



142976

Memoria descriptiva que se acompaña a la Solicitud de Certificado de 1ª Adición por Mejoras en el objeto de la patente principal nº 142.017, expedida en 3 de junio de 1956, por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE COLORANTES PIGMENTARIOS VALIOSOS", 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), presentada en el Ministerio de Industria y Comercio.

Por la patente 142.017 se ha protegido un procedimiento para la obtención de colorantes pigmentarios valiosos, en el cual, juntamente con amidas ácidas, se calientan derivados de ácidos o-dicarboxílicos aromáticos, que se forman por enlace del nitrógeno a los 5 átomos de carbono de los dos grupos carboxílicos, o se calientan sus productos de sustitución.

Ahora bien, se ha descubierto que pueden también obtenerse colorantes pigmentarios muy valiosos cuando se calientan con amidas ácidas en presencia de metales o combinaciones metálicas adecuadas 10 los derivados de ácidos o-dicarboxílicos aromáticos que se forman por enlace del nitrógeno a los átomos C de los dos grupos carboxílicos vecinos, o sus productos de sustitución. En este método reaccionan también con gran facilidad aquellos metales y combinaciones metálicas o mezclas de los mismos, que en otro caso reaccionarían 15 sólo difícilmente o con rendimientos insuficientes con los o-dinitrilos, etcétera, y se logran excelentes resultados.

El procedimiento puede por ejemplo llevarse a cabo mezclando un o-dinitrilo con un componente metálico, agregando una amida ácida y calentando luego la mezcla. Por regla general ya después de 20 breve tiempo se separa el colorante en forma hermosamente cristalizada y prácticamente químicamente puro. Se prestan especialmente



metales en forma de polvo o virutas y también, ante todo, óxidos carbonatos, carbonatos básicos, acetatos o combinaciones complejas de los metales, por ejemplo amoniacatos. Como amidas ácidas adecuadas citaremos la formamida, acetamida, amida del ácido propiónico, benzamida, o- ó p-toluolsulfamida. Las amidas ácidas pueden emplearse tanto solas como también en mezclas recíprocas. Muchas veces para moderar y controlar mejor la reacción conviene agregar un disolvente o diluyente adecuado, como nitrobenzol, di- ó triclorobenzol, dimetilanilina, etcétera. La temperatura de reacción es por regla general superior a 150°. Muchas veces conviene trabajar a presión elevada.

EJEMPLO 1.

10 partes en peso de un ftalonitrilo se disuelven en 50 partes en peso de formamida. A la mezcla se agrega un alcoholato de uno de los metales alcalinos, por ejemplo alcoholato de sodio, en tales cantidades que la relación molecular del ftalonitrilo al metal alcalino sea 4 : 2. Después de hervir brevemente se separa el colorante pigmentario en forma cristalina. Después de purificar lavando bien con disolventes orgánicos, se hierve luego en ácido clorhídrico diluído y vuelve a lavarse bien con agua. Precipitando en ácido sulfúrico concentrado se obtiene el colorante pigmentario en forma finamente dispersa.

En lugar de los alcoholatos pueden también emplearse óxidos, carbonatos o cianuros de los álcalis.

EJEMPLO 2.

52 partes en peso de ftalonitrilo y 5 partes en peso de óxido de berilio se calientan durante 2 horas a ebullición juntamente con 100 partes en peso de formamida. El colorante pigmentario separado se lava con disolventes orgánicos, se hierve con ácido clorhídrico diluído, se vuelve a lavar y se seca. Se obtiene en forma de agujitas azules con trazos azul-verdosos.

EJEMPLO 3.

50 partes en peso de ftalonitrilo se mezclan con 4 partes en



55 peso de óxido de magnesio y se calientan durante algún tiempo a 180-190° con 200 partes en peso de formamida. La reacción se inicia a unos 145-150° muy enérgica con fuerte espumeo. En este momento se agregan preferentemente otras cantidades de formamida y la temperatura se mantiene luego otras 2 a 3 horas a 160-170°.

