ulteriormente reemplazarse todavía un átomo de halógeno en un anillo triacínico eventualmente existente o desdoblarse haluro de hidrógeno de un radical alifático eventualmente presente. En el caso de que Z y Z' sean iguales, se pueden combinar también las variantes según las fórmulas (2a/b) y (4a/b) o (4a'/b);
15. es decir, preparar primeramente un compuesto de la fórmula (5a) o (5a'), en el que, sin embargo, en lugar de Z está ligado un átomo de hidrógeno, y acilar luego este compuesto con la cantidad del compuesto Y-Z o respec-
- 20.
- 25.

380640



tivamente Y-Z' necesaria para los grupos amínicos.

- Además de prepararse por acilación, los nuevos colorantes pueden prepararse también por diazoación de aminas de la fórmula (6a) o (6a') (las primeras de las cuales pueden obtenerse tal como se ha indicado antes) y copulación con componentes copulantes de la fórmula (6b) o (6b'). Los compuestos de la fórmula (6b) están descritos en los lugares de la literatura que se han indicado antes al tratar de los compuestos de la fórmula (6b). Por ejemplo, se llega a los compuestos en los que V = metilo y S = ciano, mediante condensación de 1 mol de éster acetoacético, 1 mol de éster cianoacético y 1 mol de una amina, como, por ejemplo, metilamina, etilamina, isopropilamina, metoxietilamina, metoxipropilamina, cloroetilamina, las etanolaminas y propanolaminas, bencilamina, ciclohexilamina, las aminas aromáticas, como la anilina, las toluidinas, las xilidinas, las cloroanilinas, la p- o m-aminoacetanilida, aminofenoles, fenilendiaminas, toluilendiaminas, anisidina, fenetidina, difenilamina, naftilamina, aminonaftenos, diaminonaftalinas, aminobencilamina, aminopiperidina, aminopiperacina, etilendiamina, betahidroxietilendiamina, propilendiamina, tetrametilendiamina, pentametilendiamina, ciclopentametilendiamina, hexametilendiamina o ciclohexametilendiamina.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- Como ejemplo de aminas de la fórmula (6a') cuyos compuestos diazoicos son utilizables para la copulación, cabe señalar:
- el 1-aminobenceno,
 - el ácido 1-aminobenzen-2-, -3- o -4-sulfónico,

380640



5. el ácido 1-aminobencen-2-, -3- o -4-carboxílico,
el ácido 2-amino-1-metoxibencen-4-sulfónico,
el ácido 2-amino-2-oxibenzoico-5-sulfónico,
el ácido 3-amino-6-oxibenzoico-5-sulfónico,
el ácido 2-aminofenol-4-sulfónico,
el ácido 1-acetilamino-4-aminobencen-2,5-disulfónico,
el ácido 4- o 5-acetilamino-2-aminobencen-1-sulfónico,
el ácido 5-cloro-2-aminobencen-1-sulfónico,
el ácido 4- o 5-nitro-2-aminobencen-1-sulfónico,
10. el ácido 4- o 5-metil-2-aminobencen-1-sulfónico.
el ácido 4- o 5-beta-sulfoacetilamino-2-aminobencen-
1-sulfónico,
el ácido 4- o 5-metoxi-aminobencen-1-sulfónico,
el ácido 4-nitrofluorometil-2-aminobencen-1-sulfónico,
15. el ácido 4-metil-5-cloro-2-aminobencen-1-sulfónico,
el ácido 5-metil-4-cloro-2-aminobencen-1-sulfónico,
el ácido 4-metoxi-5-cloro-2-aminobencen-1-sulfónico,
el ácido 4-acetilamino-5-metil-2-aminobencen-1-sul-
fónico,
20. el ácido 4,5-dicloro-2-aminobencen-1-sulfónico,
el ácido 3,5- o 4,5-dimetil-2-aminobencen-1-sulfónico,
el ácido 3,5-dimetil-2-aminobencen-1-sulfónico,
el ácido 5-acetilamino- o 5-benzilamino-2-aminoben-
cen-1-carboxílico,
25. el ácido 2-aminobenzoico-4- o -5-sulfónico,
el ácido 1-aminonaftalin-2-, -4-, -5-, -6- o -7-
sulfónico,
el ácido 2-aminonaftalin-4-, -6-, -7- o -8-sulfónico,
el ácido 1-aminonaftalin-3,6-disulfónico,
el ácido 1-aminobencen-2,4-, -2,5- o -3,6-disulfónico,



- el ácido 1-amino-6-metilbencen-2,4-disulfónico,
el ácido 1-aminobencen-2,4,6-trisulfónico,
el ácido 1-aminonaftalin-3,6-disulfónico,
el ácido 2-aminonaftalin-3,6-, -4,8-, -5,7- o -6,8-
5. disulfónico,
el ácido 1-(3'- o 4'-aminobenzoil)-aminobencen-3-
sulfónico,
el ácido 3-aminopiren-8- o -10-monosulfónico,
el ácido 3-aminopiren-5,8- o 5,10-disulfónico,
10. el ácido 4-amino-4'-acetilaminodifenil-3-sulfónico,
el ácido 4-aminodifenil-3,4'-disulfónico,
el ácido 4-aminoestilben-2,2'-disulfónico,
el ácido 4-amino-4'-cloroestilben-2,2'-disulfónico,
el ácido 4,4'-aminoestilben-2,2'-disulfónico,
15. el ácido 1-naftilamino-2,4,7-, -2,4,8-, -2,5,7-,
-3,6,8- o -4,6,8-trisulfónico,
el ácido 2-naftilamino-1,3,7-, -1,5,7-, -4,6,8-
o -3,6,8-trisulfónico,

- y además los derivados O-acílicos de ácidos aminonaften-
sulfónicos, por ejemplo, los derivados O-acílicos de:
20. ácido 1-amino-8-oxinaftalin-3,6- o -4,6-disulfónico,
ácido dehidrotiotoluidin-mono- o -di-sulfónico,
2-(4"-amino-2",2'-'-disulfoestilbenil)-mono-, -di-
o -tri-sulfonafto-1',2':4,5-triazol,
etcétera.
25.

En calidad de aminas de la fórmula D-NH₂ entran también en cuenta colorantes aminoazoicos, como, por ejemplo, el ácido 4-amino-1,1'-azobencen-3,4'-disulfónico y los que se obtienen por copulación de un com-



puesto diazoico de una de las aminas citadas con componentes de copulación que presentan grupos NH₂ y, preferentemente, están provistos de grupos de ácidos sulfónico.

5. Asimismo pueden emplearse en concepto de componentes diazoicos de la fórmula D-NH₂- los que presentan ya un grupo fibrorreactivo; por ejemplo:

- 4-(beta-sulfatoetil)-sulfonilanilina,
- 2-metil-5-(beta-sulfatoetil)-sulfonilanilina,
- N-beta-sulfatoetilamida de ácido l-aminobencen-4-

10. sulfónico o

- 4-N-metil-N-(beta-sulfatoetilsulfonil)-aminoanilina;

o los que se obtienen de ácido 1,4- o 1,5-diaminobencen-2,5-disulfónico, ácido 1,3-diaminobencen-4,6-disulfónico

15. o ácido 2,6-diaminonaftalin-4,8-disulfónico por reacción con uno de los agentes acilantes de la fórmula Y-Z, donadores de un radical fibrorreactivo, que se han definido antes.

20. Además de los introducibles por acilación, cabe citar todavía en concepto de radicales fibrorreactivos, por ejemplo, los grupos de vinilsulfona, betasulfato- o tiosulfato-etilsulfona, beta-tiosulfato-propionilamida, beta-tiosulfatoetilsulfonilamida o N,beta-sulfatoetilamida de ácido sulfónico, los cuales pueden introducirse en el

25. componente diazoico de otra manera, mediante formación de éster o de tioéster.

Como compuestos de tal índole que contienen un radical fibrorreactivo no introducible por acilación y en los cuales el radical fibrorreactivo, por lo tanto, no está de preferencia ligado al radical bencénico por

380640



medio de un grupo amínico, sino directamente, cabe señalar especialmente los sulfoésteres de las sulfonas siguientes:

5. l-amino-2-metoxi-5-(beta-hidroxi-etil)-fenilsulfona,
l-aminobenceno-3- o -4-beta-hidroxi-etilsulfona,
l-amino-2-metil-benceno-5-beta-hidroxi-etilsulfona,
l-amino-4-(beta-hidroxi-etilsulfonilpropionilaminometil)-benceno,
l-amino-4-(beta-hidroxi-etilsulfonilamino)-benceno
10. y asimismo los compuestos reactivos obtenibles según Einhorn pasando por los respectivos metiloles, como, por ejemplo:
l-amino-4-cloroacetilamino-metilbenceno
o
15. ácido l-amino-3-cloroacetilamino-metilbenceno-6-sulfónico.

La diazoación de los citados componentes diazoicos de la fórmula (6a) o (6a') puede efectuarse por métodos ya 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.

- 20.
25. La copulación puede realizarse igualmente de manera ya conocida; por ejemplo, en medio alcalino hasta débilmente ácido, eventualmente en presencia de acetato sódico o sustancias amortiguadoras o catalizadoras semejantes que influyan en la rapidez de copulación, como, por ejemplo, la piridina o respectivamente sus sales.

El aislamiento de los colorantes obtenidos se-



380640

- gún este invento se efectúa de preferencia por salificación y filtración. Los colorantes aislados pueden secarse, eventualmente después de añadir agentes de enca-
bezamiento o de estabilización; de preferencia, el se-
cado se efectúa a temperaturas no demasiado altas y con
presión reducida. Secando por pulverización toda la
mezcla de preparación, es posible en ciertos casos ob-
tener preparados secos directamente, es decir, sin ais-
lamiento de los colorantes. Por este método se consiguen
nuevos y valiosos preparados secos, que sirven para
componer soluciones generatrices o baños tintóreos, y
eventualmente también pastas para estampar.

- Los colorantes que se obtienen por el procedi-
miento expuesto y sus modificaciones y variantes sirven
para teñir y estampar los más diversos materiales, como
seda, lana y fibras de superpoliamida, pero en particu-
lar materiales polihidroxilados de estructura fibrosa
y, más precisamente, tanto las fibras sintéticas (por
ejemplo, de celulosa regenerada o de viscosa) como los
materiales naturales (por ejemplo, lino o, sobre todo,
algodón). Muchos de estos colorantes tienen, ya en ba-
ño débilmente ácido hasta ácido, gran afinidad para dichos
materiales nitrogenados y por lo tanto buen poder de pren-
sión a ellos. Las tinturas que así se obtienen, y en es-
pecial 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 tintó-
reo llamado "Pad", según el cual se impregna el génc-

380640



- ro con soluciones de colorantes acuosas, y eventualmen-
te también salinas, y se fijan por un tratamiento alca-
lino (de preferencia, en caliente) los colorantes al
género que se ha de teñir. Pero se prestan particularmente
5. para la tinción directa por el procedimiento de extrac-
ción en baño largo. Las tinturas obtenidas con los nue-
vos colorantes se distinguen normalmente por buena so-
lidez al frote, al planchado y a la luz y, sobre todo,
por descollantes propiedades de solidez a la humedad, como,
10. por ejemplo, solidez al batanado, al lavado, al agua dul-
ce, al agua de mar, al sudor, a la ebullición con sosa,
a los ácidos, a los álcalis y al mercerizado. Sobre al-
godón y en particular sobre lana celulósica, estos colo-
rantes tienen muy buen poder de estructuración y dan
15. tinturas verdes puras, brillantes e intensas. Propor-
cionan además especialmente los colorantes niquelof-
talocianínicos según este invento, tinturas de muy bue-
na solidez a la luz y a la humedad.

- Por el procedimiento de estampación se obtienen
20. sobre las fibras de celulosa estampador igualmente va-
liosos y sólidos si los colorantes se fijan por trata-
miento térmico en presencia de álcali al género estam-
pado.

- Después de la tinción o la estampación se re-
25. comienda eliminar del modo más completo posible el co-
lorante no fijado. Con tal fin, se aclaran a fondo
las tinturas y los estampados con agua caliente y agua
fría y se los somete a una operación de desenjábamiento

380640

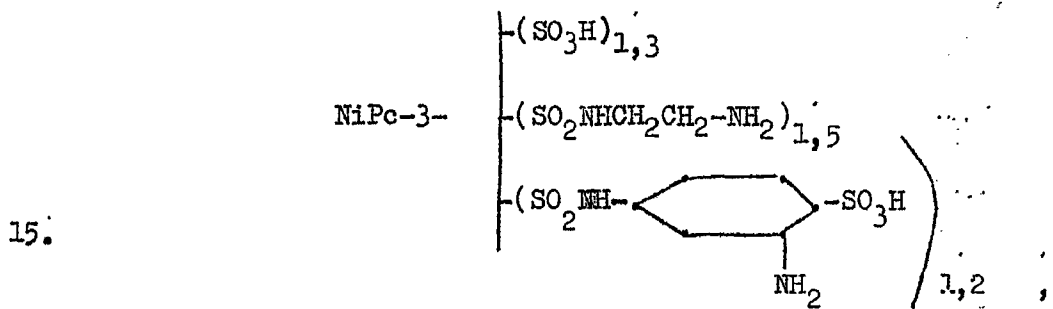


en presencia de dispersantes y/o humectantes no iónicos.

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

Ejemplo 1

10. Se disuelve neutramente en 2000 partes de agua, con adición de hidróxido sódico, una cantidad tal del compuesto de la fórmula



20. (cuya preparación se describe más adelante) que consuma 60 volúmenes de solución 2-n de nitrito sódico y se enfría la solución hasta 0°. Agitando bien, se añaden primeramente 63 volúmenes de solución 2-n de nitrito sódico y luego 40 volúmenes de ácido clorhídrico concentrado. Después de dos horas de agitación a temperatura de 5 a 10°, se destruye con ácido sulfamínico un eventual exceso de nitrito.

25. A la suspensión resultante del compuesto diazoico se añade entonces una solución acuosoalcalina de 19,9 partes de 2,6-dihidroxi-4-metil-3-cianopiridina. A continuación se ajusta la mezcla de copulación a punto débilmente ácido hasta neutro, con solución de hidróxido só-

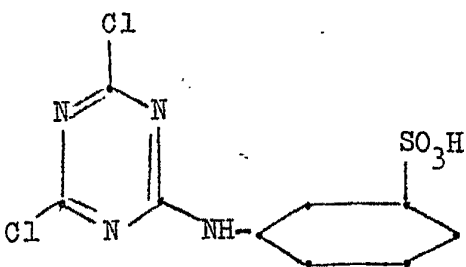
380640



dico.

Terminada la copulación, se agrega una solución acuosa, neutra que contiene 41 partes del compuesto de la fórmula

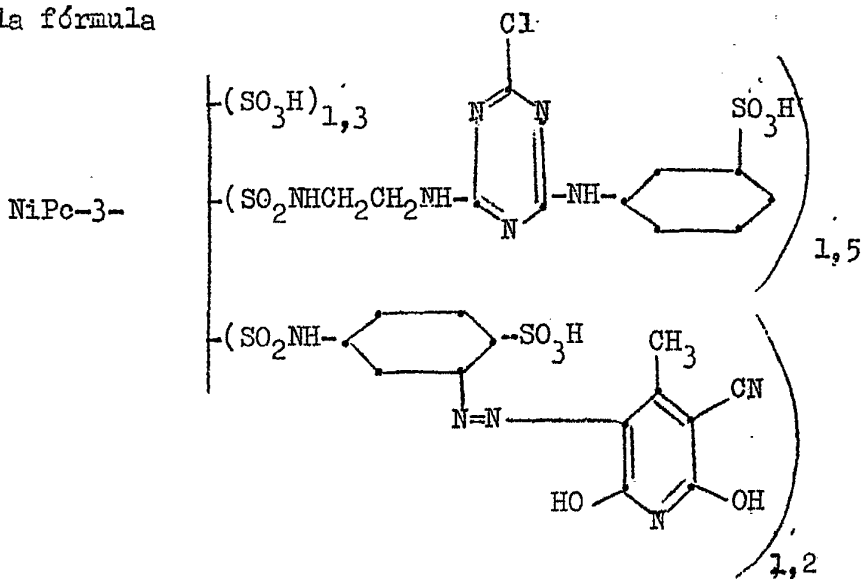
5.



10.

