



143857

P A T E N T E
D E
I N V E N C I Ó N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACIÓN DE FTALOCIANINAS METÁLICAS", a favor de la razón social italiana "MONTECATINI" Società Generale per l'Industria Mineraria ed Agricola, domiciliada en Milano (Italia), Via Principe Umberto, 18.

====ooOoo====

MEMORIA DESCRIPTIVA

Son conocidos los procedimientos para la fabricación de los colorantes y de los pigmentos de la serie ftalocianina, caracterizados en que se calientan ortohalogenobenzonitriles con cianuros metálicos, así como orto-binitriles aromáticos con amidas de ácidos en presencia de un metal o de un compuesto metálico.

5. También se conoce que se pueden obtener estos colorantes además cuando en lugar de emplear los ortohalogenobenzonitriles y los nitriles como material de partida, se recurre al anhídrido ftálico o sus sucedáneos azotados por medio de la fusión con metales o bien con sustancias que rinden metales, en presencia de urea o bien de sales del ácido aminosul-



143.867

fónico o ácidos nitrilos sulfónicos.

15. Ahora bien, se ha encontrado un nuevo procedimiento de fabricación de los mismos colorantes que se pueden obtener con buenos resultados cuando se calienta anhídrido ftálico o ácidos orto-bicarbonicos aromáticos o sus sales amónicas o sus derivados amidicos o imidicos, con metales o substancias que ceden metales, en presencia de amidas de los ácidos aromáticos
20. (por ejemplo la parasulfonamida de tolueno) o bien en presencia de derivados de la cianamida (por ejemplo la bi-ciano-biamida, la calciocianamida, etc.).

25. Este resultado no era de prever, porque la parasulfonamida de tolueno por ejemplo, al contrario a la urea, no reacciona en condiciones normales y sin la presencia de metales, con el anhídrido o la amida ni aún mediante un calentamiento prolongado.

30. Tampoco existe referencia en la literatura por lo que respecta a las propiedades de la bi-ciano-biamida o de los derivados de la bicianamida. El presente invento constituye pues un nuevo método original de la fabricación de estos colorantes con una ventaja técnica y económica considerable, pues permite eliminar el empleo de intermediarios costosos, tales como los orto-binitriles, y emplear, en cambio, productos fáciles
35. de obtener y a la par económicos.

40. Como substancias metálicas pueden servir los metales propiamente dichos o sus sales, así como los óxidos o los sulfuros metálicos. También puede recurrirse ventajosamente a mezclas de parasulfonamida de tolueno y de bi-ciano-biamida, añadiendo eventualmente substancias que favorecen la fusión y la condensación, como por ejemplo el parasulfocloruro de tolueno, particularmente cuando se emplea la calciocianamida.



Los productos brutos obtenidos pueden ser fácilmente pu-
rificados verbigracia por extracción en caliente con ácido clo-
45. rhídrico diluído y extracción sucesiva con sosa cáustica diluí-
da y caliente. Precipitando luego de su solución el producto
de este modo purificado en ácido sulfúrico concentrado por adi-
ción graduada de agua hasta una concentración del ácido de
unos 75-80%, se obtiene un pigmento químicamente puro bajo for-
50. ma de cristales con bonitos reflejos metálicos. La separación
ulterior del pigmento puede efectuarse como de costumbre, por
ejemplo vertiendo la solución del colorante en el ácido sulfú-
rico en una suspensión de agua y de hielo, mediante lavado de
la pasta del pigmento así precipitado hasta neutralidad, y
55. adición eventual de sustancias de estabilización o de disper-
sión, como los ricinatos de azufre, los resinatos, etc. Los
ejemplos siguientes no limitan el procedimiento, ni en lo que
se refiere a los reactivos y los metales mencionados, ni por
lo tocante a las proporciones en las que se emplean, sino que
60. deben entenderse simplemente a título descriptivo.

Ejemplo 1.- En un recipiente abierto dotado de un agitador
eficaz, se mezclan 75 gr. de anhídrido ftálico, 75 gr. de bi-
ciano-ciamida y 23 gr. de cloruro cúprico cristalizado y se
calienta paulatinamente a 120°C hasta que la reacción, bastan-
65. te rápida y exotérmica entre el anhídrido ftálico y la bi-cia-
no-biamida, haya terminado.

