



CASE 3-3250/MA 1425

387518

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>C 09</u>
SUBCLASE <u>B</u>

P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "UN PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR UN PIGMENTO AZUL DE FTALOCIANINA METALICA", a favor de la firma suiza J.R. GEIGY A.G., residente en BASILEA (Suiza).

- o -

MEMORIA DESCRIPTIVA

5. Este invento se refiere a un procedimiento de tratamiento pigmentario y en particular a un procedimiento de tratamiento pigmentario por medio del cual se produce un pigmento que tiene propiedades mejoradas de brillo y de fluencia.

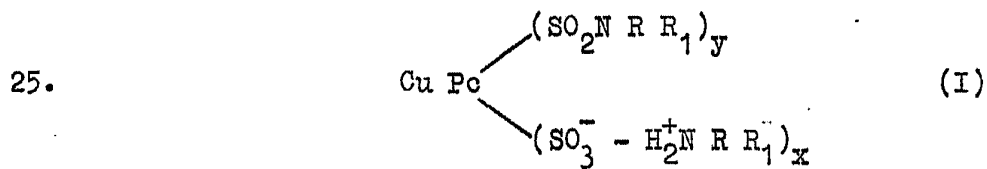
10. En nuestra patente inglesa nº 1.140.836 se describe y reivindica un procedimiento para tratar un pigmento azul de ftalocianina metálica, el cual comprende mezclar el pigmento de azul de ftalocianina, en forma pigmentaria seca, con un disolvente alifático polar que sea a lo menos



parcialmente miscible con el agua y separar del pigmento tratado el disolvente. Mediante este tratamiento con disolvente se logra una mejora importante en la intensidad o el brillo del pigmento tratado.

- 5. Ahora hemos descubierto que si este procedimiento de tratamiento con disolvente se combina con la adición al azul de ftalocianina metálica de una cuproftalocianina específica que contenga agrupaciones sulfonamídicas, se produce un pigmento que muestra, además de mejor brillo, propiedades muy mejoradas de fluencia, especialmente en las tintas.

- 10. En consecuencia, este invento proporciona un procedimiento en el cual se produce un pigmento con propiedades mejoradas de brillo, lustre, transparencia y fluencia, procedimiento que comprende poner en contacto un pigmento de azul de ftalocianina metálica, en forma pigmentaria seca, con un disolvente alifático polar que sea a lo menos parcialmente miscible con el agua y separar del pigmento tratado el disolvente, y en el que se añade al pigmento azul de ftalocianina metálica, antes de ponerlo en contacto con el disolvente, durante el contacto o después de separarlo del disolvente, una proporción secundaria de un derivado cuproftalocianínico de la fórmula:



en la que Cu Pc representa el radical de cuproftalocianina, clorado o no clorado, R representa un grupo alquílico con 1 a 20 átomos de carbono o un grupo arílico, R₁ representa

387518



- hidrógeno, un grupo alquílico con 1 a 20 átomos de carbono o un grupo arílico y el grupo alquílico o arílico puede estar disubstituído o substituído por substituyentes de hidroxilo, amino, alquilamino o amida, mientras que x e y representan cada uno 1, 2 ó 3, con tal de que la suma de x e y sea 2, 3 ó 4.
- 5.

- El pigmento de azul de ftalocianina puede ser ftalocianina de cobre, de cobalto, de zinc, de cadmio, de níquel o de otro metal de transición y puede contener halógeno (en especial, cloro) en la molécula ftalocianínica; se prefiere la ftalocianina cúprica, optativamente con 20% en peso de cloro, a lo sumo. De los complejos de cobre, el pigmento puede ser, por ejemplo, un azul de ftalocianina en forma alfa o beta o una mezcla de ambas formas cristalinas.
- 10.

- El pigmento de azul de ftalocianina metálica que sirve de material de partida y que ha de ser tratado con el disolvente y el derivado de la fórmula I se halla en forma pigmentaria seca. Para convertir el material no pigmentario bruto inicial a la forma pigmentaria puede emplearse cualquier método ordinario de acondicionamiento. En una modalidad preferida, el material bruto se convierte a la forma pigmentaria sometiénolo a molturación con una sal alcalinometálica o alcalinotérrea de un ácido orgánico o inorgánico; los ácidos orgánicos preferidos son los de 1 a 4 átomos de carbono, en especial el ácido acético, y los ácidos inorgánicos preferidos son el ácido clorhídrico y el ácido sulfúrico o una mezcla de tales ácidos. Sales específicas de presencia ventajosa durante la molturación son por lo tanto, entre otras, el cloruro sódico, el cloruro cálcico, el clo-
- 15.
- 20.
- 25.



