

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA
Registro de la Propiedad Industrial



19 ES	11 NUMERO	10 A1
	21 457.850	
	22 FECHA DE PRESENTACION	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
P 26 17 126.6	17.4.76	Rep. Federal Alemana

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C09B	

64 TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COLORANTES AZOICOS DE VERDE DE FTALOCIANINA.

71 SOLICITANTE (S)
CASSELLA FARBWERKE MAINKUR AKTIENGESELLSCHAFT

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Hanauer Landstrasse 526, 6000 Frankfurt a.M.-Fechenheim, República Federal Alemana.

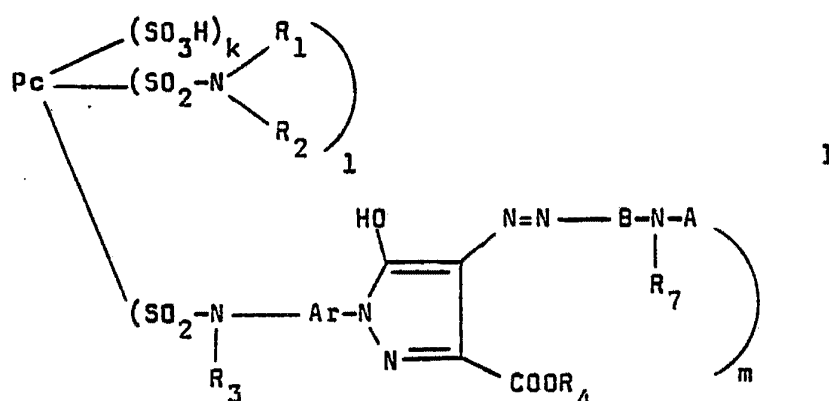
72 INVENTOR (ES)
Dr. Rolf Muller., Dr. Joachim Ribka.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO.

Concedido el ~~patente~~ de acuerdo a lo acordado UTILICÉSE COMO PRIMERA PAGINA DE LA MEMORIA con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de valiosos colorantes azóicos verdes de ftalocianina, hidrosolubles, reactivos con la fibra, de fórmula I:



donde A significa un resto reactivo con la fibra; B significa el resto de un hidrocarburo aromático o aralifático, de 1 ó 2 núcleos, en caso dado sustituido, cuya cadena alquileo está enlazada al grupo -N-A; Pc significa el resto de una ftalocia

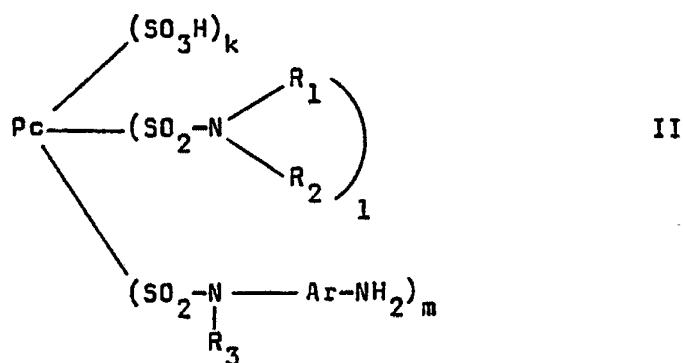
10

nina metálica o libre de metal; Ar significa el resto de un hidrocarburo aromático a aralifático, de uno ó dos núcleos, en caso dado sustituido, cuya cadena alquileo está enlazada al grupo $\text{SO}_2\text{-N}$; R_1 significa hidrógeno, alquilo en caso dado

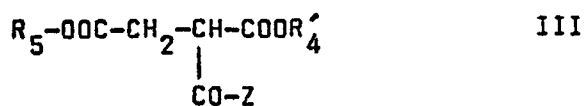
15

sustituido con 1 - 6 átomos de carbono, fenalquilo o naftalquilo con 1 - 3 átomos de carbono en la cadena alifática, fenilo o naftilo, pudiendo llevar los núcleos aromáticos en caso dado ulteriores sustituyentes; R_2 significa hidrógeno, alquilo en caso dado sustituido, con 1 - 6 átomos de carbono, o al

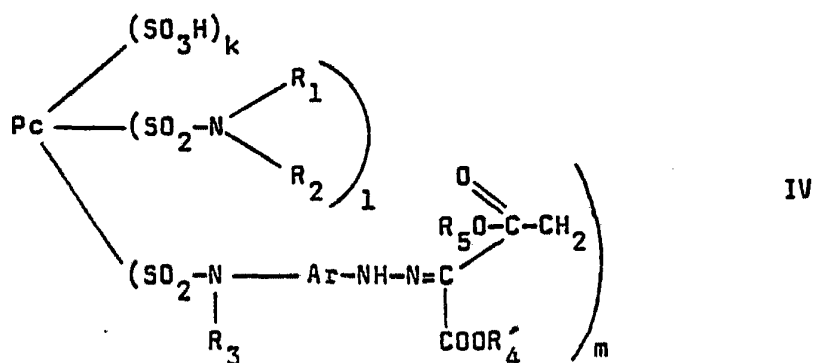
quilo insustituído con 7 - 20 átomos de carbono; R_3 significa hidrógeno, alquilo en caso dado sustituido, con 1 - 6 átomos de carbono; R_4 significa hidrógeno o alquilo, en caso dado sustituido, con 1 - 6 átomos de carbono, o alquilo insustituído con 7 - 18 átomos de carbono; R_7 significa hidrógeno o alquilo, en caso dado sustituido, con 1 - 4 átomos de carbono y k representa los números 0, 1, 2 ó 3; l representa 0, 1 ó 2, y m representa 1, 2, 3 ó 4, y la suma de k , l y m es de 3 ó 4, y sus sales alcalinas, amónicas o alcalinotérreas, en el que una amina de las serie ftalocianina de fórmula general II, donde el grupo amino está enlazado a un átomo de carbono aromático del resto Ar



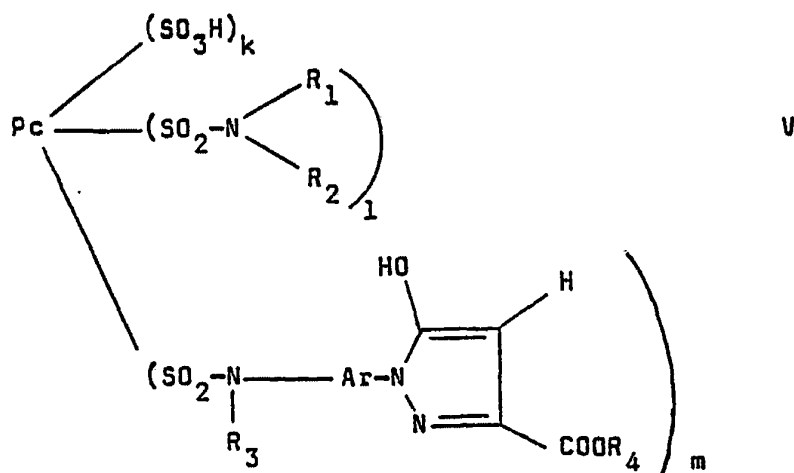
y donde Pc, Ar, R_1 , R_2 , R_3 , k , l y m tienen los significados arriba indicados, se diazota y en medio acuosos, a un pH entre 3 y 8, se copula con un derivado de ácido succínico de fórmula III



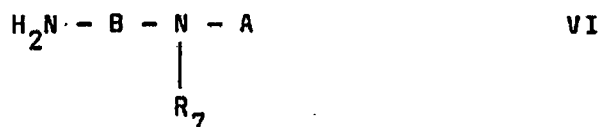
5 donde R'_4 significa alquilo, en caso dado sustituido, con 1 - 6 átomos de carbono o alquilo insustituido con 7 - 18 átomos de carbono; R_5 significa alquilo, en caso dado sustituido, con 1 - 6 átomos de carbono, o alquilo insustituido con 7 - 18 átomos de carbono, y Z significa hidrógeno, un resto alquilo, en caso dado sustituido, con 1 - 10 átomos de carbono, un restu fenilo, en caso dado sustituido, o alcoxycarbonilo con 2 - 6 átomos de carbono, y las hidrazonas obtenidas de fórmula IV



10 donde Pc, Ar, R_1 , R_3 , R_2 , R_4 , R_5 , k, 1 y m tienen los significados arriba indicados, por reacción con álcalis se transforman en pirazolonas de fórmula general V



donde Pc, Ar, R₁, R₂, R₃, R₄, k, l y m tienen los significados arriba indicados, y éstos se copulan con el compuesto de diazonium de una amina de fórmula general VI



5 donde B, R₇ y A tienen los significados arriba indicados, o se copula con el compuesto de diazonium de una amina de fórmula general VII



10 donde E significa un grupo, que, según procedimientos en sí conocidos, se puede transformar en un grupo de fórmula



y, a continuación, el grupo E se transforma, según un procedimiento en sí conocido, en un grupo de fórmula



15 En las aminas de la serie ftalocianina de fórmula general II, a emplear según la presente invención, significa especialmente Pc el resto de una ftalocianina metálica; Ar significa el resto de un hidrocarburo aromático o aralifático, de uno o de dos núcleos, en caso dado sustituido por un grupo -SO₃H, que por núcleo puede estar sustituido por un sustituyente del grupo alcoxi con 1 - 4 átomos de carbono, un grupo
20 -SO₂R₆ o un grupo -SO₃H adicional, por uno ó dos sustituyentes iguales o diferentes de los grupos halógeno, -SO₂N $\begin{array}{l} \text{R}'_1 \\ \text{R}'_2 \end{array}$
ó -COOH, o un resto fenileno, en caso dado sustituido por un

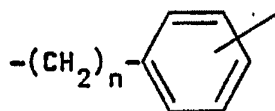
grupo $-SO_3H$ que puede estar aún sustituido por uno a tres res-
 tos alquilo, iguales o diferentes, con 1 - 4 átomos de carbo-
 no; R_1 y R'_1 , independientes entre sí, significan hidrógeno,
 metilo, carboximetilo, sulfometilo, un resto alquilo, en caso
 5 dado sustituido, por Cl, Br, OH, alcoxi con 1 - 6 átomos de
 carbono, alcanoilamino con 1 - 6 átomos de carbono, preferen-
 temente acetilamino, benzoilamino, alcanoiloxi con 1 - 6 áto-
 mos de carbono, preferentemente acetiloxi, $-COOH$ ó $-SO_3H$, con
 2 - 6 átomos de carbono, un resto fenalquilo o naftalquilo
 10 con 1 - 3 átomos de carbono en la cadena alifática, fenilo ó
 naftilo, pudiendo los núcleos aromáticos estar sustituidos
 por Cl, Br, OH, alquilo y/o alcoxi con 1 - 6 átomos de carbo-
 no, alcanoilamino con 1 - 6 átomos de carbono, $-COOH$ o $-SO_3H$;
 R_2 y R'_2 , independientes entre sí, significan hidrógeno, meti-
 15 lo, carboximetilo, sulfometilo, un resto alquilo, en caso sus-
 tituido por Cl, Br, OH, alcoxi con 1 - 6 átomos de carbono,
 alcanoilamino con 1 - 6 átomos de carbono, benzoilamino, alca-
 noiloxi con 1 - 6 átomos de carbono, $-COOH$ o $-SO_3H$, con 2 - 6
 20 átomos de carbono, o un resto alquilo insustituido, con 7 - 20
 átomos de carbono; R_3 significa hidrógeno, metilo, carboxime-
 tilo, sulfometilo, un resto alquilo, en caso dado sustituido
 por Cl, Br, OH, alcoxi con 1 - 6 átomos de carbono, alcanoil-
 amino con 1 - 6 átomos de carbono, benzoilamino, alcanoiloxi
 con 1 - 6 átomos de carbono, $-COOH$ o $-SO_3H$, con 2 - 6 átomos
 25 de carbono; y R_6 significa metilo, carboximetilo, alquilo con
 2 ó 3 átomos de carbono, bencilo o fenilo, pudiendo los nú-
 cleos aromáticos estar una o dos veces sustituidos por $-COOH$
 o $-SO_3H$.

El símbolo k representa los números 0, 1, 2 ó 3;
 30 l representa 0, 1, ó 2 y m representa 1, 2, 3 ó 4 y la suma

de k, l y m es de 3 ó 4.

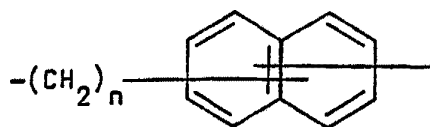
Tienen preferencia las aminas de la presente invención, de fórmula general II, donde Pc significa el resto de una ftalocianina metálica, tal como, por ejemplo, ftalocianina de cobalto o de cobre, especialmente, sin embargo, el resto de la ftalocianina de níquel.

Restos aralifáticos, que están por Ar, están siempre enlazados con un núcleo aromático al grupo $-NH_2$. Los restos mononucleares aromáticos o aralifáticos, que pueden estar por Ar, son los restos en caso dado sustituidos de fenilo y mono- o polimetilénfenileno de fórmula general

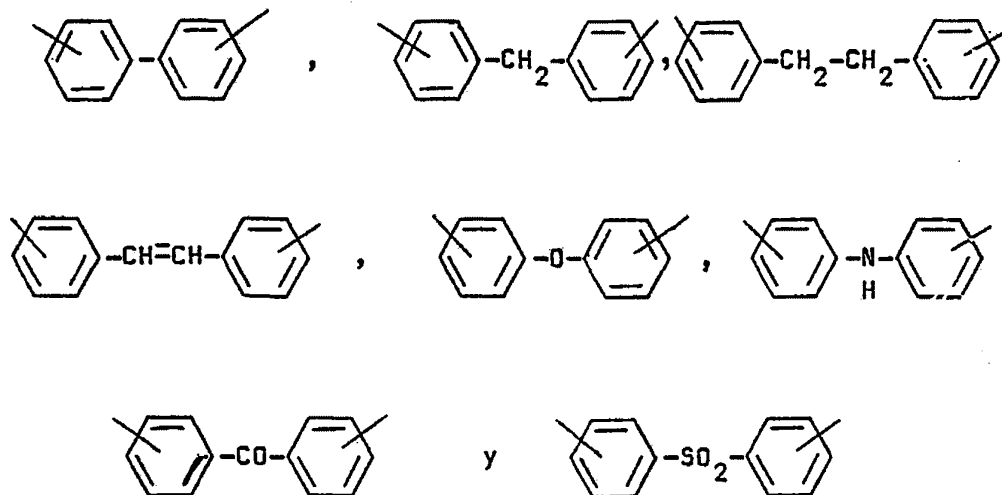


donde n significa un número entero de 1 a 10.

Los restos binucleares aromáticos o aralifáticos, que pueden estar por Ar, son los restos, en caso dado sustituidos, de naftileno, mono- o polimetilennaftileno de fórmula general



donde n significa un número entero de 1 a 3, y los restos, en caso dado sustituidos, de las fórmulas



5 Ejemplos de restos hidrocarburo aromáticos o aralifáticos, de uno o de dos núcleos, que pueden estar en las aminas de fórmula II por Ar son:

10 fenileno(1,4), fenileno-(1,3), 2-sulfofenileno-(1,4), 3-sulfofenileno-(1,4), 4- ó 5-sulfofenileno-(1,3), 2-carboxifenileno-(1,4), 3-carboxifenileno-(1,4), 4-, 5- ó 6-carboxifenileno-(1,3), 2-carboxi-5-sulfofenileno-(1,4), 2-carboxi-6-sulfofenileno-(1,4), 3-carboxi-6-sulfofenileno-(1,4), 6-carboxi-4-sulfofenileno-(1,3), 5-carboxi-2-sulfofenileno-(1,3), 2,5-dicarboxifenileno-(1,4), 4,6-dicarboxifenileno-(1,3), 2-cloro-5-sulfofenileno-(1,4), 2-cloro-6-sulfofenileno-(1,4), 3-cloro-6-sulfofenileno-(1,4), 6-cloro-4-sulfofenileno-(1,3), 2-cloro-5-carboxifenileno-(1,4), 2,6-disulfofenileno-(1,4), 2,5-disulfofenileno-(1,4), 4,6-disulfofenileno-(1,3), 3-cloro-6-carboxifenileno-(1,4), 6-cloro-4-carboxifenileno-(1,3), 4-cloro-5-carboxifenileno-(1,3), 2-metil-5-carboxifenileno-(1,4), 2-etil-6-carboxifenileno-(1,4), 3-etil-6-sulfofenileno-(1,4), 6-etil-4-carboxifenileno-(1,3), 6-propil-

-4-sulfofenileno-(1,3), 5-isopropil-4-sulfofenileno-(1,3), 5-
 -isopropil-6-carboxifenileno-(1,3), 4-n-butyl-6-sulfofenileno-
 -(1,3), 3-n-butyl-6-sulfofenileno-(1,4), 4-terc.butyl-6-sulfog
 fenileno-(1,3), 3-isobutyl-6-sulfofenileno-(1,4), 2,5-diisopro
 5 pil-6-sulfofenileno-(1,4), 2,4-dietil-5-carboxifenileno-(1,3),
 2,4,6-trimetil-5-sulfofenileno-(1,3), 2-cianofenileno-(1,4),
 4-ciano-fenileno-(1,3), 2-ciano-5-sulfofenileno-(1,4), 2-tri
 fluorometil-fenileno-(1,4), 2-metilsulfofenileno-(1,4), 2-etil
 sulfofenileno-(1,4), 4-sulfonaftileno-(1,5), 8-sulfonaftileng
 10 -(1,5), 4-sulfonaftileno-(2,6), 2-carboxinaftileno-(1,4), 5-
 -carboxinaftileno-(1,4), 2-carboxinaftileno-(1,5), 3-carboxi
 naftileno-(1,8), 3-carboxinaftileno-(1,5), 4-carboxinaftileno-
 -(2,6), 4-carboxinaftileno-(2,7), 1-sulfonaftileno-(2,6), 8-
 -sulfonaftileno-(1,3), 4,8-disulfonaftileno-(2,6), 3,7-disulfo
 15 naftileno-(1,5), 1-sulfo-4-cloronaftileno-(2,6), 1-cloro-5-sul
 fonaftileno-(2,6), 1-cloro-7-sulfonaftileno-(2,6), 2-cloro-6-
 -sulfonaftileno-(1,4), 1-metil-4-sulfonaftileno-(2,6), 2-metil
 -7-sulfonaftileno-(1,4). Aquí se encuentra el grupo hidrazona
 en cada caso en la posición 1 del núcleo fenílico o bien en
 20 la posición 1 ó 2 del núcleo naftaleno. En la lista a conti-
 nuación se indican ejemplos de compuestos, de los cuales se
 derivan otros restos divalentes, que están por Ar. Las posi-
 ciones de los dos enlaces, con los cuales los restos divalen-
 tes están enlazados por una parte al grupo amino (primera ci-
 25 fra de posición) y, por otra parte, al grupo -N- (segunda ci-

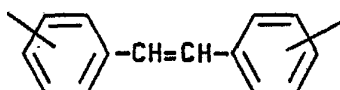
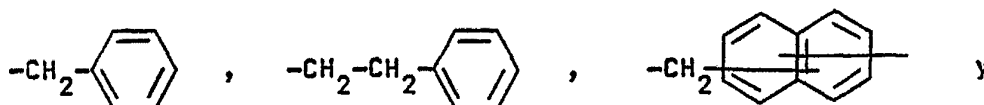
$$\begin{array}{c} | \\ \text{R}_3 \end{array}$$
 fra de posición), de los colorantes de la presente invención
 se indican en la segunda columna de la Tabla.

