

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



15 MAR. 1978
CONCEDIDA

PATENTE DE INVENCION

(19) ES	(11) NUMERO - 461.389	(10) A1
(21)	(22) FECHA DE PRESENTACION 5-8-77	

(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO 712.175	(32) FECHA 6-8-76	(33) PAIS EE.UU.
---	----------------------	---------------------

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL C09B	(52) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
--------------------------	--	--

(54) TITULO DE LA INVENCION

"UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA SAL POR ADICION DE ACIDO METANOSULFONICO".

(71) SOLICITANTE (S) (240368 Case 8104 A)
STERLING DRUG INC.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
90 Park Avenue, Nueva York, Nueva York, Estados Unidos de America.

(72) INVENTOR (ES)
Patrick Joseph Jefferies

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.- 66.658)

1 Esta invención se refiere a nuevas sales de adición
de ácido metanosulfónico solubles en agua y a sales de --
adición mixtas de ácido metanosulfónico-ácido clorhídrico
de colorantes de ftalocianinas metálicas poli(aminometila
5 das) útiles como tintes directos, particularmente en la -
tinción de la celulosa; a procedimientos para su prepara-
ción; a composiciones de tintes acuosos concentrados esta-
bles durante el almacenamiento preparadas a partir de aqué-
llas; y a procedimientos para preparar dichas soluciones
10 de tintes acuosos concentrados estables durante el almace-
namiento.

 La Patente de los EE.UU. Nº 2.761.868 describe colo-
rantes básicos verdes y azules de la serie de la ftalocia-
nina que llevan de uno a ocho grupos aminometilo y sales
de adición de ácido específicas de los mismos, en particu-
15 lar el clorhidrato y el acetato.

 La Patente de los EE.UU. Nº 3.632.289 describe solu-
ciones concentradas estables durante el almacenamiento de
hasta 45% en peso de clorhidrato de 4,4'-bis-(dietilamino)
20 benzofenonimina en una mezcla de 60-90% en peso de etilen-
glicol y 10-40% en peso de urea y procedimientos para su
preparación.

 La Patente de los EE.UU. Nº 3.565.570 describe una -
composición adecuada para teñir papel que comprende una -
solución acuosa que contiene 20 a 50% en peso de ftalocia-
25 nina-bis, tris(metilen-trimetilamonio)-haluros de cobre di-
sueltos.

 Más específicamente, esta invención se refiere a una
sal de adición de ácido metanosulfónico o una sal de adi-
30 ción mixta de ácido metanosulfónico-ácido clorhídrico de

1 ftalocianina de cobre, zinc o cobalto, teniendo dicha ftalocianina al menos dos y no más de seis sustituyentes aminometilo, de cero a dos sustituyentes ftalimidometilo, de
5 cero a uno sustituyentes ácido sulfónico, de cero a dos moléculas complejadas de ácido clorhídrico y de dos a seis moléculas complejadas de ácido metanosulfónico. Usualmente dichas sales de ftalocianinas (preferiblemente de cobre y de zinc) tienen tres a cinco sustituyentes aminometilo, uno a dos sustituyentes ftalimidometilo, 0,2 a 0,5
10 sustituyentes ácido sulfónico, cero a dos moléculas complejadas de ácido clorhídrico y dos a cinco moléculas complejadas de ácido metanosulfónico.

15 De acuerdo con la presente invención se proporciona una composición de tinte estable durante el almacenamiento que comprende una solución acuosa concentrada que fluye libremente que contiene, en peso referido a la composición total: (a) como el constituyente del tinte aproximadamente
20 10 a aproximadamente 40% de una o más de las sales de adición de ácido metanosulfónico o sales de adición mixtas de ácido metanosulfónico-ácido clorhídrico de la invención, y (b) aproximadamente 5 a aproximadamente 20% de etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol y/o monoetil-éter de dietilenglicol; y (c) aproximadamente 85 a aproximadamente
25 40 por ciento de agua. Preferiblemente, la composición de tinte estable durante el almacenamiento contiene aproximadamente 23 a aproximadamente 28% en peso del constituyente del tinte.

30 Se pueden preparar las sales de adición de ácido metanosulfónico o las sales de adición mixtas de ácido metano-

1 sulfónico-ácido clorhídrico de las ftalocianinas metálicas
poli(aminometiladas) de la invención haciendo interaccio--
nar aproximadamente 2 a 6 equivalentes moleculares de áci--
do metanosulfónico con aproximadamente un equivalente mole
5 cular de tales ftalocianinas metálicas que tienen al menos
2 y no más de 6 sustituyentes aminometilo, de 0 a 2 susti-
tuyentes ftalimidometilo, de 0 a 1 sustituyente de ácido --
sulfónico y de 0 a 2 sustituyentes complejados de ácido --
clorhídrico.

10 Se puede preparar la composición de tinte estable du-
rante el almacenamiento de la invención por disolución, ex-
presada en peso respecto a la composición total, de aproxi-
madamente 10 a aproximadamente 40% de sales de adición de
ácido metanosulfónico o de sales de adición mixtas de áci-
do metanosulfónico-ácido clorhídrico de ftalocianina de co
15 bre, zinc o cobalto, teniendo dicha ftalocianina al menos
2 y no más de 6 sustituyentes aminometilo, de 0 a 2 susti-
tuyentes ftalimidometilo, de 0 a 1 sustituyente de ácido -
sulfónico, de 0 a 2 moléculas complejadas de ácido clorhi-
20 drico y de 2 a 6 moléculas complejadas de ácido metanosul-
fónico, en una mezcla constituida esencialmente, expresada
en peso respecto a la solución total, por aproximadamente
5 a aproximadamente 20% de etilenglicol, propilenglicol, di-
etilenglicol y/o monoetil-éter de dietilenglicol, y aproxi-
25 madamente 85 a aproximadamente 40% de agua.

Se pueden preparar también las composiciones de tinte
acuosas estables durante el almacenamiento que contienen -
sales de adición de ácido metanosulfónico o sales de adición
mixtas de ácido metanosulfónico-ácido clorhídrico de ftalo
30 cianinas metálicas poli(aminometiladas) por un procedimien

1 to que comprende hacer interaccionar aproximadamente 2 a
6 equivalentes moleculares de ácido metanosulfónico con
aproximadamente un equivalente molecular de ftalocianinas
metálicas que tienen al menos 2 y no más de 6 sustituyen-
5 tes aminometilo, de 0 a 2 sustituyentes ftalimidometilo,
0 a 1 sustituyente de ácido sulfónico y 0 a 2 sustituyen-
tes complejados de ácido clorhídrico en una mezcla de agua
y etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol y/o monoe-
til-éter de dietilenglicol, utilizándose dichos componen-
10 tes en cantidades apropiadas para producir, en peso refe-
rido a la composición total, aproximadamente 10 a aproxi-
madamente 40% del constituyente de tinte, aproximadamente
5 a aproximadamente 20% del glicol y aproximadamente 85 a
aproximadamente 40% de agua.

15 El término "ftalocianina" se utiliza aquí en el sen-
tido genérico para significar la clase de tetraazoporfi-
nas en la que cada uno de cuatro núcleos de pirrol está -
condensado con un núcleo aromático, p. ej. el del benceno.
La ftalocianina propiamente dicha (tetrabenzotetraazoporfi-
20 na) es un ejemplo bien conocido de la clase, y el término
"metálica" utilizado como prefijo significa que la ftalo-
cianina contiene un metal en combinación de tipo complejo,
por ejemplo, cobre, cobalto, zinc, y análogos.