Se calienta la mezcla a temperatura de 40 a 50° y se la mantiene a pH de 6,8 a 7,2 por instilación de solución diluida de hidróxido sódico. Terminada la condensación se precipita por adición de cloruro sódico el colorante de la fórmula

15.



20.

25.

se lo separa por filtración y se lo seca en vacío. Este colorante tiñe las fibras de celulosa con matices verdes brillantes, sólidos a la luz y a la humedad.

El componente ftalocianindiazoico empleado se prepara de la manera siguiente:



- Se deslice en forma de pasta ácida, por agitación en 500 partes de agua holada, ácido níqueloftalocianintrisulfocloruro-monosulfónico (que se obtiene de manera conocida a partir de 57 partes de níqueloftalocianina, por agitación con 550 partes de ácido clorosulfónico a temperatura de 130 a 140° y vertimiento consecutivo en hielo). Se añaden consecutivamente 24,5 partes de ácido 1,3-fenilendiamino-4-sulfónico y 19,8 partes de monocarbamato de etilendiamina. Se agita la mezcla reaccional a temperatura de 20 a 25° durante 20 horas y se la mantiene a pH 6 por instilación de solución diluida de hidróxido sódico. Luego se aumenta la temperatura hasta 50-55° y el pH hasta 7. Terminada la condensación, se añade hidróxido sódico sólido, hasta una concentración de 5 %. La saponificación consecutiva se efectúa por agitación durante 4 horas a temperatura de 90 a 95°. A continuación se agrega ácido clorhídrico concentrado hasta reacción fuertemente ácida al papel congo. Se precipita el producto por completo con cloruro sódico se lo separa por filtración a 30° y se le lava con ácido clorhídrico al 5% hasta que ya no se percibe en el filtrado amina diazoable.
5.
10.
15.
20.

Se obtiene un colorante de propiedades igualmente buenas, si se parte de cuproftalocianina en lugar de níqueloftalocianina. Este colorante tiñe las fibras de celulosa con tonos verdes menos amarillentos.

25.

Ejemplo 2

Agitando bien se trata con una solución alcohólica de 32,7 partes de tetracloropirimidina el colorante intermedio que se ha descrito en los párrafos 1º y 2º del Ejemplo 1 y se le acila a temperatura de 60 a 90°, mientras se

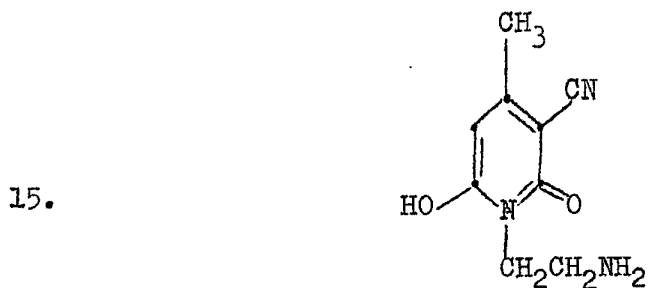
1380640



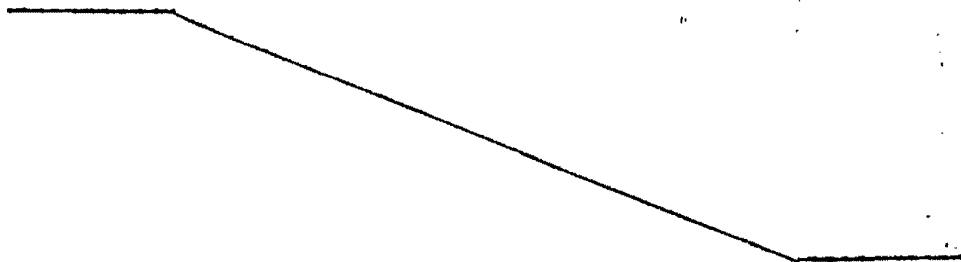
5 mantiene el pH entre 6,5 y 7,2 por instilación de solución diluída de hidróxido sódico. Terminada la acilación, se segrega el colorante por adición de cloruro sódico, se le separa por filtración y se le seca en vacío. Este colorante tiñe las fibras de celulosa con maticos verdes sólidos a la humedad y a la luz.

Ejemplo 3

10. De la manera que se ha indicado en el párrafo segundo del Ejemplo 1, se copula el compuesto ftalocianindiazoico descrito en el párrafo 1º de dicho ejemplo con 23,1 partes del compuesto de la fórmula



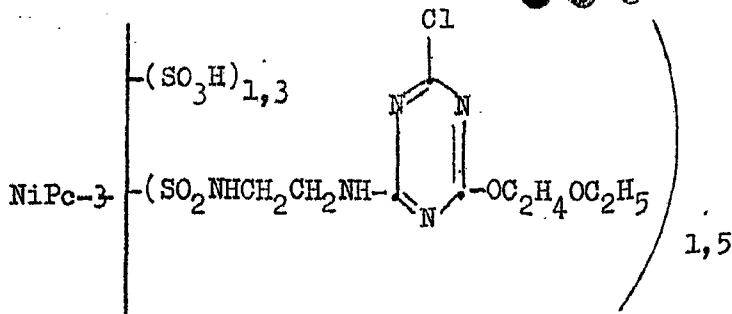
20. A continuación se trata la mezcla de copulación con una solución acetónica de 70 partes de 2,4-dicloro-6-(beta-etoxi)-etoxi-1,3,5-triacina. Se calienta la mezcla a temperatura de 35 a 45º y se mantiene un pH de 6,8 a 7,2 por instilación de solución diluída de hidróxido sódico. Terminada la acilación, se precipita por adición de cloruro sódico el colorante de la fórmula



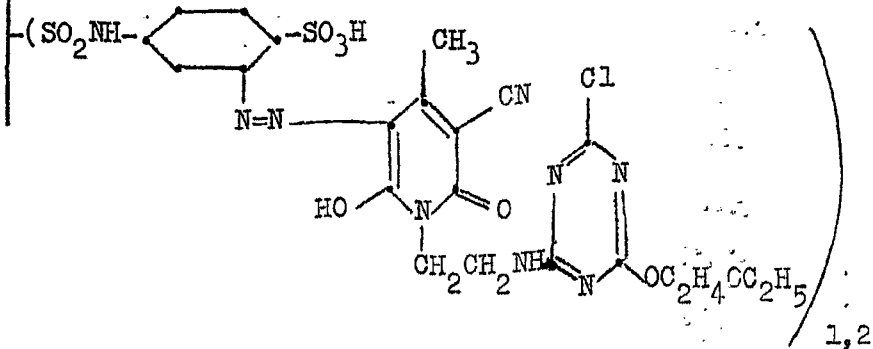
380640



5.



10.



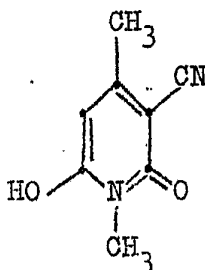
15.

se le separa por filtración y se le seca en vacío. Este colorante tiñe las fibras de celulosa con matices verdes sólidos a la humedad y a la luz.

Ejemplo 4

Se copula de manera análoga con 19,7 partes del compuesto de la fórmula

20.



25.

el compuesto ftalocianindiazóico que se ha descrito en el párrafo primero del Ejemplo 1. A continuación se trata la mezcla de copulación con una solución acetónica de 30 partes de 2,4-dicloro-6-metoxi-1,3,5-triacina. Se calienta la mezcla a temperatura de 35 a 45° y se mantiene un pH de 6,8 a 7,2 por instilación de solución diluí-

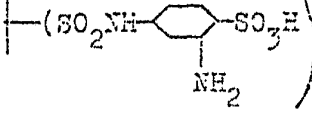
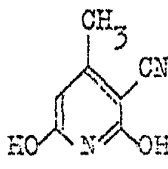


da de hidróxido sódico. Terminada la acilación, se precipita el colorante por adición de cloruro sódico, se le separa por filtración y se lo seca en vacío. Este colorante tiñe las fibras de celulosa con matices verdes sólidos a la luz y a la humedad.

Se obtienen colorantes de propiedades semejantes que tiñen igualmente con matices verdes el algodón o la lana celulósica, si se diazoan los productos intermedios ftalocianínicos reseñados en la columna I de la tabla que sigue, se los copula con los compuestos indicados en la columna II y luego se los acila con los agentes acilantes reseñados en la columna III tal como se ha descrito en los ejemplos 1 a 4. Los colorantes obtenidos tiñen las fibras de algodón y de lana celulósica con matices verdes sólidos a la humedad y a la luz.

	I	II	III
1	$\begin{array}{l} \text{NiPc-3} \\ \left. \begin{array}{l} \text{-(SO}_3\text{H)}_{1,3} \\ \text{-(SO}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_{1,5} \\ \text{-(SO}_2\text{NH-C}_6\text{H}_3\text{(NH}_2\text{)-SO}_3\text{H)}_{1,2} \end{array} \right\} \end{array}$		ácido 2,4-dicloro-6-fenilamino-1,3,5-triacin-2',5'-disulfónico
2	"	"	ácido 2,4-dicloro-6-fenilamino-1,3,5-triacin-2'-carboxi-5'-sulfónico
3	"	"	2,4-dicloro-6-(beta'-sulfoetilamino)-1,3,5-triacina



	I	II	III
5. 4	<p>NiPc-3-</p> <p>(SO₃H)_{1,3}</p> <p>(SO₂NHCH₂CH₂NH₂)_{1,5}</p> <p>(SO₂NH--SO₃H)_{1,2}</p>		2,4-dicloro-6-amino-triacina
5	"	"	2,4-dicloro-6-metoxi-triacina
10. 6	"	"	2,4-dicloro-6-propoxi-triacina
7	"	"	2,4-dicloro-6-isopropoxi-triacina
8	"	"	2,4-dicloro-6-(beta-etoxi)-triacina
15. 9	"	"	cloruro de triacianógeno
10. 10	"	"	2,4,5,6-tetracloro-pirimidina
11	"	"	2,4,6-tricloro-pirimidina
20. 12	"	"	cloruro de ácido 2,3-dicloro-quinoxalin-6-carboxílico
13	"	"	2-metilsulfonil-4,5-dicloro-6-metilpiridina
25. 14	"	"	cloruro de ácido alfa,beta-dibromopropiónico
15	"	"	cloruro de ácido tetrafluorociclobutancarboxílico

380640



	I	II	III
5.	<p>16 NiPc-3-</p> $\left. \begin{array}{l} \text{-(SO}_3\text{H)}_{1,3} \\ \text{-(SO}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_{1,5} \\ \text{-(SO}_2\text{NH} \begin{array}{c} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{SO}_3\text{H} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array} \text{)}_{1,2} \end{array} \right\}$		<p>ácido 2,4-di- cloro-6-feni- lamino-3'-sul- fónico</p>
	"	"	2,4-dicloro-6- metoxitriacina
	"	"	2,4-dicloro-6- -(beta'-etoxi)- etoxi-triacina
10.	<p>19 CuPc-3-</p> $\left. \begin{array}{l} \text{-(SO}_3\text{H)}_{1,4} \\ \text{-(SO}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_{1,5} \\ \text{-(SO}_2\text{NH} \begin{array}{c} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{SO}_3\text{H} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array} \text{)}_{1,1} \end{array} \right\}$		<p>ácido 2,4- -dicloro-6- fenilamino- -triacin- -2',5'-di- sulfónico</p>
15.	"		"
20.	"		"

380640



	I	II	III
5. 22	$\begin{array}{l} \text{NiFc-3} \\ \left \begin{array}{l} \text{-(SO}_3\text{H)}_{1,5} \\ \text{-(SO}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_{1,3} \\ \text{-(SO}_2\text{NH-} \begin{array}{c} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array} \text{-SO}_3\text{H)}_{1,2} \end{array} \right. \end{array}$		<p>ácido 2,4- dicloro-6- -fenilami- notriacín- -2',5'-di sulfónico</p>
10. 23	"		"
15. 24	$\begin{array}{l} \text{NiFc-3} \\ \left \begin{array}{l} \text{SO}_3\text{H} \\ \text{SO}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 \\ \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{SO}_3\text{H} \\ \diagdown \quad / \\ \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \\ / \quad \diagdown \\ \text{SO}_2\text{NH} \quad \text{CH}_3 \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{NH}_2 \end{array} \end{array} \right. \end{array}$		"
20. 25	"		"
25. 26	$\begin{array}{l} \text{NiFc-3} \\ \left \begin{array}{l} \text{-(SO}_3\text{H)}_{1,5} \\ \text{-(SO}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_{1,3} \\ \text{-(SO}_2\text{NH-} \begin{array}{c} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array} \text{-SO}_3\text{H)}_{1,2} \end{array} \right. \end{array}$		"

380640



	I	II	III
5. 27	"		<p>ácido 2,4-di- cloro-6-fenil- amino-triacin- 2',5'-disulfó nico</p>
10. 28	"		"
15. 29	"		"
20. 30	"		"
25. 31	"		"
32	"		"



5.

10.

15.

20.

25.

	I	II	III
33	$\begin{array}{l} \text{NiPc-4} \left[\begin{array}{l} (\text{SO}_3\text{H})_{1,7} \\ (\text{SO}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_{1,3} \\ \text{SO}_2\text{NHCH}_2\text{-} \langle \text{hexagon} \rangle \text{-NH}_2 \end{array} \right. \end{array}$		<p>ácido 2,4- -dicloro-6- -fenilamino- triacin-2',5' -disulfónico</p>
34	"		"
35	"		"
36	$\text{CuPc-4} \left[\begin{array}{l} (\text{SO}_3\text{H})_{1,5} \\ (\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_{1,5} \\ \text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{-} \langle \text{hexagon} \rangle \text{-SO}_3\text{H} \end{array} \right.$		"
37	$\text{NiPc-3} \left[\begin{array}{l} (\text{SO}_3\text{H})_{1,3} \\ (\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_2)_{1,5} \\ (\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-} \langle \text{hexagon} \rangle \text{-NH}_2)_{1,2} \end{array} \right.$		"

380640

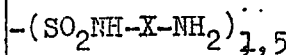
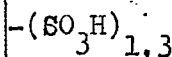


Ejemplo 5

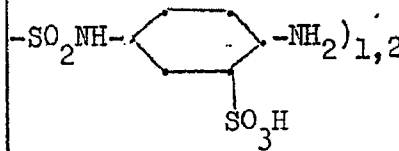
Si en los Ejemplos 1 a 4 se reemplaza el compuesto de la fórmula indicada en el primer párrafo del Ejemplo 1, empleado como producto de partida, por el compuesto de la fórmula

5.

NiPc-3-



10.



en la que

15.

X significa una radical propilénico, y se procede en lo demás de la misma manera, se obtienen colorantes verdes de propiedades semejantes.

Ejemplo 6

20.

Si se reemplaza el producto de partida indicado en el Ejemplo 5 por compuestos de la misma fórmula pero en los que X significa butileno, pentileno, hexileno o piperacínileno y se procede en lo demás tal como se ha indicado en los Ejemplos 1 a 4, se obtienen igualmente colorantes verdes de propiedades semejantes.

25.

Asimismo se obtienen colorantes verdes de propiedades semejantes si se reemplaza la niqueloftalocianina-(3) por la cuproftalocianina-(3). Se obtienen colorantes verdes un poco más amarillentos, pero por lo demás de propiedades semejantes, si se reemplaza la niqueloftalocia-

380640

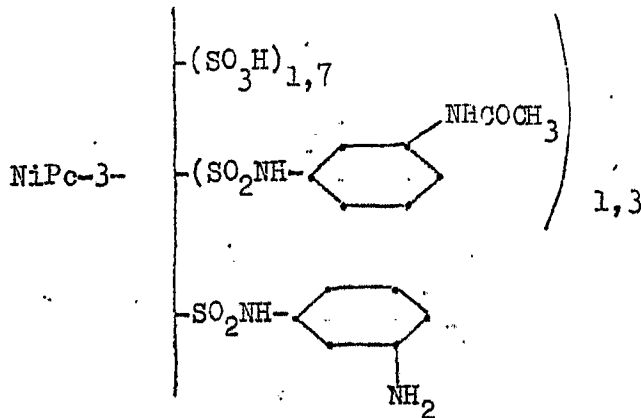


nina-(3) por niquelo- o cupro-ftalocianina-(4).