60 La purificación del colorante pigmentario se efectúa en la forma usual. El colorante verde-azul fija, por adición, fácilmente bases como anilina, piridina, benzilamina, etanolamina, etcétera, cambiando el tono de color en azul-verde más puro.

Si la formamida se sustituye por otra amida, por ejemplo acetamida o toluol-sulfamida, y el óxido de magnesio por cloruro o acetato de aluminio, entonces se obtiene un pigmento azul con visos más verdes.

EJEMPLO 4.

450 partes en peso de ftalonitrilo o cantidades equimoleculares de un o-dinitrilo aromático sustituido se disuelven en 2.500 partes en peso de formamida. Se introducen en la disolución agitando 50 partes en peso de polvo de cinc y se calientan. La reacción se inicia a unos 150° con fuerte espumeo y la temperatura asciende a unos 200°. El colorante pigmentario se separa en forma de pequeñas agujitas con lustre de bronce. Prácticamente es insoluble en los disolventes orgánicos no básicos, usuales, pero solubles en bases como anilina, piridina, quinolina, piperidina, ciclohexilamina, benzilamina o etanolaminas, etcétera, y se separa fijando, por adición, las indicadas bases, en cristales bien formados de brillo bronceo, las cuales dejan un trazo azul-puro.

En lugar de polvo de cinc pueden también emplearse en el método descrito cantidades correspondientes de óxido o acetato de cinc o de cloruro de cinc o mezclas de éstos.

EJEMPLO 5.

85 105 partes en peso de ftalonitrilo se disuelven en 250 partes en peso de nitrobenzol. A unos 100° se agrega una disolución de 45 partes en peso de acetato de cinc en 150 partes en peso de



formamida y se calienta durante 3 horas a ebullición agitando. La reacción se efectúa con relativa tranquilidad. Lavando con 90 disolventes orgánicos, hirviendo con ácido clorhídrico diluido y volviendo a lavar se obtiene el colorante pigmentario en estado químicamente puro.

EJEMPLO 6.

25 partes en peso de ftalonitrilo se mezclan bien con 7 95 partes en peso de óxido de cadmio y se calientan a 180-190° con 100 partes en peso de formamida. A 150-160° se inicia la formación del colorante con un aumento considerable de temperatura, solidificándose la mezcla de reacción en una papilla. Se diluye con formamida, se calienta todavía algún tiempo a ebullición y se obtiene 100 la combinación de cadmio en forma de finas agujas verdes con brillo superficial rojo. Lavando con formamida, hirviendo con ácido clorhídrico diluido y volviendo a lavar con agua y disolventes orgánicos, se obtiene el colorante químicamente puro. En los 105 disolventes orgánicos usuales es prácticamente insoluble. Disolviéndolo en ácido sulfúrico concentrado pierde el colorante azul-verde al metal y se convierte en la ftalocianina azul exenta de metal.

EJEMPLO 7.

52 partes en peso de ftalonitrilo y 46 partes en peso de cloro 110 ruro ferroso (con agua de cristalización) se calientan junto con 300 partes en peso de acetamida. A 185-190° se inicia la formación del colorante pigmentario. Se llega a un producto prácticamente igual empleando cloruro férrico anhidro o calentando 52 partes en peso de ftalonitrilo y 16 partes en peso de óxido férrico junta- 115 mente con 150-200 partes en peso de formamida.

La combinación de hierro con trazo azul-verde sucio da con las bases como anilina, piridina, piperidina, benzilamina, etcétera, magníficos tonos verdes.

En lugar de las combinaciones de hierro pueden también em- 120 plearse combinaciones de otros metales del grupo del hierro.



EJEMPLO 8.