25 Los términos "molécula complejada de ácido clorhídri-
co" y "molécula complejada de ácido metanosulfónico" se -
utilizan aquí para significar que el ácido clorhídrico y
el ácido metanosulfónico están presentes en la molécula -
del colorante en la forma de aductos de adición de ácido.
Se comprenderá, por supuesto, que el tipo preciso de enla-
30 ce dependerá de la condición en que exista la molécula del

1 - colorante, esto es, de si ésta se halla como un sólido --
discreto o si está disuelta en solución. Así, en el pri-
mer caso, podría esperarse que los materiales ácidos se -
enlazarían por cuaternización de los sustituyentes amino-
5 metilo, mientras que en el último caso, podría esperarse
que, si bien los sustituyentes aminometilo se encontrarían
también predominantemente en la forma cuaternizada, fuese
posible cierto grado de disociación en un tal sistema "áci-
do-base".

10 Es bien sabido por los expertos en la técnica de la
química de la ftalocianina que los procedimientos sintéti-
cos para sustitución de las moléculas de ftalocianina pro-
ducen casi invariablemente mezclas de productos sustitui-
dos más bien que un producto simple que tenga un número -
15 especificado de sustituyentes. Este es, por supuesto, el
caso con los compuestos de la presente invención. Los pro-
cedimientos indicados en la Patente de EE.UU. 2.761.868,
que se han seguido para producir los compuestos interme-
dios de colorantes de ftalocianina metálica poli(aminome-
20 tilada) requeridos en esta memoria, se ha encontrado, como
podría esperarse, que producen mezclas de moléculas de fta-
locianinas sustituidas. De acuerdo con ello, los términos
"dos y no más de seis", "cero a dos", "cero a uno", "dos a
seis", "0,2 a 0,5", "tres a cinco", "dos a cinco", y análo-
25 gos tal como se utilizan en esta memoria, describen el nú-
mero de sustituyentes ftalimidometilo, aminometilo y ácido
sulfónico existentes en las ftalocianinas objeto de la in-
vención, al igual que el número de moléculas complejadas -
de ácido clorhídrico y moléculas complejadas de ácido meta-
30 nosulfónico significa el número medio de dichos sustituyen-

1 -tes o moléculas por molécula de ftalocianina. El signifi-
cado de los términos se ilustra particularmente con rela-
ción a los sustituyentes de ácido sulfónico que se intro-
ducen en la ftalocianina durante la preparación de los ma-
5 teriales de partida sustituidos con ftalimidometilo y se
conservan en los productos finales. Es evidente que no -
puede haber 0,2 de un sustituyente de ácido sulfónico en
la molécula de ftalocianina. Esta cifra es, por supuesto,
un valor medio que resulta de la presencia en la mezcla -
10 de moléculas de ftalocianina que tienen, o bien cero, o -
un único sustituyente de ácido sulfónico.

Los nuevos constituyentes de tintes de esta invención
son sales de adición de ácido metanosulfónico solubles en
agua y sales de adición mixtas de ácido metanosulfónico-
15 -ácido clorhídrico de ftalocianinas metálicas poli(amino-
metiladas) obtenidas por la interacción de colorantes de
ftalocianinas metálicas poli(aminometiladas) insolubles en
agua, que tienen de cero a dos moléculas complejadas de -
ácido clorhídrico, con ácido metanosulfónico. Otro aspec-
20 to de esta invención lo constituyen las soluciones acu-
sas concentradas estables durante el almacenamiento prepa-
radas a partir de las sales de adición de ácido metanosul-
fónico y de las sales mixtas de adición de ácido metano--
sulfónico-ácido clorhídrico.

25 Las presentes formas nuevas de sal de adición de áci-
do metanosulfónico y sales de adición mixtas de ácido me-
tanosulfónico-ácido clorhídrico de los colorantes de fta-
locianinas metálicas poli(aminometiladas) proporcionan to-
nalidades azul turquesa. Dichas formas de sal tienen pro-
30 piedades valiosas como tintes directos solubles en agua -

1 útiles en la técnica de la tinción para colorear fibras -
naturales, materiales formadores de fibras sintéticas y -
materiales de celulosa tales como hilos, láminas, fibras,
5 filamentos, productos textiles y similares, así como en -
la fabricación de papel, barnices, tintas, recubrimientos
y plásticos.

Las nuevas sales de adición de ácido metanosulfónico
y sales mixtas de adición de ácido metanosulfónico-ácido
clorhídrico solubles en agua de esta invención pueden - -
10 aplicarse a fibras naturales, a materiales sintéticos for-
madores de fibras y a materiales de celulosa por métodos
convencionales en la técnica de la tinción. Se ha encon-
trado que los colorantes de esta invención son directos -
en el caso de la celulosa, con o sin apresto, el algodón,
15 la lana y muchas fibras sintéticas, por ejemplo, nylon y
dacrón. Los productos teñidos así obtenidos son estables
a la luz ultravioleta y al lavado.

Las formas de sal de adición de ácido metanosulfóni-
co y sales mixtas de adición de ácido metanosulfónico-áci-
do clorhídrico pueden aislarse de la solución acuosa en -
20 la que se forman por métodos bien conocidos en la técnica,
por ejemplo, por salificación, precipitación o concentra-
ción por evaporación. Sin embargo, los colorantes solu-
bles en agua así formados se utilizan fácilmente en la --
25 forma de soluciones acuosas para muchas de sus aplicacio-
nes, particularmente para el teñido de la celulosa. De -
acuerdo con ello, es particularmente preferido retener --
los tintes en una solución acuosa concentrada del tipo em-
pleado regularmente en la industria del papel para el te-
30 ñido de los productos de papel.

1 Las formas de sal de adición de ácido metanosulfónico
co y sal mixta de adición de ácido metanosulfónico-ácido
clorhídrico solubles en agua de los colorantes son tintes
especialmente valiosos para impartir tonalidades azul tur
5 quesa/estables al papel, tanto encolado como sin encolar.
Para uso en el comercio del papel, las nuevas formas de -
sal de adición de ácido de esta invención tienen varias -
ventajas notables sobre algunas otras formas de sal de --
adición de ácido conocidas de los mismos colorantes descu
10 biertas y expuestas en la técnica anterior. El alto gra-
do de solubilidad en agua de las formas de sal de adición
de ácido objeto de la invención las hace particularmente
adecuadas para la preparación de concentrados de tintes -
líquidos que son preferidos en la industria del papel por
15 varias razones. El uso de soluciones acuosas concentra--
das es particularmente ventajoso en vista de la creciente
tendencia a la automatización, ya que estas soluciones se
manipulan y se añaden cómodamente a la suspensión de pas-
ta papelera en cantidades exactamente dosificadas por me-
20 dio de bombas y medidores. Los concentrados de tintes --
acuosos de la presente invención son particularmente ade-
cuados para operaciones de tinción dosificada por el he--
cho de que aquéllos tienen una viscosidad baja que perma-
nece esencialmente inalterada por espacio de largos perío
25 dos de tiempo en las condiciones normales de almacenamien-
to. Su baja viscosidad proporciona otra ventaja, debido
a que aquéllos se disuelven fácilmente en la suspensión -
de pasta papelera e impiden el moteado o manchado que se
observan cuando se utilizan concentrados de tintes más --
30 viscosos. Una ventaja adicional de las soluciones acuosas

1 — concentradas es la de su comodidad de transporte y manipu-
lación. En el transporte y en la utilización, el alto --
grado de solubilidad de las sales de adición de ácido me-
tanosulfónico y las sales mixtas de adición de ácido meta-
5 nosulfónico-ácido clorhídrico permite la manipulación de
soluciones que tienen un contenido mayor de tinte y da co-
mo resultado una disminución deseable en el peso y el vo-
lumen de solución por cantidad de tinte. Además, las so-
luciones de tinte acuosas concentradas son más convenien-
10 tes para las fábricas de papel por el hecho de que se eli-
minan la manipulación del tinte seco y los problemas con-
comitantes de desprendimiento de polvo y aglomeración aso-
ciados con la disolución del tinte antes de su adición a
la suspensión de pasta papelera.