Ejemplo 7

5. Se deslier bien por remoción en 750 partes de agua helada 96,5 partes de tetrasulfocloruro de niqueloftalocianina (que se obtiene de manera conocida por agitación de niqueloftalocianina con ácido clorosulfónico, con adición de cloruro de tionilo, a temperatura elevada y vertimiento consecutivo en hielo). Luego se añaden 28,2 partes de ácido 1,3-fenilendiamino-4-sulfónico, 22,5 partes de 3-aminoacetanilida y 5 partes de piridina. Se agita la mezcla durante 5 horas a la temperatura del ambiente y a continuación durante 10 horas a temperatura de 40 a 45° y por instilación de solución diluida de hidróxido sódico se la mantiene constantemente a pH de 6. Luego se trata la mezcla reaccional, a 20° C, con 20 partes de ácido clorhídrico concentrado y 240 partes de cloruro sódico. El producto precipitado, de la fórmula.

20.



25.

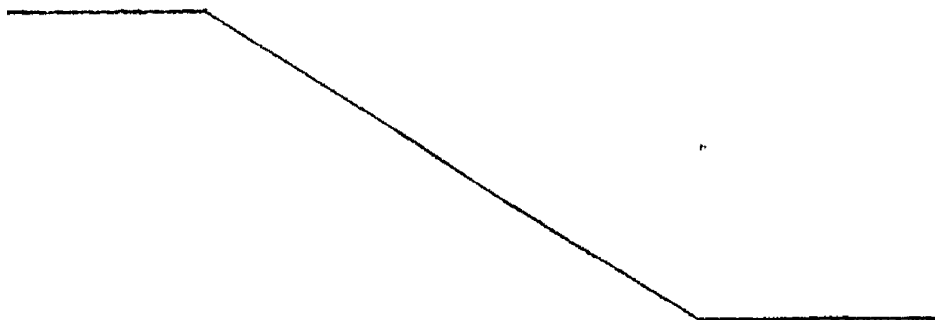
se separa por filtración y se lava con una mezcla de 9 volúmenes de solución de cloruro sódico al 20% y 1 vo-

380640



lumen de ácido clorhídrico concentrado, hasta que ya no se percibe amina en el filtrado.

- La pasta ácida resultante se deslíe en 1400 partes de agua y se ajusta a pH 7,5 con solución de hidróxido sódico. Se añaden 55 volúmenes de nitrito sódico 2-n y se trata con hielo y 50 volúmenes de ácido clorhídrico concentrado. Después de dos horas de agitación a temperatura de 5 a 10°, se aniquila con ácido sulfamínico un eventual exceso de nitrito.
10. Se disuelven en agua, con adición de hidróxido sódico 19,4 partes de 1-(beta-oxietil)-3-ciano-4-metil-6-hidroxipirid-2-ona y se añade esta solución a la suspensión diazoica. Se neutraliza la mezcla de copulación con solución diluida de hidróxido sódico y se la agita algunas horas a temperatura de 10 a 20°. Luego se agrega hidróxido sódico sólido, hasta que se origina una solución al 5 % de él, y entonces se agita durante 4 horas a temperatura de 90 a 95°. La solución enfriada se trata con ácido clorhídrico concentrado hasta que está precipitado por completo el colorante intermedio, de la fórmula
- 20.
- 25.

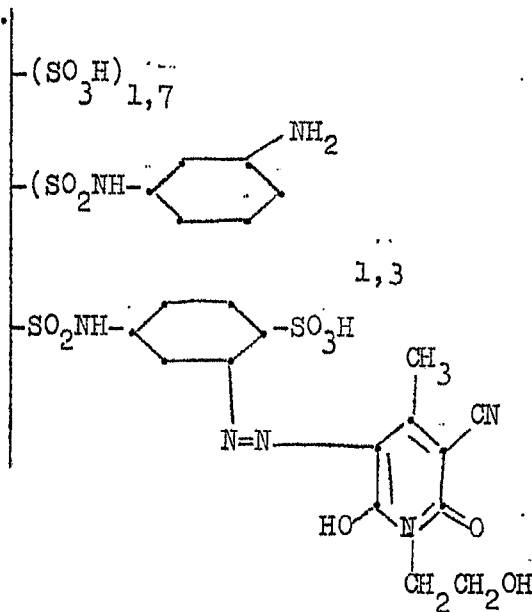


380640



5.

NiPc-3-



10.

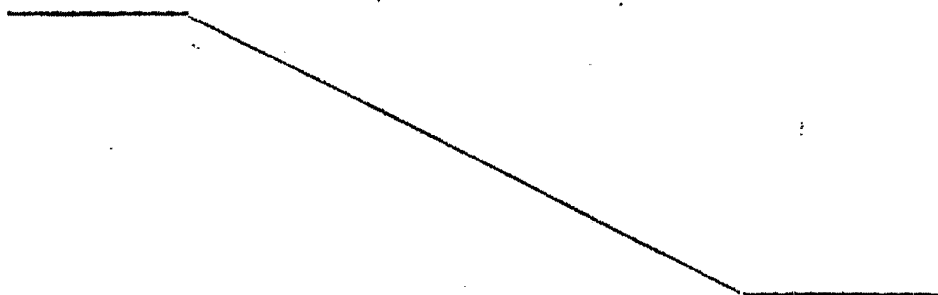
Se separa este colorante por filtración y se le lava con 500 volúmenes de ácido clorhídrico al 5 %.

15.

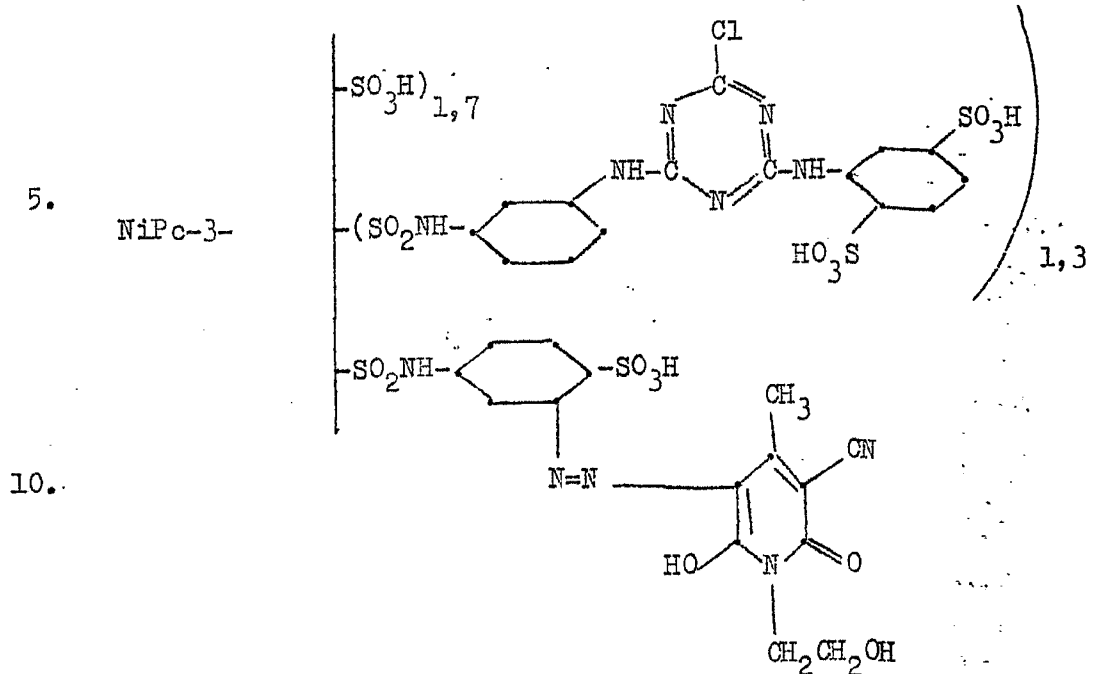
La pasta resultante se deslía en 1600 partes de agua y se neutraliza con hidróxido sódico. Se añade a esto una solución acuosa de 60 partes de 2,4-dicloro-6-fenilamino-2',5'-disulfo-1,3,5-triacina, se calienta la mezcla a temperatura de 30 a 40° C, instilando solución de hidróxido sódico, se la mantiene a pH de 6 a 7. Terminada la acilación, se precipita con cloruro sódico el colorante de la fórmula

20.

25.



380640



15. se le separa por filtración y se le seca. Este colorante tinte las fibras de celulosa con matices verdes azulados.

Ejemplo 8

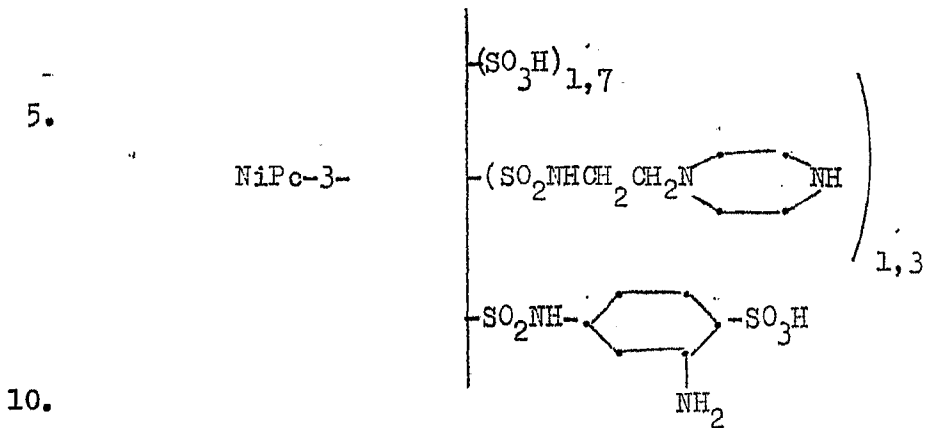
20. Se deslién en 700 partes de agua helada 96,5 partes de tetrasulfocloruro de níqueloftalocianina y luego se añaden 24,5 partes de ácido 1,3-fenilendiamino-4-sulfónico y 19,4 partes de N-(beta-aminoetil)-piperacina. Se agita la mezcla reaccional a temperatura de 20 a 25° durante 20 horas y se la mantiene a pH 6 por instilación de hidróxido sódico. Luego se la calienta a temperatura de 50 a 55°, se prosigue la agitación a esta temperatura por 10 horas más y se mantiene la mezcla reaccional a pH 7,5 instilando todavía solución de hidróxido sódico.

25. Luego se agrega ácido clorhídrico concentrado hasta lle-



380640

gar a pH 2, se separa por filtración el producto precipitado, de la fórmula



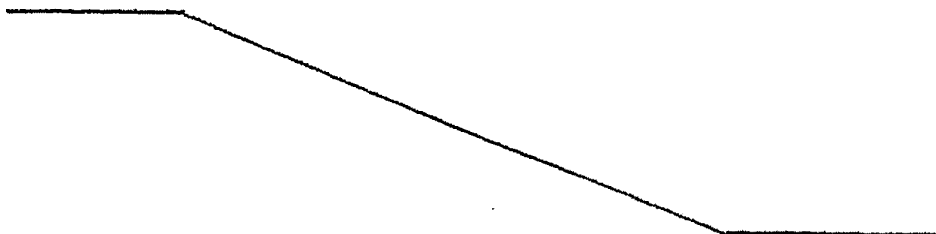
y se le lava con ácido clorhídrico al 5 % hasta que ya no se percibe amina en el filtrado.

15.

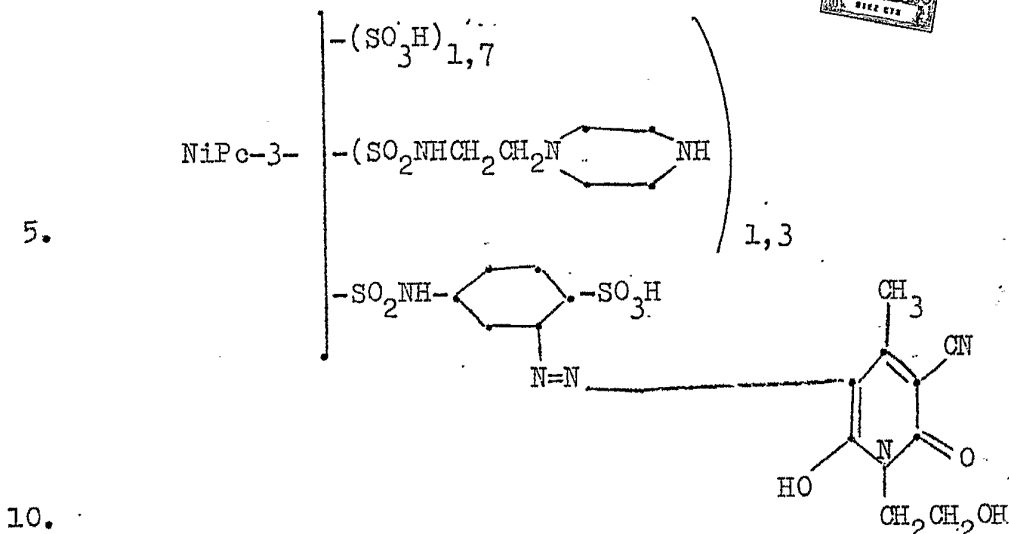
20.

La pasta resultante se deslíe en 1400 partes de agua, se ajusta a pH 7,5 con solución de hidróxido sódico y se diazoa de la manera que se ha descrito en el Ejemplo 7. Se añaden a la suspensión diazoica 19,4 partes de 1-(beta-oxietil)-3-ciano-4-metil-6-hidroxipirid-2-ona que se han disuelto en agua con adición de hidróxido sódico se ajusta la mezcla de copulación a neutralidad con solución diluida de hidróxido sódico y se la agita durante algunas horas a temperatura de 10 a 20°. Terminada la copulación, se separa por filtración el colorante intermedio, de la fórmula

25.



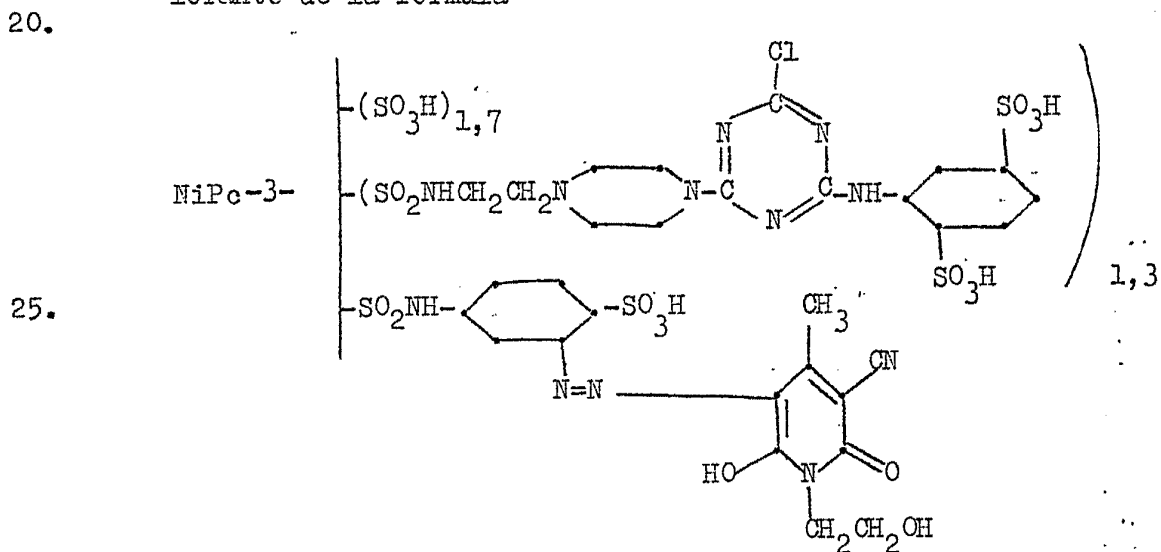
380640



y se le lava con solución de cloruro sódico al 5 %.

15.

La pasta resultante se deslie por agitación en 2000 partes de agua y se añade una solución acuosa de 60 partes de 2,4-dicloro-6-fenilamino-2',5'-disulfo-1,3,5-triacina. Se calienta la mezcla a temperatura de 35 a 40° y se mantiene un ph de 7,5 a 8,0 por instilación de solución diluída de hidróxido sódico. Terminada la acilación se precipita por adición de cloruro sódico el colorante de la fórmula





380640

se le separa por filtración y se le seca. Este colorante tinte las fibras de celulosa con matices verdes brillantes, de buenas propiedades de solidez a la luz y a la humedad.