	Compuesto del que se deriva -Ar-	Posición de los enlaces de -Ar-
	Difenilo	4,4'
	2,2'-dimetil-difenilo	4,4'
	3,3'-dimetoxi-difenilo	4,4'
5	3,3'-dicloro-difenilo	4,4'
	3,3'-dimetil-difenilo	4,4'
	2,2'-disulfo-difenilo	4,4'
	Difeniletano	4,4'
	Difeniléter	4,4'
10	2,2'-disulfo-difenil-metano	4,4'
	2,2'-disulfo-difenil-etano	4,4'
	3,3'-disulfo-difenil-etano	4,4'
	2,2'-disulfo-difenil-éter	4,4'
	2-sulfamido-difenil-etano	4,4'
15	2,2'-disulfamido-difenil-etano	4,4'
	2,2'-di- β -hidroxietilsulfamido-difenil-etano	4,4'
	ácido estilben-2,2'-disulfónico	4,4'
	Metilfenilo	4, ω
	Acido 1-metil-fenil-3-sulfónico	4, ω
20	Acido 1-etilfenil-2-sulfónico	4, ω
	Acido 1-propil-fenil-3-sulfónico	4, ω
	Acido 5-metil-naftalin-1-sulfónico	2, ω
	Difenilamina	4,4'
	Acido 6-metoxi-difenilamin-2'-sulfónico	3,4'
25	Acido 4-metil-difenilamin-2'-sulfónico	3,4'
	Acido difenilceton-5,5'-disulfónico	3,3'
	Acido difenilceton-3'-sulfónico	3,4'
	Difenilsulfona	4,4'

Compuesto del que se deriva -Ar-	Posición de los enlaces de -Ar-
4,4'-dicloro-difenilsulfona	3,3'
4,4'-disulfo-difenilsulfona	3,3'
4-metil-5-sulfo-difenilsulfona	3,3'

5

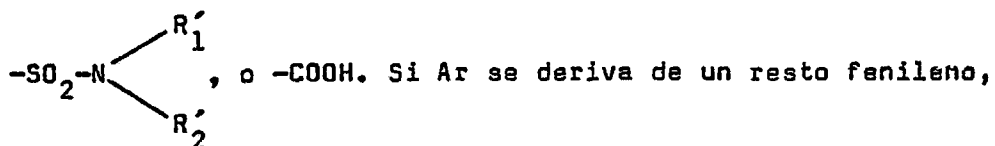
Aminas de fórmula II, a emplear preferentemente según la presente invención por Ar, son los restos, en caso dado sustituidos, fenileno, naftileno,



10

El resto hidrocarburo aromático o aralifático, de uno ó de dos núcleos, en caso dado sustituido, que está por Ar en las aminas de fórmula II, a emplear según la presente invención, contiene convenientemente como mínimo un grupo sulfo o grupo carboxilo, pero, sin embargo, también con restos de la definición general de Ar, que no contienen ningún grupo ácido, que los haga hidrosolubles, se obtienen valiosos colorantes según la presente invención. Además, Ar puede estar sustituido, por núcleo, por un sustituyente del grupo -OH, alcoxi con 1 - 4 átomos de carbono, -CN, -CF₃, -SO₂R₆ ó un grupo -SO₃H adicional por uno ó dos sustituyentes iguales o diferentes de los grupos halógeno,

20

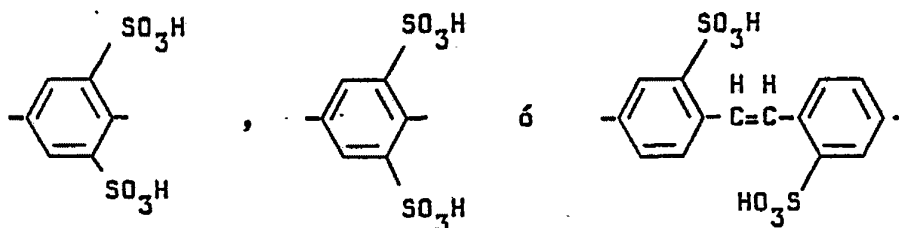
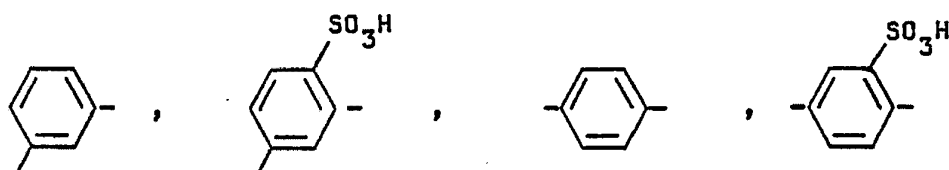


entonces, adicionalmente a un grupo $-\text{SO}_3\text{H}$ eventualmente existente, puede estar sustituido por 1 a 3 restos alquilo, iguales o diferentes, con 1 - 4 átomos de carbono.

5

Con especial preferencia se emplean aminas de fórmula II, en los cuales Ar significa fenileno o fenileno sustituido por uno ó dos grupos carboxilo o por uno ó dos grupos sulfo, o un resto naftileno sustituido por uno ó dos grupos sulfo, o un resto estilfenilo sustituido por dos grupos sulfo y, especialmente, aquellos, donde Ar corresponde a un resto de fórmula

10



donde la posición aquí representada corresponde a la posición en la fórmula general I.

15

De las aminas de fórmula II, que en Ar contienen

un grupo $-\text{SO}_2-\text{N}$ $\begin{matrix} \nearrow \text{R}'_1 \\ \searrow \text{R}'_2 \end{matrix}$, tienen preferencia aquellas, donde R_1

y R'_1 , independientes entre sí, significan hidrógeno, un resto alquilo, en caso dado sustituido por OH, alcoxi con 1 - 3 átomos de carbono, $-\text{COOH}$ o $-\text{SO}_3\text{H}$, con 2 ó 3 átomos de carbono, metilo, carboximetilo o sulfometilo, y también aquellas, donde R_2 y R'_2 , independientes entre sí, significan un resto alquilo en caso dado sustituido por OH, alcoxi con 1 - 3 átomos de carbono, $-\text{COOH}$ o $-\text{SO}_3\text{H}$, con 2 ó 3 átomos de carbono, o un resto alquilo insustituido con 1 - 20 átomos de carbono, especialmente; sin embargo, hidrógeno, metilo, carboximetilo o un resto alquilo, en caso dado sustituido por OH, con 2 ó 3 átomos de carbono.

Significados especialmente preferentes para R_1 y R_2 son hidrógeno, metilo o β -hidroxietilo. Asimismo son hidrógeno, metilo y β -hidroxietilo significados especialmente preferentes para R'_1 y R'_2 .

Tienen especial preferencia las aminas de fórmula la II, que en el resto divalente Ar, excepto los restos de ácido carboxílico y ácido sulfónico, no llevan ulteriores sustituyentes.

Otros grupos preferentes de aminas de fórmula general II, a emplear según la presente invención, se caracterizan porque R_3 significa hidrógeno, metilo, carboximetilo, sulfometilo o un resto etilo, en caso dado sustituido por Cl, OH, alcoxi con 1 ó 2 átomos de carbono, $-\text{COOH}$ o $-\text{SO}_3\text{H}$, especialmente hidrógeno o metilo.

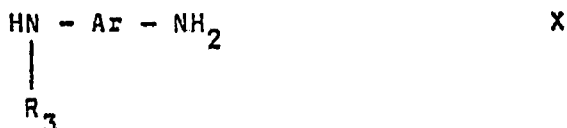
De las aminas de fórmula II, que en Ar contienen un grupo $-\text{SO}_2-\text{R}_6$, tienen preferencia aquellas donde R_6

significa metilo, etilo o fenilo o carboximetilo.

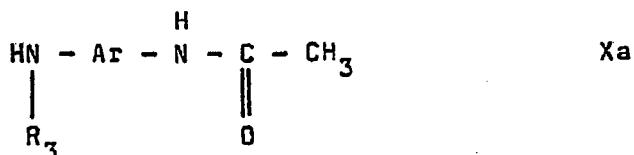
Tienen especial preferencia aquellas aminas de fórmula general II, a emplear según la presente invención, en las que $l = 0$, $k = 2$ ó 3 y $m = 1$ ó 2 , y la suma $k - m = 4$.

Los sustituyentes indicados en la fórmula II se pueden encontrar en las posiciones e y/o 4 de la ftalocianina. Tiene preferencia la posición 3 de los sustituyentes indicados. Las posiciones 3 son la posición 3, 3', 3" y 3''; las posiciones 4 son la posición 4, 4', 4" y 4'' de la ftalocianina.

Las aminas de fórmula general II necesarias para la obtención según la presente invención de los colorantes de fórmula I se obtienen, en el caso de que l sea 0, por reacción de ftalocianin-3- ó -4-di-, -tri- ó, preferentemente, -tetrasulfocloruros con aminas de fórmula X



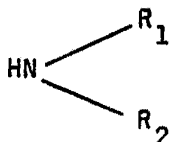
donde R_3 y Ar tienen los significados arriba indicados. En lugar de las aminas de fórmula X se pueden emplear también aminas mono-aciladas, por ejemplo, aminas acetiladas de fórmula Xa



En este caso se saponifica el producto de condensación obteni

do a continuación con sulfocloruro ftalocianínico.

Si 1 en la fórmula I o bien IV significa el número 1, entonces, para la obtención de las aminas de fórmula II se hace reaccionar el ftalocianin-3- ó -4-sulfocloruro en secuencia arbitraria con una amina de fórmula XI



XI

donde R_1 y R_2 tienen los significados arriba indicados y con una amina de fórmula X.

También existe, sin embargo, la posibilidad de partir desde un principio de una mezcla de las aminas de fórmula X y XI. La reacción del ftalocianin-sulfocloruro con las aminas mencionadas se efectúa en forma en sí conocida por adición de las aminas, bien consecutivamente o en mezcla a una suspensión acuosa concentrada de los sulfocloruros en agua o en una mezcla de agua con disolventes orgánicos, miscibles con agua. También se puede realizar, sin embargo, sólo en disolventes orgánicos. La temperatura de la mezcla de reacción se mantiene a 0 hasta 35 $^{\circ}$ C. y el valor pH, que durante la reacción se desplaza constantemente a la zona ácida, mediante lenta adición de alcali entre 4 y 10, preferentemente entre 6 y 8. Como alcali entran en consideración las sustancias usuales de efecto alcalino, tales como lejía sódica, sosa, potasa, fosfato trisódico. Tiene preferencia la lejía sódica. Ventajosamente se agrega, para acelerar la reacción, una amina terciaria, tal como, por ejemplo, piridina, en cantidades catalíticas. Es posible seguir elaborando las aminas de fórmula II

directamente en la solución acuosa, en la que se obtienen, pero, por regla general, es ventajoso aislarlas, para liberarlas de la parte de amina aún sin reaccionar de fórmula X y/o XI eventualmente aún presente.

- 5 Como aminas de fórmula XI, que se pueden emplear para la obtención de las aminas de fórmula II, sean mencionadas las siguientes:
- Amoníaco,
Metilamina,
10 Dimetilamina,
 Etilamina,
 Dietilamina,
 β -hidroxietilamina,
 β -metoxietilamina,
15 bis- β -hidroxietilamina,
 ácido aminoacético,
 taurina,
 N-metiltaurina,
 butilamina,
20 caprilamina,
 laurilamina,
 anilina,
 toluidina,
 cloroanilina,
25 ácido anilín-o-, -m- ó -p-sulfónico,
 ácido anilín-o-, -m- ó -p-carboxílico,
 N-metilanilina,
 ácido N-etilanilín-o-, -m- ó -p-sulfónico,
 ácido anilín- ω -metanosulfónico,
30 bencilamina,

N- β -hidroxietil-bencilamina,
 ácido bencilamin-sulfónico,
 β -acetilaminoetilamina.

5 Como ejemplos de aminas de fórmula X, que también se pueden emplear en forma del compuesto mono-acíclico, sean mencionadas las siguientes:

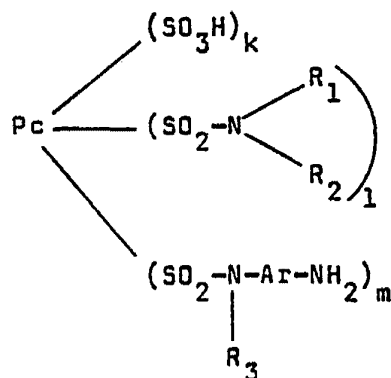
p-fenilendiamina,
 N-metil-p-fenilendiamina,
 N-carboximetil-p-fenilendiamina,
 10 m-fenilendiamina,
 N- β -hidroxietil-m-fenilendiamina,
 ácido 1,4-fenilendiamin-2-sulfónico,
 ácido 1-amino-4-N-sulfometilamino-fenilen-2-sulfónico,
 ácido 1,4-fenilendiamin-2,5- ó 2,6-disulfónico,
 15 ácido 1-amino-4-N-metilamino-fenilen-2,6-disulfónico,
 ácido 1,3-fenilendiamin-4-sulfónico,
 ácido 1,3-fenilendiamin-4,6-disulfónico,
 ácido 2,4-diamino-tolueno-5- ó -6-sulfónico,
 ácido 2,6-diamino-tolueno-4-sulfónico,
 20 ácido 2,5-diamino-1,3,5-trimetilbenceno-4-sulfónico,
 ácido 2,6-diamino-1,3-dietilbenceno-4-sulfónico,
 ácido 2,4-diamino-1-clorobenceno-6-sulfónico,
 ácido 2,4-diamino-1-terc.butil-benceno-6-sulfónico,
 2,4-diaminotolueno-5- ó -6-sulfamida,
 25 2,6-diaminotolueno-4-etanol- ó -distanolsulfamida,
 1,4-diaminofenilen-2-dimetilsulfamida,
 1,3-diaminofenilen-4-sulfanilida,
 1,3-diaminofenilen-4- β -hidroxietilsulfona,
 N-etil-p-fenilendiamina,
 30 N-propil-p-fenilendiamina,

- N-butil-p-fenilendiamina,
N-pentil-p-fenilendiamina,
N-hexil-p-fenilendiamina,
N- β -hidroxipropil-p-fenilendiamina,
5 N- β -carboxipropil-p-fenilendiamina,
N- γ -clorobutil-p-fenilendiamina,
N- δ -metoxibutil-p-fenilendiamina,
N- σ -propoxibutil-p-fenilendiamina,
N- β -acetilamino-etil-p-fenilendiamina,
10 N- β -butirilamino-etil-p-fenilendiamina,
N-benzoilamino-etil-p-fenilendiamina,
ácido 1-N-metil-3-amino-benceno-4-sulfónico,
ácido 1-N-butil-4-aminobenceno-3-sulfónico,
ácido 2,4-diaminofenol-6-sulfónico,
15 ácido 2,4-diamino-1-metoxibenceno-5-sulfónico,
1,5-diaminonaftalina,
ácido 1,5-diaminonaftalin-3-sulfónico,
ácido 1,5-diaminonaftalin-4-sulfónico,
ácido 1,5-diaminonaftalin-2-sulfónico,
20 ácido 1,6-diaminonaftalin-4-sulfónico,
ácido 1,4-diaminonaftalin-2-sulfónico,
ácido 1,4-diaminonaftalin-5-sulfónico,
ácido 1,4-diaminonaftalin-7-sulfónico,
ácido 1,8-diaminonaftalin-4-sulfónico,
25 ácido 2,6-diaminonaftalin-8-sulfónico,
ácido 2,6-diaminonaftalin-4,8-disulfónico,
ácido 1,5-diaminonaftalin-3,7-disulfónico,
ácido 1,4-diaminonaftalin-5-carboxílico,
ácido 1,4-diaminonaftalin-2-carboxílico,
30 ácido 1,8-diaminonaftalin-3-carboxílico,

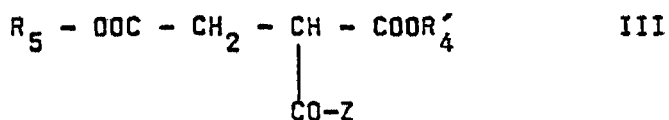
- 4,4'-diaminodifenilo,
2,2'-dimetil-4,4'-diaminodifenilo,
3,3'-dicloro-4,4'-diaminodifenilo,
ácido 4,4'-diaminodifenil-2,2'-disulfónico,
5 3,3'-dimetoxi-4,4'-diaminodifenilo,
1-amino-4-aminometil-benceno,
ácido 1-amino-4-aminometilbenceno-3-sulfónico,
ácido 1-amino-4- β -aminoetilbenceno-2-sulfónico,
ácido 1-amino-4- γ -aminopropilbenceno-3-sulfónico,
10 ácido 2-amino-5-aminometilnaftalin-1-sulfónico,
ácido 4,4'-diaminodifenilmetan-2,2'-disulfónico,
ácido 4,4'-diaminodifeniletan-2,2'-disulfónico,
4,4'-diamino-difeniletan-mono-sulfamida,
4,4'-diamino-difeniletan-disulfamida,
15 ácido 4,4'-diaminoestilben-2,2'-disulfónico,
4,4'-diamino-difenilmetano,
4,4'-diamino-difeniletan-di- β -hidroxietilsulfamida,
ácido 4,4'-diamino-difenilamin-3-sulfónico,
ácido 3,4'-diamino-6-metoxi-difenilamin-2'-sulfónico,
20 ácido 3,4'-diamino-4-metil-difenilamin-2'-sulfónico,
ácido 3,3'-diaminobenzofenon-5,5'-disulfónico,
ácido 3,4'-diaminobenzofenon-3'-sulfónico,
4,4'-diamino-difenilsulfona,
4,4'-dicloro-3,3'-diamino-difenilsulfona,
25 ácido 3,3'-diamino-4-metil-difenilsulfon-5-sulfónico,
ácido 3,3'-diamino-difenilsulfon-4,4'-disulfónico.

30 Para la obtención según la presente invención de los colorantes de fórmula general I se diazota primeramente una amina de la serie ftalocianina de fórmula general II, donde el grupo amino libre está enlazado a un átomo de carbo-

no aromático del resto Ar



y donde Pc, Ar, R₁, R₂, R₃, k, l y m tienen los significados arriba indicados, y en medio acuoso, a un pH entre 3 y 8, se copula con un derivado de ácido succínico de fórmula III.



donde R'₄ y R₅ tienen los significados arriba indicados y Z significa hidrógeno, un resto alquilo, en caso dado sustituido por alcoxi con 1 - 4 átomos de carbono, alcóxicarbonilo con 2 - 6 átomos de carbono, con 1 - 10 átomos de carbono, un resto fenilo o alcóxicarbonilo, en caso dado sustituido por Cl, Br, alquilo o alcoxi con 1 - 4 átomos de carbono, con 2 - 6 átomos de carbono.

Como derivados preferentes del ácido succínico de fórmula III entran en consideración aquellos, donde R'₄ es un resto alquilo sustituido por Cl, OH, alcoxi con 1 - 4, preferentemente 1 - 2 átomos de carbono, con 2 - 6, preferente-

mente 2 átomos de carbono, o un resto alquilo insustituído con 1 - 10, preferentemente 1 - 6 átomos de carbono, R_5 significa un resto etilo sustituido por Cl, OH, alcoxi con 1 - 2 átomos de carbono o un resto alquilo insustituído con 1 - 10 átomos de carbono, y Z significa hidrógeno, alquilo con 1 - 3 átomos de carbono, fenilo, metilfenilo o alcóxicarbonilo con 2 ó 3 átomos de carbono.

Tienen especial preferencia los derivados de ácido succínico de fórmula III, en los cuales R_4 y R_5 son iguales y significan metilo o etilo y Z significa un grupo metilo.

