



Memoria descriptiva que se acompaña a la Solicitud de Certificado de 1ª Adición por Mejoras en el objeto de la Patente principal nº 143.334, expedida el de de 19 , por "UN PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE COLORANTES", 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 a.M. (Alemania), presentada en el Ministerio de Industria y Comercio.

Por la patente 143.334 se protege un procedimiento para la obtención de colorantes, en el que los colorantes de la serie de la ftalocianina se tratan con medios halogenadores.

Ahora bien, se ha descubierto que el procedimiento puede reali
5 zarse muy ventajosamente cuando la transformación se efectúa bajo presión elevada. Las ventajas de este método se hallan especialmente en que la transformación se efectúa muchas veces ya a temperaturas más bajas y en tiempo más breve que sin emplear presión. Ante todo es de importancia al emplear medios halogenadores de
10 bajo punto de ebullición y, también, al obtener colorantes de un grado de halogenación elevado.

Como materiales de partida, pueden emplearse, también aquí, los colorantes más diversos de la serie de la ftalocianina.

La velocidad de la halogenación es tanto mayor cuanto más
15 elevada es la presión empleada. Según las condiciones en que se trabaja, se logra obtener colorantes con contenido pequeño o grande en halógenos. Cuando el halógeno o el medio halogenador se emplea en exceso, se pueden también obtener colorantes totalmente halogenados.

20 Cuando durante toda la transformación el medio halogenador se halla presente en estado líquido, la presión que se ajusta viene



determinada por la temperatura de trabajo. Si se quiere hacer actuar en estado gasiforme halogenadores muy volátiles, entonces en general se escogen presiones más elevadas, pues así se obtienen mejores rendimientos. En la cloración, por ejemplo con presiones de unas 10-100 at., se obtienen muy buenos resultados, pero la presión puede elevarse sin inconveniente por encima de estos valores. Para eliminar el halogenhídrico formado, puede hacerse circular también el gas y tornar al recipiente de transformación el halógeno privado del halogenhídrico.

La temperatura de transformación no pasará, con preferencia, esencialmente de 250°. Se obtienen buenos rendimientos, respecto a tiempo y espacio, a temperaturas de unos 60-200°.

Preferentemente se emplearán, también, substancias que actúan como transmisores de halógeno, por ejemplo yodo, hierro, cobre, cloruro férrico anhídrido, cloruro cuproso, sulfuro de antimonio o cloruro de cinc anhídrido. Puede también realizarse la transformación en presencia de diluyentes como cloroformo, tetracloruro de carbono, acetonitrilo o propiononitrilo, o puede mezclarse, antes de la transformación, el colorante con substancias sólidas que no participen en la transformación, objeto para el cual se indican, por ejemplo, las sales de los metales alcalinos, las sales anhidras de los metales alcalinotérreos, o los óxidos, como el óxido de aluminio, el bióxido de silicio o el bióxido de titanio.

Cuando el colorante obtenible de ftalodinitrilo en presencia del cobre se clora en presencia de bromuro potásico, se origina un colorante que, según las relaciones cuantitativas en que se emplean las substancias de partida, contiene, además de cloro, cantidades variables de bromo.

La halogenación se facilita en presencia de combinaciones que poseen, por ejemplo, cierto poder disolvente para las ftalocianinas. Se citarán para esto el ácido tricloroacético, el nitrobenzol, el o-dinitrobenzol y o-cloronitrobenzol. En lugar del ácido tricloroacético, puede también emplearse el ácido acético, el mono o di-



55 cloroacético, no perjudicando la halogenación de estas combina-
ciones que tiene lugar al mismo tiempo.

EJEMPLO 1.

En un recipiente de presión, a 100°, y durante 12 horas, se
trata con 170 partes de cloro una mezcla de 150 partes de cobre-ftalo-
60 cianina, 1 parte de cloruro férrico anhidro y 1 parte de yodo, por
lo cual la presión aumenta a 50 at. Luego se deja escapar el cloro
en exceso y el ácido clorhídrico formado, y el colorante originado
se purifica en caliente por lavado con acetona, agua, ácido sulfúri-
co diluído y disolución de carbonato sódico. Así se obtienen 175
65 partes de una ftalocianina clorada de color luminoso, cuyo tono de
color, comparado con el colorante de partida, se ha desplazado hacia
el verde y el cual contiene en la molécula unos 4 átomos de cloro.