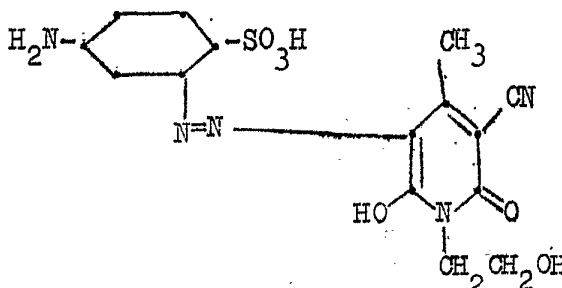
- 5. Si se emplea en lugar de la N-(beta-aminoetil)-piperacina mencionada en el primer párrafo una cantidad equivalente de N-(beta-oxietil)-etilendiamina o 4-amino-piperidina y se procede en lo demás de la misma manera, se obtienen colorantes verdes de propiedades igualmente buenas.

10.

Ejemplo 9

Se deslíen con 1000 partes de agua helada 96,5 partes de tetrasulfocloruro de niqueloftalocianina. Se añade una suspensión acuosa de 47,2 partes del colorante azoico de la fórmula

15.



20.

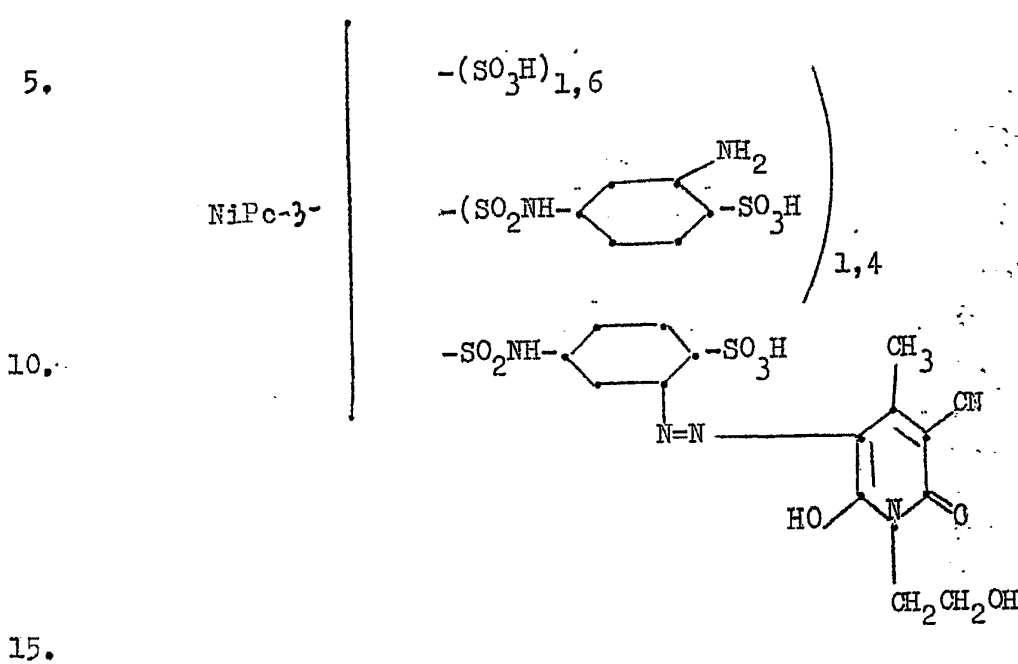
lo mismo que 28,2 partes de ácido 1,3-fenilendiamino-4-sulfónico y 10 partes de piridina. Se agita la mezcla durante 5 horas a temperatura de 20 a 25° y luego durante 5 horas a 60°, mientras se mantiene constantemente el pH de 6 por instilación de solución de hidróxido sódico. Luego se filtra la solución resultante y se la ajusta a

25.



380640

pH 2 con ácido clorhídrico concentrado. Se precipita completamente por adición de cloruro sódico el colorante intermedio de la fórmula

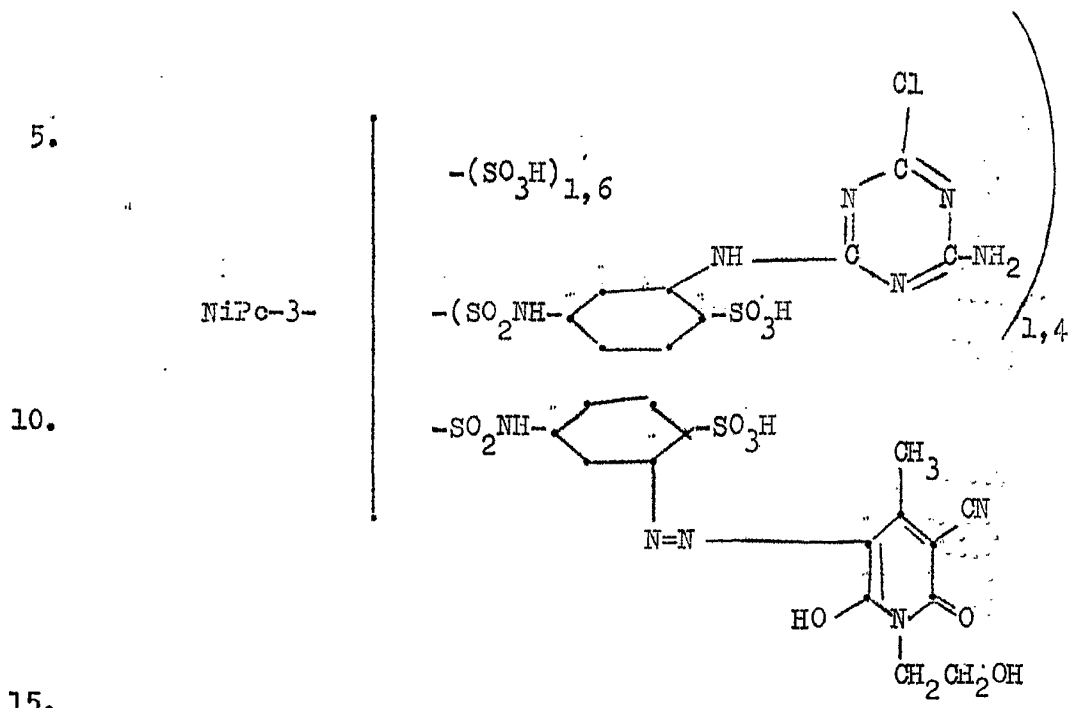


se le separa por filtración y se le lava con una mezcla de 9 volúmenes de solución de cloruro sódico al 20 % y 1 volumen de ácido clorhídrico concentrado, hasta que ya no se perciben grupos amínicos en el filtrado.

La pasta resultante se deslíe con 1200 partes de agua y se neutraliza con solución de hidróxido sódico. Se trata con hielo y luego con una solución acetónica de 27 partes de cloruro de triacianógeno, se agita la mezcla a temperatura de 5 a 10° y se la mantiene a pH de 6 a 7 por instilación de solución de hidróxido sódico. Terminada la condensación, se añaden 45 volúmenes de solución amoniaca al 25 % y se agita la mezcla por 4 horas más a temperatura de 40 a 45°. Se precipita por adición



de cloruro sódico el colorante de la fórmula



se le separa por filtración y se le seca. Este colorante tiñe las fibras de celulosa con matices verdes puros.

Se obtiene un colorante verde de propiedades semejantes si, en lugar del ácido 1,3-fenilendiamino-4-sulfónico que se ha mencionado, se emplea una cantidad equivalente de ácido 1,4-fenilendiamino-3-sulfónico.

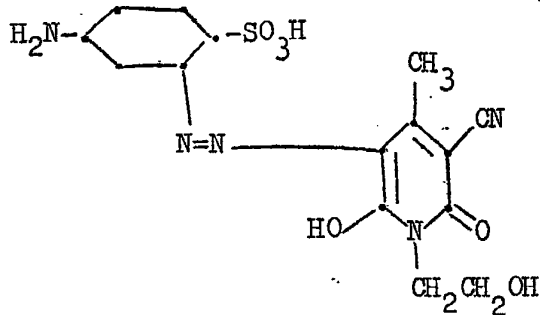
Ejemplo 10

Se deslifen bien en 1000 partes de agua helada 96,5 partes de tetrasulfocloruro de niqueloftacianina y se añade una suspensión acuosa de 47,2 partes del colorante azoico de la fórmula

380640

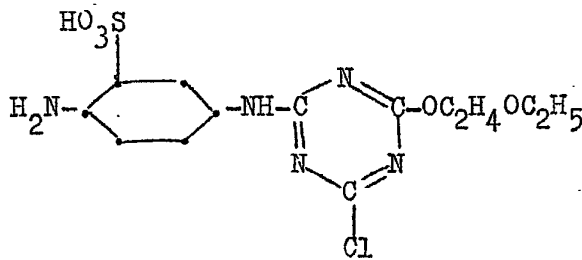


5.



lo mismo que una solución acuosa de 58,5 partes del producto de la fórmula

10.



15.

Se agita la mezcla a temperatura de 20 a 25° por 24 horas y luego se añaden 100 volúmenes de dimetilformamida, se aumenta la temperatura hasta 40° y se agita por 15 horas más Durante toda la condensación, se mantiene el pH 6 por instilación de solución de hidróxido sódico, luego se separa por filtración eventuales porciones no disueltas y a continuación se precipita por adición de cloruro sódico el colorante de la fórmula

25.

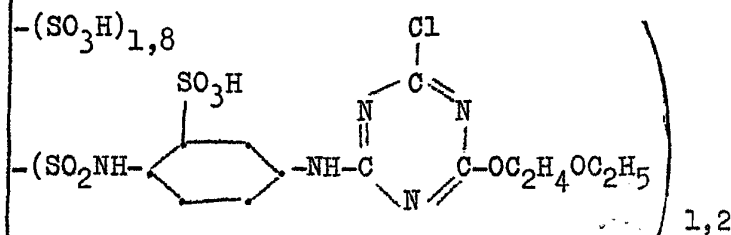


380640

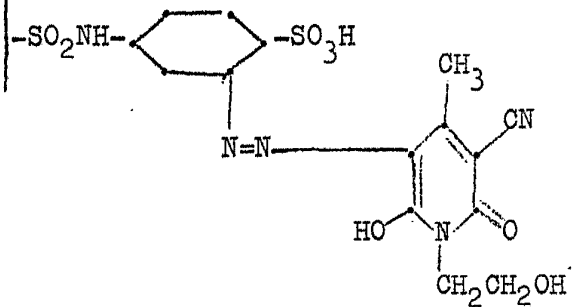


5.

NiPc-3-



10.



15.

se le separa por filtración y se le seca. Este colorante tñe las fibras de celulosa con tonos verdes puros,

20.

Se obtiene el mismo colorante si primeramente se hace reaccionar solamente el colorante azoico con el sulfocloruro, se añade, después de 12 horas de agitación, el compuesto triacínico, y después de 12 horas más de agitación a pH 6 y temperatura de 20 a 25°, se procede tal como se ha indicado antes.

25.

Se obtiene igualmente el mismo colorante si se condensa, de la manera que se ha indicado, primeramente el compuesto triacínico y a continuación el colorante azoico.

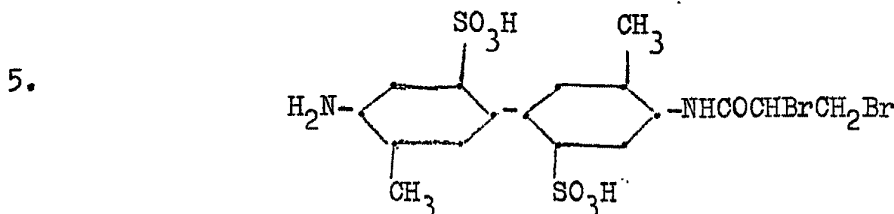
Ejemplo 11

Se agitan bien en 750 partes de agua helada 96,5 partes de tetrasulfocloruro de niqueloftalocianina y luego se añaden 28,2 partes de ácido 1,3-fenilendiamino-4-sulfó-

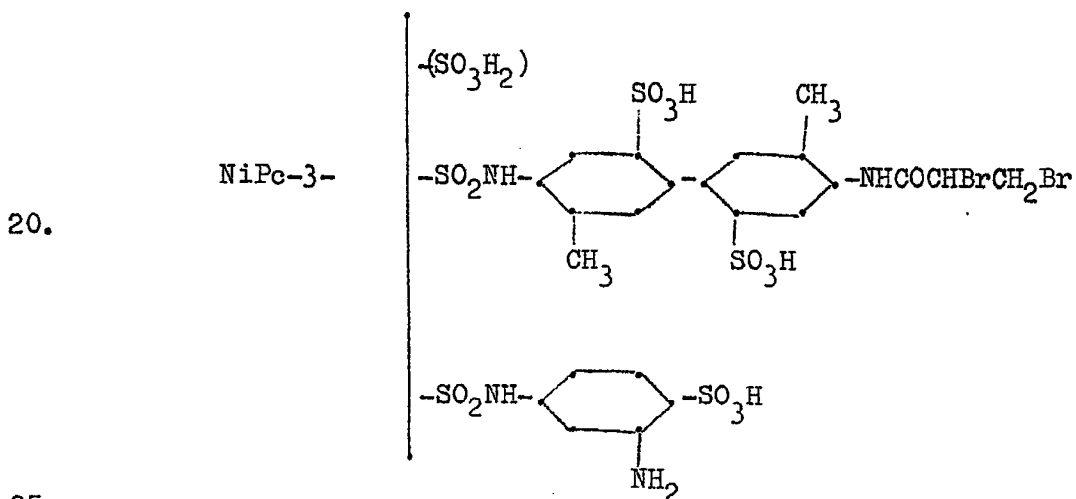
380640



nico y una solución acuosa de 88 partes del compuesto de la fórmula



10. Se agita la mezcla, primeramente por 2 horas y a temperatura de 20 a 25°, luego por 20 horas a 40° y luego por 5 horas todavía a 50°. Durante todo el tiempo se mantiene el pH a 6 por instilación de solución de hidróxido sódico. Luego se ajusta la mezcla reaccional a pH 2 con ácido clorhídrico concentrado y se precipita con cloruro sódico el producto intermediario, de la fórmula
- 15.



se le separa por filtración y se le lava con una mezcla de 9 partes de solución de cloruro sódico al 20 % y 1 parte de ácido clorhídrico concentrado, hasta que ya no se percibe amina en el filtrado.

380640



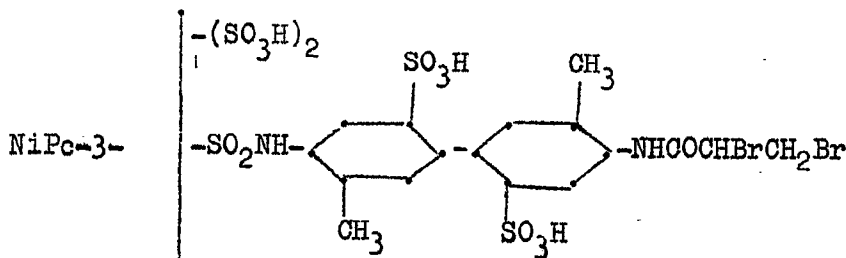
Se deslie en 2000 partes de agua la pasta resultante y se ajusta a pH 7,5 con solución de hidróxido sódico. Se añaden 55 volúmenes de nitrito sódico 2-n y hielo y luego se echan 40 volúmenes de ácido clorhídrico concentrado.

- 5. Después de dos horas de agitación a temperatura de 5 a 10°, se destruye con ácido sulfamínico un exceso de nitrito.

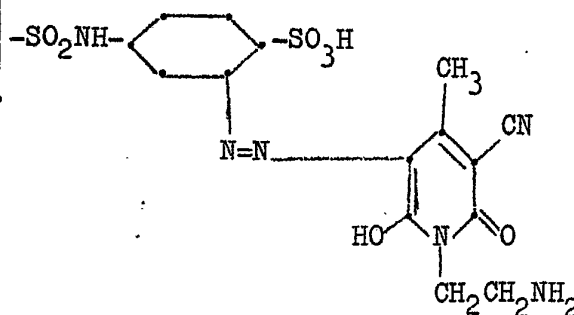
Se disuelven 19,3 partes de 1-(beta-aminoetil)-3-ciano-4-metil-6-hidroxipirid-2-ona en agua, con adición de hidróxido sódico, y se añade la solución a la suspensión

- 10. diazoica. Se neutraliza con solución de hidróxido sódico la mezcla de copulación y, terminada ésta, se precipita por completo por adición de cloruro sódico el colorante, en parte disuelto, de la fórmula

15.