25 partes en peso de ftalonitrilo y 16 partes en peso de cloruro crómico sublimado (o 12 partes en peso de cloruro cromoso anhidro) se calientan a ebullición durante media hora próximamente con 450 partes en peso de formamida. El colorante pigmentario se separa como polvo pesado, cristalino y de color azul-negro. Deja un trazo verde sucio, análogo a la correspondiente combinación de hierro. Reprecipitando en ácido sulfúrico se lo obtiene en forma finamente dispersa. En disolventes orgánicos no básicos es prácticamente insoluble pero se disuelve con color verde profundo en bases como la anilina, dimetilanilina, piridina, piperidina, quinolina, ciclohexilamina, etanolamina, hidrazina, etcétera. De las disoluciones cristaliza el colorante pigmentario en forma de combinaciones de adición con las correspondientes bases. También con colorantes básicos como por ejemplo la auramina, azul de metileno y similares, forma combinaciones de adición.

EJEMPLO 9.

Se obtiene un colorante verde cuando durante 1/4 a 1/2 horas próximamente se calientan a 190° 50 partes en peso de ftalonitrilo y 22 partes en peso de óxido de plomo junto con 200 partes en peso de formamida. Disolviendo en ácido sulfúrico concentrado el colorante pigmentario verde que contiene plomo, se convierte en el colorante azul exento de metal. Tratando ^{con} cloruros de ácidos, como cloruro de benzoilo, el tono de color cambia de verde en azul.

EJEMPLO 10.

50 partes en peso de ftalonitrilo, 18 partes en peso de pentóxido de vanadio y 150-200 partes en peso de formamida (o acetamida) se calientan durante algún tiempo a ebullición, precipitando el colorante pigmentario en forma de cristales azul-oscuros.

EJEMPLO 11.

Se calientan 25 partes en peso de ftalonitrilo con 11 partes en peso de carbonato de manganeso (o 9 partes en peso de manganesa) y 100-150 partes en peso de formamida durante unos 20 minutos a



190°C.

155 El colorante pigmentario originado cristaliza en agujitas
de color verde-negro bien formadas con color verde por transpa-
rencia. El nuevo colorante fija aminas por adición, formando pro-
ductos de adición de color azul vivo. Tratando con ácido sulfúrico
concentrado pierde su metal y se convierte en el colorante pigmen-
160 tario exento de metal.

EJEMPLO 12.

En una mezcla de 12,5 partes de formamida y 1,6 partes de
piridina se disuelven a unos 100°C 2 partes de cloruro cuproso (1),
se agregan luego 5 partes de ftalodinitrilo ó 6,5 partes de
165 4-cloroftalodinitrilo y se continúan calentando. A unos 150° comien-
za la transformación, subiendo rápidamente la temperatura y soli-
dificándose la mezcla de reacción. Se deja enfriar, se diluye con
formamida, se separa por aspiración el colorante originado, se le
hierve primeramente con alcohol y luego con ácido clorhídrico di-
170 luído, se le lava bien con agua y se le seca. Se le puede conver-
tir en fina dispersión reprecipitándolo en ácido sulfúrico con-
centrado o moliéndolo con cloruro sódico y separando éste por
lavado con agua.

EJEMPLO 13.

175 A una disolución de 50 partes de ftalodinitrilo en 250 partes
de formamida, preparada a 80-90°C, se añaden 25 partes de carbonato
de cobalto o níquel. A 170°C comienza la transformación, subiendo
la temperatura a unos 185°C. La mezcla de reacción se solidifica
en una papilla espesa. Se la diluye con unas 75 partes de formamida
180 y se sigue calentando la mezcla algún tiempo. El colorante origina-
do se separa en la forma usual.

EJEMPLO 14.

Una mezcla de 100 partes de ftalodinitrilo, 500 partes de
formamida y 125 partes de óxido férrico, se calientan agitando a
185 ebullición. Después de próximamente un cuarto de hora se agregan
otras 500 partes de formamida y se continúa calentando algún tiempo.



Sin enfriar se separa por aspiración el colorante originado, se le lava con formamida y agua y se le hierve finalmente con ácido clorhídrico diluído hasta que este ácido aparezca exento de hierro.

