



CO9B

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

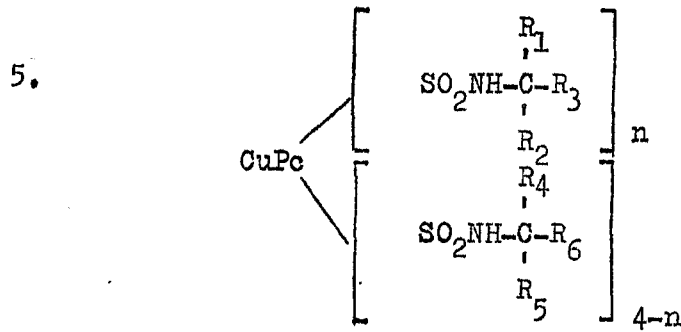
428337

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE TETRA-(ALQUIL-SULFAMOIL)-CUPROFTALOCIANINAS" a favor de la firma suiza CIBA-GEIGY AG, residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Se ha descubierto que se llega a nuevas y valiosas tetra-(alquilsulfamoil)-cuproftalocianinas de la fórmula



10. en la que

CuPc significa un radical cuproftalocianínico;



$R_1, R_2$  y  $R_3$  significan radicales alquílicos con un total de 7 a 12 átomos de carbono;

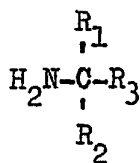
$R_4, R_5$  y  $R_6$  significan radicales alquílicos con un total de 11 a 13 átomos de carbono;

5.

y

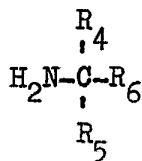
$n$  significa un número por valor de 0 a 4, si se hace reaccionar 1 mol de cloruro de cuproftalocianintetrasulfonilo con  $n$  moles de una amina de la fórmula

10.



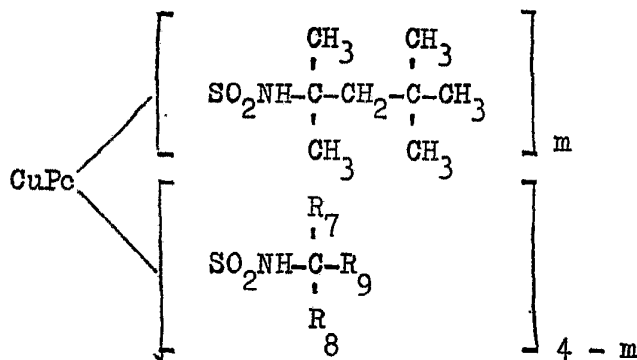
y  $4-n$  moles de una amina de la fórmula

15.



Tienen interés especial las tetra-(alquilsulfamoil)-cuproftalocianinas de la fórmula

20.



25.

donde

$R_7, R_8$  y  $R_9$  significan radicales alquílicos con un total



1. 1974

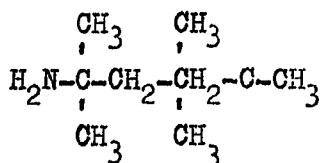
de 11 a 13 átomos de carbono y  
m significa un número por valor de 1 a 3,  
y en particular aquellas en las que  $m = 2$ .

Los tetrasulfocloruros de cuproftalocianina

5. que sirven de materia de partida se obtienen por procedimiento conocido, mediante reacción de CuPc con ácido clorosulfónico a temperatura alta, en cuyo caso está indicado, para la transformación de los grupos de ácido sulfónicos libres todavía existentes, un tratamiento
10. ulterior con cloruro de tionilo. De la mezcla reaccional pueden aislarse luego de la manera ordinaria los sulfocloruros de Cu-Pc formados. Se sabe que además del cloruro de tetrasulfonilo se origina siempre una pequeña porción de cloruro de trisulfonilo. Las sulfonamidas
15. obtenidas por el procedimiento de este invento constituyen pues una mezcla de tetrasulfonamidas y trisulfonamidas.