20.

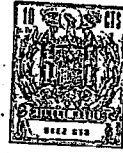


25.

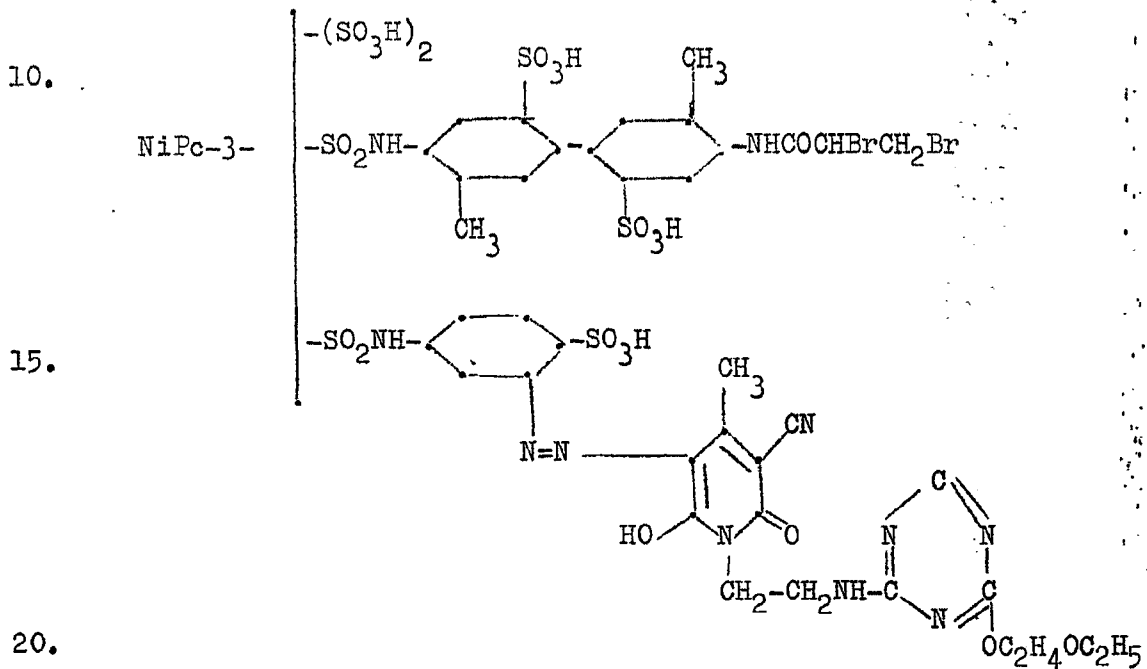
se le separa por filtración y se le seca. Este colorante tinte las fibras de celulosa con matices verdes sólidos.

Ejemplo 12

380640



5. Antes del aislamiento, se acila el colorante que se ha descrito en el Ejemplo 11, con 24 partes de 2,4-dicloro-6-(beta-etoxi)-etoxi-1,3,5-triacina y a temperatura de 25 a 40°, mientras por instilación de solución diluida de hidróxido sódico, se mantiene el pH entre 7,5 y 8,0. Se precipita por adición de cloruro sódico el colorante de la fórmula



se le separa por filtración y se le seca. Este colorante tiñe las fibras de celulosa con matices verdes sólidos.

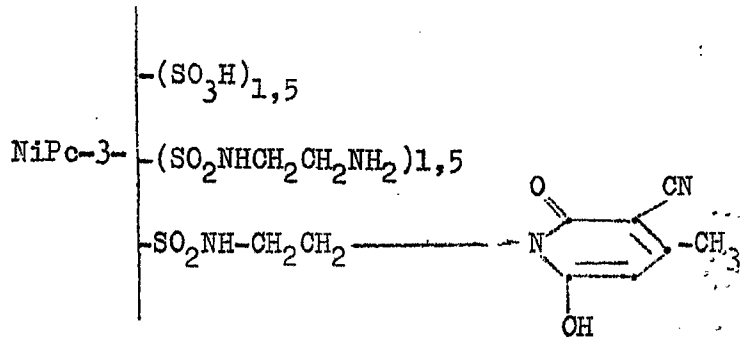
Ejemplo 13

25. Se deslien con 2000 partes de agua 113 partes (= 0,1 mol) del compuesto de la fórmula

380640



5.



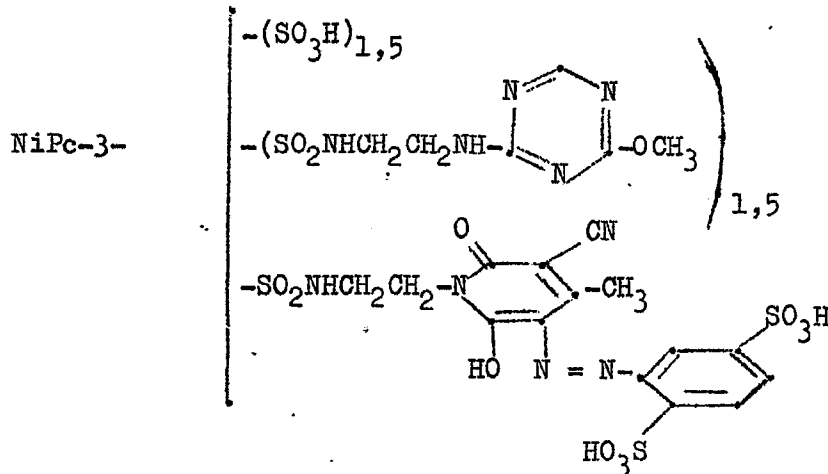
10.

cuya preparación se describe más adelante, se enfría hasta temperatura de 0 a 5° y luego se trata con 25,3 partes de ácido anilín-2,5-disulfónico diazoado. Por instilación cauta de solución diluída de hidróxido sódico se ajusta la mezcla de copulación a pH de 6,5 a 7,0.

15.

Terminada la copulación, se agregan 30 partes de metoxi-4,6-diclorotriacina, disueltas en 100 volúmenes de acetona. Se calienta la mezcla a temperatura de 40 a 50°, y por instilación de solución diluída de hidróxido sódico, se mantiene el pH de 7,0 a 7,5. Terminada la condensación, se precipita por adición de cloruro sódico el colorante de la fórmula

20.



25.



380640

se le separa por filtración y se le seca en vacío. Este colorante tinte las fibras de celulosa, por los procedimientos que se han indicado, en tonos verdes brillantes, sólidos a la luz y al lavado.

5. El componente de copulación ftalocianínico empleado se ha preparado de la manera siguiente:
Se deslíen bien en 1000 partes de agua helada 97 partes (= 0,1 mol) de tetrasulfocloruro de niquelof-talocianina y luego se añaden 19,8 partes (= 0,15 moles) de monocarbonato de etilendiamina y 29,1 partes (= 0,11 moles) de 6-hidroxi-4-metil-3-ciano-N-(beta-aminoetil)-piridóna-2. Se agita la mezcla reaccional por 20 horas a temperatura de 20 a 25° y luego de 55 a 60°, mientras por instilación de solución diluida de hidróxido sódico se la mantiene constantemente al pH de 9,5. La condensación está terminada cuando ya no se consume álcali. Para saponificar el grupo de carboxamato, se añade hasta una concentración del 5 % hidróxido sódico sólido y se agita por 4 horas a temperatura de 90 a 95°. A continuación se agrega a 50° ácido clorhídrico concentrado, hasta reacción fuertemente ácida al papel congo. Se precipita el producto por completo con cloruro sódico, se le separa por filtración a 30° y se le lava con 500 volúmenes de ácido clorhídrico al 5 %.
- 10.
- 15.
- 20.
25. Se obtienen colorantes de propiedades semejantes, que tiñen asimismo el algodón o la lana celulósica con matices verdes sólidos, si para acilar reactivamente el colorante intermediario se emplea, en lugar de la meto-

380640



xi-2,4-diclorotriacina, uno de los compuestos siguientes:

- 2,4-dicloro-6-etoxi-triacina,
- 2,4-dicloro-6-propoxi-triacina,
- 2,4-dicloro-6-isopropoxi-triacina,
- 5. 2,4-dicloro-6-(beta-epoxi)-etoxi-triacina,
- cloruro de triclanógeno,
- 2,4-dicloro-6-amino-triacina,
- 2,4-dicloro-6-(beta'-sulfoetil-amino)-1,3,5-triacina,
- 10. ácido 2,4-dicloro-6-fenilamino-3'-sulfónico,
- ácido 2,4-dicloro-6-fenilamino-1,3,5-triacin-2',5'-disulfónico,
- ácido 2,4-dicloro-6-fenilamino-1,3,5-triacin-2'-carboxi-5'-sulfónico,
- 15. 2,4,5,6-tetracloro-pirimidina,
- 2,4,6-tricloro-pirimidina,
- cloruro de ácido 2,3-dicloroquinoxalin-6-carboxílico,
- 2-metilsulfonil-4,5-dicloro-6-metilpirimidina,
- 20. cloruro de ácido alfa,beta-dibromopropiónico
- o
- cloruro de ácido tetrafluorociclobutancarboxílico.

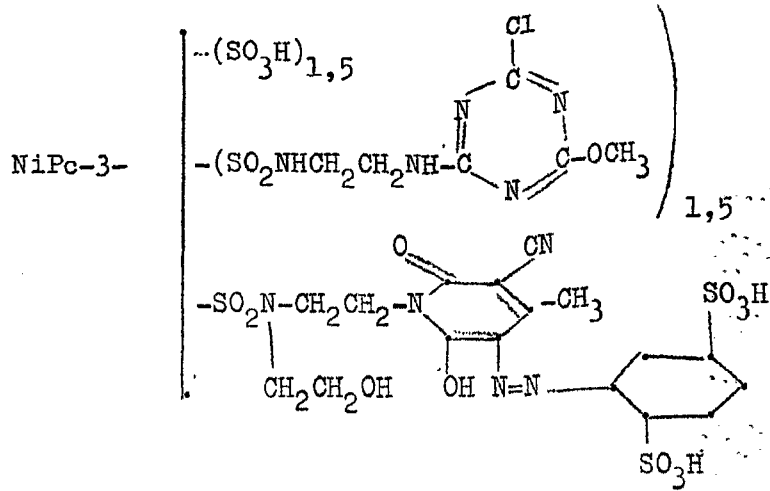
Ejemplo 14

Si se reemplaza la 6-hidroxi-4-metil-3-ciano-N-(beta-aminoetil)-piridona-2 indicada en el Ejemplo 13 por una cantidad equivalente de 6-hidroxi-4-metil-3-ciano-N-[beta-N'-(2'-oxietil)-aminoetil]-piridona-2 y se procede en lo demás de la misma manera, se obtiene el colorante de la fórmula

380640



5.



10.

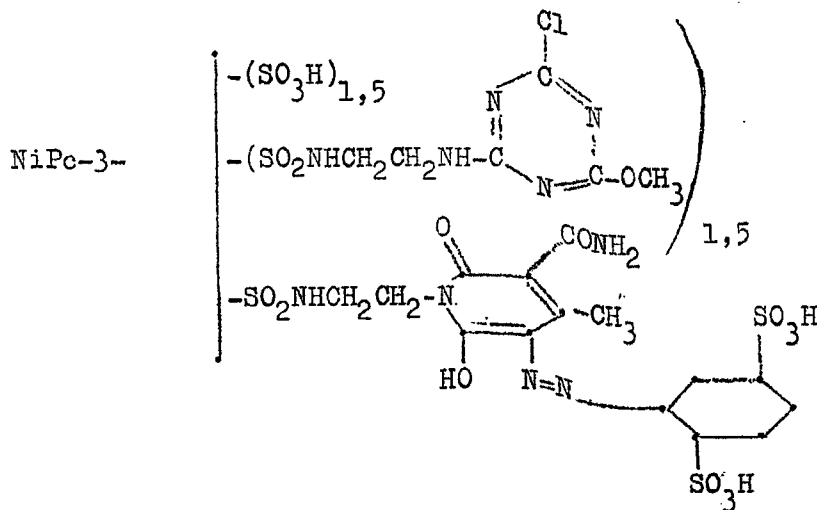
el cual tñe las fibras de celulosa, por los procedimientos que se han indicado, con matices verdes brillantes, sólidos a la luz y al lavado.

Ejemplo 15

15.

Si se reemplaza la 6-hidroxi-4-metil-3-ciano-N-(beta-aminoetil)-piridona-2 indicada en el Ejemplo 13 por una cantidad equivalente de 6-hidroxi-4-metil-3-aminocarbonil-N-(beta-aminoetil)-piridona-2 y se procede en lo demás de la misma manera, se obtiene el colorante de la fórmula

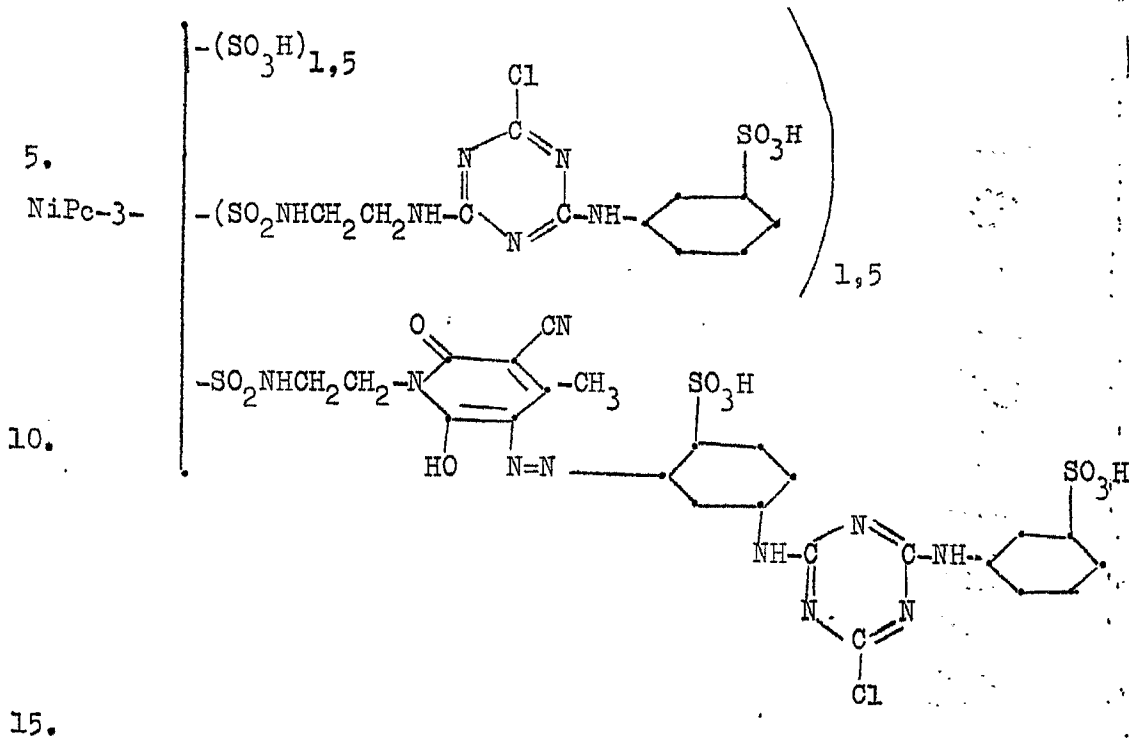
20.



25.

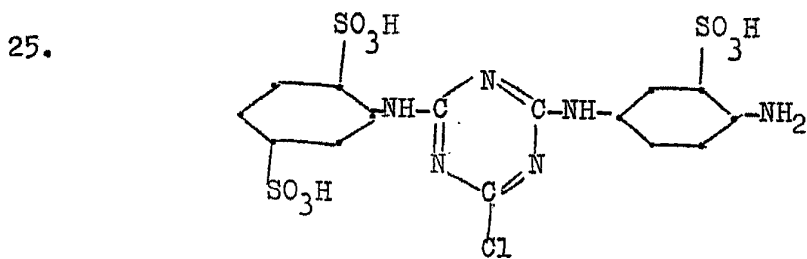
la fórmula

1380640



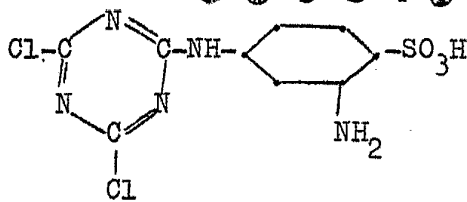
se le separa por filtración y se le seca. Este colorante tinte las fibras de celulosa con matices verdes brillantes, sólidos a la luz y al lavado.