190 Ahora el colorante se lava hasta reacción neutra y se obtiene como polvo casi negro, que se disuelve en aminas con color verde luminoso.

EJEMPLO 15.

En una disolución de 10 partes de ftalodinitrilo en 50 partes
195 de formamida se introducen 3 partes de óxido de calcio agitando y a unos 100°C. Calentando esta mezcla durante algún tiempo a 180°C se obtiene el colorante cálcico en forma de un polvo de lustre bronceíneo. Se le separa en la forma arriba descrita.

EJEMPLO 16.

200 A una disolución preparada a 100°C de 130 partes de 4-cloro-ftalodinitrilo en 600 partes de formamida se incorporan 15 partes de polvo de cinc y se calienta la mezcla a 150°C. El colorante originado se separa por aspiración sin enfriar, se le lava con formamida, se le hierve con ácido clorhídrico diluído y vuelve a
205 lavarse hasta reacción neutra. Así se obtienen 100 partes del colorante cálcico.

En forma correspondiente pueden transformarse otros derivados halogenados de dinitrilos de ácidos o-dicarboxílicos aromáticos. Se pueden también obtener otros colorantes metálicos cuando,
210 en lugar de polvo de cinc, se emplean otros metales o combinaciones que proporcionen metales.

EJEMPLO 17.

En un recipiente de presión se calienta una mezcla de 45 partes de ftalodinitrilo, 350 partes de formamida, y 6 partes de polvo de cinc a 140-150°C durante 1-2 horas, inyectando al mismo
215 tiempo amoníaco o nitrógeno. Cuando se ha terminado la transformación, se separa el colorante en la forma usual.

EJEMPLO 18.

En una masa fundida calentada a 150°C, de 50 partes de



220 ftalodinitrilo y 150 partes de una toluol-sulfamida, se introducen
7,5 partes de polvo de cinc agitando. A unos 170°C la mezcla se
•tiñe de verde, luego la temperatura sube rápidamente a 215°C. Cuando
la reacción se hace más suave, la mezcla se calienta todavía algún
tiempo, se diluye luego con alcohol, se calienta breve tiempo a
225 ebullición y después se separa por aspiración el colorante. El ren-
dimiento es muy bueno.

En lugar de polvo de cinc pueden también utilizarse 15 par-
tes de óxido cuproso (1), 25 partes de carbonato de níquel o 25
partes de carbonato de cobalto, obteniendo los colorantes corres-
230 pondientes metálicos.

EJEMPLO 19.

Se calienta a unos 120°C agitando bien, una mezcla íntima
de 50 partes de ftalodinitrilo, 150 partes de urea y 20 partes de
cloruro cuproso (1). La masa fundida obtenida se sigue luego
235 calentando con precaución. A 145° comienza la formación del colo-
rante, ascendiendo la temperatura hasta 200°C y solidificándose
la masa. Se la deja enfriar, se la tritura, se la hierve con ácido
clorhídrico diluído, se separa por aspiración el colorante y se
le lava. Después de secarlo en la forma usual se le puede conver-
240 tir en fina dispersión. El rendimiento corresponde aproximadamente
al calculado.

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

Se reivindica como nuevo y de propia invención:

mejoras en el objeto de la patente principal nº 142.017,
245 expedida en 3 de junio de 1936, por "Un procedimiento para la
obtención de colorantes pigmentarios valiosos", caracterizadas
por que juntamente con amidas ácidas se calientan derivados de
ácidos o-dicarboxílicos aromáticos, que se forman por enlace
de nitrógeno a los átomos C de los dos grupos carboxílicos
250 vecinos, o sus productos de sustitución, en presencia de metales
o combinaciones metálicas o mezclas de los mismos.



Este Certificado de 1ª Adición recae sobre mejoras en el objeto de la patente principal nº 142.017, expedida en 3 de junio de 1936, por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE COLORANTES PIGMENTARIOS VALIOSOS", como queda descrito en la presente memoria y caracterizado en la anterior Nota.

Madrid, 7 de agosto de 1936.