En concepto de aminas se emplea preferentemente una mezcla de m moles de la octilamina de la fórmula

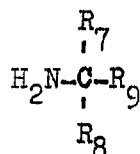
20.



y 4-m moles de una mezcla, que se depende con el nombre

25.

comercial de Primene 81-R, de aminas de la fórmula





donde

$R_7$ ,  $R_8$  y  $R_9$  significan radicales alquílicos con un total de 11 a 13 átomos de carbono y

$m$  significa un número por valor de 1 a 3, y en particular 2.

5.

La reacción se efectúa preferentemente en medio acuoso, en presencia de agentes aceptores de ácido, como hidróxidos alcalinos o alcalinotérreos, carbonatos alcalinos, acetatos alcalinos o bases terciarias, como la piridina. Como agente aceptor de ácido se emplea de conveniencia un exceso de las aminas empleadas para la reacción, con lo que se originan los clorhidratos de estas aminas, de los que después de la reacción pueden volver a regenerarse las aminas. La temperatura para la reacción puede oscilar dentro de amplios límites; lo más ventajoso es actuar a temperaturas bajas (por ejemplo, entre 0 y 20°).

10.

15.

Dado que las sulfonamidas resultantes son insolubles en agua, es fácil separarlas de la mezcla reaccional por filtración.

20.

Las tetrasulfonamidas de Cu-Pc obtenidas se distinguen por extraordinaria solubilidad en los disolventes orgánicos, particularmente en los alcoholes inferiores (como el metanol, el etanol, el n-propanol o el isopropanol), los éteres monoalquílicos de alquilenglicol (por ejemplo, éter monometílico o monoetilico de etilenglicol), los alquilenglicoles (como el propilenglicol), los alcoholes aralifáticos (como el alcohol bencílico) o las mezclas de tales alcoholes, y además en las cetonas

25.



5. alifáticas inferiores (por ejemplo, acetona, metiletilcetona, metilisobutilcetona o aún ciclohexanona), en los ésteres de ácido carboxílico (por ejemplo, acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de butilo o monoacetato de glicol), en los hidrocarburos aromáticos (como benceno, tolueno o xileno) y en los hidrocarburos halogenados, de preferencia hidrocarburos alifáticos inferiores (como el cloroformo, el cloruro de metileno, el cloruro de etileno o el tetracloruro de carbono).
10. Las soluciones se distinguen por extraordinaria estabilidad.
- Gracias a su buena solubilidad en los disolventes que se han citado, los nuevos colorantes se prestan para teñir soluciones de polímeros filmógenos o fibrógenos.
15. Por su buena solubilidad en las cetonas que se han mencionado antes, y especialmente en la acetona, las sales colorantes obtenibles según este invento son aptas para teñir en la masa para hilar el 2 1/2-acetato de celulosa.
20. A causa de su buena solubilidad en los alcoholes, las nuevas sales colorantes son sumamente aptas para teñir soluciones alcohólicas de polímeros filmógenos.
- En concepto de soluciones alcohólicas de polímeros filmógenos deben entenderse aquí en particular las lacas líquidas o barnices líquidos que sirven para las tintas destinadas a la impresión flexo. En calidad de polímeros estas soluciones contienen, por ejemplo, resinas naturales (como la goma laca o la goma copal de Manila) o derivados de celulosa (por ejemplo, éteres de
- 25.



- celulosa, como la etilcelulosa, o ésteres de celulosa, como la nitrocelulosa), resinas de maleinato o resinas de fenol-formaldehído (de preferencia modificadas con colofonia, como los productos que se describen en la
5. patente norteamericana 2.347.923), resinas de poliamida (es decir, productos de policondensación de poliaminas con compuestos policarboxílicos, que se describen, por ejemplo, en la patente norteamericana 2.663.649), condensados de formaldehído-urea y formaldehído-melamina, con-
10. densados de cetona-formaldehído, acetatos de polivinilo y resinas de ácido poliacrílico (por ejemplo, resina de acrilato de polibutilo) o sus mezclas.

- Al propio tiempo las soluciones alcohólicas de polímeros filmógenos pueden contener todavía las materias auxiliares acostumbradas en la industria de las lacas y los barnices, como reticuladores (por ejemplo, bis-hidroxiálquilamidas de ácidos grasos superiores, como la bis-(beta-hidroxietil)-amida de ácido graso de aceite de coco).
- 15.

