



142513

Memoria descriptiva que se acompaña a la Solicitud de Patente de Invención por VEINTE años, a favor de I. G. F a r b e n - i n d u s t r i e A k t i e n g e s e l l s c h a f t, residente en Frankfurt am Main (Alemania), por "UN PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COLORANTES DE FTALOCIANINA", presentada en el Ministerio de Industria y Comercio.

Se ha descubierto que los colorantes de ftalocianina pueden obtenerse con excelente rendimiento y pureza cuando los o-dinitrilos aromáticos o sus derivados o combinaciones de reacción igual a éstos o mezclas análogas se calientan juntamente con amidas o cianamidas metálicas y con alcoholes o mercaptanes monovalentes o polivalentes cualesquiera de elevado peso molecular y contengan por lo menos 6 átomos de carbono. En muchos casos es preferible preparar primero mezclas de ftalonitrilos, etcétera, y amidas o cianamidas metálicas y disolventes o diluyentes orgánicos que no contengan grupos OH ó SH y calentar luego éstas con alcoholes o con mercaptanes monovalentes o polivalentes cualesquiera de elevado peso molecular. Siguiendo este método especial de trabajo pueden emplearse, en lugar de los alcoholes o los mercaptanes de elevado peso molecular, también los monovalentes y de bajo peso molecular.

Como disolventes o diluyentes adecuados que no contienen grupos OH ó SH, se indicarán a título de ejemplo la dimetilánilina, xilol, naftalina, quinolina y los ésteres de punto de ebullición



superior a 150° de los ácidos alifáticos o aromáticos. Son ante
20 todo amidas y cianamidas adecuadas las amidas, anilidas, y ciana-
midas de los metales alcalinos y alcalinotérreos. Como alcoholes
y mercaptanes monovalentes de elevado peso molecular, utiliza-
bles para el presente procedimiento, se citarán a título de ejem-
plo el alcohol octílico, dodecílico, cetílico, estearílico, olefí-
25 lico, el mercaptan dodecílico, el cetílico, el alcohol bencílico,
el fenol, cresol y naftol. Como alcoholes y mercaptanes poliva-
lentes se emplean por ejemplo el glicol, poliglicol, tioglicol,
tiodiglicol, glicerina, poliglicerina, aminas di y tri-alquiló-
licas, sorbita, eritrita, octodecanodiol. Son alcoholes de bajo
30 peso molecular y mercaptanes análogos adecuados, en especial el
alcohol metílico, etílico, propílico, butílico, amílico y también
la monoetanolamina, la etilenoclorhidrina y el etilmercaptan.

En general conviene emplear los alcoholes y mercaptanes mo-
novalentes en tal cantidad que a 1 mol. de la amida o cianamida
35 metálicas existentes en la mezcla corresponda aproximadamente 1
mol. de alcohol. Tratándose de alcoholes y mercaptanes polivalen-
tes bastan ya cantidades considerablemente menores.

El procedimiento se lleva a cabo preferentemente iniciando
la reacción primero a temperaturas relativamente bajas, por
40 ejemplo a la temperatura del local o a temperatura moderadamente
elevada y calentando sólo después a temperaturas más elevadas,
por ejemplo entre 150 a 250°.

Empleando amidas o cianamidas de los alcalinos o alcalino-
térreos, se obtienen directamente con muy buen rendimiento ftalo-
45 cianinas exentas de metal, que en general se separan en forma
finamente cristalizada y pueden aislarse con facilidad.

EJEMPLO 1.

50 partes en peso de ftalonitrilo se disuelven en 250 par-
tes en peso de dimetilanilina. En la disolución se introducen
50 ahora 8 partes en peso de sodioamida finamente pulverizada (o una
suspensión de sodioamida en dimetilanilina) y se calienta a unos



70-80°. Después de media hora se hacen llegar poco a poco y gota a gota 20 partes en peso de alcohol amílico (o 22 partes en peso de alcohol bencílico) y se aumenta la temperatura hasta el punto de ebullición de la mezcla. Después de próximamente 1 1/2 horas se separa por destilación la mayor parte del disolvente, el residuo se hierve y lava bien primero con metanol, luego se hierve algún tiempo con ácido clorhídrico diluido y, después de lavar, se seca. El colorante se disuelve finalmente, para purificarlo más, en 10 veces su cantidad en peso de sulfúrico concentrado, después de lo cual la disolución se vierte sobre hielo y el colorante nuevamente separado se lava hasta reacción neutra.

EJEMPLO 2.