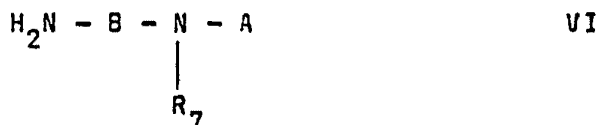
La diazotación de las aminas de fórmula general II se efectúa, en forma en sí conocida, en medio ácido acuoso por reacción con ácido nitroso o bien un agente disociador de ácido nitroso. Como agente disociador de ácido nitroso se emplea en medio ácido mineral, por lo general, una sal del ácido nitroso, especialmente una sal alcalina, tal como nitrito sódico, o potásico. En una forma de ejecución preferente se mezcla la solución acuosa neutra de 1 mol de una amina de fórmula II con una solución de nitrito sódico en proporción molar 1 : m y esta mezcla se vierte entonces bajo agitación como mínimo a 2,5 moles, preferentemente 3 moles, por mol de grupos amino existente de ácido clorhídrico diluido aproximadamente al 5 - 15 % a temperaturas entre -5 y +25° C., preferentemente -2 hasta +5° C. La suspensión diazoica así obtenida se hace reaccionar entonces con un derivado del ácido succínico de fórmula general III a un pH entre 3 y 8, preferentemente entre 4,5 y 5,5, agregando, por ejemplo, el derivado de ácido succínico a la suspensión ácida de los compuestos diazoicos, y después ajustando el pH, mediante adición de alcali, por ejemplo, hidróxido sódico, sosa, hidrógenocarbonato sódico.

co, acetato sódico, carbonato potásico o fosfato sódico al va
lor deseado. Después de agitar durante 1 - 3 horas ya no se
puede demostrar ninguna amina diazotada mas y la formación de
la hidrazona de la presente invención ha terminado. Esta se
5 puede separar de la solución por salado, es decir, mediante
adición de una sal hidrosoluble neutra, tal como, por ejemplo,
cloruro sódico o potásico. Para la ulterior elaboración de
las hidrazonas de la presente invención, sin embargo, no es
necesaria una separación, mas bien es conveniente y ventajoso
10 emplear las soluciones de reacción obtenidas en la copulación
directamente en la ulterior elaboración.

El medio acuoso, en el cual se realiza la reac-
ción de copulación de las aminas diazotadas de fórmula II con
los derivados de ácido succínico de fórmula III, puede conte-
15 ner también disolventes orgánicos miscibles con agua, espe-
cialmente alcoholes alifáticos, inferiores, tales como, por
ejemplo, metanol, etanol o isopropanol. Igualmente pueden es-
tar presentes en la reacción de copulación los aceleradores
de copulación conocidos, tales como, por ejemplo, úrea o pirí-
20 dina.

La segunda etapa de reacción del procedimiento
de obtención según la presente invención, la ciclización de
la hidrazona IV a la pirazolona V, se efectúa en forma absolu-
tamente sencilla por tratamiento alcalino de la solución acuo-
25 sa de las hidrazonas de fórmula IV a temperaturas entre 0 y
100° C., preferentemente 15 a 30° C., a un valor pH entre 8 y
14, bajo disociación del alcohol de fórmula R_5OH . La cicliza-
ción se puede copular con una saponificación del grupo $-COOR_4$
de la pirazolona formada al grupo carboxilo libre. Para ello
30 sólo es necesario trabajar en las proximidades del límite su-

5 perior del margen pH indicado, por ejemplo, a un pH de 10 a
 14. Convenientemente se efectúa la ciclización directamente
 en la solución de reacción de las hidrazonas de fórmula IV,
 que se obtiene durante la copulación mediante aumento de su
 pH a 10 hasta 14, siendo por lo general suficiente la tempera-
 tura ambiente. A la solución de la pirazolona V así obtenida
 se le agrega, convenientemente sin aislamiento de la pirazolo-
 na, después de enfriar a temperaturas entre -5 y +35° C., pre-
 ferentemente +5 hasta +20° C., una solución diazofica de una
 10 amina de fórmula VI



y hasta terminar la reacción de copulación se sigue agitando,
 en caso necesario bajo enfriamiento, a temperaturas entre -5
 y +25° C., preferentemente +5 hasta +15° C. Durante el desarro-
 15 llo de la reacción de copulación, que por lo general ha termi-
 nado después de pocos minutos, se mantiene el pH mediante adi-
 ción sucesiva de una sustancia tampón o de un alcali en valo-
 res entre 3 y 8, preferentemente entre 5 y 6.

20 En las aminas de fórmula VI a emplear como com-
 ponente diazofico según la presente invención significa A un
 resto reactivo con la fibra. Bajo restos A reactivos con la
 fibra se entienden aquellos, que contienen un enlace o resto
 disociable como anión o neutralmente o un enlace doble activa-
 do capacitado para reacciones de adición y, por lo tanto, al
 25 aplicar los colorantes sobre materiales de celulosa son capa-
 ces de reaccionar en presencia de agentes aceptores de áci-

do y/o bajo los efectos de calor con los grupos hidroxilo de la celulosa o al aplicar sobre fibras de superpoliamida, tales como lana, con los centros nucleófilos de estas fibras bajo formación de enlaces covalentes. Restos susceptibles por ataque nucleófilo son aquellos que, debido a su posición en el sistema periódico y/o debido a un centro de carga positivo son fuertemente atraedoras de electrones. Enlaces dobles activados son, por ejemplo, aquellos que están conjugados con un enlace doble polar, por ejemplo, un grupo carbonilo. Tales agrupaciones reactivas con la fibra se conocen en gran número por la literatura.

Como ejemplos de restos A reactivos con las fibras conocidos, sean mencionados:

Los restos de ácidos α, β -insaturados, tales como los restos del ácido acrílico, del ácido α -cloroacrilico, del ácido α -bromoacrilico, del ácido propiónico, además los restos de ácidos, que bien contienen un sustituyente fácilmente sustituible en forma nucleófila, tal como, por ejemplo, un átomo de halógeno, o que dan los restos de los ácidos α, β -insaturados bajo disociación de un grupo neutro o aniónico, o que contienen un grupo vinilsulfónico o un grupo β -halógeno alquilo o β -sulfatoalquilsulfónico, tales como los restos del ácido cloroacético, del ácido β -cloropropiónico, del ácido β -fenilsulfonilpropiónico, del ácido β -piridiniumpropiónico, del ácido β -sulfatopropiónico o del ácido β -sulfatoetanosulfónico, del ácido ω -(β -cloroetilsulfonil)-butírico o del ácido 4- β -cloroetilsulfonilbenzoico.

Restos de ácidos carboxílicos o sulfónicos heterocíclicos, que llevan un sustituyente, que en el transcurso de la aplicación se sustituye fácilmente por el resto de la

celulosa o por un grupo nucleófilo de la lana o de la poliamida, tales como los restos del ácido 2,3-dicloroquinoxalin-5- ó -6-sulfónico, del ácido 2,3-dicloroquinoxalin-5- ó -6-carboxílico, del ácido 2,4-dicloroquinazolin-6- ó -7-sulfónico, del ácido 2,4-dicloroquinazolin-6-carboxílico, del ácido 1,4-dicloroftalazin-6-carboxílico, así como los correspondientes derivados de dibromo, monohalógeno-monometil-sulfonilo o monohalógeno-monoetil-sulfonílico, del ácido 3,6-dicloropiridazin-4-carboxílico o del ácido 2,4-dicloro-, 2,4-dibromo- ó 2,4-difluorpirimidin-5- ó -6-carboxílico, o de los correspondientes derivados de monohalógeno-monometil- o monohalógeno-monoetilsulfonilo, así como del ácido 2-clorobenzotiazol-carboxílico o -sulfónico.

Los restos de los heterociclos de 6 miembros, que contienen 2 ó 3 átomos de nitrógeno, tales como s-triazin-2-ilo y pirimidin-2-ilo ó -4-ilo, que en como mínimo una de las posiciones 2, 4 ó 6, que quedan, llevan como mínimo un sustituyente fácilmente nucleofilamente sustituible. Entre los sustituyentes fácilmente nucleofilamente sustituibles en el heterociclo son de mencionar, por ejemplo, halógeno, (Cl, Br o F), amina terciaria y cuaternaria, inclusive hidrazinium, sulfonilo, especialmente C₁-C₅-alquilsulfonilo, en caso dado sustituido, y fenilsulfonilo, en caso dado sustituido, rodano, ácido sulfínico y ácido sulfónico. En los casos, en los cuales el anillo pirimidínico o el anillo triazínico lleve sólo uno de tales sustituyentes lábiles, puede llevar este anillo un sustituyente no lábil en el átomo de carbono que queda o varios sustituyentes no lábiles en los átomos de carbono que quedan. Bajo un sustituyente no lábil se entiende un grupo, que está enlazado por un enlace covalente a un átomo de carbono-

no del anillo triazino o pirimidino, no rompiéndose este enlace covalente bajo las condiciones empleadas para la aplicación del colorante reactivo.

5 Como ejemplos de tales sustituyentes no lábiles son de mencionar el grupo amino así como los grupos amino mono- o disustituídos, los grupos hidroxilo y mercapto eterados.

 Grupos amino sustituídos, que pueden estar como sustituyentes no lábiles de los heterociclos, son especialmente los grupos mono- y dialquilamino con 1 - 4 átomos de carbono en los restos alquilo, en caso dado sustituídos, grupos fenilamino y naftilamino, que no están sustituídos o contienen 1 ó 2 grupos preferentemente ácido sulfónico, pero también otros sustituyentes usuales y conocidos en la química de los colorantes.

15 Aminas, que pueden servir como sustituyentes no lábiles son, por ejemplo:

Amoníaco,

Metilamina,

Dimetilamina,

20 Etilamina,

Pentilamina,

Hexilamina,

Dietilamina,

n-propilamina,

25 i-propilamina,

Di-i-propilamina,

β -hidroxietilamina,

γ -aminopropanol,

β -etoxietilamina,

30 β -propoxietilamina,

β -metoxietilamina,
bis- β -metoxietilamina,
bis- β -hidroxietilamina,
etiletanolamina,
5 ciclohexilamina,
N-metilciclohexilamina,
ácido aminoacético,
 β -sulfatopropilamina,
taurina,
10 N-metiltaurina,
n-butilamina,
i-butilamina,
dimetilaminopropilamina,
piperidina,
15 morfolina,
anilina,
o-, m-, p-toluidina,
o-, m-, p-cloroanilina,
ácido anilin-o-, -m-, -p-sulfónico,
20 ácido anilin-2,4- ó -2,5-disulfónico,
ácido anilin-o-, -m-, -p-carboxílico,
ácido 4-aminotolueno-2- ó -3-sulfónico,
N-metilanilina,
ácido N-etilanilin-o-, -m-, -p-sulfónico,
25 ácido anilin- ω -metanosulfónico,
bencilamina,
N- β -hidroxietil-bencilamina,
ácido bencilamino-sulfónico,
 β -acetilaminoetilamina.

30

Grupos hidroxilo y mercapto eterados son espe-

5 cialmente los grupos alcoxi y alquiltio, en caso dado sustituidos en el resto alquilo, con hasta 4 átomos de carbono, los grupos fenoxi y feniltio, que pueden llevar preferentemente sustituyentes ácido sulfónico, pero también otros sustituyentes usuales y conocidos en la química de los colorantes, en los restos fenilo; también átomos de cloro, grupos ciano, nitro, carboxi en la posición 5 de un resto pirimidinilo, entran en la categoría de los sustituyentes no lábiles, asimismo uno de los dos átomos de cloro en el resto 2,3-dicloroquinoxalina, en el resto 2,4-dicloroquinazolina o en el resto 1,4-dicloro ftalazina.

10 Los compuestos hidroxilo, o bien tio, que pueden servir para la introducción de sustituyentes no reactivos, son, por ejemplo: metanol, etanol, propanol, i-propanol, butanol, i-butanol, etilenglicol, etilenglicol-mono-metiléter, etilenglicolmonoetiléter, dietilenglicolmonoetiléter, fenol, alquilfenol con 1 - 9 átomos de carbono, en la cadena alquilo, ácido fenol-o-, -m- ó -p-sulfónico, metilmercaptano, etilmercaptano, tiofenol, β-hidroxietilmercaptano.

20 Un grupo importante de grupos no lábiles, sustituidos, son aquellos que, a su vez, llevan adicionalmente un resto reactivo. Si este resto reactivo se denomina A', entonces este grupo de sustituyentes no lábiles del resto A tiene la fórmula general



25 donde Het y Het', independientes entre sí, significan un átomo de oxígeno o de azufre, preferentemente un grupo -NH, en caso dado sustituido, el miembro puente BR un resto alifático, aromático o aralifático divalente y A' uno de los restos arri

ba indicados para A, pero que, a su vez, en un grupo no lábil eventualmente existente ya no presenta ningún grupo reactivo más.

5 Con respecto al significado preferente menciona
do para Het y Het' se deriva la agrupación -Het-miembro puen
te-Het' preferentemente de diaminas alifáticas o aromáticas.
Las diaminas alifáticas adecuadas contienen cadenas alquilo
con 2 - 6 átomos de carbono o cadenas cicloalquilo con 5 ó 6
10 átomos de carbono, pudiendo también dos cadenas de cicloalqui
lo estar enlazadas por el resto de un hidrocarburo con 1 - 3
átomos de carbono. Los restos alquilo o bien cicloalquilo pue
den estar sustituidos, pero, por regla general, aparte de los
dos grupos amino, no contienen ulteriores sustituyentes. Tam
15 bién son adecuadas las cadenas de alquilo, que están interrump
pidas por un átomo de nitrógeno secundario o terciario, así
como las diaminas, en las cuales uno o ambos átomos de nitró
geno están sustituidos, además de por la cadena alquilo, tam
20 bién por un grupo alquilo adicional con 1 - 6 átomos de carbo
no o por un grupo cicloalquilo con 5 ó 6 átomos de carbono.
Tiene preferencia la etilendiamina. Como ulteriores ejemplos
sean mencionados:

1,3-diaminopropano,
1,2-propilendiamina,
3-metilaminopropilamina,
25 bis-(3-aminopropil)-metilamina,
dipropilentriamina,
2-aminometilciclopentilamina,
3-amino-1-ciclohexilaminopropano,
4,4'-diaminodieciclohexilmetano,
30 1,3-bis-(etilamino)-propano,

2,2-bis-(4-aminociclohexil)-propano,
 1,4-diaminobutano,
 1,6-diaminohexano.

5 Diaminas aromáticas o aralifáticas adecuadas
 contienen como resto hidrocarburo restos de aromatos mono- ó
 binucleares, en caso dado sustituidos, de la serie benceno,
 alquilbenceno, naftaleno, alquilnaftaleno, bifenilo o difeni-
 lo, tales como, por ejemplo, el resto del benceno, sulfobence
 no, disulfobenceno, naftaleno, sulfonaftaleno, disulfonaftale
 10 no, dimetilbifenilo, disulfobifenilo, difenilmetano, difenil-
 etano, sulfodifenilmetano, sulfodifenilamina, sulfodifenil-
 éter. Tienen preferencia los restos del benceno, así como sus
 ácidos mono- y disulfónicos, tales como, por ejemplo, los res
 tos fenileno-(1,4), fenileno-(1,3), 2-sulfofenileno-(1,4), 3-
 15 -sulfofenileno-(1,4), 4- ó 5-sulfofenileno-(1,3), 2,6-disulfo
 fenileno-(1,4), 2,5-disulfofenileno-(1,4), 4,6-disulfofenile
 no-(1,3).

La siguiente enumeración contiene ulteriores
 restos de aromatos de uno ó de dos núcleos utilizables como
 20 miembro de puente:

2-carboxifenileno-(1,4), 3-carboxifenileno-(1,4),
 4-, 5- ó 6-carboxifenileno-(1,3), 2-carboxi-6-sulfofenileno-
 -(1,4), 2,5-dicarboxifenileno-(1,4), 4-sulfonaftileno-(1,5),
 4-sulfonaftileno-(2,6), 2-carboxinaftileno-(1,5), 1-sulfonaf
 25 tileno-(2,6), 4,8-disulfonaftileno-(2,6), 3,7-disulfonaftile
 no-(1,5).

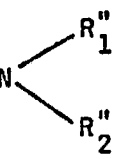
Otros miembros de puente utilizables se derivan
 de los siguientes hidrocarburos, donde las posiciones indica-
 das entre paréntesis detrás del nombre señalan las posiciones
 30 de los enlaces hacia los restos Het (primera cifra) y Het' (se

gunda cifra):

2,2'-dimetil-difenilo-(4,4'), 3,3'-dimetoxi-difenilo-(4,4'), 2,2'-disulfo-bifenilo-(4,4'), difeniletano-(4,4'), difenilmetano-(4,4'), 2,2'-disulfo-difenilmetano-(4,4'), 3,3'-disulfo-difeniletano-(4,4'), 2,2'-disulfo-difeniléter-(4,4'), ácido estilben-2,2'-disulfónico-(4,4'), metilfenil-(4,ω), ácido 1-metilfenil-3-sulfónico-(4,ω), ácido 5-metilnaftalín-1-sulfónico-(2,ω), difenilamina-(4,4'), 2-sulfodifenilamina-(4,4'), ácido 6-metoxidifenilamin-2'-sulfónico-(3,4').

Restos A y A' preferentes son especialmente los restos de heterociclos de 6 miembros, que se derivan de s-triazina.

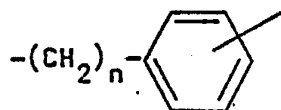
B es especialmente un resto de un hidrocarburo aromático o aralifático, de uno ó de dos núcleos, en caso dado sustituido por un grupo $-SO_3H$, que por núcleo puede estar sustituido por alcoxi con 1 - 4 átomos de carbono, $-SO_2R_6$ o un grupo $-SO_3H$ adicional, por 1 ó 2 sustituyentes iguales o

diferentes del grupo halógeno, $-SO_2-N$  ó $-COOH$, o por

uno a tres restos alquilo iguales o diferentes con 1 - 4 átomos de carbono, donde R_1'' significa hidrógeno, metilo, carboximetilo, sulfometilo, un resto alquilo en caso dado sustituido por Cl, Br, OH, alcoxi con 1 - 6 átomos de carbono, alcanoilamino con 1 - 6 átomos de carbono, preferentemente acetilamino, benzoilamino, alcanoiloxi con 1 - 6 átomos de carbono, preferentemente acetiloxi, $-COOH$ ó $-SO_3H$, con 2 - 6 átomos de carbono, un resto fenalquilo o naftalquilo con 1 - 3 átomos de carbono en la cadena alifática, fenilo o naftilo, pudiendo los núcleos aromáticos estar sustituidos por Cl, Br, OH, alqui

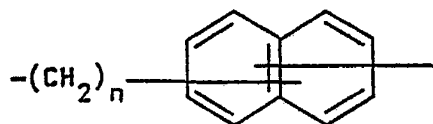
lo y/o alcoxi con 1 - 6 átomos de carbono, alcanoilamino con 1 - 6 átomos de carbono, $-\text{COOH}$ ó $-\text{SO}_3\text{H}$; R_2'' significa hidrógeno, metilo, carboximetilo, sulfometilo, un resto alquilo, en caso dado sustituido por Cl, Br, OH, alcoxi con 1 - 6 átomos de carbono, alcanoilamino con 1 - 6 átomos de carbono, $-\text{COOH}$ o $-\text{SO}_3\text{H}$, con 2 - 6 átomos de carbono, o un resto alquilo insustituido con 6 - 20 átomos de carbono y R_6 significa metilo, carboximetilo, alquilo con 2 ó 3 átomos de carbono, bencilo o fenilo, pudiendo los núcleos aromáticos estar una ó dos veces sustituidos por $-\text{COOH}$ o $-\text{SO}_3\text{H}$.

Los restos aralifáticos, que están por B, están siempre enlazados con el núcleo aromático al grupo amino primario y con la cadena alquilenó al grupo $-\text{NR}_7\text{A}$. Los restos aromáticos o aralifáticos mononucleares, que pueden estar por B, son los restos, en caso dado sustituidos, fenileno y mono-ó polimetilénfenileno de la fórmula general

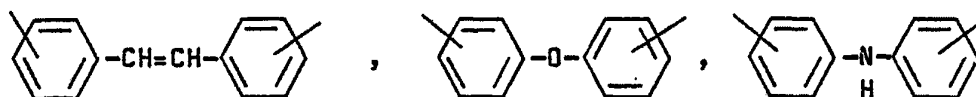
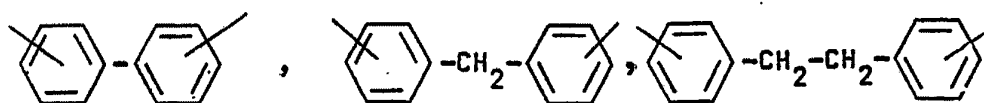


donde n representa un número entero de 1 a 10.