20. Estas soluciones alcohólicas de polímeros filmógenos con un contenido de sales colorantes conformes a este invento sirven, por ejemplo, para imprimir o estampar materias de diversa naturaleza, como láminas metálicas (por ejemplo, de aluminio), hojas de papel, vidrio, láminas de resina sintética, películas de resina sintética,
25. etc. Se conservan bien en almacén y dan sobre los materiales citados revestimientos resistentes al agua.

En los ejemplos que siguen, mientras no se haga constar otra cosa, las partes significan partes en



peso, y los porcentajes, porcentajes en peso.

EJEMPLO 1

1. Tetrasulfocloruro de cuproftalocianina

- Por debajo de los 30° y en una media hora se introducen
5. 58 g (0,1 mol) de cuproftalocianina al 100% en 650 g de ácido clorosulfónico sin hierro.
- Se calienta durante 1 hora a 110-115° y después de otra hora a 140-145°. A continuación
10. se mantiene durante 4 horas la temperatura a 140-145° y luego se enfría hasta 80° y a esta temperatura se instilan, en el curso de 1/2 hora,
- 57,5 g de cloruro de tionilo.
15. Se mantiene la temperatura a 80° durante una hora todavía y se deja enfriar hasta la temperatura del ambiente durante una noche. Luego se vierte la mezcla reaccional en
- 500 cc de agua y
20. 1000 g de hielo y durante el vertimiento se agregan todavía
- 3000 g de hielo,
- Se deja en agitación durante 1/2 hora, se filtra y se lava con
25. 3000 g de agua y un poco de hielo hasta que la última descarga de lavazas da reacción congo-neutra hasta una pizca congo-gris.

2. Tetrasulfonamida de cuproftalocianina



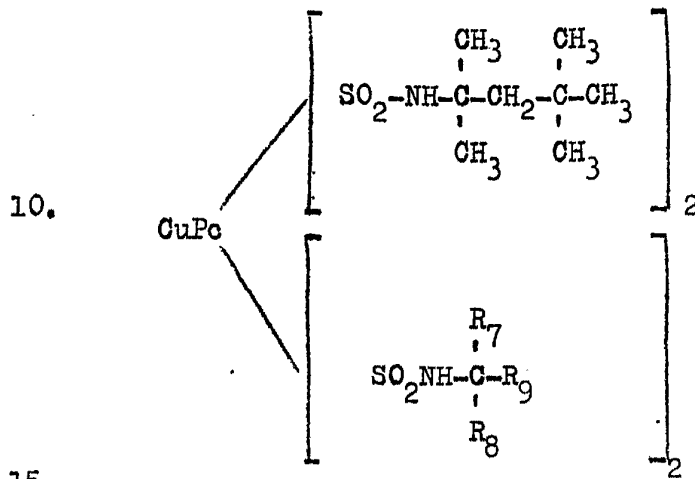
- El tetrasulfocloruro de Cu-Pc separado por filtración se suspende en
- 500 cc de agua y  
500 cc de hielo, se ajusta con agua a un volumen de 1600 cc y se lleva con
5. 0,5 g aproximadamente de NaOH al 100% en 5 cc de agua a un pH de 6 a 6,5.
- Luego, a temperatura inferior a 3° (enfriamiento directo por adición de hielo), se instila en el curso de 4 a 5 horas una mezcla de
10. 82,4 g de Primene 81-R (de la Rohm and Haas) = 0,414 moles, y  
53,4 g de terciocetilamina (de la Rohm and Haas) = 0,414 moles.
15. Durante la instilación de las alquilaminas se añaden  
300 g de hielo, en tres porciones. Se deja que durante la noche la temperatura suba hasta la del ambiente y luego se agregan en el curso de 10 minutos
20. 10 g de ácido fórmico al 100 % (como producto comercial, al 85 % aproximadamente), de modo que la reacción dé índice claramente ácido al tornasol. Se calienta entonces en 10° por hora hasta que la temperatura alcanza los 55° y a partir de ahí se la mantiene a este nivel por 2 a 3 horas.
25. Durante este tiempo se añaden todavía  
4 g de ácido fórmico. Luego se enfría hasta 35° y se filtra. Se lava primeramente con



2000 cc de agua a 35° que contiene

2 g de ácido fórmico y a continuación otra vez con 1000 cc de agua a 35° y se seca en la cámara secadora a 80°.