EJEMPLO 2.

Una mezcla de 500 partes de cobre-ftalocianina, 10 partes de
70 yodo y 10 partes de cloruro férrico anhidro se trata, en un reci-
piente de presión a 100° y durante 12 horas, con 1600 partes de clo-
ro, realizándose a una presión terminal de 94 at. El colorante bruto
se trata en la forma descrita en el ejemplo 1 y, así se obtienen
700 partes de un colorante verde, cuyo análisis indica que quizás
75 todos los átomos de hidrógeno del colorante de partida se han reem-
plazado por cloro.

EJEMPLO 3.

Sobre 5 partes de cobre-ftalocianina se hacen actuar, en
recipiente de presión a 100° y durante 12 horas, 17 partes en
80 peso de cloro. Se deja escapar el ácido clorhídrico formado, y el
colorante bruto, obtenido en forma de un polvo verde, se purifica
del modo indicado en el ejemplo 1. El colorante así obtenido, que
contiene cloro y cobre, es verde y posee en la molécula unos 14
átomos de cloro.

85 EJEMPLO 4.

Se calienta una mezcla de 250 partes de cobre-ftalocianina,
1 parte de cloruro férrico anhidro, 1 parte de yodo y 1300 partes



de bromo a 100° en un recipiente de presión durante 12 horas y luego se trabaja como ya se ha descrito anteriormente. Se obtiene
90 un colorante bromado verde-azul, cuyo tono de color se ha desplazado hacia el verde en comparación con el colorante de partida.

EJEMPLO 5.

Se calienta una mezcla de 500 partes de cobre-ftalocianina, 10 partes de tricloruro antimónico y 1700 partes de cloro, a 100°
95 bajo presión durante 2 horas. El colorante bruto se purifica en la forma descrita en el ejemplo 1. Es una ftalocianina verde, que contiene cloro y cobre y posee en la molécula 14 átomos de cloro.

Si la mezcla de reacción se calienta a 100° sólo durante 10 minutos, entonces el colorante originado contiene en la molécula
100 unos 8 átomos de cloro.

EJEMPLO 6.

Una mezcla de 200 partes del colorante gris-negro obtenible según el ejemplo 3 de la solicitud de patente 143.334, una parte de cloruro de aluminio anhidro y 800 partes de cloro se calientan a
105 70° en un recipiente de presión durante 6 horas. El colorante obtenido se purifica en la forma usual. Es un polvo azul claro que contiene cloro, es algo soluble en acetona y puede purificarse más, precipitándolo nuevamente en ácido sulfúrico concentrado.

EJEMPLO 7.

110 Una mezcla de 250 partes del colorante verde oliva, obtenible según la patente 143.334, de ftalodinitrilo y naftoquinona, 1 parte de cloruro férrico anhidro, 1 parte de yodo y 800 partes de cloro se calienta a 70° en un recipiente de presión durante 6 horas. Después de trabajado en la forma descrita en los ejemplos
115 precedentes, se obtiene un colorante pardo que contiene cloro. Se disuelve en ácido sulfúrico concentrado y, al diluir con agua, se precipita de nuevo en grumos pardos.

EJEMPLO 8.

700 partes de cobre-ftalocianina se muelen con 4800 partes
120 de bromuro potásico, 1 parte de cloruro férrico anhidro y 1 parte



de yodo. Esta mezcla se trata luego, en un recipiente de presión durante 5 horas a 100°, con 17 partes de cloro. El colorante originado se extrae con agua y se purifica en la forma descrita en el ejemplo 1. Así se obtiene un colorante que contiene bromo y cloro, y de un tono de color verde vivo.

EJEMPLO 9.

En un recipiente de presión se calienta, a 60° durante 12 horas, una mezcla de 50 partes de cobre-ftalocianina, 5 partes de cloruro cuproso y 170 partes de cloro. Después de trabajado en la forma descrita en el ejemplo 1, se obtiene una ftalocianina verde, que contiene cloro y cobre.

EJEMPLO 10.

Sobre una mezcla de 250 partes de cobre-ftalocianina, 1 parte de cloruro férrico anhidro y 1 parte de yodo se hace actuar, bajo presión y durante 20 horas, a la temperatura del local, 1700 partes de cloro. Así se obtiene un colorante azul-verde que contiene cloro y cobre, y lleva en la molécula 8 átomos de cloro.

