

P - 6258

Nº 47589 Case 11123.



1947

180973

180973

17 DIC. 1947

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

CERTIFICADO DE ADICION

a la

PATENTE DE INVENCION

Nº 178.777, expedido el 5 de julio de 1947

en

ESPAÑA

por VEINTE años

a nombre de AMERICAN CYANAMID COMPANY, entidad norteamericana, establecida en 30, Rockefeller Plaza, Nueva York, N.Y., Estados Unidos de América, por: "Un método de preparar pigmentos de ftalocianina", por:

"MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA

PATENTE PRINCIPAL".

- 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 -

Este invento se refiere a la producción de pigmentos de ftalocianina metálicos, finamente dividi-



1947

180973

tran particularmente en los pigmentos finamente divididos preparados por varios métodos de precipitación, tales como, por ejemplo, el empastamiento ácido en ácido sulfúrico.

5 Con estos métodos de preparación se obtienen pigmentos finamente divididos, pero tan pronto como se ponen en contacto con los líquidos orgánicos que usualmente se encuentran en las pinturas, lacas y materias plásticas, empiezan a crecer los cristales y el valor tintóreo decrece muy bruscamente. Otra desventaja del crecimiento de los cristales
10 reside en el hecho de que los cristales más grandes tienden a espesar las pinturas u otras composiciones de revestimiento, a menudo hasta una viscosidad demasiado alta para un uso satisfactorio.

Las mencionadas desventajas han estorbado
15 muy seriamente la explotación comercial de los pigmentos del tipo de ftalocianinas, porque estos pigmentos se usan normalmente en gran medida en composiciones de revestimiento tales como cintas, pinturas, lacas, sustancias plásticas y similares que contienen en los vehículos líquidos
20 orgánicos que provocan el crecimiento de los cristales, y que en adelante se llamarán líquidos cristalizantes. A pesar de las propiedades extraordinariamente valiosas de gran resistencia a la luz y en muchos casos de pronunciada estabilidad química, los pigmentos del tipo de ftalocianina se han visto seriamente restringidos en sus campos
25 de utilidad.

Un número de pigmentos de ftalocianina tales, por ejemplo, como la ftalocianina de cobre, se han



1947

180973

halogenado, y cuando se ha introducido halógeno en algunos casos no han surgido las dificultades producidas por líquidos cristalizantes. Sin embargo, estos pigmentos halogenados son de matices diferentes de los no halogenados, y en la mayoría de los casos no se pueden usar en su lugar.

En la mencionada solicitud anterior se describe un procedimiento de producir pigmentos de ftalocianina libres de halógeno con un tamaño de partículas cuyo promedio no rebasa las 2 micras, y que son estables contra el crecimiento de los cristales en contacto con los líquidos orgánicos cristalizantes ordinarios. El procedimiento comprende dos operaciones. Primero el pigmento de ftalocianina se transforma en una forma cristalina basta de gran tamaño de partículas, por ejemplo, provocando el crecimiento de los cristales en un líquido cristalizante. Luego estos cristales bastos se trituran con un auxiliar de trituración seco, que puede ser del tipo separable tal como el cloruro sódico, que puede lixivarse con agua, o carbonato cálcico, que se puede lixiviar con ácido, o materiales que pueden permanecer con el pigmento triturado para actuar como extendedoras, tales como tierra diatomácea, blanco fijo, sílice en polvo o similares. El material finamente triturado, que tiene un tamaño de partículas muy inferior a 2 micras en promedio y usualmente inferior a una micra se estabiliza luego sometándolo a la acción de un líquido orgánico que normalmente produce un marcado crecimiento de cristales.



I.C. 1947

18 0973

5 Resulta un crecimiento muy ligero en el tamaño de cristales, pero el tamaño de las partículas en promedio sigue estando por debajo de 2 micras. Después de este ligero crecimiento el material es entonces estable contra el ulterior crecimiento de cristales en líquidos cristalizantes, y puede incorporarse a revestimientos, tales como tintas, pinturas, lacas y similares y puede almacenarse durante un largo periodo de tiempo sin que sobrevenga un cambio en el tamaño de los cristales.