5. Rendimiento: 150 g del colorante de la fórmula



donde

R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub> y R<sub>9</sub> juntos presentan de 11 a 13 átomos de carbono.

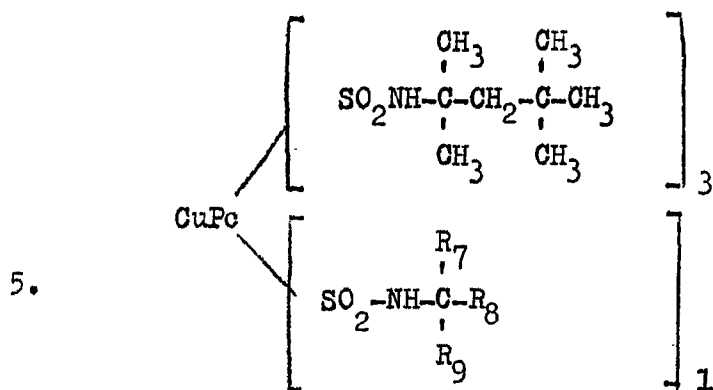
EJEMPLO 2

20. La torta del filtro de succión constituida por tetrasulfocloruro de Cu-Pc, obtenida según el Ejemplo 1 a partir de 58 g (0,1 mol) de cuproftalocianina, se suspende en 500 cc de agua y

25. 500 g de hielo y se ajusta con agua a un volumen de 1600 cc. Por adición cautelosa de 0,5 a 1 g de NaOH al 100% en 10 cc de agua se lleva la suspensión a pH 6-6,5. Luego, a temperatura inferior a 3° (enfriamiento directo por adi-



- ción de hielo) se instila en el curso de  
4 a 5 horas una mezcla de  
41,2 g (= 0,207 moles) de Primene 81-R (de Rohm &  
Haas) y
5. 80,1 g (= 0,621 moles) de terciocetilamina.  
Durante la instilación de las alquilaminas  
se añaden en tres porciones  
300 g de hielo. Se deja que la temperatura suba  
durante la noche hasta la temperatura del  
ambiente y luego se agregan en el curso de  
10 minutos
10. 10 a 15 cc de ácido fórmico al 100% (en forma de pro-  
ducto comercial al 85%) de modo que la mezcla  
reaccional de índice claramente ácido al  
tornasol. Se va calentando entonces en 10 a  
15° por hora hasta que la temperatura alcanza  
55-60° y en este punto se añaden todavía  
4 a 5 g de ácido fórmico. Luego se calienta hasta  
35° y se filtra. El producto del filtro de  
succión se lava con
20. 200 cc de ácido fórmico y luego otra vez con  
1000 cc de agua a 35°. La torta del filtro, bien aspi-  
rada, se seca a 80° en la cámara secadora. Se  
obtienen alrededor de 140 g del colorante de  
la fórmula
- 25.
-



donde

R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub> y R<sub>9</sub> significan radicales alquílicos con un total de 11 a 13 átomos de carbono.

10.

EJEMPLO 3

Se mezclan

20 g del colorante obtenible según el Ejemplo 1,

30 g de goma laca blanqueada, sin cera,

15.

5 g de ftalato de dibutilo y

45 g de etanol.

Se obtiene así una tinta de impresión de buena estabilidad en almacén, que resulta utilizable, tal como está o diluida con etanol, para la impresión

20.

flexo en hojas de papel y de aluminio. Con esta tinta de impresión se obtienen sobre dichas materiales impresiones azules subidas, sólidas a la luz y de buena adherencia.