- ruro potásico, el sulfato sódico, el sulfato magnésico, el acetato sódico y el acetato cálcico. La proporción de sal metálica utilizada en la operación de molienda es deseable que se halle dentro del intervalo de 50% a 1000% en peso, y más preferentemente de 200% a 500% en peso respecto al
5. peso de la ftalocianina metálica bruta que sirve de material de partida. La operación de molienda puede efectuarse utilizando solamente material bruto seco y sal metálica o bien actuando en presencia de una pequeña cantidad de un disolvente orgánico, por ejemplo de hidrocarburo o una amina orgánica, en especial tolueno, xileno, dimetilanilina o dietil anilina.
- 10.

- En otras modalidades menos preferidas, el material bruto de ftalocianina no pigmentaria puede ser convertido a la forma pigmentaria formando una dispersión o una pasta del material bruto en agua, mediante molturación (por ejemplo, en un molino de bolas) en presencia de un agente dispersante, que puede ser del tipo catiónico, aniónico o no iónico, y secando luego el material molido. En alternativa,
15. el material bruto de ftalocianina puede ser convertido en la forma pigmentaria por empastamiento con ácido, especialmente por agitación con ácido sulfúrico concentrado a temperatura elevada, vertimiento en agua de la mezcla ácida agitada, separación del pigmento y lavado de éste para eximirlo de ácido.
- 20.
- 25.

Aunque el material de partida pigmentario que ha de tratarse por el procedimiento de este invento puede hallarse en cualquier forma pigmentaria, es ventajoso utilizar una forma cuyo tamaño medio de partícula se halle en el

387518



intervalo de 0,02 a 1,0 micra.

El disolvente alifático polar con que se trata el pigmento es uno que sea a lo menos parcialmente miscible con el agua.

5. Los disolventes apropiados incluyen los alcanoles de 1 a 4 átomos de carbono en la cadena alquímica, por ejemplo metanol, etanol, n-propanol, isopropanol y n-butanol; los monocarboxilatos de alquilo con 1 a 4 átomos de carbono en la cadena alquímica, por ejemplo ésteres alquílicos de
10. ácidos alcanóicos, en especial el acetato de etilo; las dialquilcetonas de 1 a 4 átomos de carbono en cada cadena alquímica por ejemplo acetona, metiletilcetona o dietilcetona; los alcoxi-alcanoles de 1 a 4 átomos de carbono en cada una de las cadenas alquímicas de los componentes alcoxicos y
15. alcanóicos, por ejemplo 2-metoxi-etanol o 2-etoxi-etanol; o los alquilenglicoles de 2 a 6 átomos de carbono en la cadena alquilénica, por ejemplo etilenglicol o dietilenglicol.

20. El disolvente, si se desea, puede contener agua disuelta en proporción insuficiente para causar la separación en dos fases y puede por lo tanto ser, por ejemplo, etanol acuoso (por ejemplo, alcohol metilado industrial), una mezcla azeotrópica de etanol y agua o una mezcla azeotrópica de isopropanol y agua; en cada caso, el alcohol es el componente principal.

25. El tratamiento del pigmento con el disolvente puede efectuarse en una amplia variedad de condiciones; la temperatura y la presión particulares con que se efectúa el tratamiento y el tiempo que permanecen en contacto el pigmento y el disolvente dependen de la naturaleza del pigmento y

387518



- del disolvente, para asegurar la mejora óptima de las propiedades pigmentarias. Aunque de preferencia el pigmento se pone en contacto con el disolvente a temperatura en la escala desde 10°C hasta el punto de ebullición del disolvente
5. a la presión aplicada, se prefiere particularmente una temperatura desde 50°C hasta el punto de ebullición cuando el tratamiento se efectúa a la presión atmosférica. Aunque, si se desea, puede aplicarse presión sobreatmosférica, por ejemplo cuando el disolvente utilizado es muy volátil a la temperatura elegida para el tratamiento, por lo general resulta conveniente tratar el pigmento con el disolvente a presión atmosférica o prácticamente atmosférica.
- 10.

