

PATENTE ESPAÑOLA  
de invención.

MEMORIA

142239

descriptiva sobre *"Un procedimiento perfeccionado para  
la fabricación de materias colorantes"*

POR

*Imperial Chemical Industries Limited.*

DE

*Sondres,*

*Inglaterra.*

PATENTE DE INVENCION.

=====

Cases 3.192.- 3.371.

=====

*Memoria descriptiva*

12



*sobre*

"Un procedimiento perfeccionado para la fabricación  
"de materias colorantes".

=====

SOLICITANTES: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, residentes  
en Imperial Chemical House, Millbank, Londres,  
Inglaterra.

=====

En las memorias que acompañan a las patentes  
inglesas Nos. 322.169.- 389.842 y 410.814 se describen  
procedimientos para la fabricación de materias colorantes  
conteniendo metales. Estas materias colorantes son

5. conocidas por el nombre de ftalocianinas metálicas (véase  
la publicación de Linstead y otros en el Journal of the  
Chemical Society, 1934, pags. 1016 a 1039) y los compuestos  
especiales con los que se relaciona el presente invento son  
las ftalocianinas de cobre, hierro y níquel.

10. El presente invento se relaciona con un procedimiento  
de fabricación de dichas ftalocianinas de cobre, hierro y  
níquel, con buen rendimiento, partiendo de materiales distintos  
de los hasta ahora empleados y fácilmente accesibles, o con  
rendimiento mejorado en el caso de emplearse materiales

15. de partida ya conocidos.



Los recurrentes han podido comprobar que cuando se calienta un ftalato de amonio con substancias que den de sí cobre, hierro o niquel, (es decir que los metales mismos o sus sales, por ejemplo, haluros, o acetatos podrán ser empleados), y con un ácido aminosulfónico o una sal del mismo, entonces se forman ftalocianinas de cobre, hierro o niquel, (según el caso).

Por lo general los metales son añadidos a la mezcla de reacción en forma de sales, y luego prosigue la reacción suavemente entre 220° C y 260° C., pero mejor aún de 240° C., a 250° C. En el caso de emplearse metales libres estos deberán hallarse en un estado de división muy fina, siendo entonces necesaria una temperatura algo más alta.

El procedimiento requiere, al parecer, una deshidratación, así es que, ateniéndonos a esta interpretación cabe emplear, en vez de ftalato de amonio otro derivado del correspondiente ácido ftálico. Así, pues, se podrán emplear las diamidas ftálicas o ftalo-diamidas, o las sales de los ácidos ftalámicos, o de los ácidos o-cianbenzoicos o las o-cianobenzoamidas.

Asimismo, como quiera que los ftalatos de amonio pueden ser formados in situ, se podrá utilizar un anhídrido ftálico o un ácido ftálico libre, proveyéndose, claro está, el suficiente amoniaco, sirviéndose para el caso de otra sal de amonio. Tocante a este punto el invento puede ser considerado como un perfeccionamiento del que se describe en la Patente inglesa Nº 322.169, consistiendo la mejora en que el procedimiento es, desde el punto de vista técnico, de más fácil realización y, sobre todo, en que se logran mucho mayores rendimientos. Lo mismo cabe decir en el caso de emplearse cianobenzoamidas, (compárese al efecto la patente inglesa Nº 389.842).

Al servirnos de la expresión "ácido aminosulfónico o una sal del mismo" habrá de sobrentenderse que comprende el ácido aminosulfónico (ácido sulfamínico) y el ácido



✓ amino-disulfónico y sus sales, así como los nitrilosulfonatos (véase el tratado de Química Inorgánica, de Ephraim, traducido por Thorne, publicado en Londres y Edemburgo, en 1926, pág. 540).

55. Citamos a continuación algunos ejemplos, en los que las partes están indicadas al peso y son demostrativos, pero no limitativos del invento.

EJEMPLO 1.