15 Se ha encontrado que las nuevas soluciones concentra-
das de tinte que contienen las sales de adición de ácido
de esta invención tienen características superiores de es-
tabilidad durante el almacenamiento comparadas con las de
las soluciones de tinte concentradas que contienen otras
20 sales de adición de ácido de ftalocianinas metálicas ami-
nometiladas conocidas en la técnica anterior. En condicio-
nes de almacenamiento similares al tipo encontrado usual-
mente en la industria del papel, las nuevas soluciones que
contienen sales de adición de ácido metanosulfónico y sa-
25 les mixtas de adición de ácido metanosulfónico-ácido clorhí-
drico de esta invención exhibieron un aumento de viscosi-
dad nulo o verdaderamente mínimo.

30 Los tintes objeto de esta invención son altamente re-
sistentes a "correrse" cuando el papel impregnado con --
ellos está húmedo y se pone en contacto con papel blanco

1 -mojado. Esta es una propiedad particularmente deseable -
para los tintes destinados a colorear papel que haya de -
utilizarse en toallitas faciales, servilletas y similares,
5 en cuyas aplicaciones puede preverse que el papel colorea
do, humedecido con líquidos comunes de uso doméstico ta--
les como agua, soluciones jabonosas, leche, bebidas carbó
nicas, etcétera, puede ponerse en contacto con otras su--
perficies, tales como tejidos, papel y similares que de--
ban protegerse contra el manchado. Otra propiedad venta-
10 josa de estos nuevos tintes solubles en agua para uso en
el comercio del papel se encuentra en su alto grado de --
descarga de color cuando se blanquean con hipoclorito o -
agente decolorante de "cloro". Esta propiedad de los tin
tes es particularmente deseada por los fabricantes de pa-
15 pel con objeto de que el papel teñido pueda decolorarse -
completamente antes de su regeneración. Todavía otra pro
piedad ventajosa de los colorantes solubles en agua de es
ta invención se encuentra en su alta resistencia a un cam
bio de tonalidad cuando se utilizan para colorear materia
20 les celulósicos, los cuales, o bien se han tratado previa
mente al teñido, o se tratan subsiguientemente al mismo,
con resina resistente en presencia de humedad.

Se ha encontrado también que los tintes de esta in--
vención tienen un alto grado de sustentividad para las --
25 fibras blanqueadas tales como las que se utilizan en la -
mayoría de los productos de papel coloreados no recupera
bles. Además, aquéllos son absorbidos por las fibras ce
lulósicas a partir de las soluciones acuosas con gran ve
locidad. Estas propiedades son ventajosas para la indus
30 tria del papel, dado que las mismas permiten que el tinte

1 se añada a la pasta papelera poco antes de la formación -
de la hoja.

5 Las nuevas sales de adición de ácido de esta inven-
ción se preparan preferiblemente por adición de aproxima-
damente 2 a 6 equivalentes moleculares de ácido metanosul-
fónico lentamente a una suspensión acuosa de aproximada-
mente un equivalente molecular de ftalocianinas metálicas
10 poli(aminometiladas) que tienen 0 a 2 moléculas compleja-
das de cloruro de hidrógeno. Las sales de adición de áci-
do metanosulfónico y las sales mixtas de adición de ácido
metanosulfónico-ácido clorhídrico se aíslan fácilmente --
por diversos medios convencionales, por ejemplo, por eva-
poración del disolvente, por salificación o por adición -
de un medio miscible no disolvente, por ejemplo, un alcohol
15 alifático de cadena corta.

Las composiciones de tinte concentradas estables du-
rante el almacenamiento de esta invención se preparan di-
solviendo aproximadamente 10 a aproximadamente 40% en pe-
so de la composición total de las sales de adición de áci-
do metanosulfónico o sales mixtas de adición de ácido me-
tanosulfónico-ácido clorhídrico aisladas en agua con la -
adición subsiguiente de aproximadamente 5 a aproximadamen-
te 20% en peso de la composición total de un glicol o en
mezclas de agua y de dicha cantidad del glicol. Alterna-
25 tivamente, puede obtenerse una composición de tinte con-
centrada de esta invención directamente sin aislamiento -
del constituyente del tinte por incorporación de un gli-
col en la solución de reacción acuosa bien sea antes o --
después de la interacción de las ftalocianinas metálicas
30 poli(aminometiladas) que tienen 0 a 2 moléculas compleja-

1 -das de ácido clorhídrico con el ácido metanosulfónico. Se
prefiere particularmente llevar a cabo la reacción en un
medio glicol-agua.

5 Los compuestos intermedios de los colorantes de ftalocianinas metálicas poli(aminometiladas) requeridos son compuestos conocidos que se obtienen fácilmente por los procedimientos indicados en la Patente de EE.UU. 2.761.868. Así, un equivalente molecular de una ftalocianina metálica, por ejemplo, ftalocianina de cobre, se hace interactuar con un equivalente molecular de cada uno de los compuestos paraformaldehído y ftalimida por cada sustituyente aminometilado deseado en el producto final. La reacción se lleva a cabo en un disolvente deshidratante, por ejemplo, óleum, para obtener la poli(ftalimidometil) ftalocianina de cobre deseada. El compuesto de poli(ftalimidometilo) se hidroliza luego en una primera etapa en una solución alcalina, por ejemplo, solución de hidróxido de sodio y después en una solución ácida, por ejemplo, ácido clorhídrico o ácido metanosulfónico para obtener la ftalocianina de cobre poli(aminometilada) en forma de la sal de adición de poli(ácido clorhídrico ó ácido metanosulfónico). Cuando la hidrólisis se realiza con ácido clorhídrico, el producto se aísla para su interacción subsiguiente con ácido metanosulfónico por la adición gradual de un álcali, por ejemplo, hidróxido de sodio o hidróxido de amonio a la solución de hidrólisis ácida hasta que se alcanza un pH de aproximadamente 6,5 a 6,8 y el tinte separado se recoge entonces por filtración. El análisis elemental establece que el producto aislado de este modo es una mezcla de ftalocianinas de cobre que tienen un promedio por molé-

10
15
20
25
30

1 cula de 2 a 6, pero predominantemente de aproximadamente
4 sustituyentes aminometilo, de 1 a 2 sustituyentes ftalimidometilo, de 0 a 1 sustituyente de ácido sulfónico, y --
5 de aproximadamente 1 a aproximadamente 2 moléculas comple
jadas de ácido clorhídrico. El producto así obtenido se
utiliza en la preparación de las sales mixtas de adición
de ácido metanosulfónico-ácido clorhídrico y las composi-
ciones de tintes estables durante el almacenamiento des--
critas en los ejemplos que se dan más adelante en esta me
10 moria.

Los ejemplos que siguen indican los métodos de prepa
ración de las sales de adición de ácido metanosulfónico -
y las sales mixtas de adición de ácido metanosulfónico-á-
cido clorhídrico de las ftalocianinas metálicas poli(ami-
15 nometiladas) de esta invención y las composiciones de tin
tes acuosas estables durante el almacenamiento preparadas
a partir de aquéllas. Los ejemplos ilustran también, por
comparación con otras formas de sales de ftalocianinas me
tálicas poli(aminometiladas) de la técnica anterior, la -
20 superioridad de las formas de sales de esta invención. To
dos los porcentajes de los constituyentes de las composi-
ciones de tintes dados en los ejemplos siguientes se ex--
presan en peso.