- La proporción de disolvente con que se trata el pigmento en el procedimiento se halla preferentemente en la escala de 0,5 a 20 partes en peso de disolvente por parte en peso de pigmento, y se prefiere particularmente la proporción de 1 a 15 y en especial de 5 a 10 partes en peso de disolvente por parte en peso de pigmento. Si la proporción de disolvente a pigmento es superior a la de la escala preferida, no se logra ninguna mejora significativa de las propiedades pigmentarias del pigmento tratado. Si la proporción de disolvente a pigmento es inferior a la de la escala preferida, la intensidad o el brillo del pigmento tratado son inferiores a los del mismo pigmento cuando se le trata con una proporción de disolvente dentro de la escala preferida.
- 15.
- 20.
- 25.

Después de tratar el pigmento con el disolvente, puede separarse éste, por ejemplo mediante filtración o centrifugación del pigmento tratado. El lavado ulterior del pigmento tratado es por lo general superfluo y en realidad

387518



- puede afectar perniciosamente a las propiedades pigmentarias mejoradas; no obstante, si se lava el pigmento tratado, por ejemplo para eliminar el etilenglicol u otro disolvente de punto de ebullición alto, es preferible lavarlo con agua o
5. con acetona, isopropanol u otro disolvente de punto de ebullición bajo con el que sea miscible el disolvente de punto de ebullición alto.

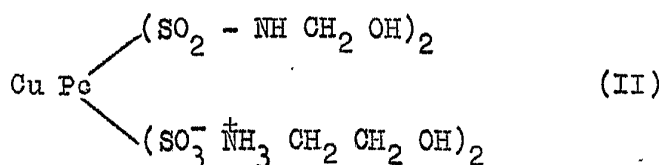
- El pigmento que se trata puede hallarse en forma de una mezcla del azul de ftalocianina metálica con una sal, especialmente la mezcla resultante de la preparación de las
10. materias colorantes en forma pigmentaria por molturación con la sal; la mezcla del disolvente orgánico y el pigmento se trata luego de preferencia mezclándola con una proporción de agua suficiente para disolver la sal existente, destilando el disolvente orgánico de la mezcla líquida bifásica re-
15. sultante, separando por filtración o de otro modo el pigmento obtenido como residuo y lavando éste con agua hasta que está exento de sales.

- Los sustituyentes R y R₁ de los derivados de ftalocianina cúprica de la fórmula I pueden representar cada uno un grupo alquílico cíclico o acíclico de 1 a 20, y preferentemente de 1 a 6, átomos de carbono; por ejemplo, un grupo de metilo, etilo, propilo, butilo, hexilo, ciclohexilo, octilo, decilo, dodecilo, octadecilo o eicosilo, pero
20. preferentemente etilo. En alternativa, uno de los símbolos R y R₁ ambos pueden representar un radical arílico, en especial un radical fenílico. Estos grupos alquílicos pueden estar insustituídos, pero es deseable que estén substituídos por uno o más sustituyentes, de preferencia un substi-
- 25.



tuyente que puede ser un grupo amínico, un grupo alquilamínico (de preferencia, con 1 a 4 átomos de carbono en la cadena alquílica), un grupo amínico o, lo más preferiblemente, un grupo hidroxílico.

- 5. De los derivados de ftalocianina cúprica de la fórmula I, se prefieren los derivados en los que R₁ representa hidrógeno, R representa un grupo alquílico con 1 a 6 átomos de carbono, substituído por un grupo hidroxílico, y los símbolos x e y representan cada uno 2. Un derivado particularmente preferido de la fórmula I es:



- 15. Los derivados de ftalocianina cúprica de la fórmula I pueden producirse, por ejemplo, haciendo reaccionar ftalocianina cúprica que contenga x grupos de ácido sulfúrico e y grupos de cloruro de sulfonilo con 2 a 4 moléculas de una amina RNHR₁ (donde x, y, R y R₁ tienen el mismo significado que antes) o con una mezcla de tales aminas.