20. Se obtienen colorantes de propiedades igualmente buenas si se reemplaza el componente diazoico que se ha indicado en este ejemplo por cantidades equivalentes de los que se reseñan a continuación y se procede en lo demás de la misma manera:

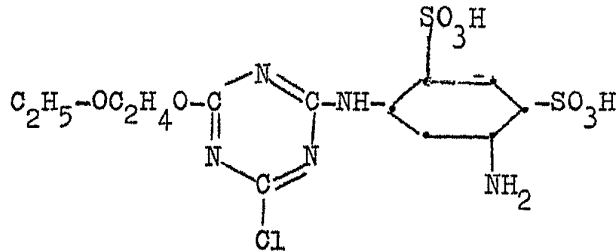




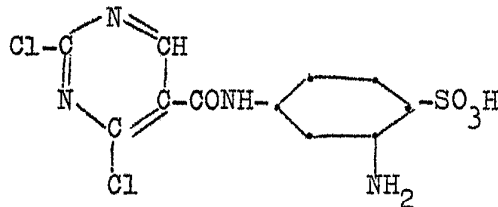
380640



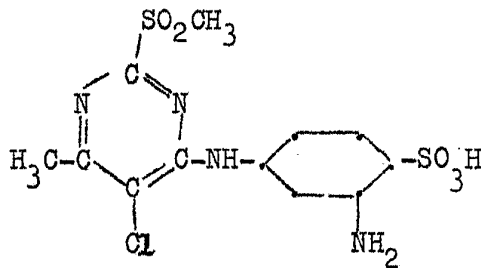
5.



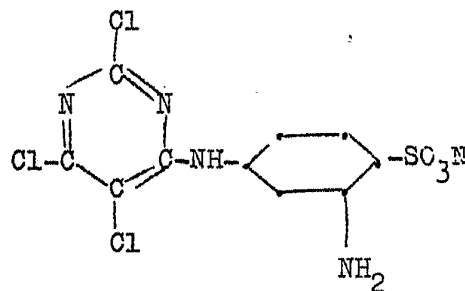
10.



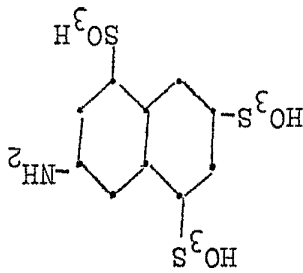
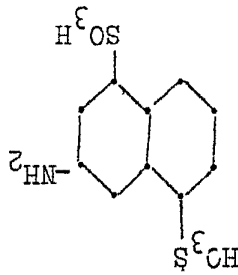
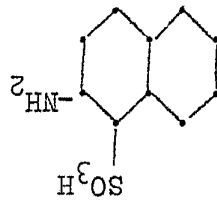
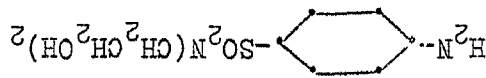
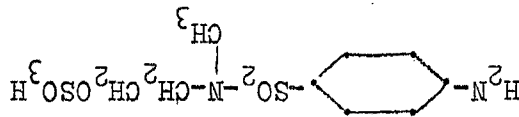
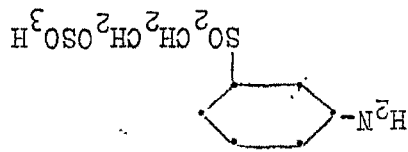
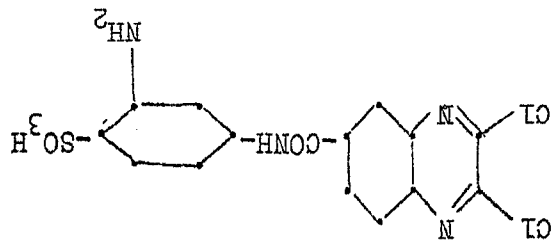
15.



20.



25.



25.

20.

15.

10.

5.

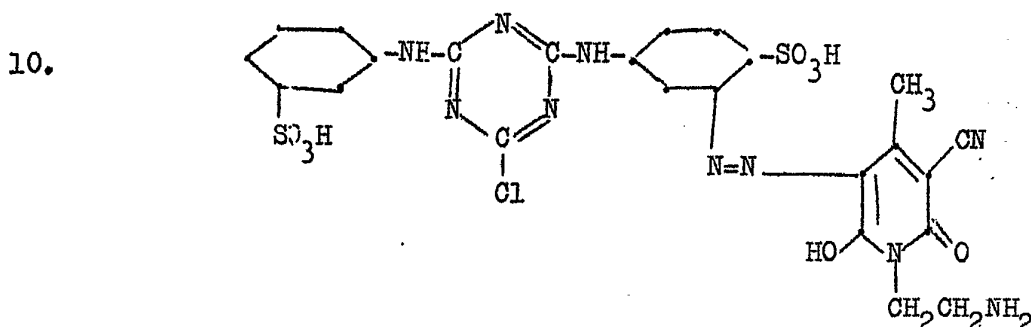
380640



380640

Ejemplo 17

5. Se agitan bien en 1000 partes de agua helada 97 partes de tetrasulfocloruro de níqueloftalocianina y se añade una solución acuosa de 80 partes del colorante azoico de la fórmula



Se agita la mezcla a temperatura de 20 a 25° y se mantiene a pH 8 por instilación de solución de hidróxido sódico. Al cabo de 5 horas se añaden 15,6 partes de N-(beta-oxietil)-etilendiamina y se prosigue la agitación a temperatura de 20 a 25° y con pH 8 por 20 horas. Luego se trata la mezcla reaccional con 100 volúmenes de ácido clorhídrico concentrado, se separa por filtración el colorante intermedio y se le lava con 2000 volúmenes de ácido clorhídrico al 5 %.

20.

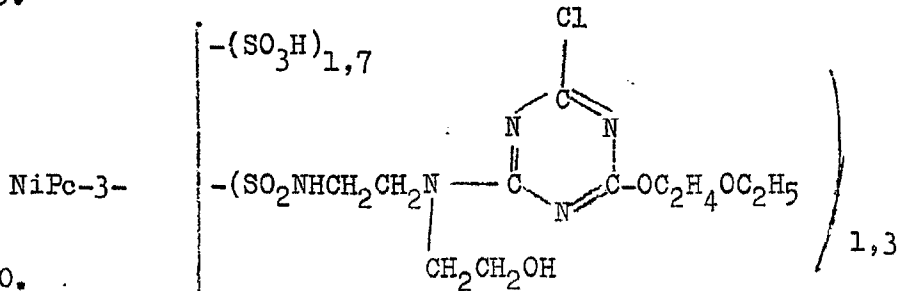
25. El producto obtenido del filtro de succión se agita con 1500 partes de agua y se ajusta a pH 7,5 con solución de hidróxido sódico. Se añaden 36 partes de 2,4-dicloro-6-(beta-etoxi)-etoxi-1,3,5-triacina y se acila a temperatura de 30 a 40° y manteniendo el pH a 8

380640



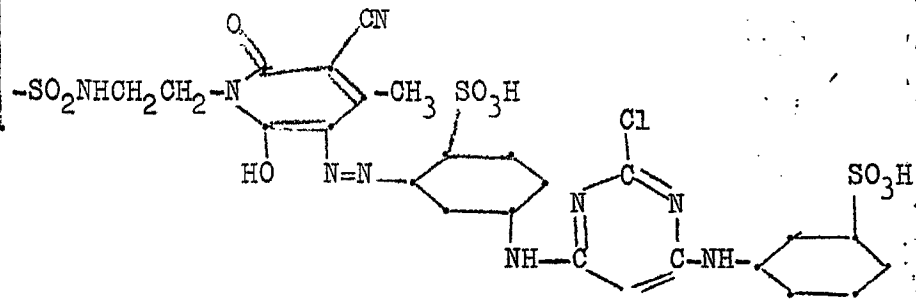
por instilación de solución diluida de hidróxido sódico. Terminada la reacción, se precipita por adición de cloruro sódico el colorante de la fórmula

5.



10.

15.



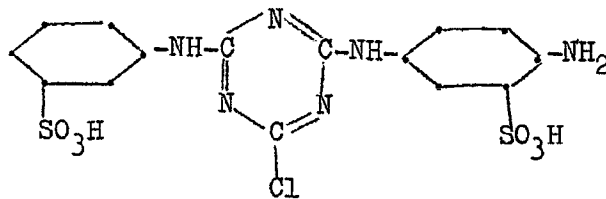
se le separa por filtración y se le seca. Este colorante tinte las fibras de celulosa con matices verdes sólidos.

20.

Ejemplo 18

Se deslien bien en 1000 partes de agua helada 97 partes de tetrasulfocloruro de niqueloftalocianina y se añaden 70 partes del compuesto de la fórmula

25.

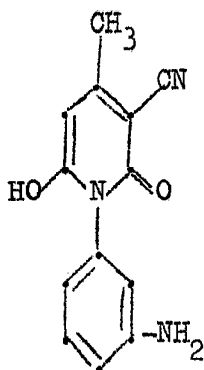


1380640



lo mismo que 29 partes del compuesto de la fórmula

5.



10.

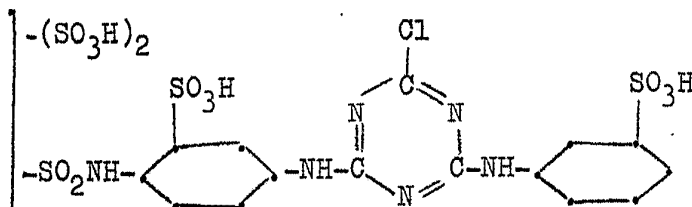
Se agita la mezcla reaccional a temperatura de 20 a 30° y se mantiene el pH de 6,5 a 7,5 por instilación de solución diluida de hidróxido sódico. Terminada la condensación, se enfría hasta 5° y se añaden 30,5 partes

15.

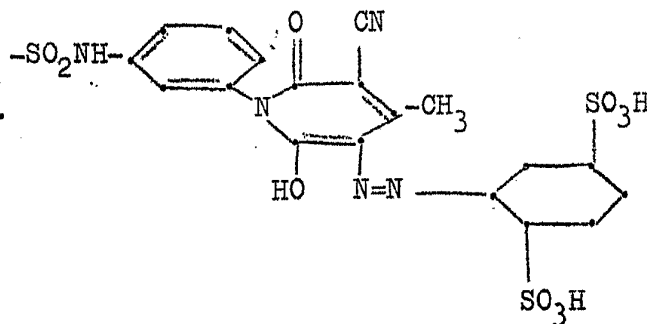
de ácido anilín-2,5-disulfónico diazoado. Se mantiene la mezcla a pH de 6,5 a 7,5 con solución diluida de hidróxido sódico y, terminada la copulación, se precipita con cloruro sódico el colorante de la fórmula

20.

NiPc-3-



25.



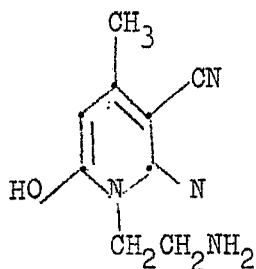
380640



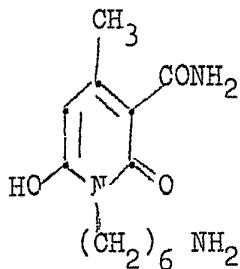
se le separa por filtración y se le seca. Este colorante tinte las fibras de celulosa con matices verdes sólidos.

Si se reemplaza la aminofenilpiridina empleada por los compuestos siguientes:

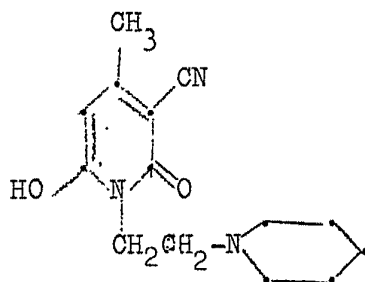
5.



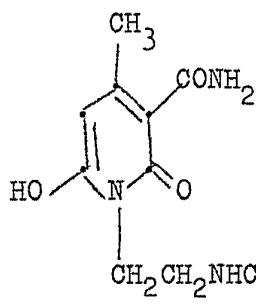
10.



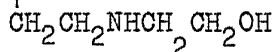
15.



20.



25.



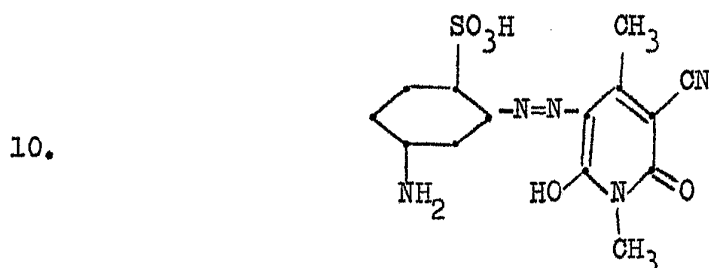
380640



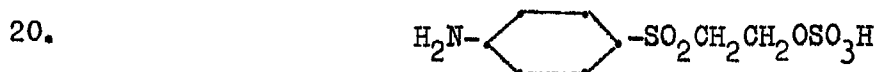
y se procede en lo demás de la misma manera, se obtienen colorantes de propiedades igualmente buenas.

Ejemplo 19

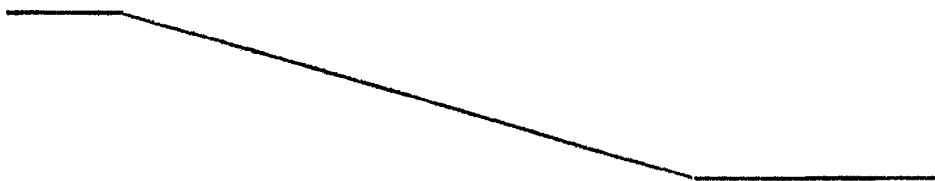
5. Se deslién en 1000 partes de agua helada 97 partes de tetrasulfocloruro de niqueloftalocianina y se añaden 43,6 partes del colorante azoico de la fórmula



15. en forma finamente pulverizada. Agitando bien, se hace remontar la temperatura hasta 20-25° en el curso de tres horas y por instilación de solución diluída de hidróxido sódico se mantiene constantemente la mezcla reaccional a pH de 5 a 6. Al cabo de 20 horas se añaden 42 partes del compuesto de la fórmula

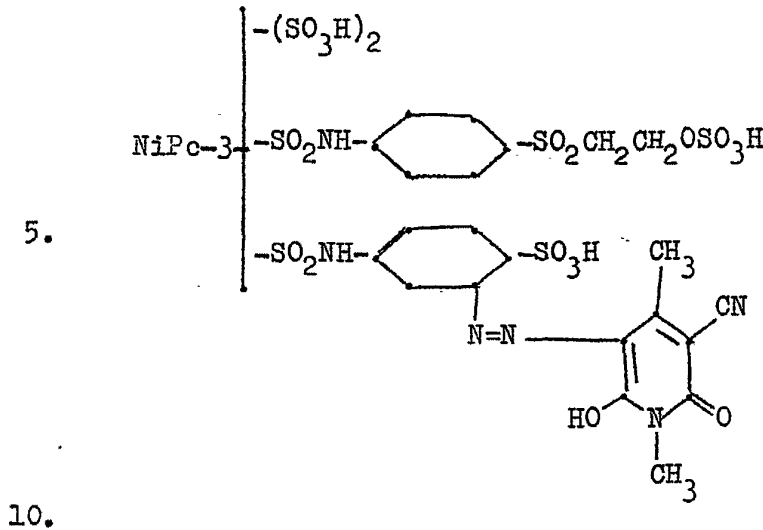


25. y se prosigue la agitación en las mismas condiciones por 24 horas más. Se precipita por completo, mediante adición de cloruro sódico, el colorante originado, de la fórmula





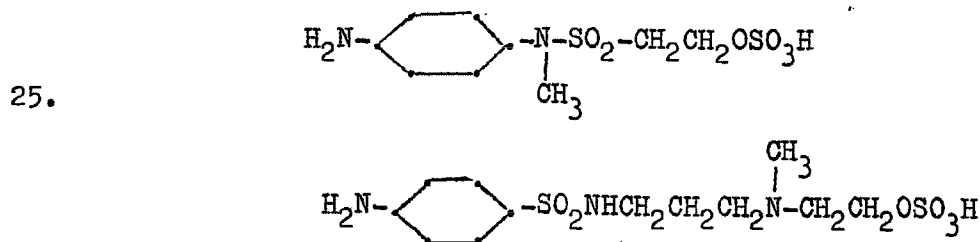
380640



se le separa por filtración y se le seca. Este colorante tiñe las fibras de celulosa con matices verdes puros, sólidos a la luz y al lavado.