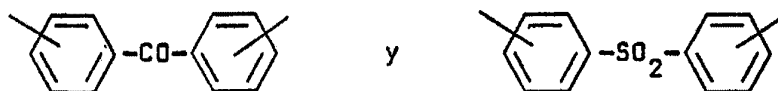
Restos aromáticos o aralifáticos de dos núcleos, que pueden estar por B, son los restos, en caso dado sustituidos, de naftileno, mono-ó polimetilennaftileno de la fórmula general



donde n representa un número entero de 1 a 3, y los restos, en caso dado sustituidos, de las fórmulas



5



Ejemplos de restos hidrocarburo aromáticos o aralifáticos, mono- o dinucleares, que pueden estar por B en los colorantes obtenibles según la presente invención son:

Fenileno-(1,4), fenileno-(1,3), 2-sulfofenileno-
 10 -(1,4), 3-sulfofenileno-(1,4), 4- ó 5-sulfofenileno-(1,3), 2-
 -carboxifenileno-(1,4), 3-carboxifenileno-(1,4), 4-, 5- ó 6-
 -carboxifenileno-(1,3), 2-carboxi-5-sulfofenileno-(1,4), 2-
 -carboxi-6-sulfofenileno-(1,4), 3-carboxi-6-sulfofenileno-(1,4),
 6-carboxi-4-sulfofenileno-(1,3), 5-carboxi-2-sulfofenileno-
 15 -(1,3), 2,5-dicarboxifenileno-(1,4), 4,6-dicarboxifenileno-
 -(1,3), 2-cloro-5-sulfofenileno-(1,4), 2-cloro-6-sulfofeni
 no-(1,4), 3-cloro-6-sulfofenileno-(1,4), 6-cloro-4-sulfofeni
 leno-(1,3), 2-cloro-5-carboxifenileno-(1,4), 2,6-disulfofeni
 leno-(1,4), 2,5-disulfofenileno-(1,4), 4,6-disulfofenileno-
 20 -(1,3), 3-cloro-6-carboxifenileno-(1,4), 6-cloro-4-carboxifeni

leno-(1,3), 4-cloro-5-carboxifenileno-(1,3), 2-metil-5-carboxi
 fenileno-(1,4), 2-etil-6-carboxifenileno-(1,4), 3-etil-6-sulfo
 fenileno-(1,4), 6-etil-4-carboxifenileno-(1,3), 6-propil-4-sul
 fofenileno-(1,3), 5-isopropil-4-sulfofenileno-(1,3), 5-isopro
 5 pil-6-carboxifenileno-(1,3), 4-n-butyl-6-sulfofenileno-(1,3),
 3-n-butyl-6-sulfofenileno-(1,4), 4-terc.butyl-6-sulfofenileno-
 -(1,3), 3-isobutyl-6-sulfofenileno-(1,4), 2,5-diisopropil-6-
 -sulfofenileno-(1,4), 2,4-dietil-5-carboxifenileno-(1,3),
 2,4,6-trimetil-5-sulfofenileno-(1,3), 2-cianofenileno-(1,4),
 10 4-cianofenileno-(1,3), 2-ciano-5-sulfofenileno-(1,4), 2-tri
 fluormetilfenileno-(1,4), 2-metilsulfonilfenileno-(1,4), 2-
 -etilsulfonilfenileno-(1,4), 4- β -metoxietilsulfonilfenileno-
 -(1,3), 4-sulfonaftileno-(1,5), 8-sulfonaftileno-(1,5), 4-sul
 fonaftileno-(2,6), 2-carboxinaftileno-(1,4), 2-carboxinaftile
 15 no-(1,5), 5-carboxinaftileno-(1,4), 3-carboxinaftileno-(1,8),
 3-carboxinaftileno-(1,5), 4-carboxinaftileno-(2,6), 4-carboxi
 naftileno-(2,7), 1-sulfonaftileno-(2,6), 8-sulfonaftileno-(1,3),
 4,8-disulfonaftileno-(2,6), 3,7-disulfonaftileno-(1,5), 1-sul
 fo-4-cloronaftileno-(2,6), 1-cloro-5-sulfonaftileno-(2,6), 1-
 20 -cloro-7-sulfonaftileno-(2,6), 2-cloro-6-sulfonaftileno-(1,4),
 1-metil-4-sulfonaftileno-(2,6), 2-metil-7-sulfonaftileno-(1,4).
 Aquí se encuentra el grupo azóico en cada caso en la posición
 1 del núcleo fenilo o bien en la posición 1 ó 2 del núcleo
 naftaleno.

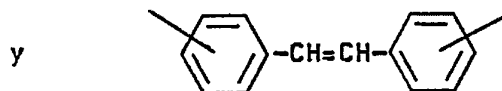
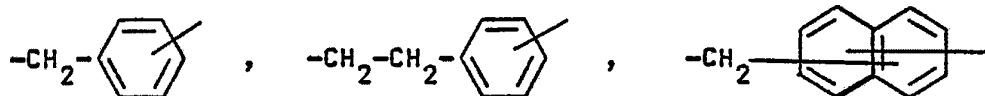
25 En la lista a continuación se indican ejemplos
 de compuestos, de los cuales se derivan ulteriores restos di-
 valentes, que pueden estar por B. Las posiciones de ambos en-
 laces, con los cuales los restos divalentes pueden estar enla-
 zados, por una parte, con el grupo azóico (primera indicación
 30 de posición) y, por otra parte, al grupo -N-A (segunda indica-

ción de posición) de los colorantes obtenibles según la presente invención se han indicado en la segunda columna de la tabla.

	Compuesto del que se deriva B	Posición de los enlaces de B
5	difenilo	4,4'
	2,2'-dimetil-difenilo	4,4'
	3,3'-dimetoxi-difenilo	4,4'
	3,3'-dicloro-difenilo	4,4'
	3,3'-dimetil-difenilo	4,4'
10	2,2'-disulfo-difenilo	4,4'
	difeniletano	4,4'
	difeniléter	4,4'
	2,2'-disulfo-difenil-metano	4,4'
	2,2'-disulfo-difenil-etano	4,4'
15	3,3'-disulfo-difenil-etano	4,4'
	2,2'-disulfo-difenil-éter	4,4'
	2-sulfamido-difenil-etano	4,4'
	2,2'-disulfamido-difenil-etano	4,4'
	2,2'-di-(β -hidroxietilsulfamido-difenil-etano	4,4'
20	ácido estilben-2,2'-disulfónico	4,4'
	metilfenilo	4,w
	ácido 1-metil-fenil-3-sulfónico	4,w
	ácido 1-etil-fenil-2-sulfónico	4,w
	ácido 1-propil-fenil-3-sulfónico	4,w
25	ácido 5-metil-naftalín-1-sulfónico	1,w
	ácido 6-metoxi-difenilamin-2'-sulfónico	3,4'

Compuesto del que se deriva B	Posición de los enlaces de B
ácido 4-metil-difenilamin-2'-sulfónico	3,4'
ácido difenilceton-5,5'-disulfónico	3,3'
ácido difenilceton-3'-sulfónico	3,4'
5 difenilsulfona	4,4'
4,4'-dicloro-difenilsulfona	3,3'
4,4'-disulfo-difenilsulfona	3,3'
4-metil-5-sulfo-difenilsulfona	3,3'

10 Tienen preferencia en los colorantes obtenibles según la presente invención para B los restos en caso dado sustituidos de fenileno, naftileno,

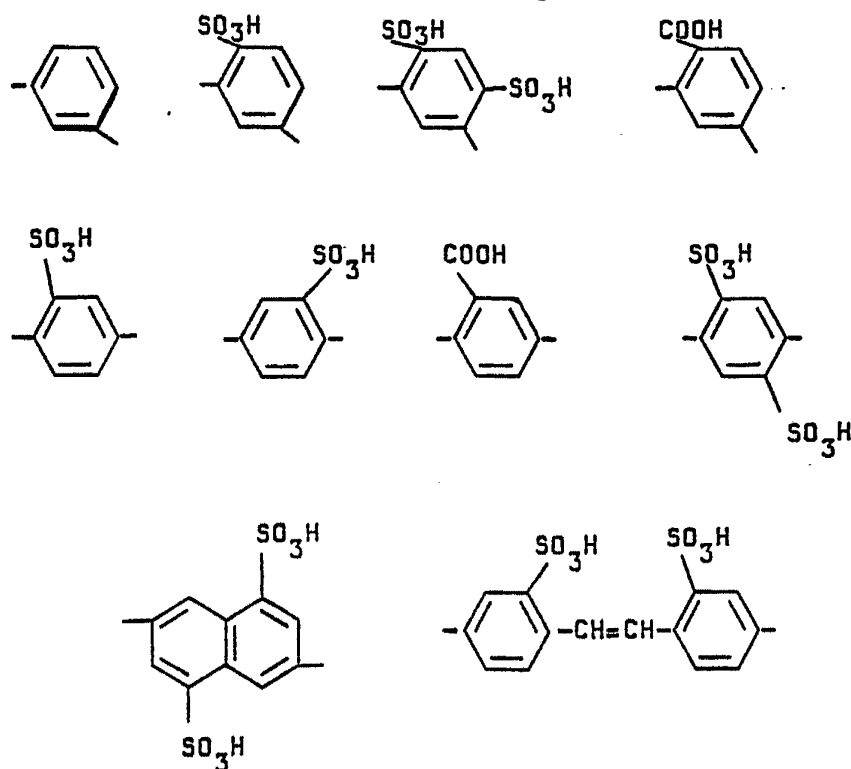


15 El resto hidrocarburo aromático o aralifático, de uno ó dos núcleos, en caso dado sustituido, que está por B, contiene, convenientemente, como mínimo un grupo sulfo o grupo carboxilo, pero también con los restos de la definición general de B, que no contienen ningún grupo ácido, que los haga hidrosolubles, se pueden obtener valiosos colorantes.

20 Tienen especial preferencia los colorantes obtenibles según la presente invención, donde B significa fenileno o fenileno sustituido por 1 ó 2 grupos carboxilo o por 1 ó

2 grupos sulfo, o un resto sustituido por 1 ó 2 grupos sulfo, o un resto estilbenilo sustituido por 2 grupos sulfo y, en especial, aquellos, en los cuales B significa un resto de fórmula

5



donde la posición aquí reflejada corresponde a la posición en la fórmula general I.

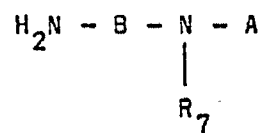
10

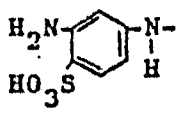
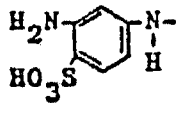
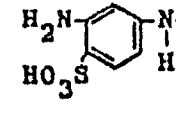
R_7 significa especialmente hidrógeno, metilo, carboximetilo, sulfometilo, un resto alquilo, en caso dado sustituido por Cl, Br, OH, alcoxi con 1 - 6 átomos de carbono, alcanoilamino con 1 - 6 átomos de carbono, benzoilamino, alcanoiloxi con 1 - 6 átomos de carbono, $-COOH$ o $-SO_3H$, con 2 - 4

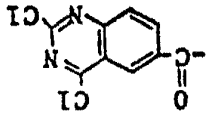
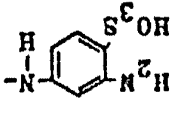
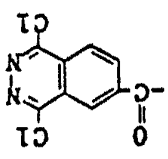
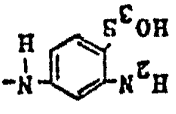
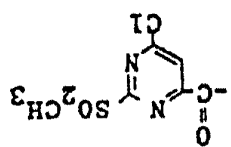
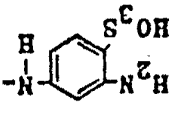
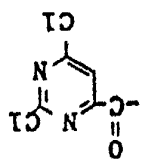
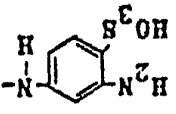
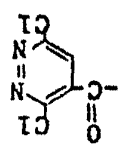
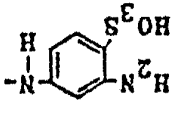
15

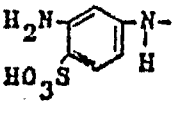
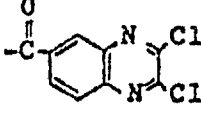
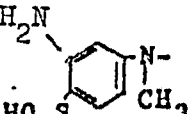
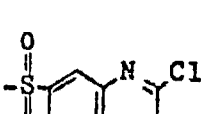
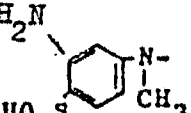
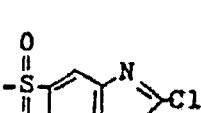
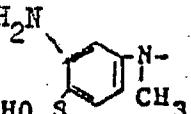
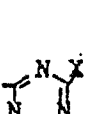
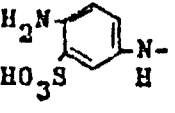
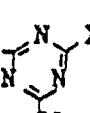
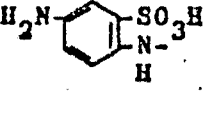
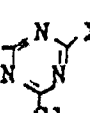
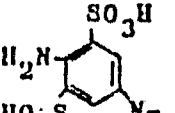
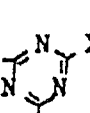
átomos de carbono. Tienen especial preferencia los restos B divalentes, que, aparte de los restos de ácido carboxílico y ácido sulfónico, no contienen ulteriores sustituyentes.

Ejemplos de aminas de fórmula VI se indican en la Tabla a continuación:

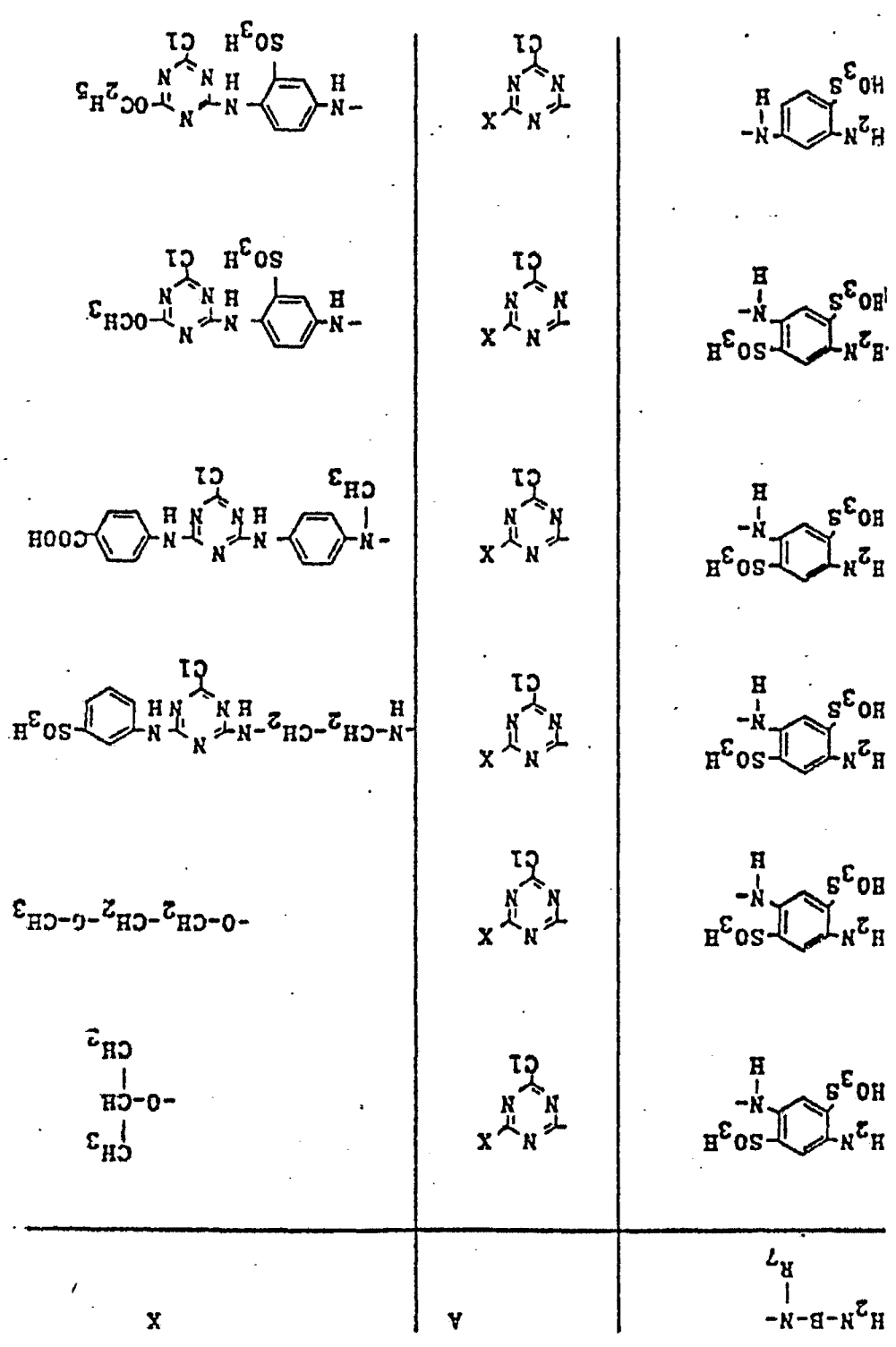


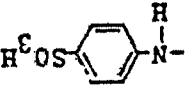
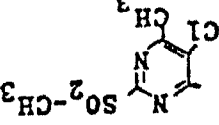
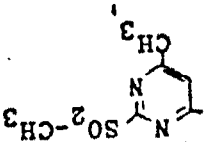
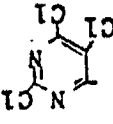
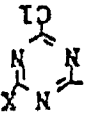
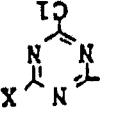
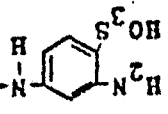
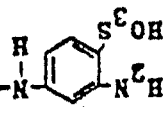
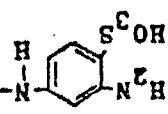
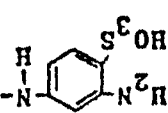
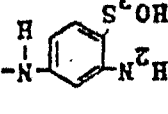
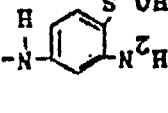
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N} - \text{B} - \text{N} - \\ \\ \text{R}_7 \end{array}$	A	X
	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2 \end{array}$	
	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Cl} \end{array}$	
	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{Br} \end{array}$	