Ejemplo 1

25 A. Por interacción de ftalocianina de cobre, ftalimida y
paraformaldehído en ácido sulfúrico del 100% más óleum de
acuerdo con el procedimiento descrito en la Patente de --
EE.UU. 2.761.868, se obtuvo ftalocianina de cobre que te-
nía un promedio de aproximadamente cinco sustituyentes --
30 ftalimidometilo por molécula.

1 B. Una suspensión agitada de 936 g de la ftalocianina de
cobre penta(ftalimidometilada) así obtenida en 4,5 litros
de agua se calentó a aproximadamente 40°C y se añadieron
5 a la suspensión 250 ml de solución acuosa de hidróxido de
sodio al 50%. La temperatura se elevó gradualmente a 80°C
y se mantuvo en dicho valor durante 1 hora. En un matraz
separado, se calentó a la temperatura de reflujo una mez-
cla de 1390 ml de ácido clorhídrico concentrado y 1470 -
ml de agua. La solución alcalina se vertió después en la
10 solución caliente a un ritmo tal que se mantuviese la tem-
peratura por encima de 95°C. Una vez completada la adi-
ción, se calentó la mezcla a reflujo durante 3 horas y se
dejó luego enfriar a la temperatura ambiente con agitación.
Después de permanecer en agitación a la temperatura ambien-
15 te durante una noche, se ajustó gradualmente el pH desde
un pH inicial de 0,7 a un valor de 6,8 añadiendo gota a go-
ta 1210 ml de hidróxido de amonio concentrado. La mezcla
se agitó durante 15 minutos más, y el sólido en suspensión
se recogió por filtración. El producto se secó al aire -
20 para obtener ftalocianina de cobre que, sobre la base de -
los análisis elementales, resultó tener un promedio por mo-
lécula de aproximadamente 4 sustituyentes aminometilo, a--
proximadamente un sustituyente ftalimidometilo, aproxima-
mente 0,2 sustituyentes de ácido sulfónico y aproximadamen-
25 te una molécula complejada de ácido clorhídrico.

C. A una mezcla de 430 g del producto de la parte B ante-
rior y 1 litro de agua, se añadieron lentamente 35 g de á-
cido metanosulfónico al 95%, con agitación. Después de --
mantener en agitación a la temperatura ambiente durante --
30 aproximadamente 90 minutos, la mezcla resultante tenía un

1 pH de 1,6. Se añadieron 34,5 g más de ácido metanosulfó-
nico al 95%, con lo que el pH bajó a 0,7. La solución re-
sultante se agitó durante una noche a la temperatura am-
biente, después de lo cual se añadieron 2250 ml de alcohol
5 isopropílico para precipitar la sal de adición de ácido.
El sólido azul oscuro resultante se recogió por filtración,
se lavó con 1 litro de alcohol isopropílico de nuevo aporte
y se secó a vacío a 35°C para obtener 173,0 g de las -
sales mixtas de adición de ácido metanosulfónico-ácido -
10 clorhídrico de ftalocianina de cobre predominantemente --
tetra(aminometilada). Los análisis elementales establecie-
ron que este producto tiene un promedio por molécula de -
aproximadamente 4 sustituyentes aminometilo, aproximadamen-
te 1 sustituyente ftalimidometilo, aproximadamente 0,2 sus-
15 tituyentes de ácido sulfónico, aproximadamente 1 molécula
complejada de ácido clorhídrico y aproximadamente 3 moléculas
complejadas de ácido metanosulfónico. El espectro de
absorción visible de una solución acuosa de este colorante
que contiene 0,025 g de tinte por litro de solución exhibía
20 un máximo a 627 milimicras, $A = 1,1528$.

Ejemplo 2

A una solución agitada de 120,0 ml de agua y 9,0 ml -
de etilenglicol en un vaso de precipitados a 25°C, se añaa-
dieron gradualmente 48,7 g de las sales mixtas de adición
25 de ácido metanosulfónico-ácido clorhídrico de la ftalocia-
nina de cobre predominantemente tetra(aminometilada) obte-
nida en el Ejemplo 1, parte C anterior. Después de agitar
durante aproximadamente 17 horas a la temperatura ambiente,
la solución de color azul intenso resultante se analizó --
30 por medios espectrofotométricos, y se encontró que contenía

1 -29,1% en peso del constituyente de tinte disuelto, referi-
do a la composición total. La solución de tinte concentra-
da así obtenida se diluyó con agua hasta un contenido fi-
nal del constituyente de tinte de 25,1% en peso referido -
5 a la composición total. La viscosidad de esta solución de
tinte concentrada, determinada a 25°C en un viscosímetro -
Brookfield Modelo LVT con un husillo del número 3 a 30 re-
voluciones por minuto era de 10 centipoises. Una porción
de la solución se concentró después por evaporación hasta
10 un contenido del constituyente de tinte de 33,9% en peso -
referido a la composición total. Este concentrado, que --
contenía aproximadamente 7,0% de etilenglicol y aproxima-
mente 59,1% de agua, expresados ambos en peso sobre la com-
posición total, tenía una viscosidad de 110 centipoises.

15 El papel encolado y sin encolar teñido con diluciones
acuosas de este concentrado, de acuerdo con el procedimien-
to que se describe a continuación, tenía una tonalidad azul
turquesa y se encontró que era sumamente blanqueable, en -
el ensayo de blanqueo descrito a continuación. Se encon-
20 tró también que el tinte no producía corrimiento alguno en
el ensayo de corrimiento con agua y que se corría sólo muy
ligeramente en el ensayo de corrimiento con jabón cuando -
se ensayó de acuerdo con los procedimientos que se descri-
ben más adelante.

25 La estabilidad durante el almacenamiento de la solu-
ción de tinte concentrada obtenida inmediatamente arriba -
se evaluó por comparación de su viscosidad inicial con la
obtenida después de someter la solución a cinco ciclos de
variación de la temperatura. Cada ciclo se componía de un
30 calentamiento de la solución en un recipiente cerrado en -

1 una estufa de aire caliente a 48,9°C durante un período -
de 16 horas, y un período posterior de reposo de la solu-
ción a la temperatura ambiente (22,2-25,0°C) durante ocho
5 horas. Cada ciclo equivale aproximadamente al almacena-
miento de la solución concentrada a 23,9°C durante un pe-
ríodo de 22 días. Después de cinco ciclos, lo que se - -
aproxima a casi cuatro meses de condiciones normales de -
almacenamiento, la solución concentrada envejecida tenía
10 la misma viscosidad, 110 centipoises, que la composición
recientemente preparada.

Procedimiento de Tinción

A. Grados de Papel Absorbente:

Se preparó una solución madre de tinte al 0,1% dilu-
yendo 2,95 g de la solución concentrada de tinte que con-
15 tenía sales mixtas de adición de ácido metanosulfónico-áci-
do clorhídrico de ftalocianina de cobre predominantemente
tetra(aminometilada) preparada en el Ejemplo 2 anterior a
un volumen de 1 litro con agua destilada. Con agitación,
se añadieron 30 ml de la solución de tinte al 0,1% a 100 g
20 de una pasta kraft blanqueada con consistencia de 3% (Gra-
do de Refino 600, según Normas de Canadá). Se continuó la
agitación durante aproximadamente 15 minutos antes de diluir
con agua a un volumen de 4 litros con agitación. La pasta
teñida se conformó luego en un cuadrado de papel de 20 x 20
25 cm, por medio de una caja de filtro. La hoja de papel se
prensó entre dos papeles secantes y luego se secó a 82,2°C
durante 4 minutos entre dos papeles secantes secos de nuevo
aporte para obtener una hoja de papel azul turquesa teñida -
uniformemente.