500 partes en peso de ftalonitrilo se introducen agitando en 2.500 partes en peso de dimetilánilina. Inmediatamente se incorporan 120 partes en peso de sodioamida y a la temperatura del local se hacen llegar gota a gota 150 partes de metanol. Antes de agregar toda la cantidad de metanol no se deja subir la temperatura por encima de 60°, y sólo después la mezcla se calienta al baño de aceite a ebullición (190-195°). Después de una ebullición de dos horas, se separa la mayor parte de la dimetilánilina (eventualmente al vacío) y el residuo se trabaja como en el ejemplo 1. En forma análoga se procede al sustituir el ftalonitrilo por cloroftalonitrilo.

EJEMPLO 3.

100 partes en peso de ftalonitrilo se suspenden en 400 partes en peso de xilol, después de lo cual se agrega a la suspensión 24 partes en peso de sodioamida finamente pulverizada o suspendida. Agitando y a la temperatura ordinaria se introduce poco a poco a gotas 30 partes en peso de metanol, calentándose la mezcla de reacción y disolviéndose el ftalonitrilo. A continuación se calienta al baño de aceite durante varias horas a ebullición, se separa luego el xilol por destilación, y el colorante



142513

85

se purifica como en el ejemplo 1.

EJEMPLO 4.

90

50 partes en peso de ftalonitrilo se disuelven calentando en 250 partes en peso de alcohol bencílico. A la disolución se agregan con cuidado 8 partes en peso de sodioamida finamente pulverizada o suspendida y luego se calienta durante varias horas a ebullición. Después de separar por destilación el disolvente, el colorante se trabaja como en el ejemplo 1.

EJEMPLO 5.

95

25 partes en peso de ftalonitrilo se disuelven a unos 85° en 50 partes en peso de naftalina. Luego se agregan en pequeñas porciones 4 partes en peso de sodioamida finamente dividida y sin aplicar más calor exterior se hacen llegar a gotas 10 partes en peso de alcohol amílico. Después agitando se calienta durante unas dos horas a unos 200°, la naftalina se separa disolviéndola mediante toluol, y el colorante se purifica como en el ejemplo 1.

100

EJEMPLO 6:

105

En 40 partes de dimetilánilina se introducen 20 partes de ftalodinitrilo y 8 partes de una suspensión al 40% de sodioamida en dimetilánilina y se calienta luego a unos 50°C. Después sin agregar más calor se incorpora a gotas en el decurso de una hora 0,8 partes de alcohol amílico. La mezcla comienza a calentarse, desprendiéndose corrientes de amoníaco. A unos 80-90° alcanza su valor máximo el desprendimiento de amoníaco. Al momento que disminuye, se continúa el caldeo exterior. A unos 130-135°C no se desprende ya amoníaco. Ahora se agregan nuevamente 40 partes de dimetilánilina y se agita todavía la mezcla durante 15 horas a 130-135°C, y luego se la deja enfriar y las porciones sólidas se separan por aspiración a 90°C. A continuación la masa obtenida se introduce agitando en la cantidad de ácido clorhídrico diluido y caliente necesaria para que la dimetilánilina todavía existente se convierta completamente en el clorhidrato. Después el colorante se separa por aspiración, se le lava radicalmente con

110

115



ácido clorhídrico diluido y agua, se le hierve otra vez durante 1-2 horas con ácido clorhídrico al 1%, se le vuelve a separar por aspiración, se le lava ahora con agua caliente y se le seca. Para purificarlo se le disuelve en ácido sulfúrico concentrado o en ácido sulfúrico monohidratado, se vierte la disolución sobre hielo, y el colorante vuelve a separarse por aspiración. Así se obtienen 14 partes del colorante exento de metal, que si se quiere puede dividirse finamente por tratamiento posterior con dispersantes.

En lugar de ftalodinitrilo pueden también utilizarse cantidades correspondientes de nitrilos de otros ácidos aromáticos o-dicarboxílicos o de derivados del ftalodinitrilo o combinaciones o mezclas que se comporten como las combinaciones indicadas.

EJEMPLO 7.

En una mezcla de 100 partes de ftalodinitrilo (ó 127 partes de 4-cloroftalodinitrilo) y 200 partes de dimetilánilina se incorporan 35 partes de una suspensión al 50% de sodioamida en dimetilánilina, se calienta la mezcla a 70°C y agitando enérgicamente se añaden poco a poco y gota a gota 52 partes de tiofenol. Luego se va calentando más, poco a poco, con lo que a unos 120°C se desprende la principal parte del amoníaco puesto en libertad. Después de calentar durante 8 a 10 horas a 180-190°C, se diluye la mezcla con dimetilánilina, se separa el colorante en caliente por aspiración, se le lava bien con alcohol y agua, se le seca, se le disuelve en 10 veces su cantidad de ácido sulfúrico concentrado, se vierte la disolución sobre hielo, se separa por aspiración el colorante precipitado, se le lava y se le trata preferentemente con un dispersor. Su tono de color se encuentra desplazado fuertemente hacia el verde, respecto a los colorantes obtenidos según los ejemplos 1 a 6.