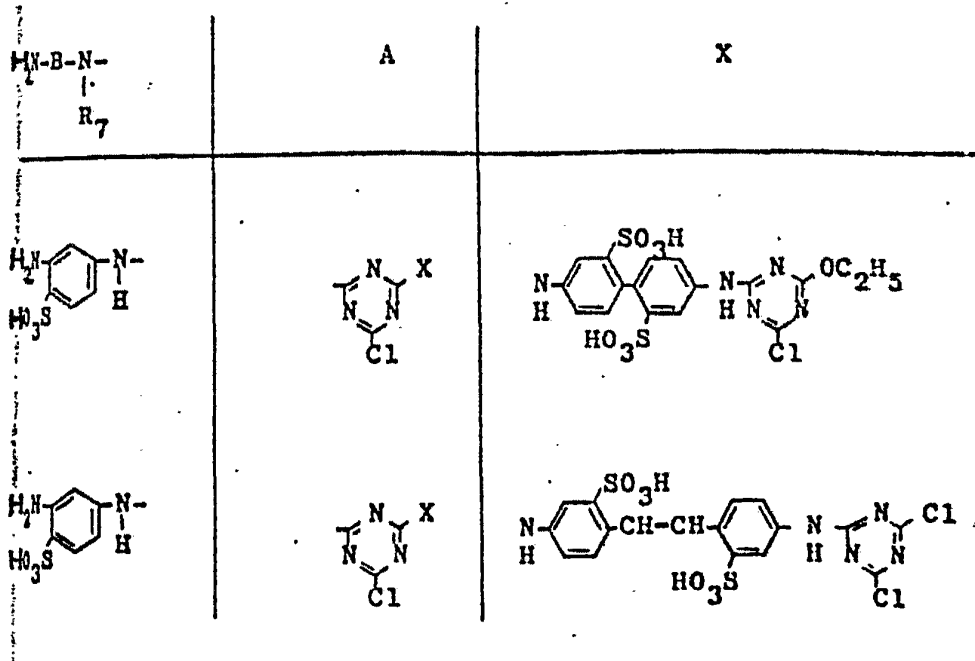
X	A	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{B}-\text{N}-\text{R}_7 \\ \\ \text{H} \end{array}$
		
		
		
		
		

$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{B}-\text{N}- \\ \\ \text{R}_7 \end{array}$	A	X
		
		
		
		Cl
		Cl
		Cl
		Cl

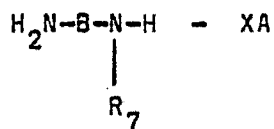
-NH ₂		
Cl		
Cl		
Cl		
Cl		
X	A	



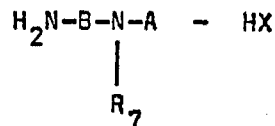
 <p>Cl</p>	    	     
<p>X</p>	<p>A</p>	<p>H²N-B-N- R⁷</p>



5 Las aminas de fórmula VI se obtienen en forma conocida por acilación de diaminas de fórmula VIII con agentes de acilación de fórmula XA según el esquema de reacción



VIII



VI

10 X significa aquí un grupo, que se puede disociar por el ataque nucleófilo de la diamina. Ejemplos de diaminas VIII, que después de la reacción según el esquema de arriba conducen a aminas de fórmula VI, se indican en la lista a continuación:
 p-fenilendiamina,
 N-metil-p-fenilendiamina,

- N-carboximetil-p-fenilendiamina,
m-fenilendiamina,
N- β -hidroxietil-m-fenilendiamina,
ácido 1,4-fenilendiamin-2-sulfónico,
5 ácido 1-amino-4-N-sulfometilamino-fenilen-2-sulfónico,
ácido 1,4-fenilendiamin-2,5- ó -2,6-disulfónico,
ácido 1-amino-4-N-metilamino-fenilen-2,6-disulfónico,
ácido 1,3-fenilendiamin-4-sulfónico,
ácido 1,3-fenilendiamin-4,6-disulfónico,
10 ácido 2,4-diamino-tolueno-5- ó -6-sulfónico,
ácido 2,6-diamino-tolueno-4-sulfónico,
ácido 2,5-diamino-1,3,5-trimetilbenceno-4-sulfónico,
ácido 2,6-diamino-1,3-dietilbenceno-4-sulfónico,
ácido 2,4-diamino-1-clorobenceno-6-sulfónico,
15 ácido 2,4-diamino-1-terc.butil-benceno-6-sulfónico,
2,4-diaminotolueno-5- ó -6-sulfamida,
2,6-diaminotolueno-4-etanol- ó -dietanolsulfamida,
1,4-diaminofenilen-2-dimetilsulfamida,
1,3-diaminofenilen-4-sulfanilida,
20 1,3-diaminofenilen-4- (β -hidroxietilsulfona,
N-etil-p-fenilendiamina,
N-propil-p-fenilendiamina,
N-butil-p-fenilendiamina,
N-pentil-p-fenilendiamina,
25 N-hexil-p-fenilendiamina,
N- β -hidroxipropil-p-fenilendiamina,
N- β -carboxipropil-p-fenilendiamina,
N- χ -clorobutil-p-fenilendiamina,
N- δ -metoxibutil-p-fenilendiamina,
30 N- ϵ -propoxibutil-p-fenilendiamina,

N- α -acetilaminoetil-p-fenilendiamina,
N- β -butirilaminoetil-p-fenilendiamina,
N-ebnzoilaminoetil-p-fenilendiamina,
ácido 1-N-metil-3-aminobenceno-4-sulfónico,
5 ácido 1-N-butiril-4-aminobenceno-3-sulfónico,
ácido 2,4-diaminofenol-6-sulfónico,
ácido 2,4-diamino-1-metoxibenceno-5-sulfónico,
1,5-diaminonaftalina,
ácido 1,5-diaminonaftalin-3-sulfónico,
10 ácido 1,5-diaminonaftalin-4-sulfónico,
ácido 1,5-diaminonaftalin-2-sulfónico,
ácido 1,6-diaminonaftalin-4-sulfónico,
ácido 1,4-diaminonaftalin-2-sulfónico,
ácido 1,4-diaminonaftalin-5-sulfónico,
15 ácido 1,4-diaminonaftalin-7-sulfónico,
ácido 1,8-diaminonaftalin-4-sulfónico,
ácido 2,6-diaminonaftalin-8-sulfónico,
ácido 2,6-diaminonaftalin-4,8-disulfónico,
ácido 1,5-diaminonaftalin-3,7-disulfónico,
20 ácido 1,4-diaminonaftalin-5-carboxílico,
ácido 1,4-diaminonaftalin-2-carboxílico,
ácido 1,8-diaminonaftalin-3-carboxílico,
4,4'-diaminodifenilo,
2,2'-dimetil-4,4'-diaminodifenilo,
25 3,3'-dicloro-4,4'-diaminodifenilo,
ácido 4,4'-diaminodifenil-2,2'-disulfónico,
3,3'-dimetoxi-4,4'-diaminodifenilo,
1-amino-4-aminometilbenceno,
ácido 1-amino-4-aminometilbenceno-3-sulfónico,
30 ácido 1-amino-4- β -aminoetilbenceno-2-sulfónico,

- ácido 1-amino-4- β -aminopropilbenceno-3-sulfónico,
 ácido 2-amino-5-aminometilnaftalin-1-sulfónico,
 ácido 4,4'-diaminodifenilmetan-2,2'-disulfónico,
 ácido 4,4'-diaminodifeniletan-2,2'-disulfónico,
 5 4,4'-diaminodifeniletan-monosulfamida,
 4,4'-diaminodifeniletan-disulfamida,
 ácido 4,4'-diaminoestilben-2,2'-disulfónico,
 4,4'-diaminodifenilmetano,
 4,4'-diaminodifeniletan-di- β -hidroxietilsulfamida,
 10 ácido 4,4'-diaminodifenilamin-3-sulfónico,
 ácido 3,4'-diamino-6-metoxidifenilamin-2'-sulfónico,
 ácido 3,4'-diamino-4-metildifenilamin-2'-sulfónico,
 ácido 3,3'-diaminobenzofenon-5,5'-disulfónico,
 ácido 3,4'-diaminobenzofenon-3'-sulfónico,
 15 4,4'-diaminodifenilsulfona,
 4,4'-dicloro-3,3'-diaminodifenilsulfona,
 ácido 3,3'-diamino-4-metildifenilsulfon-5-sulfónico,
 ácido 3,3'-diaminodifenilsulfon-4,4'-disulfónico.

Ejemplos para agentes de acilación de fórmula
 20 XA, que según el esquema de arriba se pueden reaccionar con
 diaminas a aminas de fórmula VI, se han descrito en gran número
 en la literatura. A continuación se indican los representantes
 de esta clase mas importantes:

25 cloruro cianúrico y bromuro cianúrico, dihalógeno-
 mono-amino-triazinas, pudiendo el grupo amino como sustituyente
 no reactivo estar sustituido análogo al esquema arriba descrito,
 tal como 2,6-dicloro-4-aminotriazina, 2,6-dicloro-4-metilaminotriazina,
 2,6-dicloro-4-oxetilaminotriazina, 2,6-dicloro-4-fenilaminotriazina,
 2,6-dicloro-4-(o-, m- ó p-sulfonofenil)-aminotriazina,
 30 2,6-dicloro-4-(2',4'-, ó -2',5'-disulfonofenil)-aminotriazina,

fenil)-aminotriazina, dihalógeno-alcoxi- y -ariloxi-sim. tria
 zinas, tales como 2,6-dicloro-4-metoxitriazina, 2,6-dicloro-4-
 -i-propoxitriazina, 2,6-dicloro-4-fenoxitriazina, tetrahalóge
 nopirimidinas, tales como tetracloro-, tetrabromo- ó tetrafluor
 5 pirimidina, 2,4,6-trihalógeno-pirimidinas, tales como 2,4,6-
 -tricloro-, -tribromo- ó -trifluorpirimidina, 2,4,6-tricloro-5-
 -nitro- ó -5-metil- ó -5-carbometoxi- ó -5-ciano-pirimidina,
 2,6-difluor-4-metil-5-cloropirimidina, 2,4-difluor-pirimidin-
 -5-etilsulfona, 2,6-difluor-4-cloropirimidina, 2,4,6-trifluor-
 10 -5-cloropirimidina, 4,6-difluor-2,5-dicloro- ó -dibromopirimi
 dina, 2-metilsulfonyl-4-cloro-6-metilpirimidina, 2,6-bis-metil
 sulfonyl-4,5-dicloropirimidina, 2-metilsulfonyl-4,5-dicloro-6-
 -metilpirimidina, 2-etilsulfonyl-4,6-dicloropirimidina. Deri
 vados heterocíclicos de los ácidos carboxílicos o sulfónicos,
 15 tales como cloruro de ácido 3,6-dicloropiridazin-4-carboxíli
 co, cloruro de ácido 2,4-dicloropirimidin-5-carboxílico, clo
 ruro de ácido 2,4,6-tricloropirimidin-5-carboxílico, cloruro
 de ácido 2-metil-4-cloropirimidin-5-carboxílico, cloruro de
 ácido 2-cloro-4-metilpirimidin-5-carboxílico, cloruro de áci
 20 do 2,6-dicloropirimidin-4-carboxílico, cloruro de ácido 2-me
 tilsulfonyl-6-cloropirimidin-4- ó -5-carboxílico, cloruro de
 ácido 2-etilsulfonyl-6-cloropirimidin-4- ó -5-carboxílico, clo
 ruro de ácido 2,6-bis-(metilsulfonyl)-pirimidin-4-carboxílico,
 cloruro de ácido 2-metilsulfonyl-6-metil-4-cloro- ó -4-bromopi
 25 rimidin-5-carboxílico ó el -bromuro, cloruro de ácido 2,6-bis-
 -(metilsulfonyl)-4-cloropirimidin-5-carboxílico, cloruro de
 ácido 2- ó 3-monocloroquinoxalin-6-carboxílico ó -6-sulfónico,
 bromuro del ácido 2- ó 3-monobromoquinoxalin-6-carboxílico ó
 -6-sulfónico, cloruro de ácido 2,3-dicloroquinoxalin-6-carboxí
 30 lico ó -6-sulfónico, bromuro del ácido 2,3-dibromoquinoxalin-

-6-carboxílico ó -6-sulfónico, cloruro de ácido 1,4-diclorofta
lazin-6-carboxílico ó -6-sulfónico, así como los correspondient
tes compuestos de bromo, cloruro del ácido 2,4-dicloroquinazol
lin-6- ó -7-carboxílico ó -sulfónico, así como los correspond
5 dientes compuestos de bromo, cloruro N-metil-N-(2,4-dicloro
triazinil-6)-aminoacetílico, cloruro de ácido 2-clorobenzotiaz
zol-5- ó -6-carboxílico ó -5- ó -6-sulfónico, y los compuest
tos de bromo correspondientes, cloruro de ácido 2-metilsulfo
nil- ó 2-etilsulfonil- ó 2-fenilsulfonilbenzotiazol-5- ó -6-
10 -sulfónico, componentes reactivos alifáticos, tales como clo
ruro de ácido acrílico, cloruro del ácido mono-, di- ó triclo
roacrílico, cloruro del ácido 3-cloropropiónico, cloruro de
ácido 3-fenilsulfonilpropiónico, cloruro de ácido 3-metilsulfo
nilpropiónico, cloruro de ácido 3-etilsulfonilpropiónico, clo
15 ruro de ácido 3-cloroetansulfónico, cloruro de ácido α -metil
sulfonilacrílico y cloruro de ácido α -bromoacrílico.

La acilación de las diaminas de fórmula VIII con
los compuestos de fórmula XA según el esquema de arriba, se
efectúa en forma en sí conocida en disolventes acuosos, acuo
20 so-orgánicos u orgánicos según el método de la reacción de
Schotten-Baumann, a temperaturas entre 0 y 80° C., preferente
mente entre 10 y 25° C., neutralizándose o bien tamponándose
el ácido que se libera convenientemente mediante adición de
alcali, tal como, por ejemplo, bicarbonato sódico, sosa, le
25 jía sódica o acetato sódico. Como disolventes orgánicos en
tran, ante todo, en consideración la acetona, los hidrocarbu
ros clorados, tales como cloruro etilénico o clorobenceno, o
también los disolventes polares apróticos, tales como dimetil
formamida.

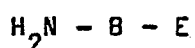
30 La diazotación de las aminas de fórmula VI se

efectúa en forma en sí conocida en medio acuoso por reacción con 1 mol de ácido nitroso o bien de un agente disociador de ácido nitroso en presencia de como mínimo 2 equivalentes, preferentemente unos 2,5 equivalentes de un ácido fuerte, referido a 1 mol de la amina. Como agente disociador de ácido nitroso en medio ácido mineral se emplea por regla general una sal del ácido nitroso, especialmente una sal alcalina, tal como nitrito sódico o nitrito potásico.

Si en el procedimiento de obtención según la presente invención el compuesto diazonium de una amina de fórmula VI se copula con la pirazolona V, entonces, terminada la reacción de copulación, ha terminado la obtención según la presente invención de los colorantes azóicos de ftalocianina, hidrosolubles, reactivos con la fibra. Esta forma de ejecución del procedimiento de la presente invención tiene preferencia.

De las soluciones acuosas de los colorantes azóicos de ftalocianina así obtenidas se puede aislar entonces el colorante por salado, o se puede obtener en forma de un preparado de colorante sólido mediante secado por pulverización de las soluciones.

También es posible en la preparación de los colorantes de la presente invención copular los compuestos diazonium de las aminas de fórmula VII



VII

donde B tiene el significado arriba indicado y E significa un grupo, que, según procedimientos conocidos, se puede transformar en un grupo de fórmula -N-A , con la pirazolona V. Grupos

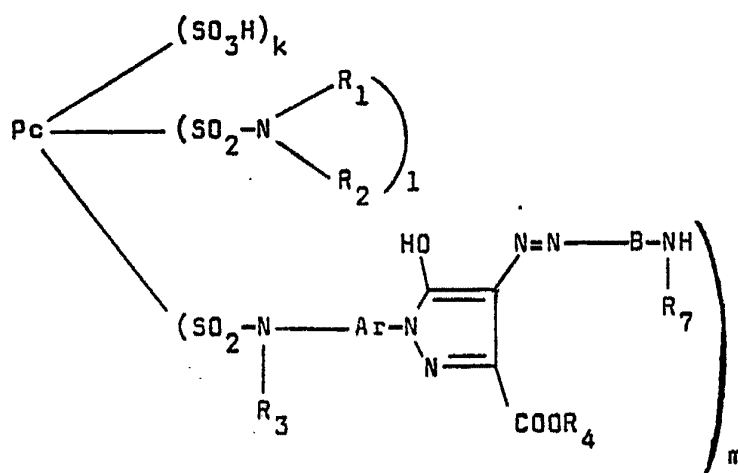


adecuados para E son, por ejemplo, los grupos acilamino de fórmula IX



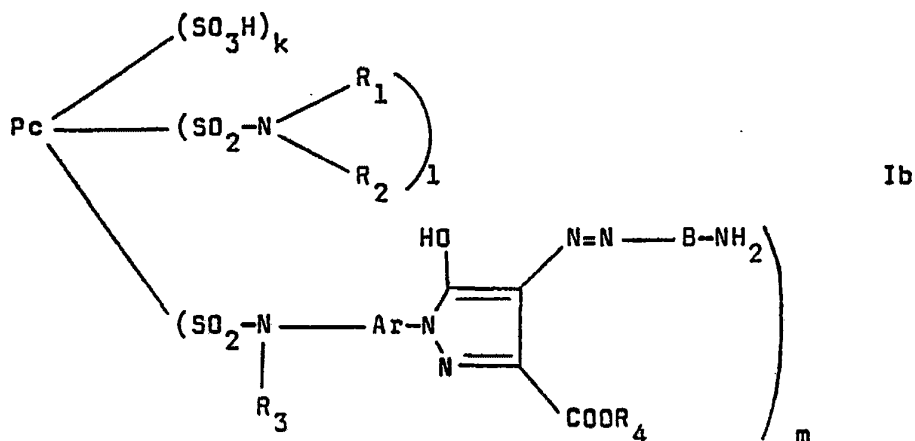
donde Acil significa un grupo acilo alifático o aromático arbitrario dissociable por saponificación. Convenientemente los grupos acilo alifáticos no tienen más de 3 átomos de carbono, preferentemente 2 átomos de carbono; los grupos acilo aromáticos son convenientemente derivados del grupo benzóilo, preferentemente el mismo benzóilo.

Si E está por un grupo acilamino de éstos, entonces se saponifican los colorantes, convenientemente mediante calentamiento con alcalis, tal como, por ejemplo, lejía sódica al 2 - 10 % a temperaturas de 80 a 120° C. y los colorantes así obtenidos, de fórmula Ia



donde B, Pc, Ar, R₁, R₂, R₃, R₄, R₇, k, l y m tienen los significados arriba indicados, se acilan con un agente de acilación de fórmula X-A. Para ello son adecuadas las mismas condiciones de reacción y compuestos X-A en sí conocidos, que se indicaron mas arriba para la obtención de las aminas de fórmula la VI.

Además, en la obtención según la presente invención de los colorantes, donde R₇ = H, es posible emplear aminas de fórmula VII, donde E significa un grupo nitro. Los colorantes azóicos de ftalocianina así obtenidos se reducen en forma en sí conocida, y los colorantes entonces presentes, de fórmula Ib



donde B, Pc, Ar, R₁, R₂, R₃, R₄, k, l y m tienen los significados arriba indicados, se acilan en forma conocida con un agente de acilación de fórmula XA, con lo que se obtienen los colorantes de fórmula I reactivos con la fibra.

Los colorantes de ftalocianina reactivos con la fibra, hidrosolubles, obtenibles según la presente invención, son excelentemente adecuados para teñir y estampar materiales

de celulosa, materiales que contienen celulosa y materiales de poliamida natural y sintética. Se caracterizan por un alto rendimiento de fijación, especialmente en el procedimiento de estampación y fijación mediante calor seco y buena extracción por lavado de la parte del colorante no fijada, y suministran teñidos y estampaciones verdes tirando a amarillo hasta azul de alto brillo e intensidad de color con muy buena solidez a la luz, buenas solidez al mojado, tal como lavado a 60° C. y 95° C., solidez al agua del mar, solidez al sudor ácido y alcalino, solidez al agua de baño clorada, solidez a los peróxidos y solidez a los gases de humo.