- 20. Hasta el 20% en peso, y preferentemente de 5% a 12,5% en peso, del derivado de ftalocianina cúprica de la fórmula I, respecto al peso de la ftalocianina metálica no tratada, puede incorporarse a esta última. Las cantidades superiores a ésta dan resultados menos deseablemente verdes y las cantidades menores del 5% en peso son menos eficaces para producir las deseadas mejoras de las propiedades pigmentarias.

- 25. El derivado de ftalocianina cúprica de la fórmula I puede incorporarse durante cualquiera de las diversas eta-

387518



pas implicadas en el procedimiento de este invento. Por ejemplo, el derivado de la fórmula I puede ser incorporado durante cualquier acondicionamiento (como la molturación con sal) de la materia bruta inicial, durante el tratamiento con el disolvente o después de la eliminación del disolvente.

5. Aunque el grado de mejora de las propiedades pigmentarias que aporta el procedimiento de este invento, depende en cierto grado del pigmento que se trata, del disolvente que se use y de las condiciones de tratamiento, puede lograrse un aumento en el lustre y la transparencia y asimismo hasta un 25% en la intensidad o el brillo (conocido en otros términos como "clean-ness") del pigmento, especialmente en los sistemas flexográficos de tinta líquida a base de poliamidas o nitrocelulosa.

10. Aunque el procedimiento de este invento puede efectuarse utilizando cualquier "pigmento azul" de ftalocianina en forma pigmentaria seca, el procedimiento puede llevarse a cabo con particular ventaja, según una modalidad del invento, utilizando como material de partida una mezcla de las formas alfa y beta del azul de ftalocianina; realizando el procedimiento con tales mezclas, el pigmento puede ser convertido en azul de ftalocianina que se halle fundamentalmente en la forma beta. De esta manera pueden producirse pigmentos de azul de ftalocianina de la forma beta de gran intensidad pigmentaria.

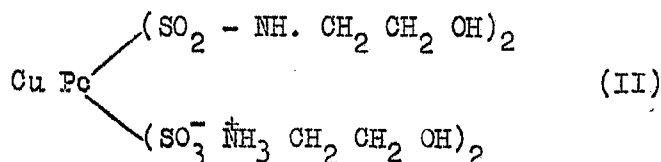
15. Los ejemplos que siguen contribuyen a ilustrar el invento. Las partes en peso que en ellos se indican se hallan respecto a los volúmenes en la misma relación que



el kilogramo al litro. Las partes y los porcentajes están expresados en peso a menos que se advierta otra cosa.

Ejemplo 1

5. Se molieron 25 partes de beta-cupro-ftalocianina bruta con 45 partes de sulfato sódico anhidro y 5 partes de acetato sódico anhidro, hasta que la ftalocianina estuvo en forma pigmentaria. Luego se añadió la mezcla de pigmento y sal a 250 partes de isopropanol y se calentó la mezcla en condiciones de reflujo por 4 horas. Se agregaron 250 partes
10. de agua y se eliminó el disolvente por destilación. Se añadieron 2,5 partes del compuesto de la fórmula:



15. disueltas en 250 partes de agua y se rebajó el pH de la mezcla hasta 1,0 por adición de ácido clorhídrico. Después de agitar el conjunto a 60°C por 30 minutos, se filtró la suspensión, se la lavó con agua para eximirla de las sales solubles y se la secó a 60°C.
20. El pigmento así producido mostró excelentes propiedades de brillo y de fluencia en los sistemas de tinta flexográfica a base de poliamida y nitrocelulosa. En cambio, un pigmento producido por el mismo método pero sin adición del compuesto de la fórmula II mostró propiedades de fluencia inferiores.
- 25.

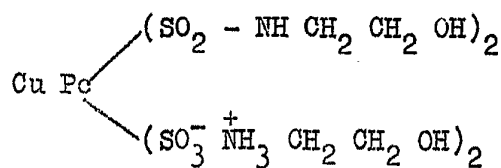
Ejemplo 2

Se molieron 25 partes de cupro-ftalocianina clorada, que contenía 2,0% en peso de cloro, con 54,5 partes de cloruro cálcico hidratado, 15,5 partes de cloruro cálcico



co anhidro y 5 partes de acetato sódico anhidro, por 8 horas. Luego se añadió la mezcla de sal y pigmento a 333 partes de isopropanol y se calentó el conjunto en condiciones de reflujo por 4 horas.