30

1 B. Grados de Papel Encolado:

5 Con agitación, se añadieron 30 ml de la solución madre de tinte al 0,1% a 100 g de una pasta kraft blanqueada de consistencia 3% (Grado de Refino 600 según Normas de Canadá). Después de aproximadamente 3 minutos de agitación, se añadieron 5,0 g de una resina de colofonia pálida al 1,2% en emulsión acuosa. Se continuó la agitación durante 3 minutos adicionales, pasado cuyo tiempo se añadieron 5,0 g de una solución acuosa al 1,5% de alumbre para fábricas de papel. Se siguió agitanto durante aproximadamente 10 15 minutos antes de diluir a 4 litros con agua, y se ajustó el pH a 5,0 con ácido sulfúrico diluido. La suspensión de fibras teñidas se extendió en una hoja de papel de 20 x 20 cm, y se secó como se ha descrito arriba en la parte A.

15 Procedimientos de Ensayo

Se emplearon los procedimientos de ensayo siguientes para determinar la resistencia de los colorantes al corrimiento en el papel húmedo, al corrimiento del papel en presencia de jabón, y al blanqueo con blanqueante de hipoclorito.

20 Ensayo de "Corrimiento" con Agua

Este procedimiento es una modificación del Método de Ensayo Normalizado por la AATCC 15-1962, "Solidez del Color a la Transpiración".

25 Se cortan piezas de ensayo constituidas por cuatro capas, cada una de ellas en forma de un cuadrado de 2,5 cm de lado, a partir del papel teñido a ensayar. Como patrones, se incluyen en la serie de ensayo uno o más papeles teñidos de calidad de migración del tinte conocida.

30

1 El material absorbente consiste en papel de filtro -
que tiene un acabado relativamente suave (equivalente al
Whatman Nº 1, de 4,25 cm de diámetro). Adicionalmente, -
se requirieron como placas separadoras láminas de plástico
5 transparente o de vidrio planas y lisas de rigidez adecua
da, que midan 5 cm de ancho por 7,5 cm de longitud. Una
pesa de 1000 gramos sirve como carga fija.

Se utilizan cuatro piezas absorbentes de papel de --
filtro para cada cuadrado de ensayo de papel teñido, dos
10 por cada lado.

La estructura de tipo "sandwich" para el ensayo de -
migración se construye como sigue: Se coloca una placa se
paradora sobre un soporte horizontal y se ponen 2 piezas
del papel de filtro centradas sobre esta placa con el la-
do más liso hacia arriba. Las piezas de ensayo de papel
15 teñido cuadradas, mantenidas por pinzas, se sumergen en -
agua del grifo a la temperatura ambiente durante 5 segun-
dos, se escurren durante 5 segundos, y se colocan inmedia
tamente centradas sobre el papel de filtro. Inmediatamen-
te, se centran 2 piezas de papel de filtro sobre el cuadra
do de ensayo y sobre ellas se pone a continuación otra pla
ca separadora. Este "sandwich" se presiona durante un mo
20 mento con los dedos, después de lo cual, sin demora, se --
dispone una pieza de papel de filtro sobre la placa separa
dora superior, como antes, para recibir un segundo cuadra
do de ensayo de papel teñido húmedo. Se repite luego el -
procedimiento arriba indicado tan rápidamente como sea po-
sible y sin interrupción, apilando un "sandwich" sobre --
25 otro, hasta que se han sometido al ensayo todas las piezas
de ensayo de papel teñido.
30

1 Tan pronto como se ha completado un pila, se centra sobre la placa separadora superior una pesa de 1000 gramos. La pila se deja en reposo a la temperatura ambiente (23,9°C) durante 15 minutos.

5 Al final del período de migración, se desmonta la pila, y cada uno de los cuadrados de ensayo de papel teñido y sus absorbentes de papel de filtro se sujetan a una cartulina de soporte. Se utiliza una cartulina separada para cada cuadrado de ensayo. Los cuadrados de ensayo de -
10 papel teñido y los papeles de filtro se secan al aire a la temperatura ambiente durante al menos dos horas (en la oscuridad) antes de clasificarlos por rangos. Los grados relativos de migración del tinte, en comparación con la -
de las muestras patrón, se determinan por evaluaciones visuales, a la luz diurna, de la intensidad de manchado del tinte en las superficies de papel de filtro que han estado en contacto con el cuadrado de ensayo.

Ensayo de "Corrimiento" con Jabón

20 Este procedimiento utiliza el mismo método empleado en el Ensayo de "Corrimiento" con Agua arriba descrito, - excepto que los cuadrados de ensayo de papel teñido se sumergen en una solución en agua corriente al 0,5% de esca-
mas de jabón blanco (una mezcla de 80% de jabón de sodio y 20% de jabón de potasio producida a partir de una mezcla
25 de 70% de sebo y 30% de glicéridos de aceite de coco; marca "Marfil", de Procter and Gamble Co.) a 48,9°C, en lugar de agua sola.

Ensayo de Blanqueo

30 Este procedimiento compara el grado en el que se reba-
jaría el color de papeles teñidos en una operación de recu-

1 -peración de papel de desperdicios empleando blanqueante de
hipoclorito.

5 Se obtiene una estimación preliminar de la blanqueabi-
lidad poniendo una gota de blanqueante de hipoclorito, que
contiene 2,5% de cloro disponible, sobre el papel teñido -
y dejando secar a la temperatura ambiente. A partir de es-
te ensayo, se estiman tanto la velocidad como el grado de
blanqueo.

10 Se realiza un ensayo más exacto, que se aproxima al -
procedimiento de las fábricas de papel, desfibrando 3 g de
papel teñido en 150 ml de agua destilada utilizando un mez-
clador de cocina. La suspensión de pasta desfibrada se po-
ne en un vaso y se añade hipoclorito en la proporción de--
scada, usualmente 2,5% de cloro disponible basado en el pe-
15 so de fibras secas. La suspensión constituida por pasta -
de papel e hipoclorito se ajusta a pH 9 con ácido sulfúri-
co diluido o con solución acuosa diluida de hidróxido de -
sodio y se pone en un baño de agua para mantener el inter-
valo en el rango de temperatura de 46,1°C a 51,7°C. Una -
20 vez que se ha iniciado el ensayo, se tapa el vaso sin apre-
tar. A intervalos de 5 minutos, se aprieta el tapón y se
invierte el vaso dos veces para hacer que circule el líqui-
do. Entre las inversiones se afloja el tapón. Pasados 20
minutos, se comprueba el pH y, si es mayor que 7,5, se ajust-
25 ta a este valor. Se continúa el ensayo después durante 20
minutos más (con 5 minutos entre inversiones). Se encuen-
tra generalmente que el pH final es 6,0-6,5. Se añade un
exceso de tiosulfato de sodio como anticloro, se mezcla du-
rante 5 minutos y se diluye la suspensión a una concentra-
30 ción de aproximadamente 0,3% de fibras. Se preparan después

1 - hojas a pH 7 sin etapa de lavado alguna. Finalmente, es-
tas hojas se prensan y se secan en un secador de papel. -
Pueden realizarse luego tinciones testigo a niveles espe-
cíficos para determinar con exactitud la pérdida de soli-
5 dez del color durante el blanqueo.