También las mezclas de los colorantes obtenibles según la presente invención, especialmente aquellos, en los cuales los significados de k y/o l y/o m en los componentes individuales están distintos, son excelentemente adecuados para teñir y estampar materiales de celulosa y presentan las mismas propiedades ventajosas como los colorantes individuales. Tales mezclas se obtienen, por ejemplo, si en la obtención según la presente invención se parte de mezclas de aminas de fórmula II, cuyos componentes individuales se diferencian entre sí con respecto a los significados de k y/o l y/o m. Las mezclas de aminas de fórmula II, en las que, por lo general, predomina esencialmente uno de los componentes, se obtienen normalmente en su preparación por reacción de sulfocloruros de ftalocianina con aminas.

EJEMPLO 1

188 g. de ácido m-fenilendiamin-sulfónico se disuelven neutro en unos 6.000 cc. de agua. A esta solución se le agregan a 0 - 5° C. 190 g. de cloruro cianúrico disueltos

en acetona y simultaneamente se mantiene el pH entre 6 y 7 con unos 100 cc. de lejía sódica 10-n. Cuando ya no se pueda demostrar ningún ácido m-fenilendiamin-sulfónico más, se mezcla la solución neutra con 70 g. de nitrito sódico y después a 0 - 3º C. se introduce y agita en 250 cc. de ácido clorhídrico 10-n. Terminada la diazotación se agrega la suspensión diazónica a una solución de N-[3-(3-carboxi-5-hidroxi-1-pirazolil)-4-sulfofenil]-Ni-trisulfo-ftalocianinilsulfoamida, a la que previamente se le habían agregado 100 g. de bicarbonato. La copulación ha terminado en pocos minutos.

El colorante azoico de ftalocianina verde se puede aislar por salado o secado por pulverización.

La solución de la ftalocianinpirazolona necesaria para la copulación se puede obtener de la manera siguiente:

1.060 g. de ácido 3-(3-amino-4-sulfofenil)-aminosulfonil-níquel-ftalocianin-3',3'',3'''-trisulfónico, obtenido en la forma usual por condensación de sulfocloruro de ftalocianina de níquel con ácido 1,3-diaminobenceno-4-sulfónico, se agitan con 7.000 cc. de agua y se disuelve mediante adición de 400 cc. de lejía sódica 10-n. Esta solución se mezcla con 72 g. de nitrito sódico y después se introduce y agita en el transcurso de 30 minutos en una mezcla de 2.000 g. de hielo y 300 cc. de ácido clorhídrico concentrado. Mediante adición de otros 2.000 g. de hielo se mantiene una temperatura de 0 a 5º C. Después de breve tiempo se destruye un eventual exceso de nitrito mediante adición de ácido aminosulfónico. En la suspensión diazónica así obtenida se vierten 21 g. de acetilsuccinato de dimetilo. A continuación se ajusta el pH mediante introducción de unos 13 g. de sosa a 5,5 y después se mantiene

entre 5 y 6 con unos 2l g. de bicarbonato sódico. Se sigue agitando a continuación durante aproximadamente 1 hora. El final de la reacción se reconoce en que el pH se mantiene constante y en que al mezclar una muestra con una solución de H-ácido en sosa 2-n no se presenta ninguna variación de la tonalidad de color.

La solución así obtenida de oxalacetato de dimetilo- \int 3-(níquel-trisulfo-ftalocianinilsulfonilamino) \int -6-sulfofenilhidrazona se mezcla con 350 cc. de lejía sódica 10-n, con lo que el pH sube a valores de 12 a 13. Se agita durante algunas horas, convenientemente durante la noche a temperatura ambiente. La transposición a la N- \int 3-(3-carboxi-5-hidroxi-1-pirazolil)-4-sulfofenil \int -níquel-trisulfo-ftalocianinil-sulfonamida ha terminado entonces; el pH se retrocede con algo de ácido clorhídrico a 8 y la solución en bruto obtenida se emplea directamente para la copulación.

Sustituyendo en la obtención del componente diazótico el cloruro cianúrico por una cantidad molar de uno de los agentes de acilación a continuación y procedimiento, por lo demás, como arriba se ha descrito, se obtienen asimismo varios colorantes reactivos verdes:

2,4,6-trisulfo-1,3,5-triazina,
 cloruro de ácido β -cloropropiónico,
 cloruro de ácido α,β -dibromopropiónico,
 cloruro de ácido β -fenilsulfonilpropiónico,
 cloruro de ácido β -piridiniumpropiónico,
 cloruro de ácido β -sulfatopropiónico,
 cloruro de ácido acrílico,
 cloruro de ácido α -bromoacrílico,
 cloruro de ácido 3- β -cloroetilsulfonilbenzoico,

- cloruro de ácido 4-vinilsulfonilciclohexancarboxílico,
 cloruro de ácido 4- β -cloroetilsulfonil-2,5-endometilenciclo
 hexancarboxílico,
 cloruro de ácido ω -(β -cloroetilsulfonil)-butírico,
 cloruro de ácido 2,4-dicloropirimidin-5-carboxílico,
 5 bromuro de ácido 2,4-dibromopirimidin-5-carboxílico,
 cloruro de ácido 2,4-difluorpirimidin-5-carboxílico,
 cloruro de ácido 2,6-dicloropirimidin-4-carboxílico,
 cloruro de ácido 2,3-dicloroquinoxalin-6-carboxílico,
 cloruro de ácido 2,3-dicloroquinoxalin-6-sulfónico,
 10 cloruro de ácido 1,4-dicloroftalazin-6-sulfónico,
 cloruro de ácido 1,4-dicloroftalazin-6-carboxílico,
 cloruro de ácido 2-metilsulfonil-6-cloropirimidin-4-carboxíli
 co,
 cloruro de ácido 3,6-dicloropiridazin-4-carboxílico,
 cloruro de ácido 2-metilsulfonil-6-cloropirimidin-5-carboxíli
 co,
 15 cloruro de ácido 2,6-bis-(metilsulfonil)-pirimidin-5-carboxíli
 co.

Empleando para la obtención del componente de
 copulación, en lugar del producto de condensación arriba men-
 cionado de sulfocloruro de ftalocianina de níquel y ácido 1,3-
 -diaminobencenosulfónico, el producto de condensación de sul-
 20 flocloruro de ftalocianina de níquel con una de las aminas men-
 cionadas a continuación y procediendo por lo demás como se ha
 descrito, se obtienen asimismo valiosos colorantes reactivos
 verdes:

- ácido 1,4-fenilendiamin-2-sulfónico,
 25 ácido 1,3-fenilendiamin-4,6-disulfónico,
 ácido 1,4-fenilendiamin-2,5-disulfónico,
 ácido 1,4-fenilendiamin-2,6-disulfónico,

- ácido 2,4-diaminotolueno-6-sulfónico,
ácido 2,6-diaminotolueno-4-sulfónico,
ácido 2,4-diamino-1,3,5-trimetilbenceno-6-sulfónico,
ácido 2,6-diaminonaftalin-4,8-disulfónico,
5 ácido 1,5-diaminonaftalin-2-sulfónico,
ácido 2,6-diaminonaftalin-8-sulfónico,
ácido 1-amino-4-aminometilbenceno-3-sulfónico,
ácido 2-amino-5-aminometilnaftalin-1-sulfónico,
ácido 4,4'-diaminodifenilamin-3-sulfónico,
10 ácido 3,3'-diamino-4-metildifenilsulfon-5-sulfónico,
1,3-fenilendiamina (derivado acetílico, a continuación saponi-
ficado),
2,4-diaminotolueno (derivado acetílico, a continuación saponi-
ficado),
1,4-fenilendiamina (derivado acetílico, a continuación saponi-
ficado),
ácido 4,4'-diaminodifeniletan-2,2'-disulfónico,
15 4,4'-diaminodifeniletan-monosulfamida,
4,4'-diaminodifeniletan-disulfamida,
ácido 4,4'-diaminoestilben-2,2'-disulfónico,
4,4'-diaminodifeniletan-di- β -hidroxietilsulfamida,
ácido 4,4'-diaminodifenilamin-3-sulfónico,
20 ácido 3,4'-diamino-6-metoxidifenilamin-2'-sulfónico,
ácido 3,4'-diamino-4-metildifenilamin-2'-sulfónico,
ácido 3,3'-diaminobenzofenon-5,5'-disulfónico,
ácido 3,4'-diaminobenzofenon-3'-sulfónico,
4,4'-diaminodifenilsulfona,
25 4,4'-dicloro-3,3'-diaminodifenilsulfona,
ácido 3,3'-diamino-4-metildifenilsulfon-5-sulfónico,
ácido 3,3'-diaminodifenilsulfon-4,4'-disulfónico.

EJEMPLO 2

268 g. de ácido p-fenilendiamin-2,6-disulfónico se hacen reaccionar en la forma usual con 183 g. de metoxidi-clorotriazina. La solución del producto de condensación obtenido se vierte, después de agregar 70 g. de nitrito sódico, en 250 cc. de ácido clorhídrico 10-n y la suspensión diazoíca así obtenida se agrega, como se ha descrito en el Ejemplo 1, a una solución de bis-pirazolona, obtenida según se describe mas abajo, de 535 g. de ácido 3,3'-bis-(4-aminofenil)-amino sulfonil níquel-ftalocianina-3",3"-disulfónico. A continuación se ajusta el pH a 7 - 7,2 con solución de sosa 4-n y el colorante verde formado se aísla por salado o secado por pulverización.

La bis-pirazolona empleada como componente de copulación se obtuvo de la manera siguiente:

535 g. de ácido 3,3'-bis-(4-aminofenil)-amino sulfonil níquel-ftalocianin-3",3"-disulfónico, obtenido en la forma usual por condensación de 0,5 moles de tetrasulfocloruro de ftalocianina de níquel con 1 mol de acetil-p-fenilendiamina y saponificación del producto de condensación, se agitan con 3.500 cc. de agua y se disuelve mediante adición de 200 cc. de lejía sódica 10-n. Esta solución se mezcla con 70 g. de nitrito sódico y después se introduce y agita en el transcurso de unos 30 minutos en una mezcla de 2.000 g. de hielo y 300 cc. de HCl concentrado. Mediante adición de otros 100 g. de hielo se mantiene la temperatura entre 0 y 5º C. Se sigue agitando durante unos 10 minutos y después un exceso reducido eventual de nitrito se destruye con ácido aminosulfónico. A la suspensión diazoíca así obtenida se le agregan 135 g. de acetilsuccinato de dietilo. Con unos 250 g. de sosa se ajusta

ta el pH a aproximadamente 6 y se mantiene en este valor hasta que ya no se pueda demostrar ningún compuesto diazoico, más. Se obtiene así una solución del ácido 3,3'-bis-[4-(1,2-bis-etoxicarboniletíden)-hidrazinofenilaminosulfonil]-níquel-ftalocianin-3",3""-disulfónico, de color turquesa, que directamente por reacción de alcali se transforma en la correspondiente bispirazolona, mezclándola con unos 400 cc. de lejía sódica 10-n y agitando durante unas 4 horas a temperatura ambiente.

Empleando en lugar de la amina arriba empleada el correspondiente derivado 4,4',4",4"", se obtienen asimismo valiosas hidrazonas de ftalocianina.

Empleando en lugar de la amina arriba utilizada, como componente diazoico para la etapa de la pirazolona, el producto de condensación de sulfocloruro de ftalocianina de níquel con 2 moles de una de las aminas mencionadas en la tabla a continuación y procediendo, por lo demás, como arriba se ha descrito, se obtienen asimismo colorantes azoicos de ftalocianina verdes.

1,3-fenilendiamina (derivado acetílico, a continuación saponificado),

2,4-diaminotolueno (derivado acetílico, a continuación saponificado),

2,4-diaminoanisol (derivado acetílico, a continuación saponificado),

ácido 1,4-fenilendiamin-2-sulfónico,

ácido 2,4-diaminotolueno-6-sulfónico,

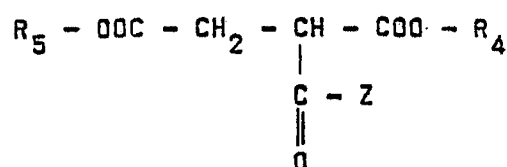
4-aminobencilamina (derivado 4-acetílico, a continuación saponificado),

ácido 4,4'-diaminoestilbendisulfónico,

ácido 4,4'-diaminometandisulfónico,

ácido 4,4'-diaminodifenilamin-3-sulfónico.

Sustituyendo el acetilsuccinato de dietilo, empleado como componente de copulación para la etapa de la pirazolona, por uno de los siguientes derivados del ácido succínico, se obtienen asimismo arilhidrazonas, que según la presente invención se pueden elaborar a valiosos colorantes de azo-ftalocianina.



	R ₅	R ₄	Z
10	-CH ₃	-CH ₃	-H
	-CH ₃	-C ₂ H ₄ Cl	-CH ₃
	-CH ₃	-i-C ₃ H ₄	-CH ₃
	-CH ₃	-i-C ₄ H ₉	-COO-CH ₃
	-CH ₃	-i-C ₆ H ₁₁	-COO-C ₂ H ₅
15	-CH ₃	-C ₂ H ₄ -OH	-CH ₃
	-CH ₃	-C ₃ H ₆ -OCH ₃	-COO-C ₃ H ₄
	-CH ₃	-C ₂ H ₅	-COO-C ₃ H ₄
	-C ₃ H ₇	-C ₂ H ₅	-C ₃ H ₇
	-C ₅ H ₁₁	-C ₂ H ₅	-CH ₂ -C ₆ H ₅
20	-C ₉ H ₁₉	-C ₂ H ₅	-COO-CH ₃
	-C ₁₆ H ₃₃	-C ₂ H ₅	-C ₆ H ₅
	-C ₂ H ₄ -O-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-C ₆ H ₄ -CH ₃

Sustituyendo en la acilación del ácido p-fenilendiamin-2,6-disulfónico la metoxidiclorotriazina por uno de los componentes reactivos mencionados a continuación, se obtienen asimismo valiosos colorantes.

- 5 2-amino-4,6-dicloro-1,3,5-triazina,
 2-fenoxi-4,6-dicloro-1,3,5-triazina,
 2-fenilamino-4,6-dicloro-1,3,5-triazina,
 2-N-metil-N-fenilamino-4,6-dicloro-1,3,5-triazina,
 2-butilmercapto-4,6-dicloro-1,3,5-triazina,
 10 2- β -metoxistoxi-4,6-dicloro-1,3,5-triazina,
 2-(2'-carboxifenoxi)-4,6-dicloro-1,3,5-triazina,
 2-carboximetiltio-4,6-dicloro-1,3,5-triazina,
 2-feniltio-4,6-dicloro-1,3,5-triazina.

- 15 Producto de condensación de 1 mol de cloruro cianúrico y 1 mol de 2- β -aminoetilamino-4-(2',5'-disulfofenilamino)-6-clorotriazina-1,3,5.

Producto de condensación de cloruro cianúrico y 1 mol de 2-4'-amino-3'-sulfofenilamino-4-(2"-carboxifenilamino)-6-clorotriazina-1,3,5.

- 20 Producto de condensación de cloruro cianúrico y 1 mol de 2-3'-amino-4'-sulfofenilamino-4-n-butoxi-6-clorotriazina-1,3,5.

- 2,4-disulfo-6-cloro-1,3,5-triazina,
 tetracloropirimidina,
 25 2,4,6-tricloropirimidina,
 5-ciano-2,4,6-tricloropirimidina,
 5-nitro-2,4,6-tricloropirimidina,
 2,4-difluor-6-cloropirimidina,
 2-metilsulfonyl-4-metil-6-cloropirimidina.

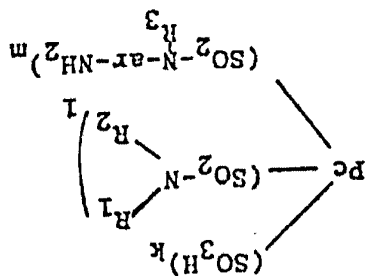
- 30 Producto de condensación de cloruro cianúrico y

2-metoxi-4- β -hidroxietoxi-3-cloro-1,3,5-triazina.
 2-metilsulfonil-4,6-dicloropirimidina,
 cloruro de ácido 2,3-dicloroquinoxilin-5-carboxílico,
 cloruro de ácido 2,3-dicloroquinoxilin-6-carboxílico,
 5 cloruro de ácido 2,3-dicloroquinoxalin-5-sulfónico,
 cloruro de ácido 2,3-dicloroquinoxalin-6-sulfónico,
 cloruro de ácido 2,4-dicloroquinazolin-6-carboxílico,
 cloruro de ácido 2,4-dicloroquinazolin-6-sulfónico,
 cloruro de ácido 2,4-dicloroquinazolin-7-sulfónico,
 10 cloruro de ácido 1,4-dicloroftalazin-6-carboxílico,
 cloruro de ácido 3,6-dicloropiridazin-4-carboxílico,
 cloruro de ácido 2,4-dicloropirimidin-5-carboxílico,
 cloruro de ácido 2,4-difluorpirimidin-6-carboxílico.

EJEMPLO 3

15 Empleando en lugar de la amina indicada en el
 Ejemplo 1, el ácido 3- $\left[\begin{array}{c} \text{3-amino-4-sulfofenil} \\ \text{-níquel-ftalocianin-3',3'',3'''} \end{array} \right]$ -aminosulfonil-
 -níquel-ftalocianin-3',3'',3'''-trislufónico la cantidad molar
 correspondiente de una de las aminas indicadas en la tabla a
 continuación y procediendo por lo demás como allí se ha indi-
 20 cado, se obtienen asimismo valiosas hidrazonas del oxalaceta-
 to de metilo, que se pueden seguir elaborando a las correspon-
 dientes pirazolonas sustituidas.

R_1	R_2	R_3	ar						
H	-CH ₃	H		2	1	1	1	1	1
H	-CH ₂ -COOH	H		2	1	1	1	1	1
H	-C ₂ H ₄ -SO ₃ H	CH ₃		1	1	1	2	1	2
H	-C ₂ H ₄ Cl	H		2	1	1	1	1	1
H	-C ₂ H ₄ OH	C ₂ H ₅		2	1	1	1	1	1
H	-C ₂ H ₄ -O-C ₂ H ₅	C ₂ H ₅		2	1	1	1	1	1



EJEMPLO 4

Mezclando el colorante obtenido según el Ejemplo 1 con una cantidad como mínimo molar de uno de los compuestos mencionados a continuación, que contienen un grupo amino acilable, y calentando entonces, en cada caso, durante 1 hora a 30°, 40° y 50°, manteniendo el pH entre 4 y 7 mediante adición de alcali, tal como bicarbonato sódico, sosa o lejía sódica, se obtienen asimismo valiosos colorantes reactivos verdes. Aquí se puede sustituir, en el caso de amoníaco o aminas alifáticas, el alcali por un segundo mol de la amina.

Amoníaco,
metilamina,
dietilamina,
iso-propilamina,
etanolamina,
dietanolamina,
N,N-dimetilhidrazina,
anilina,
o,m,p-toluidina,
N-metilanilina,
ácido anilín-2,3,4-sulfónico,
ácido 2,3,4-aminobenzóico
ácido anilín- ω -metanosulfónico,
ácido β -aminoetanosulfónico,
N-metiltaurina
ácido aminoacético,
ácido anilín-2,4- ó -2,5-disulfónico.

Producto de condensación de:

p-fenilendiamina, cloruro cianúrico y ácido anilín-3-sulfónico, etilendiamina, cloruro cianúrico y ácido ani

lin-2,4-disulfónico,

ácido 1,4-fenilendiamin-2,5-disulfónico e iso-
-propoxi-diclorotriazina,

5 ácido 1,3-fenilendiamin-4-sulfónico y β -etoxi
etoxidiclorotriazina,

ácido p-fenilendiaminsulfónico y cloruro cianú-
rico,

ácido p-fenilendiaminsulfónico y tetracloropiri-
midina,

10 ácido p-fenilendiaminsulfónico y cloruro de áci-
do 2,3-dicloroquinoxalincarboxílico,

ácido p-fenilendiaminsulfónico y cloruro de áci-
do 2,6-dicloropirimidin-4-carboxílico,

15 ácido p-fenilendiaminsulfónico y cloruro de áci-
do 3,6-dicloropiridazin-4-carboxílico.