EJEMPLO 11.

Una mezcla de 250 partes de cobre-ftalocianina, 500 partes de ácido tricloroacético, 1 parte de cloruro férrico anhidro, 1 parte de yodo y 800 partes de cloro se calienta a 80° y bajo presión durante 6 horas. La mezcla obtenida se trata con agua, y el colorante se purifica en la forma usual. Así se obtiene una cobre-ftalocianina clorada, teñida de un verde vivo.

EJEMPLO 12.

Una mezcla de 500 partes de ftalocianina exenta de metal, 1 parte de cloruro férrico anhidro y 1 parte de yodo se calienta, a 100° durante 6 horas y bajo presión, con 1500 partes de cloro, y la mezcla se trabaja en la forma usual. La ftalocianina clorada obtenida es de color verde obscuro.

EJEMPLO 13.

Una mezcla de 500 partes de cinc-ftalocianina, 10 partes de cloruro de cinc anhidro y 1700 partes de cloro se calienta, a 100°



y durante 6 horas, en un recipiente de presión. La cinc-ftalocianina
155 clorada obtenida se purifica en la forma descrita en el ejemplo 1.
Es de color verde obscuro.

EJEMPLO 14.

Una mezcla de 250 partes de cobre-ftalocianina, 1 parte de
cloruro férrico anhidro y 1000 partes de cloro se calienta a 230°
160 durante una hora bajo presión. Luego el colorante bruto se purifica
en la forma usual y así se obtiene una cobre-ftalocianina clorada,
verde.

EJEMPLO 15.

Una mezcla de 300 partes de una cobre-ftalocianina, bromada
165 parcialmente según el ejemplo 4, 1 parte de yodo y 1 parte de cloruro
férrico anhidro se calienta, a 100° y durante 6 horas bajo presión,
con 1200 partes de cloro. Después de trabajada, se obtiene una
cobre-ftalocianina de color verde-amarillo luminoso y que contiene
cloro y bromo.

EJEMPLO 16.

170 Sobre una mezcla de 25 partes de níquel-ftalocianina, 100 par-
tes de tetracloruro de carbono y 1 parte de tricloruro antimónico
se hace actuar, en recipiente de presión, a 160° y durante 1 hora,
70 partes de cloro. Se purifica el colorante en la forma usual y,
así, se obtiene una níquel-ftalocianina clorada, de color verde obs-
175 curo.

EJEMPLO 17.

Una mezcla de 25 partes de aluminio-ftalocianina, 100 partes
de cloroformo, 3 partes de yodo y 70 partes de cloro se calienta en
un recipiente cerrado durante 1 hora a 60°C y, luego, se la trabaja
180 en la forma usual. El colorante purificado es de color verde claro
y es una aluminio-ftalocianina clorada.

EJEMPLO 18.

Una mezcla íntima de 5 partes de níquel-ftalocianina y 5 par-
tes de una mezcla de bióxido de titanio y sulfato de bario, se
185 trata, a presión durante 3 horas a 100°C, con 15 partes de cloro.



Después de trabajada, se obtiene una níquel-ftalocianina clorada en mezcla con bióxido de titanio y sulfato de bario.

EJEMPLO 19.

Una mezcla de 50 partes de cobre-ftalocianina, 1 parte de trisulfuro de antimonio, 200 partes de tetracloruro de carbono y 110 partes de cloro se calienta, a 160-180°C durante 4 horas, en un recipiente cerrado. El colorante obtenido se trabaja en la forma usual. Contiene cobre y cloro, y es verde.

EJEMPLO 20.

Una mezcla de 7 partes de cobre-ftalocianina, 10 partes de cloruro de tionilo y 17 partes de cloro se calienta, a 100°C durante 2 horas, en un recipiente de presión. Luego, la mezcla de reacción se trata en la forma usual y así se obtiene una cobre-ftalocianina clorada, verde.

EJEMPLO 21.

En un recipiente de presión y a unos 100°C se hacen actuar durante 2 horas sobre 5 partes de cobre-ftalocianina 10 partes de anhídrido sulfuroso y 17 partes de cloro. La masa obtenida se trabaja luego en la forma descrita en el ejemplo 1, y así se obtiene un colorante clorado, verde luminoso.

EJEMPLO 22.