Ejemplo 3

A una mezcla de 430 g de la ftalocianina de cobre --
que tenía un promedio por molécula de aproximadamente 4 -
sustituyentes aminometilo, aproximadamente un sustituyen-
te ftalimidometilo, aproximadamente 0,2 sustituyentes de
10 ácido sulfónico y aproximadamente una molécula complejada
de ácido clorhídrico, obtenida en el Ejemplo 1 anterior,
parte B, y 1 litro de agua, se añadieron lentamente con -
agitación 28 ml de ácido clorhídrico concentrado del 37%.
15 Después de aproximadamente 2 horas de agitación a la tem-
peratura ambiente, la mezcla resultante tenía un pH de --
1,35 y se añadieron 27 ml más de ácido clorhídrico del --
37% para rebajar el pH a 0,8. La solución resultante se
agitó durante una noche a la temperatura ambiente y se --
20 añadieron después 2 litros de alcohol isopropílico para -
precipitar la sal de adición de ácido. El sólido de co--
lor azul se recogió por filtración, se lavó con un litro
de alcohol isopropílico de nuevo aporte y luego se secó -
a vacío a 35°C para obtener la sal de adición de ácido --
25 clorhídrico de ftalocianina de cobre predominantemente te-
tra(aminometilada). Los análisis elementales establecie-
ron que este producto tiene un promedio por molécula de -
aproximadamente cuatro sustituyentes aminometilo, aproxi-
madamente un sustituyente ftalimidometilo, aproximadamen-
30 te 0,2 sustituyentes de ácido sulfónico y aproximadamente

1 -4 moléculas complejadas de ácido clorhídrico. El espectro de absorción visible de una solución acuosa de este colorante que contenía 0,025 g de tinte por litro de solución exhibió un máximo a 626 milimicras, $A = 1,2495$.

5

Ejemplo 4

A una solución agitada de 120,0 ml de agua y 9,0 ml de etilenglicol en un vaso de precipitados a 25°C, se añadieron gradualmente 44,2 g de la sal de adición de ácido clorhídrico de la ftalocianina de cobre predominantemente tetra(aminometilada) obtenida en el Ejemplo 3 anterior. Después de agitar durante aproximadamente 32 horas, la solución de color azul intenso resultante se ensayó por medios espectrofotométricos y se encontró que contenía 29,8% en peso del constituyente de tinte disuelto referido a la composición total. La solución concentrada de tinte así obtenida se diluyó con agua a un contenido final de constituyente de tinte de 25,6% en peso referido a la composición total. La viscosidad de esta solución concentrada medida a 25°C en un viscosímetro Brookfield modelo LVT con un husillo del número 3, a 30 revoluciones por minuto, era 60 centipoises. Una porción de esta solución se concentró luego por evaporación a un contenido de constituyente de tinte de 34,1%. Este concentrado tenía una viscosidad de 1640 centipoises.

10

15

20

25

La estabilidad durante el almacenamiento de la solución de tinte concentrada obtenida inmediatamente arriba se evaluó por comparación de su viscosidad inicial con la obtenida después de someter la solución a 5 ciclos de variación de temperatura en los que cada ciclo consistía en poner la solución en un recipiente cerrado en una estufa de

30

1 -aire caliente a 48,9°C durante un período de 16 horas y -
dejar luego en reposo la solución a la temperatura ambien
te (22,2-25,0°C) durante 8 horas. Cada ciclo equivale --
aproximadamente al almacenamiento de la solución concentra
5 da a 23,9°C durante un período de 22 días. Después de 5
ciclos, lo que equivale aproximadamente a casi cuatro me-
ses de condiciones de almacenamiento ordinarias, la solu-
ción concentrada tenía una viscosidad de 2420 centipoises.

Ejemplo 5

10 A una mezcla agitada de 80,0 ml de agua, 10,0 g de -
etilenglicol y 100,0 g de pasta papelera humedecida con -
agua que contenía 38,0 g de ftalocianina de cobre que te-
nía un promedio por molécula de aproximadamente 4 sustit
15 yentes aminometilo, aproximadamente un sustituyente ftali
midometilo, aproximadamente 0,2 sustituyentes de ácido --
sulfónico y aproximadamente una molécula complejada de --
ácido clorhídrico, preparada como se ha descrito en el --
Ejemplo 1 anterior, parte B, se añadieron a 25°C 8,5 g de
ácido metanosulfónico al 95%. La solución que resultó se
20 agitó a la temperatura ambiente durante un período de apro
ximadamente 8 horas. Los ensayos por medios espectrofoto
métricos demostraron que la solución contenía 23,6% en pe
so, referido a la composición total, del constituyente de
tinte disuelto. La solución se concentró después por eva
25 poración con calentamiento y agitación a aproximadamente
88% de su volumen original, y el ensayo subsiguiente de--
mostró que se había producido una solución concentrada fi-
nal que contenía 25,4% en peso del constituyente de tinte
referido a la composición total, constituyente que era fta
30 locianina de cobre que tenía un promedio por molécula de -

1 — aproximadamente un sustituyente ftalimidometilo, aproxima-
damente 4 sustituyentes aminometilo, aproximadamente 0,2
sustituyentes de ácido sulfónico, aproximadamente una mo-
lécula complejada de ácido clorhídrico y aproximadamente
5 3 moléculas complejadas de ácido metanosulfónico. La com-
posición así obtenida contenía aproximadamente 5,3% de --
etilenglicol y aproximadamente 69,3% de agua, ambos en pe-
so referido a la composición total, y tenía una viscosi-
dad de 55 centipoises a 25°C determinada en un viscosíme-
tro Brookfield modelo LVT utilizando un husillo del núme-
ro 2 a 30 revoluciones por minuto. El papel teñido con --
diluciones acuosas de esta solución tenía una tonalidad --
azul turquesa, y se encontró que era altamente blanquea-
ble. El tinte no experimentaba corrimiento en el ensayo
15 de corrimiento con agua, y se corría sólo muy ligeramente
en el ensayo de corrimiento con jabón.

Ejemplo 6

A. Empleando ftalocianina de zinc en sustitución de la
ftalocianina de cobre en interacción con ftalimida y para
20 formaldehído en ácido sulfúrico del 100% más óleum de --
acuerdo con el procedimiento descrito en la Patente de --
EE.UU. 2.761.868, se obtuvo ftalocianina de zinc que te-
nía un promedio por molécula de aproximadamente 5 grupos
ftalimidometilo.

25 B. A una suspensión agitada de 97,0 g de la ftalocianina
de zinc penta(ftalimidometilada) así obtenida en 700 ml --
de agua a 25°C, se añadieron 20 ml de solución acuosa al
50% de hidróxido de sodio. La temperatura de la mezcla --
se elevó gradualmente a 60°C, en cuyo momento el pH era --
30 8,6. Se ajustó el pH a 10,8 por adición de una pequeña --

1 -cantidad adicional de solución acuosa de hidróxido de so-
dio al 50% y la solución resultante se calentó a 87° y se
mantuvo a dicha temperatura durante 30 minutos. En un ma-
traz separado, se calentó una mezcla de 160 ml de ácido -
5 clorhídrico concentrado y 200 ml de agua a la temperatura
de reflujo. La solución alcalina se vertió después en la
solución ácida caliente a un ritmo tal que se mantuviera
la temperatura por encima de 95°C. Una vez completada la
adición, la mezcla se calentó a reflujo durante una hora
10 y luego se enfrió a la temperatura ambiente con agitación.
Después de ello se ajustó gradualmente el pH desde un pH -
inicial de 0,1 a un pH de 6,8 por adición gota a gota de
hidróxido de amonio concentrado. La mezcla se agitó duran-
te 30 minutos más, y el sólido en suspensión se recogió --
15 por filtración. La torta prensada se lavó con 1 litro de
una solución acuosa de cloruro de sodio al 1%. La torta
prensada húmeda resultante de ftalocianina de zinc que te-
nia un promedio por molécula de aproximadamente un sustituy-
yente ftalimidometilo, aproximadamente cuatro sustituyen--
20 tes aminometilo, aproximadamente 0,2 sustituyentes de áci-
do sulfónico y aproximadamente una molécula complejada de
ácido clorhídrico, pesaba 118,5 g.