EJEMPLO 5

20 El componente diazoico, el ácido 2-amino-4-dicloro-
rotriazinilamino-bencenosulfónico empleado en el Ejemplo 1 se
sustituye por una cantidad equivalente de ácido 2-amino-4-ace-
tilamino-bencenosulfónico y, por lo demás, se procede como se
ha descrito en el Ejemplo 1.

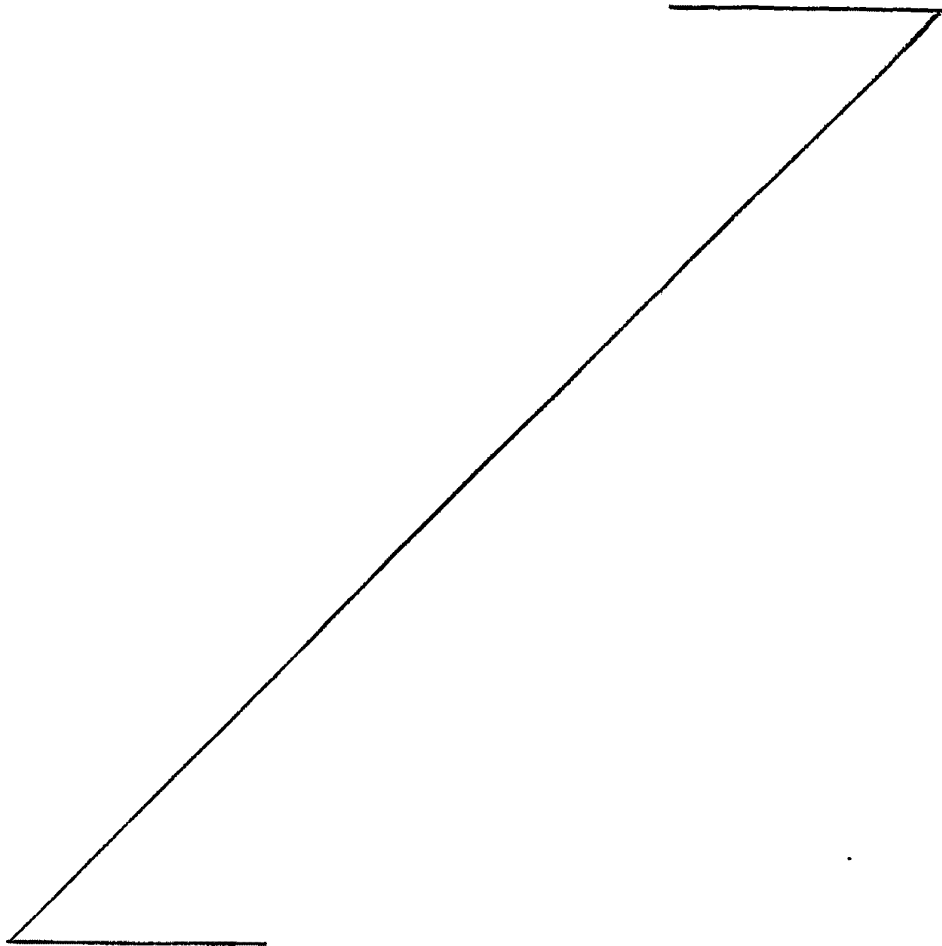
25 La solución del colorante de azoftalocianina
verde formado se mezcla a continuación con 200 cc. de lejía
sódica 10-n y hasta saponificación completa del grupo acetilo
se agita durante 5 horas a 95º.

La solución de colorante así obtenida se neutra-
liza con unos 100 cc. de ácido clorhídrico 10-n y después se
mezcla a 0 - 5º con una solución de 190 g. de cloruro cianúri-
co en acetona. Simultáneamente se mantiene el pH mediante adi-

ción en porciones de unos 80 g. de bicarbonato sódico entre 5,0 y 6,5. La reacción ha terminado cuando no se puedan demostrar mas grupos amino diazotables.

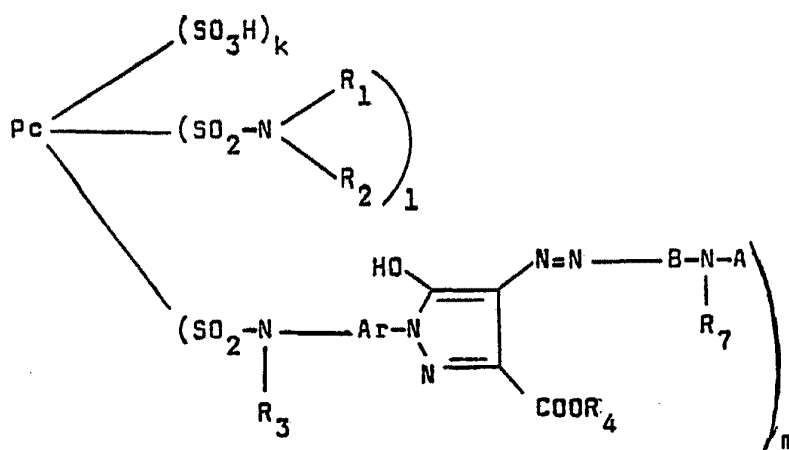
5 El colorante así obtenido es idéntico al obtenido según el Ejemplo 1.

10 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.



REIVINDICACIONES

1a.- Procedimiento para la obtención de colorantes azoicos de verde de ftalocianina hidrosolubles, reactivos con la fibra, de fórmula I



donde A significa un resto reactivo con la fibra; B significa el resto de un hidrocarburo aromático o aralifático, de 1 ó 2 núcleos, en caso dado sustituido, cuya cadena alquileo está enlazada el grupo -N-A; Pc significa el resto de una ftalocia

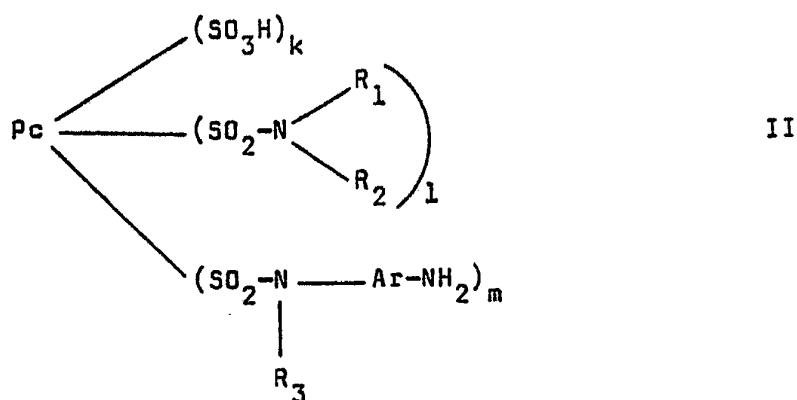
10

nina metálica o libre de metal; Ar significa el resto de un hidrocarburo aromático o aralifático, de uno ó dos núcleos, en caso dado sustituido, cuya cadena alquileo está enlazada al grupo $\text{SO}_2\text{-N}$; R_1 significa hidrógeno, alquilo en caso dado

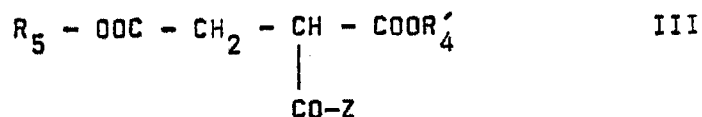
15

sustituido con 1 - 6 átomos de carbono, fenalquilo o naftalquilo con 1 - 3 átomos de carbono en la cadena alifática, fenilo o naftilo, pudiendo llevar los núcleos aromáticos en caso dado ulteriores sustituyentes; R_2 significa hidrógeno, alquilo en caso dado sustituido, con 1 - 6 átomos de carbono, o

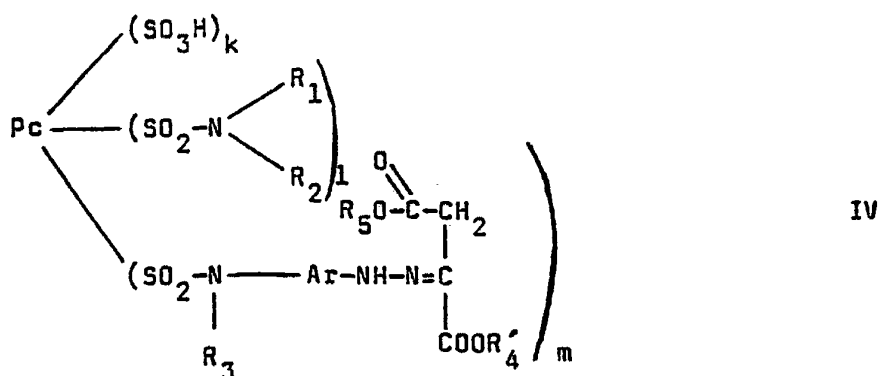
alquilo insustituído con 7 - 20 átomos de carbono; R_3 significa hidrógeno, alquilo en caso dado sustituido, con 1 - 6 átomos de carbono; R_4 significa hidrógeno o alquilo, en caso dado sustituido, con 1 - 6 átomos de carbono, o alquilo insustituido con 7 - 18 átomos de carbono; R_7 significa hidrógeno o alquilo, en caso dado sustituido, con 1 - 4 átomos de carbono y, k representa los números 0, 1, 2 ó 3; l representa 0, 1 ó 2 y, m representa 1, 2, 3 ó 4, y la suma de k , l y m es de 3 ó 4, y sus sales alcalinas, amónicas o alcalinotérreas, caracterizado porque una amina de la serie ftalocianina, de fórmula general II, donde el grupo amino está enlazado a un átomo de carbono aromático del resto Ar,



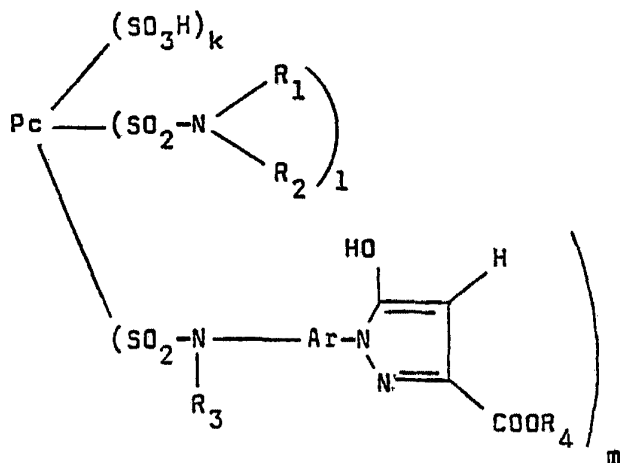
y donde Pc, Ar, R_1 , R_2 , R_3 , k , l y m tienen los significados arriba indicados, se diazota y en medio acuoso, a un pH entre 3 y 8, se copula con un derivado de ácido succínico de fórmula III



donde R'_4 significa alquilo, en caso dado sustituido, con 1 - 6 átomos de carbono o alquilo insustituido con 7 - 18 átomos de carbono; R_5 significa alquilo, en caso dado sustituido, con 1 - 6 átomos de carbono, o alquilo insustituido con 7 - 18 átomos de carbono y, Z significa hidrógeno, un resto alquilo, en caso dado sustituido, con 1 - 10 átomos de carbono, un resto fenilo, en caso dado sustituido, o alcóxicarbonilo con 2 - 6 átomos de carbono, y las hidrazonas obtenidas de fórmula IV

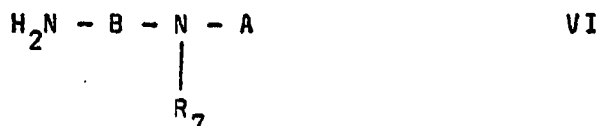


10 donde Pc, Ar, R_1 , R_2 , R_3 , R'_4 , R_5 , k, l y m tienen los significados arriba indicados, por reacción con alcalis se transforman en pirazolonas de fórmula general V

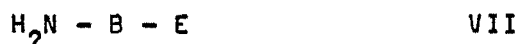


6

donde Pc, Ar, R₁, R₂, R₃, R₄, k, l y m tienen los significados arriba indicados, y éstos se copulan con el compuesto de diazonium de una amina de fórmula general VI



5 donde B, R₇ y A tienen los significados arriba indicados, o se copula con el compuesto de diazonium de una amina de fórmula general VII



10 donde E significa un grupo, que, según procedimientos en sí conocidos, se puede transformar en un grupo de fórmula $\begin{array}{c} -\text{N}-\text{A} \\ | \\ \text{R}_7 \end{array}$

y, a continuación, el grupo E se transforma, según un procedimiento en sí conocido, en un grupo de fórmula $\begin{array}{c} -\text{N}-\text{A} \\ | \\ \text{R}_7 \end{array}$.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se diazota una amina de la serie ftalocianina de fórmula general II, donde Pc significa el resto de una ftalocianina metálica, o libre de metal; Ar significa el resto de un hidrocarburo aromático o aralifático, de uno ó de dos núcleos, en caso dado sustituido por un grupo -SO₃H, que por núcleo puede estar sustituido por un sustituyente del grupo alcoxí con 1 - 4 átomos de carbono, un grupo -SO₂R₆ o un grupo -SO₃H adicional, por uno ó dos sustituyentes iguales o di-

15

20

6

ferentes de los grupos halógeno, $-\text{SO}_2\text{N} \begin{matrix} \text{R}'_1 \\ \text{R}'_2 \end{matrix}$ ó $-\text{COOH}$, o un res-

to fenileno, en caso dado sustituido por un grupo $-\text{SO}_3\text{H}$ que puede estar aún sustituido por uno a tres restos alquilo, iguales o diferentes, con 1 - 4 átomos de carbono, R_1 y R'_1 , independientes entre sí, significan hidrógeno, metilo, carboximetilo, sulfometilo, un resto alquilo, en caso dado sustituido por Cl, Br, OH, alcoxi con 1 - 6 átomos de carbono, alcanoilamino con 1 - 6 átomos de carbono, preferentemente acetilamino, benzoilamino, alcanoiloxi con 1 - 6 átomos de carbono, preferentemente acetiloxi, $-\text{COOH}$ ó $-\text{SO}_3\text{H}$, con 2 - 6 átomos de carbono, un resto fenalquilo o naftalquilo con 1 - 3 átomos de carbono en la cadena alifática, fenilo o naftilo, pudiendo los núcleos aromáticos estar sustituidos por Cl, Br, OH, alquilo y/o alcoxi con 1 - 6 átomos de carbono, alcanoilamino con 1 - 6 átomos de carbono, $-\text{COOH}$ ó $-\text{SO}_3\text{H}$; R_2 y R'_2 , independientes entre sí, significan hidrógeno, metilo, carboximetilo, sulfometilo, un resto alquilo, en caso dado sustituido por Cl, Br, OH, alcoxi con 1 - 6 átomos de carbono, alcanoilamino con 1 - 6 átomos de carbono, benzoilamino, alcanoiloxi con 1 - 6 átomos de carbono, $-\text{COOH}$ ó $-\text{SO}_3\text{H}$, con 2 - 6 átomos de carbono, o un resto alquilo insustituido, con 7 - 20 átomos de carbono; R_3 significa hidrógeno, metilo, carboximetilo, sulfometilo, un resto alquilo, en caso dado sustituido por Cl, Br, OH, alcoxi con 1 - 6 átomos de carbono, alcanoilamino con 1 - 6 átomos de carbono, benzoilamino, alcanoiloxi con 1-6 átomos de carbono, $-\text{COOH}$ ó $-\text{SO}_3\text{H}$, con 2 - 6 átomos de carbono y, R_6 significa metilo, carboximetilo, alquilo con 2 ó 3 átomos de carbono, bencilo o fenilo, pudiendo los núcleos aromáticos estar

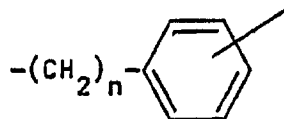
E

una ó dos veces sustituidos por $-\text{COOH}$ ó $-\text{SO}_3\text{H}$, el símbolo k representa los números 0, 1, 2 ó 3; l representa 0, 1 ó 2 y m representa 1, 2, 3 ó 4 y la suma de k , l y m es de 3 ó 4.

5 3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se diazota una amina de la serie ftalocianina de fórmula II, donde Pc significa el resto de la ftalocianina de cobalto, de cobre o de níquel.

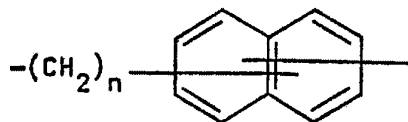
10 4ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se diazota una amina de la serie ftalocianina de fórmula II, donde Pc significa el resto de la ftalocianina de níquel.

15 5ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque se diazota una amina de la serie ftalocianina de fórmula II, donde Ar significa un resto en caso dado sustituido de fenileno, de mono- p polimetilénfenileno, de fórmula general



donde n significa un número entero de 1 a 10, un resto naftileno ó mono- o polimetilennaftileno, de fórmula general

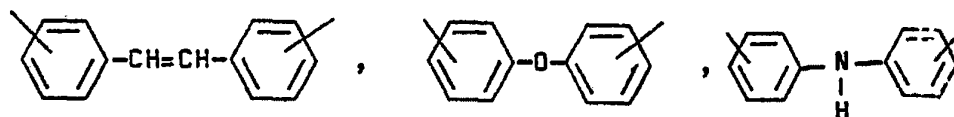
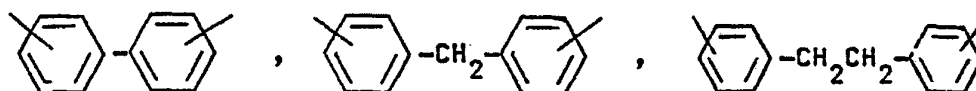
20



donde n significa un número entero de 1 a 3, o un resto, en

J

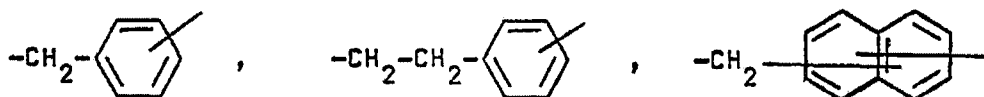
caso dado sustituido, de fórmula



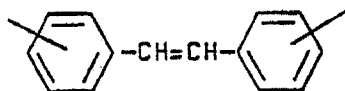
5

6a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque se diazota una amina de la serie ftalocianina de fórmula II, donde Ar significa un resto, en caso dado sustituido, de fenileno o naftileno, o un resto, en caso dado sustituido, de fórmula

10



6

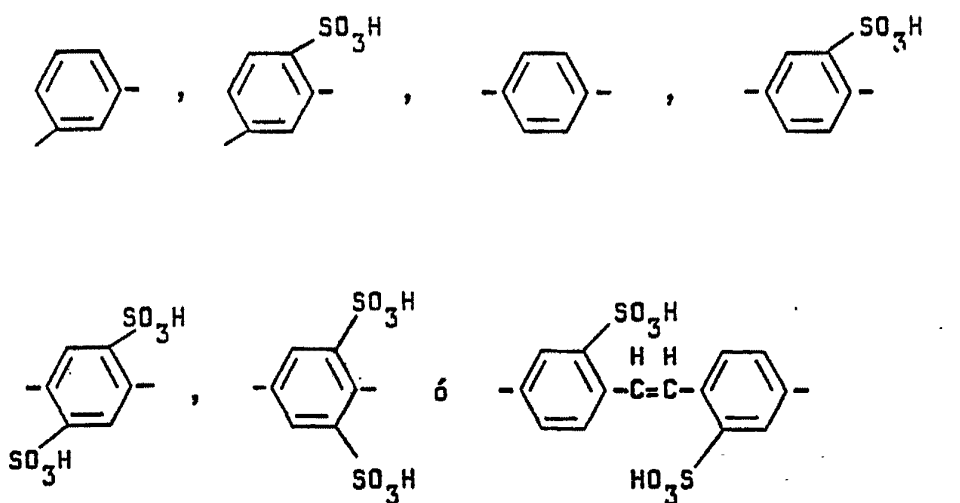


7a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque se diazota una amina de la serie ftalocianina de fórmula II, donde Ar es un resto fenileno, en ca

6

so dado sustituido por 1 ó 2 grupos carboxilo o por 1 ó 2 grupos sulfo, o un resto naftilo sustituido por 1 ó 2 grupos sulfo, o un resto estilbenileno, sustituido por dos grupos sulfo.