10 El procedimiento de dicha solicitud anterior produce pigmentos cuyas características físicas no dejan nada que desear. Sin embargo, el procedimiento requiere tres operaciones separadas, y esto da por resultado un ciclo de tiempo bastante largo que, junto con el mayor trabajo necesario para las múltiples operaciones aumenta el
15 coste de producción. El producto muestra tan gran ventaja en sus propiedades físicas que justifica el costoso proceso de operaciones múltiples, aunque aumente considerablemente el coste del pigmento resultante.

20 El presente invento se refiere a un procedimiento perfeccionado de producir pigmentos de ftalocianina metálicos finamente divididos, estables a los disolventes, fuertes desde el punto de vista tintóreo, libres de halógeno y estables al ácido sulfúrico, en una sola
25 operación, con el resultante ahorro de equipo y mano de obra y aumento de rendimiento en un tiempo dado. Esencialmente el procedimiento del presente invento comprende un solo tratamiento de estos pigmentos de ftalocianina finamente dividi-



1947

180973

da en un dispositivo mezclador o triturador intensivo, tal como un mezclador de masa, un molino de rueda o de bolas con éstas muy grandes, en presencia de un auxiliar de trituración sólido y una pequeña cantidad de un líquido cristalizante, seguido de mezcla del pigmento triturado con grandes cantidades de disolvente en el mismo aparato y sin interrupción del procedimiento. El producto obtenido después de separar el auxiliar de trituración, si es necesario, es estable a los disolventes como lo es el producto de dicha solicitud anterior. Las mismas propiedades físicas valiosas se obtienen así en una sola operación en vez de en tres, y resultan gastos considerablemente reducidos sin ningún sacrificio de la calidad del producto.

No se sabe definitivamente qué es lo que ocurre en el procedimiento, como tampoco se sabe justamente qué tiene lugar en el procedimiento de dicha solicitud anterior. Por tanto, no se desea limitar el presente invento a ninguna teoría especial de acción.

La razón de ser posible obtener el mismo efecto que por el procedimiento de la solicitud anterior, en una sola operación, no está completamente averiguada. El resultado es contrario a lo que debería normalmente esperarse, porque se descubrió por el procedimiento de la solicitud anterior que la trituración en seco de pigmentos de ftalocianina finamente divididos y empastados con ácido, con un auxiliar de trituración, por muy largo tiempo que se continuara, no producía pigmentos estables a disolventes, pero cuando la trituración se efectúa en presencia de una pequeña cantidad de líquido cristalizante,



180973

seguido después de la trituration completa por la mezcla
con una cantidad mayor de líquido, se efectúa la transfor-
mación a cristales finamente divididos y estables a los
disolventes. En el procedimiento de la solicitud anterior
5 ésto solo era posible cuando el pigmento se había trans-
formado en grandes cristales por crecimiento en el líquido
cristalizante, con subsiguiente trituration en seco con un
auxiliar triturante y nueva exposición al líquido. aparen-
tamente, en este procedimiento la transformación de la forma
10 cristalina y la fina división ocurren simultáneamente. El
mecanismo de funcionamiento, aunque es radicalmente distin-
to del empleado en la solicitud anterior, parece producir
el mismo pigmento finamente dividido y estable a los disol-
ventes. La trituration con un auxiliar de la misma en el pre-
15 sente invento no es del tipo que requiere máquinas empleadas
usualmente para la trituration fina de materiales duros,
tales como molinos de bolas, molinos de varillas y simila-
res. Pero estas máquinas pueden usarse si se regulan o se
modifican debidamente. El equipo preferido es el que ejer-
20 ce el corte en una pasta basta, tal como un mezclador de
pasta u otro aparato que pueda funcionar como un material
pastoso relativamente rígido.

25 Aunque este equipo podría no considerarse
como triturador en sentido estricto, es capaz de efectuar
o mantener la división fina de las partículas de pigmento
en el presente invento.