Sobre una mezcla de 25 partes de ftalocianina exenta de metal y 25 partes de cloruro cuproso se hacen actuar bajo presión, durante 2 horas y a 140°C, 70 partes de cloro. Así se obtiene un colorante verde-azul que lleva cloro y cobre.

EJEMPLO 23.

Una disolución de 11 partes de bromo en 30 partes de oxiclورو de fósforo se incorpora a 10 partes de cobre-ftalocianina. A la temperatura ordinaria, se disuelve ya en parte el colorante con color verde. La transformación se continúa luego hasta el final, calentando la mezcla durante algunas horas a unos 175°C en recipiente cerrado. La masa obtenida se introduce luego en agua, se hierve durante algún tiempo el líquido acuoso, se separa por aspiración el



colorante y se le lava con agua y alcohol. El rendimiento es de
220 unas 15 partes. El colorante contiene en la molécula unos 4 átomos
de bromo. Su tono de color se ha desplazado claramente hacia el
verde, en comparación con el del colorante exento de bromo. Puede,
en la forma usual, ponerse en fina dispersión.

La transformación puede también realizarse en presencia de 5
225 partes de cloruro de cinc. En lugar de cobre-ftalocianina, pueden
también bromarse en la forma descrita otras ftalocianinas metálicas.
Escogiendo adecuadamente las condiciones de la transformación -can-
tidad del bromo empleado, temperatura y duración de la actuación-
se tiene la posibilidad de graduar como se quierá la cantidad del
230 halógeno que hay que introducir.

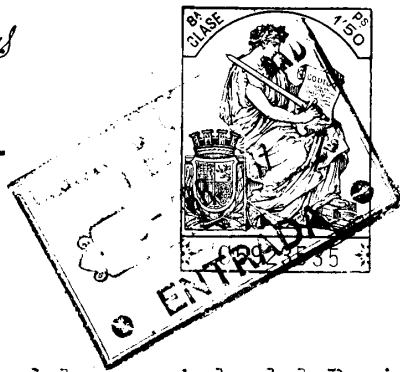
EJEMPLO 24.

Una mezcla de 25 partes de una mezcla de la sal sódica del
ácido cobre-ftalocianina-trisulfónico y sal de Glauber anhidra
(1:2) y 40 partes de oxiclорuro de fósforo se calienta, a unos 125°
235 durante algún tiempo, en recipiente cerrado. Luego se deja enfriar
y la masa obtenida se introduce en agua. El colorante insoluble
originado se separa por aspiración, se lava con agua, amoníaco
diluído, y, nuevamente, con agua. Se le puede poner en fina disper-
sión en la forma usual, por ejemplo redisolviéndolo en ácido sulfú-
240 rico concentrado o por molturación. El colorante es verde-azul y
contiene cloro y también probablemente ácido sulfónico o grupos
-SO₂Cl-.

Si se calienta la mezcla de partida mencionada durante algunas
horas a 175°C en un recipiente cerrado y se trabaja la masa obte-
245 nida en la forma descrita, se obtiene un colorante verde luminoso,
completamente insoluble en agua, ácidos y disolventes alcalinos,
el cual contiene en la molécula 13-14 átomos de cloro, pero está
exento de azufre.

El mismo colorante se obtiene cuando, en lugar de 40 partes
250 de oxiclорuro de fósforo, se utiliza una mezcla de 30 partes de
oxiclорuro de fósforo y 10 partes de pentacloruro del mismo.

*Nuevas memorias
Adición 143.352.*



A su repodiente

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

Ilmo. Sr.:

Don J o s é S a n c h o, de la Sociedad Schleicher y Sancho, Agente de la Propiedad Industrial, domiciliado en esta Capital, Cruz nº 23, en representación 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 a.M. (Alemania), a V.S. expone:

Que con fecha 24 de Diciembre de 1936 presenté en el Registro de la Propiedad Industrial el Certificado de 1ª Adición nº 143.352, por: "Un procedimiento para la obtención de colorantes", a favor de mi representada, y habiendo sufrido algunos errores en la traducción de la Memoria presentada, adjunto se acompañan nuevas Memorias descriptivas en sustitución de las primeras presentadas, con arreglo a lo dispuesto en el Artículo 28 de la vigente Ley, suplicando a V.S.:

Se sirva disponer sean cambiadas las mencionadas descripciones del Certificado de 1ª Adición nº 143.352.

Viva V.S. muchos años.

Madrid, 9 de Abril de 1937.