5 8a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque se diazota una amina de la serie ftalocianina de fórmula II, donde Ar significa un resto de fórmula



10 9a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque se diazota una amina de la serie ftalocianina de fórmula II, donde R₁ y R'₁, independientes entre sí, significan hidrógeno, un resto alquilo, en caso dado sustituido por OH, alcoxi con 1 - 3 átomos de carbono, -COOH

15 o -SO₃H, con 2 ó 3 átomos de carbono, metilo, carboximetilo o sulfometilo.

10a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque se diazota una amina de la serie ftalocianina de fórmula II, donde R₂ y R'₂, independientes entre sí, significan hidrógeno, metilo, carboximetilo, un resto alquilo, en caso dado sustituido por OH, alcoxi con 1 - 3 át

20

E

mos de carbono, $-\text{COOH}$ o $-\text{SO}_3\text{H}$, con 2 ó 3 átomos de carbono, o un resto alquilo insustituído con 1 - 20 átomos de carbono.

5 11ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque se diazota una amina de la serie ftalocianina de fórmula II, donde R_2 y R'_2 , independientes entre sí, significan hidrógeno, metilo, carboximetilo o un resto alquilo, en caso dado sustituido por OH, con 2 ó 3 átomos de carbono.

10 12ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque se diazota una amina de la serie ftalocianina de fórmula II, donde R_1 y R_2 , así como R'_1 y R'_2 , independientes entre sí, significan hidrógeno, metilo o β -hidroxietilo.

15 13ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque se diazota una amina de la serie ftalocianina de fórmula II, donde R_3 significa hidrógeno, metilo, carboximetilo, sulfometilo, o un resto etilo, en caso dado sustituido por Cl, OH, alcoxi con 1 ó 2 átomos de carbono, $-\text{COOH}$ o $-\text{SO}_3\text{H}$.

20 14ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado porque se diazota una amina de la serie ftalocianina de fórmula II, donde $l = 0$, $k = 2$ ó 3 y $m = 1$ ó 2 y la suma $k + m = 4$.

25 15ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado porque se diazota una amina de la serie ftalocianina de fórmula II, donde los sustituyentes que se encuentran en el resto Pc se encuentra en las posiciones 3 ó 4 de la ftalocianina.

30 16ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 15, caracterizado porque se diazota una amina de la serie

6

ftalocianina de fórmula II, donde los sustituyentes que se encuentran en el resto Pc está en las posiciones 3 de la ftalocianina.

5 17^a.- Procedimiento según la reivindicación i, caracterizado porque la amina diazotada de fórmula II se copu
la con un derivado de ácido succínico de fórmula III, donde
10 R'_4 y R'_5 significan un resto alquilo sustituido por Cl, Br, OH, alcoxi, con 1 - 4 átomos de carbono, con 2 - 6 átomos de carbono, o un resto alquilo insustituido con 1 - 18 átomos de carbono, y Z significa hidrógeno, un resto alquilo en caso dado
sustituido por alcoxi con 1 - 4 átomos de carbono, alcoxycar
bonilo con 2 - 6 átomos de carbono, con 1 - 10 átomos de carbono, un resto fenilo en caso dado sustituido por Cl, Br, al
quilo o alcoxi con 1 - 4 átomos de carbono, o el resto alcoxi
15 carbonilo con 2 - 6 átomos de carbono.

18^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 17, caracterizado porque la amina diazotada de fórmula II se copula con un derivado de ácido succínico de fórmula III, donde R'_4 significa un resto etilo sustituido por Cl, OH, alcoxi con 1 - 2 átomos de carbono o un resto alquilo insustituido con 1 - 6 átomos de carbono.

19^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 17 y 18, caracterizado porque la amina diazotada de fórmula II se copula con un derivado de ácido succínico de fórmula III, donde R'_5 significa un resto etilo sustituido por Cl, OH, alcoxi con 1 - 2 átomos de carbono o un resto alquilo insustituido con 1 - 18 átomos de carbono.

20^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 17 - 19, caracterizado porque la amina diazotada de fórmula II se copula con un derivado de ácido succínico de fórmula

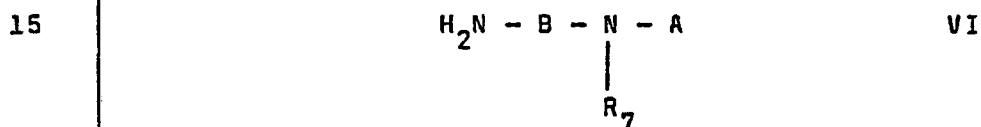
6

III, donde R_4 y R_5 son iguales y significan metilo o etilo.

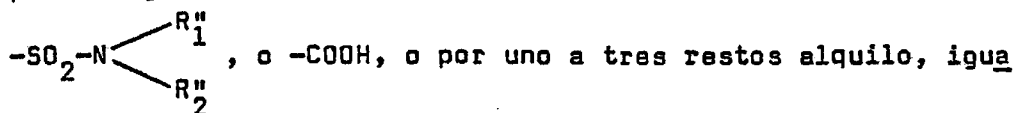
21^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 17 - 20, caracterizado porque la amina diazotada de fórmula II se copula con un derivado de ácido succínico de fórmula III, donde Z significa hidrógeno, alquilo con 1 - 3 átomos de carbono, fenilo, metilfenilo o alcoxicarbonilo con 2 ó 3 átomos de carbono.

22^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 17 - 21, caracterizado porque la amina diazotada de fórmula II se copula con un derivado de ácido succínico de fórmula III, donde Z significa metilo.

23^a.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque con la pirazolona de fórmula V se copula el compuesto de diazonium de una amina de fórmula general VI



donde A significa un resto reactivo con la fibra, que contiene un resto disociable como anión o en forma neutra o un enlace doble activado, capacitado para reacciones de adición, B significa un resto de un hidrocarburo aromático o aralifático de 1 ó de 2 núcleos, sustituido en caso dado por un grupo $-\text{SO}_3\text{H}$, que por núcleo puede estar sustituido por alcoxi con 1 - 4 átomos de carbono, $-\text{SO}_2\text{R}'_6$ o un grupo $-\text{SO}_3\text{H}$ adicional, por uno ó dos sustituyentes, iguales o diferentes, de los grupos halógeno,



6

les o diferentes, con 1 - 4 átomos de carbono, donde R_1'' significa hidrógeno, metilo, carboximetilo, sulfometilo, un resto alquilo, en caso dado sustituido por Cl, Br, OH, alcoxi con 1 - 6 átomos de carbono, alcanoilamino con 1 - 6 átomos de carbono, preferentemente acetilamino, benzoilamino, alcanciloxi con 1 - 6 átomos de carbono, preferentemente acetiloxi, $-CONH$ o $-SO_3H$, con 2 - 6 átomos de carbono, un resto fenalquilo o naftalquilo con 1 - 3 átomos de carbono en la cadena alifática, fenilo o naftilo, pudiendo los núcleos aromáticos estar sustituidos por Cl, Br, OH, alquilo y/o alcoxi con 1 - 6 átomos de carbono, alcanoilamino con 1 - 6 átomos de carbono, $-COOH$ o $-SO_3H$; R_2'' significa hidrógeno, metilo, carboximetilo, sulfometilo, un resto alquilo en caso dado sustituido por Cl, Br, OH, alcoxi con 1 - 6 átomos de carbono, alcanoilamino con 1 - 6 átomos de carbono, benzoilamino, alcanciloxi con 1 - 6 átomos de carbono, $-COOH$ o $-SO_3H$, con 2 - 6 átomos de carbono, o un resto alquilo insustituido con 6 - 20 átomos de carbono; R_6' significa metilo, carboximetilo, alquilo con 2 ó 3 átomos de carbono, bencilo o fenilo, pudiendo los núcleos aromáticos estar una ó dos veces sustituidos por $-COOH$ o $-SO_3H$, y R_7 significa hidrógeno, metilo, carboximetilo, sulfometilo, un resto alquilo, en caso dado sustituido por Cl, Br, OH, alcoxi con 1 - 6 átomos de carbono, alcanoilamino con 1 - 6 átomos de carbono, benzoilamino, alcanciloxi con 1 - 6 átomos de carbono, $-COOH$ o $-SO_3H$, con 2 - 4 átomos de carbono.

24^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 23, caracterizado porque con la pirazolona de fórmula V se copula un compuesto de diazonium de una amina de fórmula general VI, donde A significa el resto de un ácido carboxílico o sulfónico alifático, que contiene un sustituyente facil-

mente nucleofilamente sustituible, o un ácido carboxílico o sulfónico alifático, α, β -insaturado, o el resto de un ácido carboxílico o sulfónico alifático, que bajo disociación de un grupo neutro o aniónico se transforma fácilmente en el resto de un ácido carboxílico o sulfónico alifático α, β -insaturado.

25a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 23, caracterizado porque con la pirazolona de fórmula V se copula un compuesto de diazonium de una amina de fórmula general VI, donde A significa el resto de un ácido carboxílico o sulfónico heterocíclico, que contiene un sustituyente fácilmente sustituible nucleofilamente.

26a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 23, caracterizado porque con la pirazolona de fórmula V se copula un compuesto de diazonium de una amina de fórmula general VI, donde A significa el resto de un heterociclo de 6 miembros con 2 ó 3 átomos de nitrógeno, que contiene como mínimo un sustituyente fácilmente sustituible nucleofilamente.

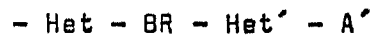
27a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1, 23 y 26, caracterizado porque con la pirazolona de fórmula V se copula un compuesto de diazonium de una amina de fórmula general VI, donde A significa el resto de un heterociclo de 6 miembros, que contiene un sustituyente fácilmente sustituible nucleofilamente y adicionalmente un sustituyente no lábil, que, a su vez, no contiene ningún resto reactivo con las fibras según las definiciones en las reivindicaciones 23 a 26.

28a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1, 23, 26 y 27, caracterizado porque con la pirazolona de fórmula V se copula un compuesto de diazonium de una amina de fórmula general VI, donde el resto reactivo con la fibra, que

2

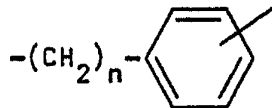
está por A es un resto de s-triazina.

29^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1, 23 y 26, caracterizado porque con la pirazolona de fórmula V se copula un compuesto de diazonium de una amina de fórmula general VI, donde A significa el resto de un heterociclo de 6 miembros, que contiene un sustituyente fácilmente sustituible nucleofilamente y adicionalmente un resto no lábil de fórmula general



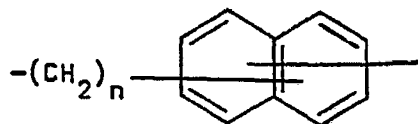
donde Het y Het', independientes entre sí, significan un átomo de oxígeno o de azufre, preferentemente grupos -NH, en caso dado sustituidos, Br significa un resto alifático, aromático o aralifático divalente y A' significa un resto reactivo con la fibra según las definiciones indicadas para A en las reivindicaciones 23 a 28.

30^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 23 - 29, caracterizado porque con la pirazolona de fórmula V se copula el compuesto de diazonium de una amina de fórmula general VI, donde B significa un resto fenileno, mono- o polimetilénfenileno de fórmula general

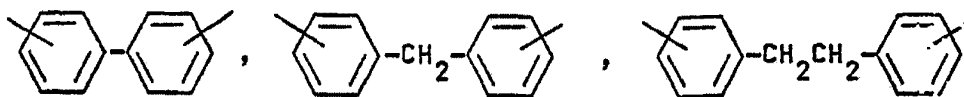


donde n representa un número entero de 1 a 10, un resto naftileno o mono- o polimetilennaftileno de fórmula general

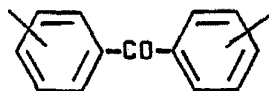
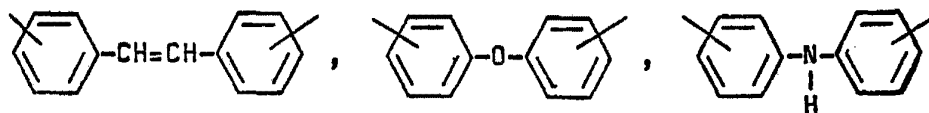
e



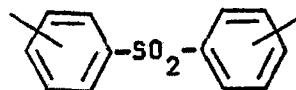
donde n significa un número entero de 1 a 2, o un resto, en caso dado sustituido, de fórmula



5

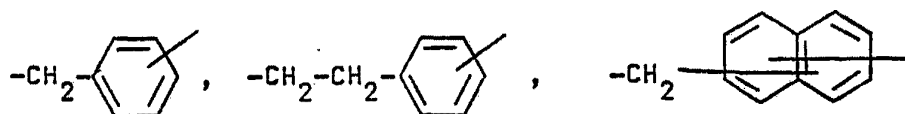


6



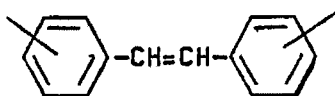
10

31^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 23 a 30, caracterizado porque con la pirazolona de fórmula V se copula el compuesto de diazonium de una amina de fórmula general VI, donde B significa un resto fenileno o naftileno, en caso dado sustituido, o un resto, en caso dado sustituido de fórmula



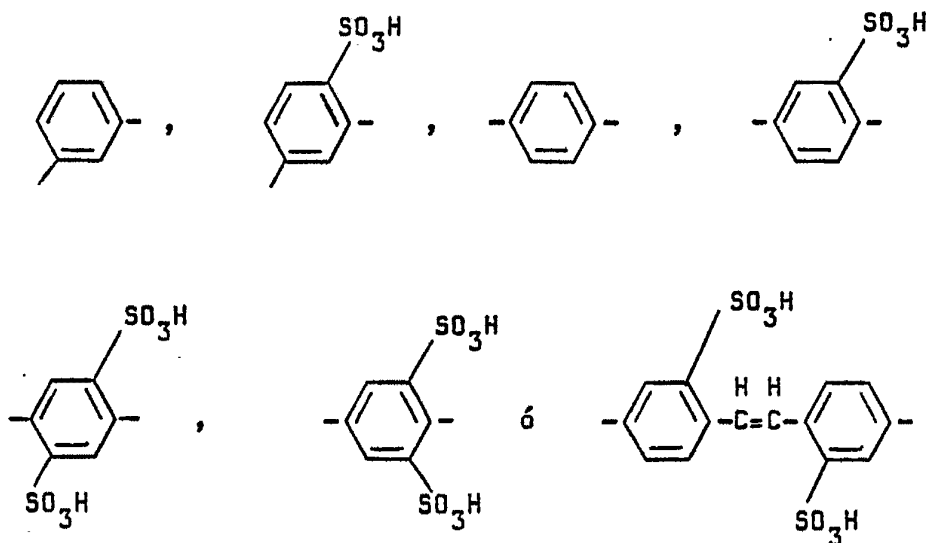
B

ó



32a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 23 a 31, caracterizado porque con la pirazolona de fórmula V se copula el compuesto de diazonium de una amina de fórmula general VI, donde B significa un resto fenileno, en caso dado sustituido por 1 ó 2 grupos carboxilo o por 1 ó 2 grupos sulfo, o un resto naftilo sustituido por 1 ó 2 grupos sulfo o un grupo estilbenileno sustituido por dos grupos sulfo.

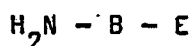
33a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 23 a 32, caracterizado porque con la pirazolona de fórmula V se copula el compuesto de diazonium de una amina de fórmula general VI, donde B significa un resto de fórmula



15

34a.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque con una pirazolona de fórmula V se copula el compuesto de diazonium de una amina de fórmula general

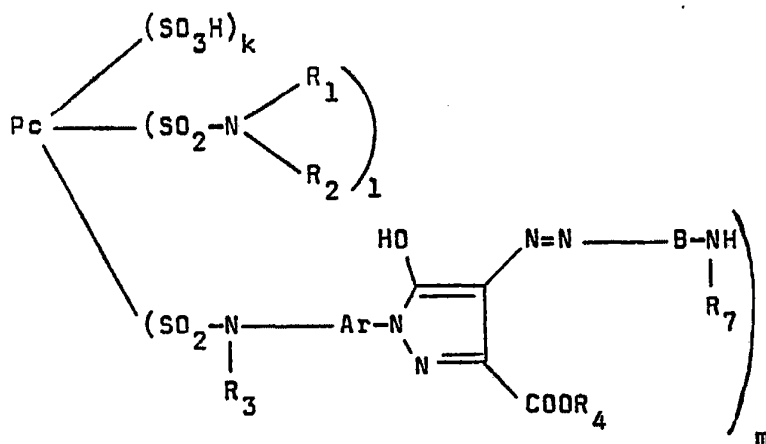
VII



VII

donde E significa un grupo de fórmula $-N$ -acilo donde R_7 tiene

el significado arriba indicado y acilo es un grupo acilo alifático con 1 a 3 átomos de carbono, preferentemente 2 átomos de carbono, o un grupo benzilo, en caso dado sustituido, preferentemente el mismo grupo benzilo, el colorante azoico de ftalocianina obtenida se saponifica en forma en sí conocida y el colorante obtenido de fórmula

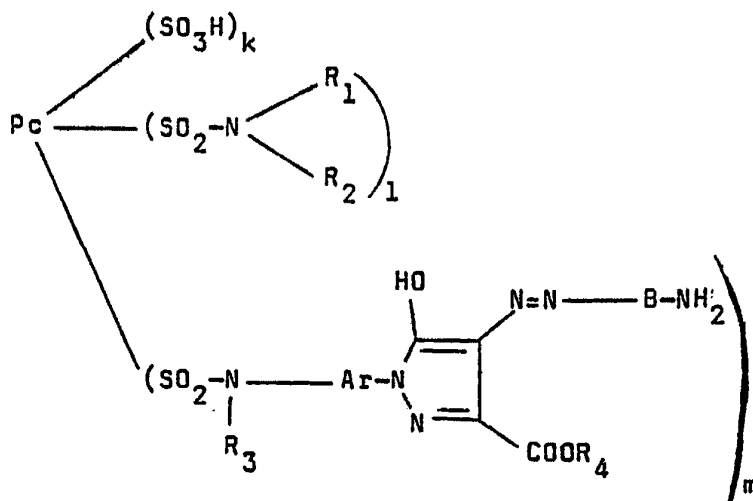


donde B, Pc, Ar, R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , k, l y m tienen los significados arriba indicados, se acilan en forma en sí conocida con un agente de acilación de fórmula X-A.

35a.- Procedimiento según las reivindicación 1, caracterizado porque con la pirazolona de fórmula V se copula el compuesto de diazonium de una amina de fórmula general VII,

B

donde E significa un grupo nitro, el colorante azoico de ftalocianina obtenido se reduce en forma en sí conocida y el colorante entonces presente de fórmula IB



5 donde B, Pc, Ar, R₁, R₂, R₃, R₄, k, l y m tienen los significados arriba indicados, en forma en sí conocida se acila con un agente de acilación de fórmula X-A.

10 36a.- Procedimiento para la obtención de colorantes azoicos de verde de ftalocianina, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

E

Esta Memoria consta de 88 hojas escritas a
máquina por una sola cara.

Madrid, 10 ABR. 1978

CASELLA FARBWERKE MAINKUR
AKTIENGESELLSCHAFT

10. 4. 1978
Firmado: J. Suarez Diaz

Handwritten mark