El líquido orgánico cristalizante, usado
en el presente invento, puede ser uno cualquiera de los ti-



180973

pos bien conocidos corrientes, tales como los descritos en el procedimiento de la solicitud anterior. La mayoría de estos líquidos son hidrocarburos aromáticos o alicíclicos, aunque los ésteres, éteres o hidrocarburos clorados ejercen una acción similar si se prolonga el tiempo de contacto. Ejemplos típicos son el xileno, tolueno y acetato amílico. Los líquidos cristalizantes parecen ser más o menos intercambiables, aunque diferencias ligeras se observarán entre los distintos disolventes. Los bajos precios de los xilenos hacen de éstos un tipo muy satisfactorio de líquido cristalizante, para usarlo en la primera parte de la operación de trituration en que está presente una pequeña cantidad de disolvente, y en la última parte de la operación cuando posteriormente se añade disolvente adicional.

Otra mejora importante del presente invento es que los pigmentos estables a los disolventes producen pinturas, tintas u otras composiciones de revestimiento de bajo cuerpo y altas propiedades de fluidez.

En el presente invento los pigmentos de ftalocianina que cristalizan rápidamente en disolventes, pueden transformarse fácilmente a su forma estable. Con otros pigmentos de ftalocianina que cristalizan más lentamente, la transformación puede necesitar acelerarse; de otro modo, podrían ser necesario largos períodos de mezcla o trituration intensas. En tales casos, la transformación puede acelerarse, usando: 1º disolvente de poder más alto tal como un hidrocarburo clorado; 2º, temperatura más alta o 3º, agentes activos superficiales tales como sulfonatos



1947

180973

de xileno, bencero o naftaleno o una y otra cosa.

El invento se describirá con mayor detalle en relación con los siguientes ejemplos.

Ejemplo 1.

5 En un mezclador de Werner-Pfleiderer de unos 200 litros de capacidad, provisto de una cubierta, se cargan:

400 kilos de sal seca, microtriturada al través de una criba de 0.020"

10 50 kilos de ftalocianina de cobre no clorada empastada con ácido seco, preparada en nafta como disolvente por el procedimiento de la patente de los Estados Unidos 2.318.787.

15 75 kilos de xileno añadido en un periodo de una hora en una atmósfera de CO₂.

La mezcla se continúa durante cuatro horas en estado semisecco, aumentando la temperatura hasta unos 50°C. Al cabo de cuatro horas de mezcla, se añaden 25 kilos de xileno, empapando completamente la mezcla, y ésta se continúa durante dos horas.

20 Luego el xileno se separa por disociación, el pigmento se filtra y se lava para quitarle la sal. El ciclo de tiempo para el procedimiento depende del mezclador usado, y pueda acortarse con un mezclador rápido.

25 Ejemplo 2.

En un mezclador de pasta provisto de hojas sigma se cargan:

60 partes de ftalocianina de cobre no clo-



180973

1947

rada empastada con ácido seco, preparada en metilciclohexano por el procedimiento de la patente de los Estados Unidos 2.318.783.

5 500 partes de sal seca microtriturada al través de una criba de 0.020".

150 partes de decalina.

El pigmento y la sal se colocan en el mezclador y se añade la decalina en cantidades de 25 partes conforme progresa la mezcla según se necesitan para mantener una masa coherente. La mezcla se continuó durante 8 horas. La decalina se disoció de la mezcla, y luego el pigmento se lavó para quitarle la sal y se filtró. Luego se secó al aire a 63°C durante 20 horas.

Ejemplo 3.

15 En un mezclador de pasta provisto de hojas sigma se cargan:

25 partes de un pigmento comercial empastado en ácido seco, conocido por azul Solastral.

20 225 partes de sal seca microtriturada al través de una criba de 0.020"

60 partes de xileno.

El pigmento y la sal se colocan en el mezclador y luego se añade el xileno en cantidades de 25 partes conforme avanza la mezcla, según se necesitan para mantener una masa coherente. La mezcla continuó durante 8 horas. El xileno se disoció de la mezcla y luego el pigmento se lavó para quitarle la sal y se filtró. Luego se secó al aire a 63°C durante 20 horas.



7 DIC. 1947

18 0973

Ejemplo 4.