5. Se agregaron despacio 2,5 partes del compuesto de la fórmula:



10. en 250 partes de agua y a continuación se eliminó el disolvente por destilación. Se añadieron 10 partes de ácido clorhídrico concentrado y, después de agitar por 30 minutos a 60°C, se filtró la lechada, se la lavó con agua caliente hasta eximirla de las sales solubles y se la secó a 60°C.

15. El pigmento producido presentó buenas propiedades de brillo y de fluencia en las tintas de polimida.

Ejemplo 3

20. 50 partes de una cupro-ftalocianina preparada por empastamiento con ácido se añadieron a 500 partes de acetona y luego se agitó y calentó la mezcla en condiciones de reflujo por 4 horas. Se añadieron 100 partes de sulfato sódico disueltas en 500 partes de agua y se eliminó de la mezcla la acetona por destilación. Se agregaron 5 partes del compuesto de la fórmula

25.
$$\text{Cu Pc} \begin{cases} (\text{SO}_2 \text{ NH CH}_2 \text{ CH}_2 \text{ OH})_2 \\ (\text{SO}_3^- \overset{+}{\text{NH}}_3 \text{ CH}_2 \text{ CH}_2 \text{ OH})_2 \end{cases} \quad (\text{II})$$

disueltas en 50 partes de agua y se rebajó el pH de la mezcla hasta 1,0 por adición de ácido clorhídrico. Luego se



filtró la lechada, se la lavó y se la secó a 60°C.

El pigmento resultante presentó en una tinta de poliamida propiedades de fluencia mucho mejores que un compuesto semejante producido por un método parecido, pero sin adición del compuesto de la fórmula II.

5.

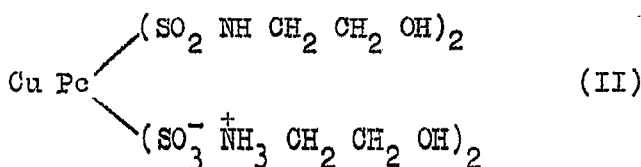
Se logra una mejora semejante de las propiedades de fluencia procediendo de acuerdo con el invento como se ha descrito en el Ejemplo 3, pero utilizando, en lugar del compuesto de la fórmula II, un compuesto producido por reacción de un mol de cupro-ftalocianina que contiene dos grupos de ácido sulfúrico y dos grupos de cloruro de sulfonilo con dos moles de 2-etilhexilamina y dos moles de n-butilamina.

10.

Ejemplo 4

Se molieron 25 partes de beta-cupro-ftalocianina bruta y 3,3 partes del compuesto de la fórmula

15.



20.

con 70 partes de sulfato sódico anhidro y 5 partes de acetato sódico anhidro. Luego se añadió esta mezcla a 333 partes de isopropanol y se calentó el conjunto en condiciones de reflujo por 4 horas. Se añadieron 250 partes de agua y se eliminó el isopropanol por destilación. Se rebajó el pH de la lechada hasta 1,0 por adición de ácido clorhídrico, se filtró la lechada, se lavó con agua caliente la torta del filtro, hasta eximirla de las sales solubles, y se la secó a 60°C.

25.

El pigmento producido tiene buenas propiedades de fluencia en las tintas de poliamida.

387518

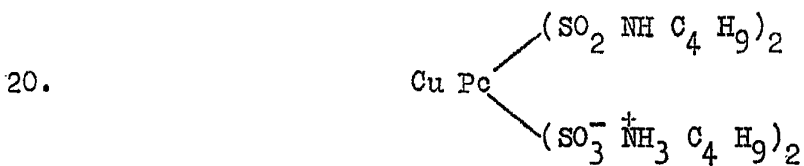


Ejemplo 5

Se molieron 25 partes de beta-cupro-ftalocianina bruta con 70 partes de sulfato sódico anhidro y 5 partes de acetato sódico anhidro, hasta que estuvo convertida a la forma pigmentaria. Se agitó la mezcla de pigmento y sal en 333 partes de isopropanol que contenía 3,3 partes del compuesto de la fórmula II definido en el Ejemplo I y se calentó la mezcla en condiciones de reflujo por 4 horas. Se agregaron 250 partes de agua y se eliminó el disolvente por destilación. Después de reducir el pH de la mezcla hasta 1,0 por adición de ácido clorhídrico, se filtró la lechada, se lavó con agua caliente la torta del filtro y se la secó a 60°C.