Se toman 7 partes de ftalato de amonio ( $C_6H_4C_2O_4N_2H_8$ ),  
60. otras 7 partes de aminosulfonato de amonio y 2 partes de acetato de cobre anhidro, se mezclan íntimamente y se calientan. La mezcla empieza a tomar estado de fluidez parcial a los 220° C., próximamente, y toma color azul a los 240° C., sobre poco más o menos. Se debe mantener  
65. entre los 240-250° C., hasta que termina de formarse la materia colorante. La mezcla se deja enfriar, se muele, se hierve en agua y se filtra. Se seca la materia sólida,  
70. se elimina el ácido de la pasta por medio de lavado y se deja secar la materia colorante. En estas condiciones se obtiene un buen rendimiento de ftalocianina de cobre.

EJEMPLO 2.

Se lleva a cabo el procedimiento expuesto en el  
75. Ejemplo 1º, solo que habrán de emplearse 1 1/2 partes de cloruro cúprico anhidro en vez del acetato de cobre, calentándose la mezcla de la misma manera y aislando el producto en forma análoga.

EJEMPLO 3.

80. Se toman 7 partes de ftalamida, 5 partes de ácido aminosulfónico y 2 partes de acetato cuproso, se mezclan íntimamente y se calientan a 220-240° C., hasta que deja de formarse materia colorante. Se aísla del mismo modo que en el Ejemplo 1º, produciéndose, al parecer, el mismo  
85. compuesto, o sea la ftalocianina de cobre.



En este ejemplo es potestativo emplear 8 partes de aminosulfonato de amonio, en vez de las 5 partes de ácido aminosulfónico.

EJEMPLO 4.

90. Se toman 7 partes de ftalamida y 7 partes de la sal cúprica de ácido aminosulfónico, se calientan y se aíslan como en el Ejemplo 1º. Resulta, al parecer, el mismo compuesto.

EJEMPLO 5.

95. Se repite en este caso el proceso del Ejemplo 1º, solo que empleando las substancias siguientes en lugar de las citadas en dicho Ejemplo, a saber: 8 partes de ftalomato de amonio, 9 partes de aminosulfonato de amonio y 1 1/2 partes de cloruro cúprico anhidro. Se obtiene un buen rendimiento de ftalocianina de cobre.

100.

EJEMPLO 6.

Se toman 8 partes de ftalato de amonio, 20 partes de nitrilotrisulfonato de bipotasio de sodio, y 2 partes de cloruro cúprico anhidro, se mezclan bien, y se calientan por espacio de 2 1/2 horas a 260º C. Se aísla el producto en la misma forma que en el Ejemplo 1º, obteniéndose la misma substancia. Si en lugar de ftalato de amonio, se emplea 4-5 -dicloroftalato de amonio en cantidad químicamente equivalente, se obtendrá una octacloroftalocianina de cobre que tiene un color verde-azulado.

110.

EJEMPLO 7.

Se toman 10 partes de ftalamida, 30 partes de nitrilotrisulfonato de bipotasio de sodio y 4 partes de bromuro cuproso anhidro, se mezclan bien y se calientan por espacio de 2 1/2 horas a la temperatura de 260º C.

115.

EJEMPLO 8.

Se toman 33 partes de ftalamida, 46 partes de aminosulfonato de amonio y 5 partes de cloruro cuproso anhidro, se calientan a 230º C y se elabora el producto como en los ejemplos precedentes. De ello se obtienen 11 partes de pigmento azul.



EJEMPLO 9.-

Se toman 6 partes de anhídrido ftálico, 6 partes de cloruro de amonio, 12 partes de aminosulfonato de amonio y 1.5 partes de cloruro cúprico anhídrido, y se calientan a 125.240º C. por espacio de dos horas. Se aísla el producto en la misma forma que en el Ejemplo 1º, obteniéndose una materia colorante azul.

EJEMPLO 10--.

Se toman 66 partes de ftalamida, 90 partes de 130.amino sulfonato de amonio y 16 partes de cloruro cúprico anhídrido, se mezclan bien y se ponen a calentar durante un par de horas a 220º C. Se aísla el producto como en el Ejemplo 1º, obteniéndose una materia colorante.azul.

EJEMPLO 11.

135. Se toman 33 partes de ftalamida, 45 partes de aminosulfonato de amonio y 3.8 partes de cobre en polvo en estado de división muy fina. Se calienta todo ello a 280º C., y se mantiene a 280-290º hasta que deja de formarse materia colorante. Se aísla el producto como en el Ejemplo 140.1º, obteniéndose una materia colorante de matiz azul.