EJEMPLO 8.

A una mezcla calentada a 125°C de 100 partes de alcohol bencílico y 51 partes de ftalodinitrilo se agregan en pequeñas por-



ciones 10 partes de cianamida sódica. La masa se calienta por sí misma a 180°C y la disolución al principio débilmente amarilla se tinte de azul-verde, separándose el colorante. Se sigue calentando la mezcla durante hora y media próximamente a 180-190°C; se la deja luego enfriar, se la diluye con alcohol, se separa por aspiración el colorante, se le lava con alcohol y éter y se le seca. Forma agujas verde-azules.

EJEMPLO 9.

Se disuelven 51 partes de ftalodinitrilo en 100 partes de tioglicol y agitando, y a unos 100-130°C, se agregan 10 partes de cianamida sódica. La temperatura asciende espontáneamente a 230°C, separándose inmediatamente el colorante formado. Se le deja enfriar algo, se diluye la mezcla con alcohol, se separa en caliente el colorante por aspiración y se le lava bien.

EJEMPLO 10.

A una mezcla de 200 partes de dimetilánilina y 51 partes de ftalodinitrilo se incorporan 20 partes de una suspensión al 50% de sodioamida en dimetilánilina; a unos 70°C se hacen llegar 15 partes de tioglicol y se sigue calentando: A unos 155°C comienza una reacción viva y la mezcla se calienta espontáneamente a 170-180°C. Se sigue luego calentando durante unas 2 a 3 horas a 170-180°C, se diluye con dimetilánilina, se aspira en caliente el colorante, se le lava con alcohol y se seca.

EJEMPLO 11.

En una suspensión de 51 partes de ftalodinitrilo en 100 partes de tioglicol se hacen llegar a unos 70°C poco a poco 20 partes de una suspensión al 50% de sodioamida en dimetilánilina. La reacción, que comienza con un vivo desprendimiento de amoníaco, produce un caldeo considerable, separándose prontamente el colorante. Se le separa en la forma descrita en los ejemplos precedentes.

EJEMPLO 12.

En 100 partes de tioglicol se disuelven 51 partes de ftaló-



190 dinitrilo, se agregan, a unos 130°C y agitando, 30 partes de cian-
anida de plomo y se sigue calentando, la formación del colorante
comienza a 150-160°C. La temperatura sube entonces a 230°C. Se
195 diluye luego la mezcla con alcohol se separa por aspiración la
combinación de plomo con fuertes trazos verdes, originada en for-
ma de pesados cristales azul-acero, y se la lava con alcohol y
éter. Redisolviendo en ácido sulfúrico concentrado, se convierte
en el colorante azul-verde exento de metal.

:-:-:-:-:-: N O T A :-:-:-:-:-:

Se reivindica como nuevo y de propia invención:

200 1.- Un procedimiento para la obtención de colorantes de
ftalocianina, caracterizado por que los o-dinitrilos aromáticos
o sus derivados o combinaciones o mezclas que reaccionen como
éllos, se calientan juntamente con amidas o cianamidas metálicas
y alcoholes o mercaptanes de elevado peso molecular.

205 2.- Un procedimiento según lo reivindicado en el punto 1,
en una forma de ejecución, caracterizada por que primeramente
se preparan mezclas de los o-dinitrilos etcétera, y de las ami-
das o cianamidas metálicas y de los disolventes o diluyentes
orgánicos que no contengan grupos OH ó SH, y, luego, éstas se
tratan y calientan con alcoholes o mercaptanes mono o polivalen-
210 tes de elevado o bajo peso molecular.

Esta Patente recae sobre "UN PROCEDIMIENTO PARA LA OBTEN-
CION DE COLORANTES DE FTALOCIANINA", como queda descrito en la
presente Memoria y caracterizado en la anterior Nota.

Madrid, 10 de Junio de 1936.

*Acompañando
nuevas memorias
Patente N.º 142.513.*



Sr. Jefe del Negociado del Registro de la Propiedad Industrial del Ministerio de Industria y Comercio.

Ilmo. Sr.

Don José Sancho, de la Sociedad Schleicher y Sancho, Agente de la Propiedad Industrial, domiciliado en esta Capital, Cruz 23, en representación de I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, residente en Frankfurt am Main (Alemania), a V.S. expone:

que con fecha 10 de Junio de 1936, presenté en el Registro de la Propiedad Industrial, la Patente de Invención No. 142.513, por "Un procedimiento para la obtención de colorantes de ftalocianina", a favor de mi representada, y habiendo padecido algunos errores en la traducción de la memoria presentada adjunto se acompañan nuevas memorias, quedando subsanados los defectos que adolecía, y por tanto ruego a V.S.

Se sirva disponer su tramitación a fin de que sea concedida.

Viva V.S. muchos años.

Madrid, 29 de Septiembre 1936.