Para atenuar la reacción inicial pueden añadirse a la
mezcla de los disolventes, por ejemplo sustancias orgánicas
inertes con punto de ebullición elevado. Luego se aumenta gra-
70. dualmente la temperatura hasta 250-260°C., donde se la mantie-
ne hasta que la formación del colorante, que tiene lugar cer-
ca de 200°C, esté terminada. La masa, que al principio es flui-



75. da, se transforma más y más en viscosa a medida que la reacción progresa, y al cabo de algunas horas de reacción resulta sólida y pulverizable. Una vez sacada la masa del aparato, se la pulveriza y extrae por ebullición con ácido clorhídrico diluido y sucesivamente con sosa cáustica diluida. De este modo se obtiene, con buen resultado, el producto bajo forma de un polvo azul obscuro. Si se le disuelve en 10-15 partes de ácido y se añade poco a poco agua hasta una concentración del ácido a 78%, el pigmento se separa bajo forma de sulfato que, después de pasado por un filtro cerámico y lavado eventual con ácido sulfúrico a 60° Bé, se hidroliza con el agua formando bonitos cristales de reflejos metálicos y en estado químicamente puro.

85. Ejemplo 2.- Se mezclan 100 gr. de ftalimida, 150 gr. de parasulfonamida de tolueno y 15 gr. de óxido de zinc en un recipiente especial de hierro, provisto de un agitador fuerte. Se calienta gradualmente hasta 240-260°C hasta que la formación del colorante haya terminado. La fusión, que al principio es fluida y límpida, empieza a ponerse poco a poco más densa y adquiere un bonito color verde obscuro. Al cabo de algunas horas habrá terminado la reacción. Se deja enfriar y se tritura la masa, se la extrae con sosa cáustica hirviendo, se filtra y se lava con agua caliente hasta obtener un filtrado límpido. Con objeto de eliminar por completo el zinc, se hace hervir el residuo con ácido clorhídrico diluido, se filtra y lava hasta neutralidad. Así se obtiene un buen rendimiento en pigmento verde.

90. Ejemplo 3.- En el aparato antes citado se mezclan 100 gr. de ftalimida, 120 gr. de parasulfonamida de tolueno y 40 gr. de cloruro de níquel cristalizado, se calienta paulatinamente a



105. 240-260°C hasta que la formación del colorante no siga aumentando ya. La masa, que al principio resulta fluida, se convierte poco a poco en viscosa y finalmente en sólida. Después de enfriada, se separa la masa del aparato, se la tritura y extrae a ebullición con ácido clorhídrico diluido y sucesivamente con una solución diluida de sosa cáustica. Se obtiene un buen rendimiento de un pigmento azul verdoso, que puede ser purificado ulteriormente por medio de ácido sulfúrico, de la manera descrita en el ejemplo 1.

110. Ejemplo 4.-Se calientan 100 gr. de ftalimida, 80 gr. de biciano-biamida y 15 gr. de óxido de magnesio, de la manera descrita en los ejemplos anteriores, eventualmente en presencia de disolventes inertes para atenuar la reacción. Se obtiene un pigmento verde, que se descompone en la solución de ácido sulfúrico concentrado, produciendo la ftalocianina exenta de metal.

N O T A

120. Es objeto de esta patente de invención que se solicita "Procedimiento para la preparación de ftalocianinas metálicas", que se caracteriza y define por las reivindicaciones siguientes que constituyen su novedad, y sobre las cuales ha de recaer la propiedad y explotación exclusiva:

125. 1.- Procedimiento de preparación de ftalocianinas metálicas, caracterizado en que el anhídrido ftálico y los ácidos ortobicarbonícos aromáticos, o sus sales amónicas, o sus derivados amídicos o imídicas, son calentados con amidas de los ácidos sulfónicos orgánicos, o con derivados de la cianamida, como por ejemplo la bi-ciano-biamida, la calciocianamida, etc., en presencia de metales o de compuestos metálicos.

130. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracteri-



zado en que para la reacción se emplean mezclas de parasulfon-
amida de tolueno y de derivados de la cianamida o de amidas
de los ácidos orgánicos, con excepción de la urea.

135. 3.-Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracte-
rizado en la adición de sustancias que favorecen la fusión y
la condensación, como por ejemplo el parasulfocloruro de to-
lueno y sustancias orgánicas inertes con punto de fusión ele-
vado.

140. 4.-Procedimiento según las reivindicaciones 1, 2 y 3,
caracterizado en que los productos obtenidos son purificados
mediante extracción ácida y alcalina.

5.- Procedimiento para la preparación de ftalocianinas
metálicas".

La presente memoria consta de seis hojas foliadas y
mecnografiadas por una sola cara.

Barcelona, a 4 de Septiembre de 1937.

"MONTECATINI" Società Generale per
l'Industria Mineraria ed Agricola.

JAIME ISERN

p.a.

p. B.