EJEMPLO 4

En 90 g de una solución constituida por 25%

25.

de una resina de poliamida soluble en alcohol, modificada con ésteres (preparada, por ejemplo, según el Ejemplo 7 de la patente norteamericana 2.663.649), 2% de agua, 5 % de bencina de la fracción de 80 a 100°C, 48 % de



etanol y 20% de isopropanol, se deslién 10 g del colorante que se obtiene según el Ejemplo 1.

Se obtiene una tinta de imprenta que por impresión flexo tiñe el celofán con un tono azul de buena adherencia y solidez a la luz.

5.

#### EJEMPLO 5

En 100 g de una solución de acetilcelulosa en acetona, con un contenido de materia sólida del 26%, se esparcen 2,6 g del colorante según el Ejemplo 1. Luego se añaden 20 cc de acetona y se resuelve la mezcla, puesta en un frasco bien cerrado, en el tambor giratorio, hasta que el colorante se ha disuelto por completo. A continuación se exprime por una boquilla la solución hilable teñida. El hilo formado pasa por un tubo largo caldeado y puede enrollarse inmediatamente a continuación. El material teñido presenta color azul y demuestra excelentes propiedades de solidez, en particular perfecta solidez al lavado, al agua, al sobrelaqueado, a la limpieza en seco, al frote, al planchado y a la luz.

10.

15.

= . =

#### N O T A

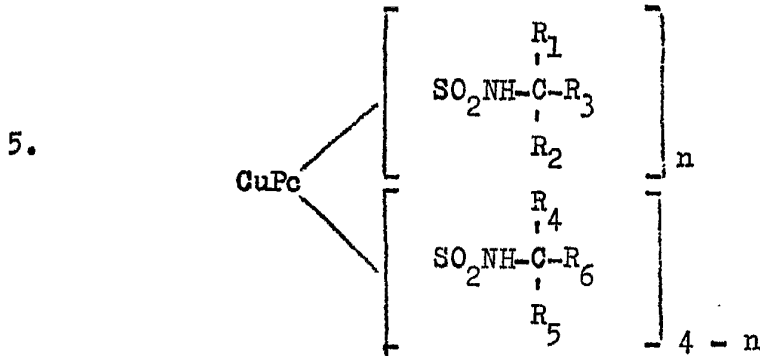
20.

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente suiza nº 10582/73 del 19 de Julio de 1973.

1. Procedimiento para la preparación de tetra-



-(alquilsulfamoi)-cuproftalocianinas, de la fórmula general



10. donde

CuPc significa un radical cuproftalocianínico;

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> significan radicales alquílicos con un total de 11 a 13 átomos de carbono;

y

15. n significa un número por valor de 0 a 4, caracterizado por hacerse reaccionar 1 mol de cloruro de cuproftalocianin-tetrasulfonilo con n moles de una amina de la fórmula



y 4-n moles de una amina de la fórmula

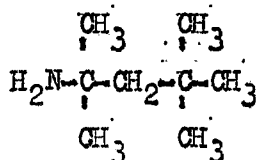


en las que los substituyentes tienen el mismo significado



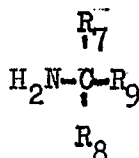
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en una variante del mismo, se parte de m moles de una amina de la fórmula

5.



y 4-m moles de una amina de la fórmula

10.



donde

15.

$\text{R}_7$ ,  $\text{R}_8$  y  $\text{R}_9$  significan radicales alquílicos con un total de 11 a 13 átomos de carbono,

mientras que

m significa un número por valor de 1 a 3.

3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado en que opcionalmente la relación molar de ambas aminas es de 1:1 aproximadamente.

20.

4. Procedimiento para la preparación de tetra-(alquilsulfamoyl)-cuproftalociaminas.

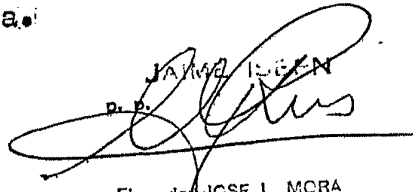
Según se describe y reivindica en la memoria descriptiva que consta de 15 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

*R9*



Madrid, a 17 de Julio 1974

p.a.

JUAN L. MCRA  
D. E.  


Firmado: JUSE L. MCRA