En todos los ejemplos anteriormente expuestos el metal que entra en la combinación ha sido el cobre; dicho se está sin embargo, que el hierro y el níquel se comportan del mismo modo. Así, por ejemplo, en la tabla siguiente, 145.(que encabezamos para mejor claridad, Ejemplos 12 y 13) se exponen datos demostrativos al efecto.

<u>EJEMPLO No :</u>	12.	13.
	Ftalato de amonio	
	o	
	Diamida ftálica	Diamida ftálica.
	o	
150. <u>Materiales:</u>	Ftalimida	
	Sulfamato de amonio	Sulfamato de amonio
	Cloruro de níquel	Cloruro férrico
<u>Calentados a:</u>	220º C.	220º C.
<u>Producto obtenido:</u>	Pigmento Verde.	Pigmento verde opaco.

En todos los ejemplos que anteceden se podrá 155.emplear un disolvente o medio de suspensión, que podrá ser



neutro - 6 -

un líquido orgánico/o un punto de ebullición conveniente, para facilitar la manipulación, siendo un líquido muy indicado la cloronaftalina bruta o natural.

Las ftalocianinas de cobre, hierro y níquel son pigmentos útiles, siendo los compuestos de cobre y de níquel de color azul intenso y azul verdoso, respectivamente. Para fines técnicos los pigmentos deberán reunir diferentes requisitos en los que determinadas propiedades físicas, (tales como finura de molido, forma cristalina y exención de impurezas) son de suma importancia.

Los productos del presente invento en sus formas de realización preferentes, se obtienen en formas y condiciones tales que son de utilidad especial como pigmentos; además el procedimiento es de naturaleza tal que cualquier exceso de reactivo es fácil de eliminar, siendo muy vivos o intensos los matices de los pigmentos.

#### N O T A.

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de llevarlo a cabo en la práctica, se hace constar que las disposiciones anteriormente descritas son susceptibles de ligeras modificaciones de detalle, sin que por ello se altere el principio fundamental del invento. También se hace constar que dicho invento se refiere a una patente presentada en Inglaterra con fecha 4 de Junio de 1935, bajo el Nº 16.240, acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita patente de invención, por veinte años en España: "Un procedimiento perfeccionado para la fabricación de materias colorantes"; caracterizándose por lo siguiente:

1º.- Un procedimiento perfeccionado para la fabricación de materias colorantes, tales como las ftalocianinas de cobre, hierro o níquel, que consiste en calentar un ftalato de amonio, o un ftalamato de amonio, o un o-ciabenzoato de amonio, o una ciabenzoamida, con una substancia que rinda cobre



niquel o hierro, respectivamente, y un ácido aminosulfónico, (en la forma definida en el cuerpo de esta memoria); o calentando, en presencia de amoniaco libre o combinado y en cantidad suficiente, un ácido ftálico (o anhídrido) o una 195.ftalimida, o un ácido o-cianobenzoico, con una substancia que rinda cobre, niquel o hierro respectivamente y un ácido amino-sulfónico (según quede definido en el cuerpo de la memoria).

2º.- Un procedimiento perfeccionado para la fabricación de materias colorantes, tales como las 200.ftalocianinas de cobre, hierro o niquel, en la forma que queda substancialmente definida en cada uno de los ejemplos que se exponen en el cuerpo de esta memoria.

3º.-Un procedimiento perfeccionado para la fabricación de materias colorantes, con arreglo a una 205.cualquiera de las reivindicaciones precedentes, o por el equivalente químico obvio de semejante procedimiento.

4º.- Un procedimiento perfeccionado para la fabricación de materias colorantes, aplicado a la fabricación de objetos en colores, empleándose al efecto como pigmentos 210.los productos obtenidos con arreglo a las reivindicaciones 1ª a la 3ª.

"Un procedimiento perfeccionado para la fabricación de materias colorantes"; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria.

Esta memoria consta de siete hojas escritas por una sola cara.

Madrid, 12 de Mayo de 1936.

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

P.P.