25 C. A una mezcla agitada de la torta de filtración de fta-
locianina de zinc aminometilada humedecida con agua obteni-
da en la parte B anterior, 60,0 ml de agua y 12,0 ml de --
etilenglicol, se añadieron lentamente gota a gota 13,0 ml
de ácido metanosulfónico al 95%. Después de agitar duran-
te aproximadamente 4 horas, la solución azul verdosa resul-
tante tenía un pH de 0,6 y contenía aproximadamente 18,0%
30 en peso de ftalocianina de zinc referido a la composición

1 total que tenía un promedio por molécula de aproximadamen
te un sustituyente ftalimidometilo, aproximadamente 4 sus
tituyentes aminometilo, aproximadamente 0,2 sustituyentes
de ácido sulfónico, aproximadamente una molécula compleja
5 da de ácido clorhídrico y aproximadamente 3 moléculas com
plejadas de ácido metanosulfónico. La composición conte
nía aproximadamente 6% de etilenglicol y aproximadamente
76% de agua, ambos en peso referido a la composición to
tal. El espectro de absorción visible de una solución
10 acuosa que contenía 0,022 g del constituyente de tinte re
ferido a esta composición exhibió dos máximos en dicho es
pectro visible de absorción a 631 y 677 milimicras, $A =$
 $= 0,964$ y $1,311$, respectivamente. Un papel teñido con di
luciones acuosas de esta composición de tinte tenía una
15 tonalidad verde-turquesa.

Ejemplo 7

Procedimiento de una manera similar a la descrita en
el Ejemplo 5 anteriormente en esta memoria, excepto que
se empleó monoetil-éter de dietilenglicol en lugar de eti
20 lenglicol, se obtuvo una solución de tinte concentrada que
contenía 24,5% en peso del constituyente de tinte referi
do a la composición total, siendo el constituyente de tin
te ftalocianina de cobre que tenía un promedio por molécu
la de aproximadamente un sustituyente ftalimidometilo, --
25 aproximadamente 4 sustituyentes aminometilo, aproximada
mente 0,2 sustituyentes de ácido sulfónico, aproximadamen
te una molécula complejada de ácido clorhídrico y aproxi
madamente 3 moléculas complejadas de ácido metanosulfóni
co. La composición contenía aproximadamente 5,3% de mo
30 noetil-éter de dietilenglicol y aproximadamente 70,2% de

1 agua, ambos en peso referido a la composición total, y tenía una viscosidad de 50 centipoises a 25°C determinada en un viscosímetro Brookfield modelo LVT con un husillo del número 3 a 30 revoluciones por minuto.

5 Los papeles teñidos con diluciones acuosas de esta composición tenían una tonalidad azul turquesa y eran altamente blanqueables. Se encontró que los papeles no experimentaban corrimiento alguno en el ensayo de corrimiento con agua y se corrían sólo ligeramente en el ensayo de corrimiento con jabón.

Ejemplo 8

15 A. Empleando ftalocianina de cobalto tetra(o-carboxibenamidometilada) preparada de acuerdo con el procedimiento descrito en la Patente de EE.UU. 2.761.868 en sustitución de la ftalocianina de cobre penta(ftalimidometilada) en un procedimiento de hidrólisis similar al descrito en el Ejemplo 1 anterior, parte B, se obtiene ftalocianina de cobalto que tiene un promedio por molécula de aproximadamente 4 sustituyentes aminometilo, aproximadamente 0,2 sustituyentes de ácido sulfónico y aproximadamente una molécula complejada de ácido clorhídrico.

20 B. Empleando la ftalocianina de cobalto predominantemente tetra(aminometilada) obtenida como se ha descrito en la parte A inmediatamente anterior en sustitución de la ftalocianina de cobre predominantemente aminometilada, y propilenglicol en sustitución de etilenglicol en el procedimiento del Ejemplo 5 anterior, se obtiene una solución de tinte acuosa concentrada que contiene aproximadamente 25% en peso del constituyente de tinte referido a la composición total, siendo el constituyente de tinte ftalocianina

1 de cobalto que tiene un promedio por molécula de aproxima-
damente 4 sustituyentes aminometilo, aproximadamente 0,2 -
sustituyentes de ácido sulfónico, aproximadamente unamolé-
5 cula complejada de ácido clorhídrico y aproximadamente 3 -
moléculas complejadas de ácido metanosulfónico. La compo-
sición que se obtiene contiene también aproximadamente - -
5,5% de propilenglicol y aproximadamente 69,5% de agua, am-
bos en peso referido a la composición total.

Ejemplo 9

10 A. A una suspensión agitada de 120 g de ftalocianina de -
cobre penta(ftalimidometilada) en 480 ml de agua a 25°C, -
se añadieron 20 ml de solución acuosa al 50% de hidróxido
de sodio. La temperatura se elevó gradualmente a 70°C, --
en cuyo punto el pH era 9,7. Se ajustó el pH a 11,0 por -
15 incorporación de una pequeña cantidad adicional de solución
acuosa de hidróxido de sodio al 50%, se calentó a 90°C y -
se mantuvo a dicha temperatura durante una hora. En un ma-
traz separado, una mezcla de 174 g de ácido metanosulfóni-
co al 95% y 260 ml de agua se calentó a la temperatura de
20 reflujo. La solución alcalina se vertió después sobre la
solución ácida caliente a un ritmo tal que se mantuviera -
la temperatura por encima de 95°C. Una vez completada la
adición, la mezcla se calentó a reflujo durante 3 horas y
luego se dejó aparte a la temperatura ambiente durante una
25 noche. Se añadió 1 litro de alcohol isopropílico a la mez-
cla de reacción que contenía el sólido en suspensión. La
mezcla se agitó durante aproximadamente 3 horas y se dejó
que se sedimentara el sólido. Se decantó el líquido sobre-
nadante y se agitó nuevamente el sólido con 1 litro de al-
30cohol isopropílico de nuevo aporte durante aproximadamente

1 -1 hora. Se recogió el sólido por filtración, se lavó con
alcohol isopropílico de nuevo aporte y la torta prensada
se secó a vacío a 70°C para separar el alcohol isopropíli
5 co residual. El sólido seco se puso nuevamente en suspen
sión y se agitó con 500 ml de dimetilformamida durante 3
horas. Se filtró la suspensión y la torta de filtración
se lavó sucesivamente con 2 porciones de 100 ml de dimetil
formamida de nuevo aporte y 3 porciones de 200 ml de al--
cohol isopropílico. El sólido residual se secó a vacío a
10 90°C para obtener como un sólido de color azul oscuro 56,5
g de las sales de adición de ácido metanosulfónico de fta
locianinas de cobre predominantemente tetra(aminometila--
das). Los análisis elementales establecieron que este --
producto tiene un promedio por molécula de aproximadamen
15 te 4 sustituyentes aminometilo, aproximadamente un sustitu
yante ftalimidometilo, aproximadamente 0,2 sustituyentes
de ácido sulfónico y aproximadamente 4 moléculas compleja
das de ácido metanosulfónico. El espectro de absorción vi
sible de una solución acuosa de este colorante que conte--
20 nía 0,0375 g de tinte por litro de solución exhibió un má
ximo a 620 milimicras, $A = 1,447$.