El pigmento resultante tiene buenas propiedades de fluencia en las tintas de poliamida y de nitrocelulosa.

Se lograron resultados semejantes procediendo tal como se ha descrito en el Ejemplo 5, pero reemplazando el compuesto de la fórmula II por el compuesto de la fórmula



REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente británica nº 3330/70 del 23 de enero de 1970.

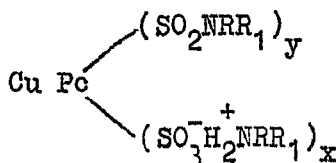
1.- Un procedimiento para producir un pigmento azul de ftalocianina metálica que comprende poner en contacto un pigmento azul de ftalocianina metálica, en forma





pigmentaria seca, con un disolvente alifático polar que sea a lo menos parcialmente miscible con el agua y separar el disolvente del pigmento tratado, caracterizado por añadirse al pigmento azul de ftalocianina metálica, antes de que esta

5. blezca contacto con el disolvente, durante el contacto o después de separarlo del disolvente, una proporción secundaria de un derivado de cupro-ftalocianina de la fórmula



10.

en la que Cu Pc representa el radical de cupro-ftalocianina, clorado o no clorado; R representa un grupo alquílico con 1 a 20 átomos de carbono o un grupo arílico; R₁ representa hidrógeno, un grupo alquílico de 1 a 20 átomos de carbono o un grupo arílico, y el grupo alquílico o arílico está insubstituído o substituído por substituyentes de hidroxilo, amino, alquilamino o amida; y x e y representan cada uno 1, 2 ó 3, con la condición de que la suma de x e y sea 2, 3 ó 4.

15.

20.

2.- Un procedimiento como se define en la reivindicación 1, caracterizado en que el pigmento ftalocianínico es cupro-ftalocianina.

25.

3.- Un procedimiento como se define en las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado en que el tamaño medio de las partículas del pigmento se halla en la gama de 0,02 a 1,0 micra.

4.- Un procedimiento como se define en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado en que el disolvente es un alcanol con 1 a 4 átomos de carbono en

387518



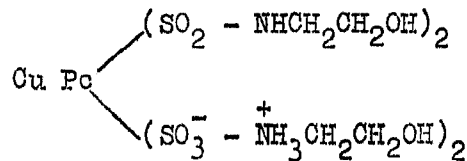
la cadena alquílica, un monocarboxilato de alquilo con 1 a 4 átomos de carbono en la cadena alquílica, una dialquil-cetona con 1 a 4 átomos de carbono en cada cadena alquílica, un alcoxi-alcanol con 1 a 4 átomos de carbono en cada una de las cadenas alquílicas de los compuestos de alcoxilo y alcanol, o un alquilenglicol con 2 a 6 átomos de carbono en la cadena alquilénica.

5.- Un procedimiento como se define en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por efectuarse a temperatura en la escala desde 50°C hasta el punto de ebullición del disolvente y a la presión atmosférica.

6.- Un procedimiento como se define en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado en que la proporción de disolventes a pigmento está en la escala de 5 a 10 partes en peso de disolvente por parte en peso de pigmento.

7.- Un procedimiento como se define en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado en que el compuesto de la fórmula I es un compuesto de la fórmula.

20.



8.- Un procedimiento como se define en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por incorporarse al pigmento que se ha de tratar una proporción del compuesto de la fórmula I entre 5% y 12,5% en peso respecto al peso del pigmento no tratado.

9.- Un procedimiento como se define en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado en que



387518



el pigmento que sirve de materia de partida es una mezcla de las formas alfa y beta del pigmento de azul de ftalocianina.

5. 10.- Un procedimiento para producir un pigmento azul de ftalocianina metálica.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 16 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 22 de Enero de 1971.

10.

p. a. JAIME ISERN

p. p.

~~_____~~
Firmado: JOSE F. NIETO

MTA