15. Si en vez de la 4-aminofenil-(beta-sulfato)-etilsulfona se emplea la respectiva beta-hidroxietilsulfona y a continuación se esterifica su grupo hidroxílico por métodos conocidos, se obtiene el mismo colorante.

20. Se logran colorantes de propiedades igualmente buenas si, en lugar de la 4-aminofenil-(beta-sulfato)-etilsulfona, se utilizan en cantidad equivalente los compuestos que se reseñan a continuación y se procede en lo demás de la misma manera:

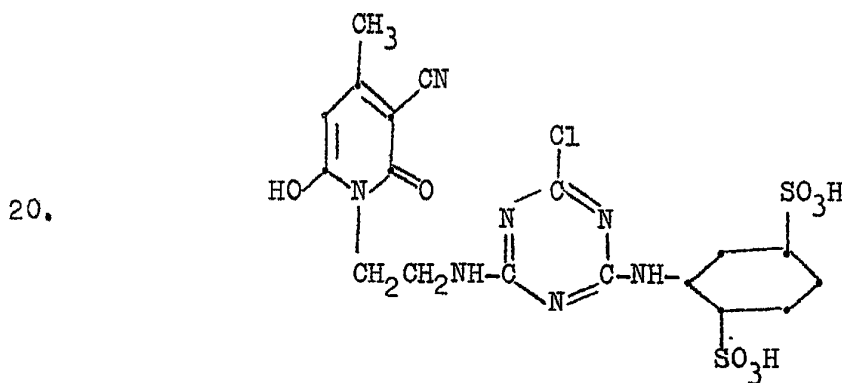


380640



Se separa este producto por filtración y se le lava con una mezcla de 950 partes de solución de cloruro sódico al 5 % y 50 partes de ácido clorhídrico concentrado, hasta que ya no se percibe amina aromática en el filtrado.

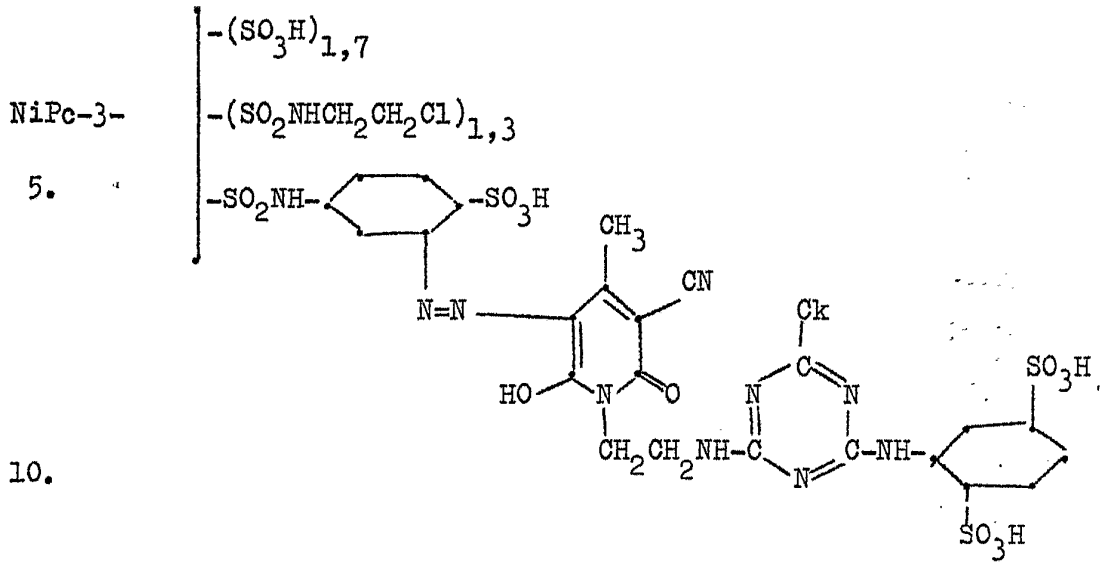
5. La pasta ácida así obtenida se disuelve neutramente en 1400 partes de agua, con adición de hidróxido sódico. Se agregan 55 volúmenes de solución 2-n de nitrito sódico, se enfría hasta temperatura de 0 a 5° por adición de hielo desmenuzado y se echan luego 50 volúmenes de ácido clorhídrico concentrado. Se agita la mezcla de diazoación a temperatura de 5 a 10° por tres horas y luego se destruye con ácido sulfamínico un eventual exceso de nitrito. Seguidamente se añade a la suspensión diazoica una solución acuosa de 63 partes del compuesto de la fórmula
- 10.
- 15.



25. y se ajusta la mezcla de copulación a pH 7 añadiendo solución de hidróxido sódico. Terminada la copulación a temperatura de 10 a 20°, se precipita por adición de cloruro sódico el colorante originado, de la fórmula



380640

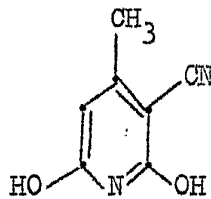


se le separa por filtración y se le seca. Este colorante tinte las fibras de celulosa con matices verdes puros, sólidos a la luz y al lavado.

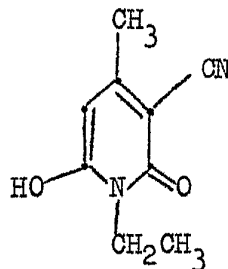
15.

Se obtienen colorantes de propiedades igualmente buenas si se reemplaza el componente de copulación indicado antes por los siguientes:

20.



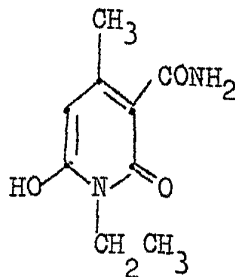
25.



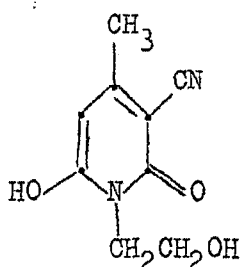


380640

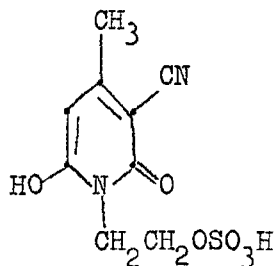
5.



10.



15.

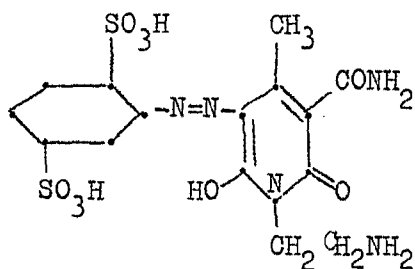


Ejemplo 21

20.

A una suspensión bien agitada de 97 partes de tetrasulfocloruro de níquelofalocianina en 1000 partes de agua helada se agregan 17,4 partes de clorhidrato de beta-cloroetilamina y una solución acuosa, neutra, de 57 partes del colorante azoico de la fórmula

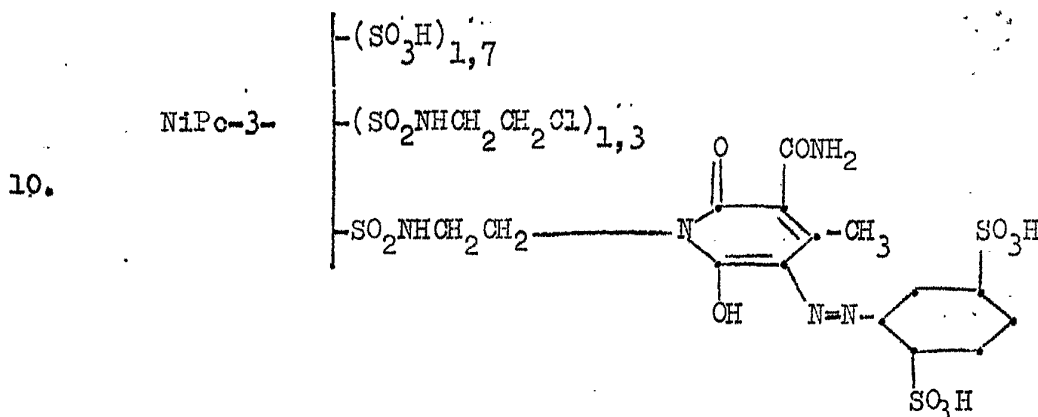
25.





380640

5. Se agita la mezcla reaccional a temperatura de 20 a 25° durante 15 horas y luego a temperatura de 45 a 50° durante 10 horas y se la mantiene constantemente a pH 7,0 a 7,5 por instilación de solución diluida de hidróxido sódico. Se precipita por adición de cloruro sódico el colorante de la fórmula



15. se le separa por filtración y se le seca. Este colorante tinte las fibras de celulosa con matices verdes puros, sólidos al lavado y a la luz.

1. Prescripción para teñir por fulardeo, con fijación por calor seco.

20. Se disuelven en 75 partes de agua 3 partes de colorante, 2 partes de carbonato sódico y 25 partes de urea. Con esta solución se impregna un tejido de algodón que luego se exprime hasta el 75 % de incremento 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.

2. Prescripción para teñir por fulardeo, con fijación

380640



por vapor

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

b) (para colorante reactivos de reacción rápida)

20. Se disuelven en 100 partes de agua 2 partes de colorante, con adición de 0,5 partes de sodio m-nitrobenzensulfónico. Con la solución resultante se impregna un tejido de algodón de modo que aumente en el 75 % de su peso y luego se le seca.

25. A continuación se impregna el tejido con una solución, caliente a 20°, que contiene por litro 5 gramos de hidróxido sódico y 300 gramos de cloruro sódico, se le exprime hasta el 75 % de incremento de peso, se vaporiza la tintura durante 5 a 30 segundos a temperatura de 100 a 101°, se enjuaga, se enjabona durante un cuarto de hora en una solución hirviente al 0,3 % de un detergente desio-



nizado, se vuelve a enjuagar y se seca.

3. Prescripción para teñir por fulardeo con fijación por permanencia en frío

5. Se disuelven 2 partes de colorante en 95 partes de agua. Después del enfriamiento, se añaden a la solución de colorante 5 partes de lejía sódica 10-n y 2 partes de cloruro sódico. Con esta solución se impregna un tejido de algodón, que luego se exprime hasta el 60 % de incremento de peso y se mantiene en estado húmedo a la temperatura del ambiente durante 12 a 14 horas. A continuación se lava con agua fría y agua hirviente y seca.

Se logra ya una fijación satisfactoria después de 6 horas de reposo en lugar de 12 a 14 horas.

4. Prescripción para tinción directa

15. Se disuelven en 400 partes de agua 2 partes de colorante con 80 partes de fosfato trisódico y se diluye 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 otra vez 80 partes de cloruro sódico, se aumenta en un cuarto de hora la temperatura hasta 80° y se mantiene durante media hora esta temperatura. Luego se enjuaga y se enjabona la tintura resultante, durante 15 minutos, en una solución hirviente al 0,3 % de un detergente desionizado. La tintura presenta excelentes propiedades de solidez.

5. Prescripción para tinción directa de la lana

En un baño tintóreo que contiene, en 3000 partes de agua, 10 partes de sulfato sódico cristalizado 6 par-

380640



- tes de ácido acético al 40 %, 0,5 partes de un producto de adición de oclilamina y óxido de etileno y 2 partes de colorante se introducen a temperatura de 50° a 80° 100 partes de hilo de tricot de lana. Se calienta el baño en el curso de media hora hasta la temperatura de ebullición y luego se tific hirviendo durante una hora. A continuación se enjuaga la lana y se la seca.
- 5.

6. Prescripción para estampar

- a) Se mezclan 2 partes de colorante en 20 partes de urea, se disuelve la mezcla en 28 partes de agua y se des-
10. lica la solución en 40 partes de un espesamiento de alginato sódico al 5 %. Luego se añaden 10 partes de una solución de carbonato sódico al 10 %. Con la pasta de estampar así obtenida se estampa un tejido de algodón en una
15. estampadora de rodillos, se seca y se vaporiza el género estampado resultante durante 8 minutos, a 100° y con vapor saturado. Luego se enjuaga a fondo en agua fría y agua caliente el tejido estampado, con lo que se pueden
20. quitar de la fibra con mucha facilidad las porciones no fijadas químicamente, y a continuación se seca.

b) (Para colorantes reactivos de reacción rápida)

- Agitando rápidamente, se dispersan 2 partes de colorante en 100 partes de un espesamiento generatriz que contiene 45 partes de espesamiento de alginato sódico
25. al 5 %, 32 partes de agua, 20 partes de urea, 1 parte de sodio de m-nitrobenzensulfónico y 2 partes de bicarbonato sódico.

Con la pasta de estampar así obtenida se estampa un tejido de algodón en una estampadora de rodillos y se va-

380640



poriza el género estampado resultante durante 1 a 2 minutos a 100° y con vapor saturado. Luego se enjuaga a fondo con agua fría y agua caliente el tejido estampado, lo que permite quitar de la fibra con mucha facilidad las porciones no fijadas químicamente, y a continuación se seca.

5.

= . =

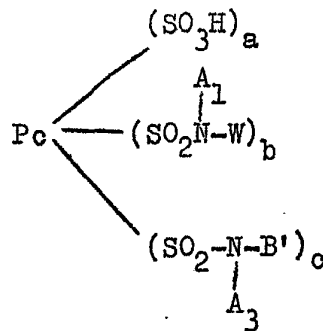
N O T A

10. Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patentes suizas núms. 8983/69 del 12.6.69, 18644/69 del 15.12.69 5874/70 del 20.4.70.

15.

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

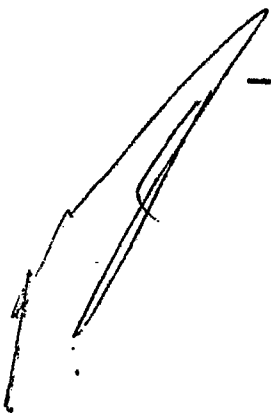
20.

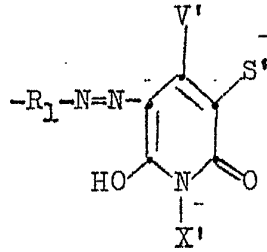


en la que

25.

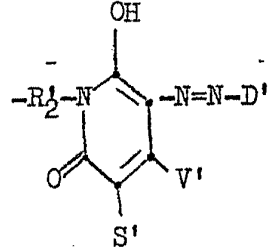
- Pc significa un radical ftalocianínico;
- W significa un radical fibrorreactivo;
- B' significa un radical de la fórmula





5.

6



10.

D' significa el radical de un componente diazoico (de preferencia, provisto de grupos sulfónicos), el cual puede contener también radicales fibrorreactivos en calidad de substituyentes;

15.

X' significa hidrógeno o un radical orgánico, eventualmente fibrorreactivo;

R₁ significa un miembro puente aromático o un miembro puente aralifático ligado aromáticamente al puente azoico;

R'₂ significa un miembro puente alifático, cicloalifático, aromático, aralifático o heterocíclico;

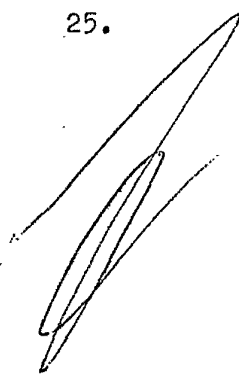
20.

R y R' significan miembros puentes aromáticos, alicíclicos o alifáticos;

25.