Ejemplo 10

A una solución agitada de 120,0 ml de agua y 9,0 ml -
de etilenglicol en un vaso de precipitados a 25°C, se aña
dieron gradualmente 55,0 g de las sales de adición de áci
25 do metanosulfónico de la ftalocianina de cobre predominan
temente tetra(aminometilada) obtenida en el Ejemplo 9 ante
rior, parte B. Después de agitar durante aproximadamente
17 horas a la temperatura ambiente, la solución de color -
azul intenso resultante se ensayó por medios espectrofoto
30 métricos y se encontró que contenía 26,9% en peso del cons

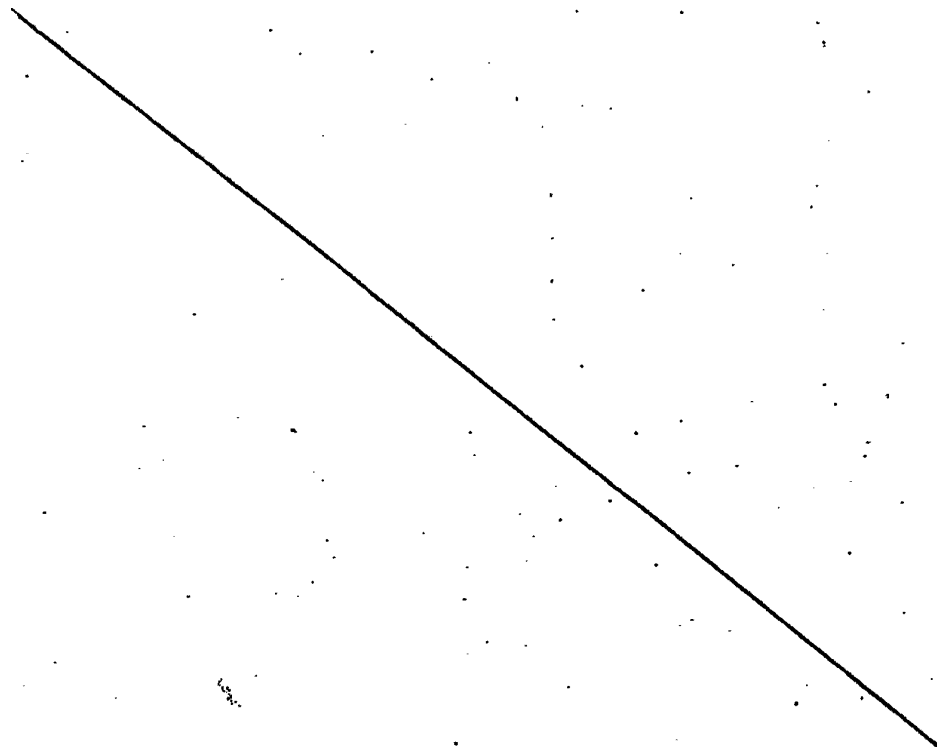
1 - tituyente de tinte disuelto, referido a la composición to
tal. La solución concentrada de tinte así obtenida se di
luyó con agua a un contenido final del constituyente de -
tinte de 25,6% en peso referido a la composición total. -
5 La viscosidad de esta solución concentrada de tinte, medi
da a 25°C en un viscosímetro Brookfield modelo LVT con un
husillo del número 2 a 30 revoluciones por minuto, era 50
centipoises.

10 El papel encolado y sin encolar, teñido con dilucio
nes acuosas de este concentrado, de acuerdo con el proce
dimiento descrito arriba, tenía una tonalidad turquesa y
se encontró que era altamente blanqueable, en el ensayo de
blanqueo arriba descrito. Se encontró también que el tin
te no producía corrimiento alguno en el ensayo de corri--
15 miento con agua y se corría sólo muy ligeramente en el en
sayo de corrimiento con jabón cuando se ensayó de acuerdo
con los procedimientos arriba descritos.

20

25

30



REIVINDICACIONES

1
5
10 Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:


15 1ª.- Un procedimiento para preparar una sal por adición de ácido metanosulfónico o una sal mixta de adición de ácido metanosulfónico-ácido clorhídrico de una ftalocianina de cobre, zinc o cobalto, que comprende hacer interaccionar aproximadamente 2 a 6 equivalentes moleculares de ácido metanosulfónico con aproximadamente un equivalente molecular de una tal ftalocianina metálica que --
20 tiene al menos 2 y no más de 6 sustituyentes aminometilo, de 0 a 2 sustituyentes ftalimidometilo, de 0 a 1 sustituyente de ácido sulfónico y de 0 a 2 moléculas complejadas de ácido clorhídrico.

25 2ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el que una ftalocianina de cobre o de zinc que tiene 3 a 5 sustituyentes aminometilo, 1 a 2 sustituyentes ftalimidometilo, 0,2 a 0,5 sustituyentes de ácido sulfónico y 0 a 2 moléculas complejadas de ácido clorhídrico se hace interaccionar con 2 a 5 equivalentes de ácido metanosulfónico.

30 3ª.- Un procedimiento para preparar una sal de adi--

pe

1 -ción de ácido metanosulfónico o una sal mixta de adición
de ácido metanosulfónico-ácido clorhídrico de una ftalo--
cianina de cobre, zinc o cobalto, teniendo dicha ftalocia
nina al menos 2 y no más de 6 sustituyentes aminometilo,
5 de 0 a 2 sustituyentes ftalimidometilo, 0 a 1 sustituyen-
te de ácido sulfónico, 0 a 2 moléculas complejadas de áci
do clorhídrico y 2 a 6 moléculas complejadas de ácido meta
nosulfónico, e incorporar dicha sal en una composición de
tinte estable durante el almacenamiento, que comprende: --
10 (a) disolver, en peso referido a la composición total, --
aproximadamente 10 a aproximadamente 40% de la sal de adi
ción de ácido metanosulfónico o la sal mixta de adición de
ácido metanosulfónico-ácido clorhídrico en una mezcla cons
tituida esencialmente, en peso referido a la solución to-
15 tal, por aproximadamente 5 a aproximadamente 20% de eti--
lenglicol, propilenglicol, dietilenglicol y/o monoetil-
éter de dietilenglicol, y aproximadamente 85 a aproxima
damente 40% de agua; o bien (b) hacer interaccionar apro
ximadamente 2 a 6 equivalentes moleculares de ácido meta
20 nosulfónico con aproximadamente un equivalente molecular
de la ftalocianina metálica que tiene al menos 2 y no más
de 6 sustituyentes aminometilo, de 0 a 2 sustituyentes --
ftalimidometilo, 0 a 1 sustituyente de ácido sulfónico y
0 a 2 sustituyentes complejados de ácido clorhídrico en --
25 una mezcla de agua y etilenglicol, propilenglicol, dieti-
lenglicol y/o monoetil-éter de dietilenglicol, utilizándo
se dichos componentes en cantidades apropiadas para produ
cir, en peso referido a la composición total, aproximada
mente 10 a aproximadamente 40% del constituyente de tinte,
30 aproximadamente 5 a aproximadamente 20% del glicol y apro



1

ximadamente 85 a aproximadamente 40% de agua.

5

4ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3ª, en el que la composición resultante contiene, en peso referido a la composición total, aproximadamente 23 a aproximadamente 28% del constituyente de tinte, aproximadamente 5 a aproximadamente 10% de etilenglicol, y aproximadamente 72 a aproximadamente 62% de agua.

10

5ª.- "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA SAL POR ADICION DE ACIDO METANOSULFONICO".

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de treinta y cuatro hojas escritas a máquina por una sola cara.

15

Madrid, 27. SET 1907

P.A.

Alberto de Eizaga
Por

20

25

30

ARS/.

19097