En un mezclador de Banburi de unos 200 litros de capacidad provisto de cubierta, se cargan:

5 400 kilos CaCO_3 microtriturado a través de una criba de 0.020"

50 kilos de ftalocianina de cobre, no clorada, empastada con ácido seco, preparada al disolver nafta por el procedimiento de la patente de los Estados Unidos 2.318.787.

10 75 kilos de xileno añadidos en un periodo de una hora en atmósfera de CO_2 .

La mezcla se continúa durante cuatro horas en estado semisecco, subiendo la temperatura a 50°C aproximadamente. Al cabo de cuatro horas de mezcla, se añaden 15 25 kg. de xileno, se humedece completamente la mezcla, y ésta se continúa durante 2 horas. Luego el xileno se disocia del pigmento y el producto resultante se filtra y el CaCO_3 se separa por ácido clorhídrico y lavado. El ciclo de tiempo para el procedimiento depende del mezclador 20 usado, y puede acortarse con un mezclador rápido.

Ejemplo 5.

En un mezclador de Werner-Pfleiderer de unos 200 litros de capacidad y provisto de una cubierta se cargan:

25 400 kilos de sal seca, microtriturada a través de una criba de 0.020" y 50 kilos de ftalocianina de cinc no clorada empastada con ácido seco, preparada en disolvente de nafta, por el procedimiento de la



1947

180973

patente de los Estados Unidos 2.318.787.

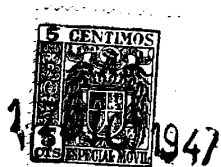
75 kilos de xileno se añaden en un periodo de una hora en una atmósfera de CO₂. La mezcla se continúa durante cuatro horas en estado semiseco, subiendo la temperatura hasta unos 50°C. Al cabo de 4 horas de mezcla se añaden 25 kilos de xileno, humedeciendo completamente la mezcla, y ésta se continúa durante 2 horas. Luego el xileno se disocia del pigmento y el producto resultante se filtra y lava para quitarle la sal. El ciclo de tiempo para el procedimiento depende del mezclador usado, y puede acortarse con un mezclador rápido.

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América el 27 de Diciembre de 1946, bajo el nº 718.884, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial, y a los derivados de los Decretos de Moratoria del 7 de febrero y 4 de julio de 1947.

- O - N O T A - O -

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de este Certificado de Adición en España, son los siguientes:

1ª. - Un procedimiento de producir pigmen-



180973

tos de ftalocianina metálicos, finamente divididos, fuer-
tes desde el punto de vista tintóreo, virtualmente libres
de halógeno, estables al ácido sulfúrico, que, en contacto
prolongado con líquidos orgánicos capaces de producir cre-
5 cimiento de cristales con pigmentos de ftalocianina empas-
tada con ácido tendrán un tamaño medio de partículas de me-
nos de 2 micras, caracterizado porque se somete el pigmento
a trituración con un ácido triturador sólido en presencia
de suficiente líquido orgánico cristalizante para mantener
10 un magma denso, y mantener la trituración hasta que el pig-
mento se transforma en forma finamente dividida y estable
a los disolventes, con un tamaño medio de partículas por
debajo de 2 micras, y la mayoría por debajo de una micra.

2º. - Un procedimiento según se reivindica
15 en el punto 1º, caracterizado porque se añade líquido or-
gánico cristalizante adicional y se continúa la trituración
hasta que se produce una pasta uniforme.

3º. - Un procedimiento según se reivindica
en los puntos 1º o 2º, caracterizado por el hecho de que el
auxiliar de trituración es un sólido soluble en agua, y que
20 se lixivia una vez que la trituración es completa.

4º. - Un procedimiento según se reivindica
en los puntos 1º, 2º o 3º, caracterizado por el hecho de
que el pigmento de ftalocianina es un pigmento de ftalocia-
25 nina de cobre.

5º. - Un procedimiento según se reivindica
en los puntos 1º, 2º o 3º, caracterizado por el hecho de
que el pigmento de ftalocianina es un pigmento de ftalocia-



C. 1947

180973

nina de cinc.

6ª. - Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 178.777.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

Este Memoria consta de catorce hojas escritas por una sola cara.

Madrid, 17 DIC. 1947

P. A.

Alberto de Elizaburu

Por Poder