A₁ y A₃ significan radicales alquílicos o aralquílicos de peso molecular bajo (que preferentemente contienen a lo sumo 4 átomos de carbono ligados alifáticamente) o hidrógeno;

S' significa hidrógeno, un radical orgánico o un grupo degradado de ácido sulfónico o ácido carboxílico;





V' significa hidrógeno, un radical orgánico o un grupo degradado de ácido carboxílico;

a, b y c representan números enteros o fraccionarios;

5. y

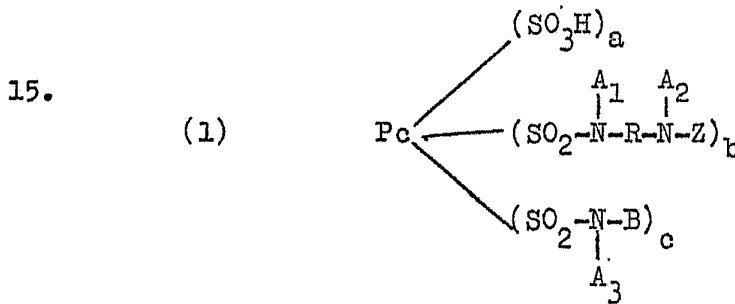
b y c deben ser a lo menos 1,0,

mientras que

a + b + c debe ser un número entero o fraccionario entre 3,0 y 4,0

10. por condensación, acilación o copulación.

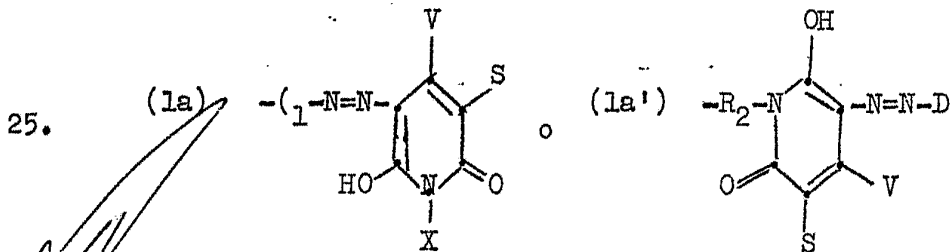
2. Procedimiento para la preparación de colorantes ftalocianínicos de la composición



20. en la que

Pc significa un radical ftalocianínico;

B significa un radical de la fórmula





380640

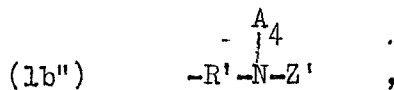
D significa el radical de un componente diazoico (preferentemente, provisto de grupos sulfónicos), el cual puede contener también como substituyente radicales fibrorreactivos, por ejemplo un radical de la fórmula

5.



10.

X significa hidrógeno, un grupo alquílico de peso molecular bajo, eventualmente substituído, o un radical de la fórmula



15.

R₁ significa un miembro puente aromático o un miembro puente aralifático ligado aromáticamente al puente azoico;

R₂ significa un miembro puente alifático o cicloalifático o un miembro puente aralifático

20.

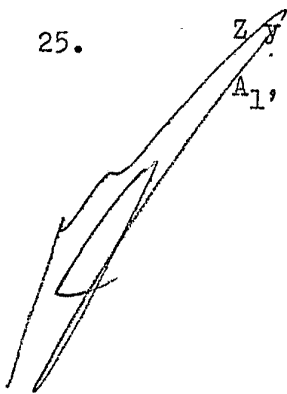
o heterocíclico ligado alifáticamente al anillo piridónico;

R y R' significan miembros puentes aromáticos, alifáticos o alifáticos;

25.

Z y Z' significan grupos fibrorreactivos;

A₁, A₂, y A₄ significan radicales alquílicos o aralquílicos de peso molecular bajo (que contienen preferentemente a lo sumo 4 átomos de carbono ligados alifáticamente) o hidrógeno;



380640



S significa un grupo de sulfona, sulfonamida, carbonamida, éster carboxílico o ciano;

V significa un grupo alquílico o arílico de peso molecular bajo o un grupo de éster carboxílico o de amida carboxílica;

5.

a, b y c representan números enteros o fraccionarios; y

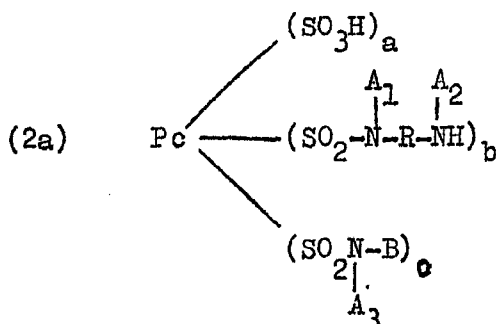
b y c deben ser a lo menos 1,0, mientras que

10. a+ b+ c debe ser un número entero o fraccionario entre 3,0 y 4,0,

caracterizado por:

a) acilarse una amina de la fórmula

15.



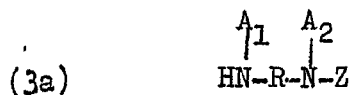
20.

con un compuesto de la fórmula

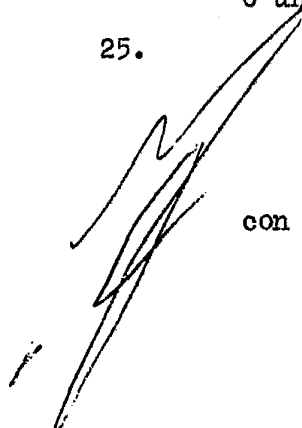


o una amina de la fórmula

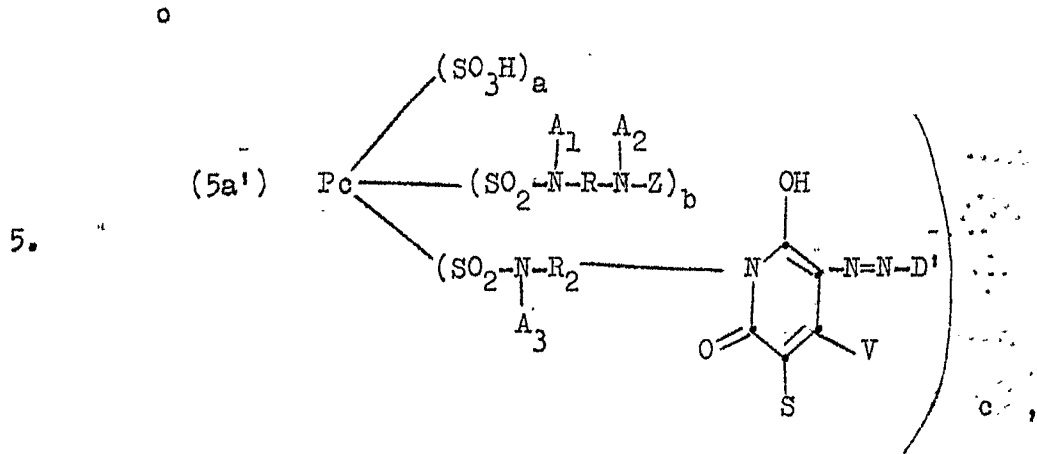
25.



con un compuesto de la fórmula



380640



10. donde

D' significa el radical de un componente diazoico que contiene un grupo amínico acilable, con un compuesto de la fórmula



15.

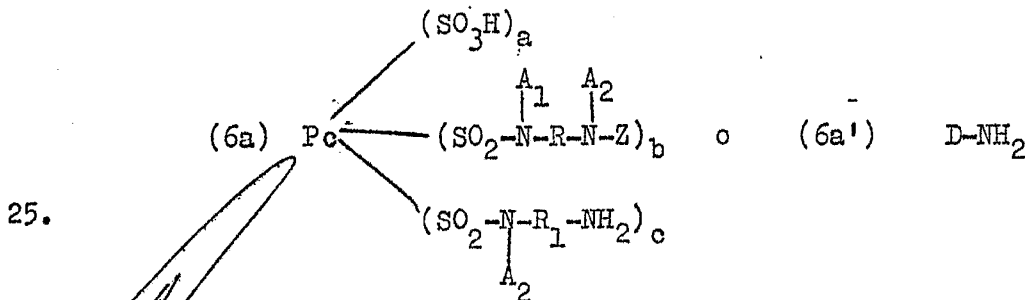
donde

Y significa un átomo reactivo o un grupo reactivo (sobre todo, un átomo de bromo o, en particular, de cloro);

20.

o bien

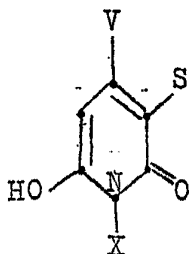
b) copularse una amina diazoada de la fórmula



con un componente de copulación de la fórmula



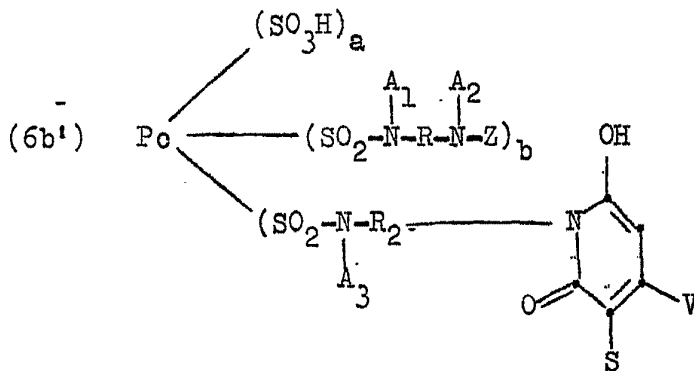
(6b)



5.

o

10.



c.

15.

3. Procedimiento según la reivindicación 2,

caracterizado por emplearse productos de partida de la fórmula que se ha indicado en los que Pc significa el radical de una cupro- o niquelo-ftalocianina, D significa un radical sulfobencénico o sulfonaftalínico, A₁, A₂, A₃ y A₄ significan metilo, etilo, hidroxietilo o, en particular, hidrógeno, R, R₂ y R' significan radicales alifáticos con 1 a 6 átomos de carbono, R₁ significa un radical sulfofenilénico, a significa a lo menos 1, 0 y a + b + c = 4, 0.

20.

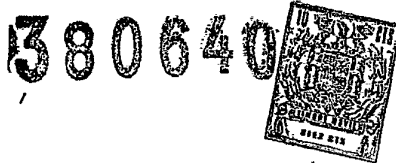
25.

4. Procedimiento según la reivindicación 2,

caracterizado por emplearse productos de partida de las fórmulas que se han indicado en los que Z o Z' significan un radical alcanoílico o alquilsulfonílico de peso molecular bajo, substituido por un átomo desdoblado o un grupo desdo-



- blable; un radical alquenoílico o alquensulfonílico de peso molecular bajo, eventualmente substituido por un átomo desdoblable; un radical carbocíclico o heterocíclico, que contiene un anillo pentagonal o hexagonal y está ligado por medio de un grupo de carbonilo o sulfonilo y substituido por un átomo desdoblado o un grupo desdoblable; o un radical triacénico o pirimidínico ligado directamente por un átomo de carbono y substituido por un átomo desdoblable o un grupo desdoblable.
- 5.
10. 5. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por emplearse productos de partida de las fórmulas que se han indicado en los que Z o Z' significan un radical de alfa-cloroacetil-, acril-, alfa-cloro- o bromoacril-, alfa,beta-dicloro- o dibromo-propionilo o un radical de beta-cloro-, bromo-, sulfato, fenilsulfonil-, beta-sulfatoctilsulfonil- o 4,5-dicloropiracina-6-il-1-propinilo.
- 15.
20. 6. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por emplearse productos de partida de las fórmulas que se han indicado en los que Z y Z' significan un radical de 2,6-dicloropirimidin-5-carbonilo, 2,3-dicloroquinoxalin-7-carbonilo, 1,4-dicloroftalacin-7-carbonilo o 2-vinilsulfonil-(2,1,2)-bicycloheptan-5-carbonilo.
25. 7. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por emplearse productos de partida de las fórmulas que se han indicado en los que Z o Z' significan un radical de vinilsulfonilo, beta-sulfato- o -diethylaminoethylsulfonilo o un radical de 2-clorobenzotiazol-5- o -6-sulfonilo.



5. 8. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por emplearse productos de partida de las fórmulas que se han indicado en los que Z ó Z' significa un radical de 2,4,5-tricloropirimidilo-6 o 2-metilsulfonil-4-metil-5-cloropiridilo-6.
10. 9. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por emplearse productos de partida de las fórmulas que se han indicado en los que Z o Z' significan un radical de 1,3,5-triacinilo-6 que contiene en la posición 2 un átomo de flúor, de cloro o de bromo, un grupo cuaternario de piridinio o trimetilamonio o un grupo sulfónico y en la posición 4 un átomo de cloro o de bromo, un grupo amínico (eventualmente, substituído) o un grupo hidroxílico eterificado.
15. 10. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por emplearse productos de partida de las fórmulas que se han indicado en los que Z o Z' significan un radical de 2-cloro-1,3,5-triacinilo-6 que contiene en la posición 4 un átomo de cloro, un grupo amínico (eventualmente substituído por grupos de peso molecular bajo de alquilo, sulfometilo, hidroxialquilo o sulfatoetilo o por grupos substituídos o insubstituídos de fenilo, sulfofenilo o carboxifenilo), un grupo de N-piperidilo o morfolinilo o un grupo de alcóxilo o alcóxialcoxilo.
20. 11. Procedimiento según la reivindicación 2 para la preparación de colorantes que contienen en calidad de radical reactivo un radical monohalogenotriacínico caracterizado por prepararse primeramente el respectivo colorante dihalogenotriacínico y a continuación reemplazarse
- 25.



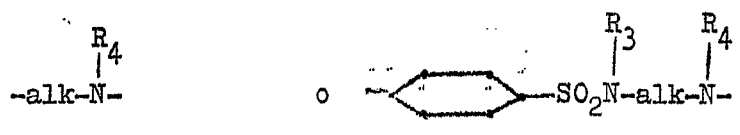
en éste, por condensación con un compuesto amínico o hidroxílico, un átomo de halógeno ligado al núcleo triacínilo por un grupo amínico o un grupo hidroxílico eterificado.

- 12. Procedimiento según la reivindicación 2,
- 5. para la preparación de colorantes que contienen en calidad de radical reactivo un radical de acrílo o de alfa-bromo- o cloro-acrílo, caracterizado por prepararse primeramente el respectivo colorante alfa-bromo- o cloropropionílico o el respectivo colorante alfa,beta-dibromo- o dicloro-propionílico y a continuación disociarse en éste, por tratamiento con agentes aceptores de ácido, bromuro de hidrógeno o cloruro de hidrógeno.

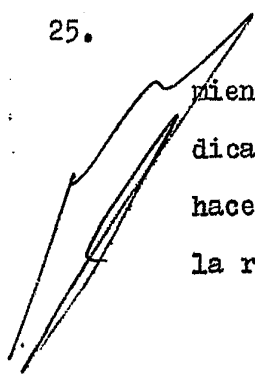
- 13. Procedimiento según la reivindicación 1,
- 15. para la preparación de colorantes de la fórmula indicada en los que W significa un radical vinílico, beta-halogenvinílico, beta-halogenetílico o beta-sulfatoetílico, ligado directamente o por medio de un puente de la fórmula



- 20. o un radical beta-halogenvinílico, beta-halogenetílico o beta-sulfatoetílico, ligado por medio de un puente de la fórmula



- 25. mientras que R₃ y R₄ representan átomos de hidrógeno o radicales alquílicos de peso molecular bajo, caracterizado por hacerse reaccionar un compuesto de la fórmula indicada en la reivindicación 1, pero en el que

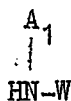


380640



está reemplazado por un átomo de cloro, con compuestos de la fórmula

5.

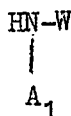


donde

W tiene el mismo significado que antes.

10.

14. Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado por hacerse reaccionar con un compuesto de la fórmula



15.

en la que

W significa un radical beta-hidroxietílico ligado directamente o por medio de uno de los puentes que se han indicado,

20.

y esterificarse por reacción con ácido sulfúrico en el producto resultante, el grupo hidroxílico.

15. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado en que las fórmulas indicadas V significa un grupo fenílico o un grupo alquílico de peso molecular bajo y S significa un grupo alquilsulfonílico de peso molecular bajo, un grupo carbonamídico o sulfonamídico (primario o mono- o di-substituido en el átomo de nitrógeno por radicales alquílicos de peso molecular bajo) o un grupo ciano.

25.

16. Procedimiento para la preparación de colorantes

380640



ftalocianínicos.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 90 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

5:

Madrid, a 11 de Junio de 1970

p.a. JAMIE ISERN

p. p.

~~Firmado: JOSE F. NIETO~~