



27 JUL.

Int. Cl.: E09 B 11 G 03 G

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C
CLASE _____
SUBCLASE _____

404663

404663

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de un a

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: XEROX CORPORATION

RESIDENCIA: Xerox Square, ROCHESTER, New York 14603,
USA.

ENUNCIADO: UN PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR FTALO
CIANINA DE TETRA-(ALQUILSULFONAMIDO)
COBRE.

Prioridad: Patente estadounidense n.º 163.461 del 16.7.71.

MGS. -

404663



1

COMPENDIO DE LA DESCRIPCION

5

Se describe un nuevo método para producir ftalocianina de tetra-(alquilsulfonamido) cobre, que da por resultado rendimientos sustancialmente mayores. El método comprende clorosulfonar ftalocianina de cobre, secar la mezcla de reacción y amidar entonces de modo que provee una ftalocianina de tetra-(alquilsulfonamido) cobre. Se comprueba que estas composiciones son útiles como matizadores en electroftografía.

10

FUNDAMENTOS DE LA INVENCION

15

20

25

30

La presente invención se relaciona con la preparación de materiales colorantes de ftalocianina y más específicamente con la preparación de materiales colorantes de ftalocianina de tetra-(alquilsulfonamido) cobre. Se conoce hacer reaccionar ftalocianina de cobre con un exceso de ácido clorosulfónico durante un periodo de tiempo suficiente para producir su cloruro de tetrasulfonilo, seguido por amidación de modo que provee una ftalocianina de tetra-(alquilsulfonamido) cobre que es útil como pigmento en matizadores electrostatográficos, especialmente cuando los grupos alquilo son de alto peso molecular. Clorosulfonaciones típicas de esta clase se encuentran más específicamente descritas en las patentes norteamericanas nº 2.219.330 y 2.288.478. Un procedimiento para la producción de materiales colorantes de ftalocianina en que se hace reaccionar un haluro de ácido ftalocianina sulfónico con una alcoxilquilamina de bajo peso molecular, está más específicamente descrita en la patente norteamericana nº 2.897.207. Para asegurar que la ftalocianina de cobre queda convertida por completo al cloruro de tetrasulfonilo, se



404663

1 reduce la temperatura después de la clorosulfonación y se
agrega entonces un reactivo que convierte cualquier grupo
de ácido sulfónico libre a grupos de cloruro de sulfonilo
por ejemplo cloruro de tionilo. El método utilizado comun-
5 mente para preparar una ftalocianina de tetra-(alquilsul-
fonamido) cobre comprende la clorosulfonación de ftalocia-
nina de cobre, la conversión de cualquier grupo de ácido
sulfónico libre a grupos de cloruro de sulfonilo por via de
una reacción con un reactivo que convierte cualquier gru-
10 po de ácido sulfónico libre a grupos de cloruro de sulfo-
nilo, tal como cloruro de tionilo, aislamiento del produc-
to mediante enfriamiento brusco en una mezcla de hielo y
agua, reacción de la torta de filtro húmeda con una alqui-
lamina, precipitación del producto crudo mediante enfriamiento
15 brusco, y purificación. Aunque un procedimiento de esta
clase ha demostrado ser práctico y eficaz para producir es-
tas sulfonamidas, los rendimientos obtenidos al utilizar
un procedimiento de esta clase han resultado indeseable-
mente bajos.

20 RESUMEN DE LA INVENCIÓN

En consecuencia, una de las finalidades de la
presente invención es proveer un procedimiento para prepa-
rar una ftalocianina de cobre de alquilsulfonamido de es-
ta clase, que está desprovisto de las deficiencias mencio-
25 nadas más arriba.

Otra finalidad de la presente invención es pro-
veer un método para preparar ftalocianina de tetra-(alquil-
sulfonilamido) cobre que tiene un rendimiento sustancial-
mente mayor.

30 Otra finalidad de la presente invención es proveer



1 un nuevo método para preparar ftalocianina de tetra-(oc-
tadecilsulfonamido) cobre.

5 Otra finalidad de la presente invención es pro-
veer un nuevo método para preparar sulfonamidas de ftalo-
cianina de cobre que son útiles como matizadores en elec-
trofotografía.

10 En términos generales, se logran estas y otras
finalidades, de acuerdo con el procedimiento de la pre-
sente invención, utilizando una etapa de secado, por ejem-
plo evaporación bajo presión reducida, antes de la etapa
de amidación. Al utilizar una etapa de esta clase, la eli-
minación resultante de agua hace al producto más manipula-
ble, además de eliminar, o por lo menos sustancialmente
15 reducir, la hidrólisis del cloruro de sulfonilo a ácido
sulfónico que reduce la eficacia del subsiguiente proce-
dimiento de amidación. Aunque el empleo de una etapa de
secado mecánico aumenta sustancialmente el rendimiento ob-
tenido, puede resultar deseable secar químicamente la mez-
cla de reacción con un solvente miscible con agua, por
20 ejemplo un alcohol, para reducir el tiempo necesario para
el secado mecánico y el equipo adicional. Cuando se uti-
liza un lavado con alcohol de esta clase, se obtiene sor-
prendentemente rendimientos sustancialmente mayores que
cuando se separa por otros medios una cantidad similar
25 de agua. Por ejemplo, en una reacción típica, se hace re-
accionar 0,180 mol de amina con una torta de filtro húme-
da que contiene 0,045 mol de cloruro de tetrasulfonilo
de ftalocianina de cobre duante 11 horas a 50°C lo cual
da por resultado un rendimiento global de 32,4%. Se cal-
30 cula aproximadamente en este caso que la torta húmeda con-



404663

7 JUL. 1972

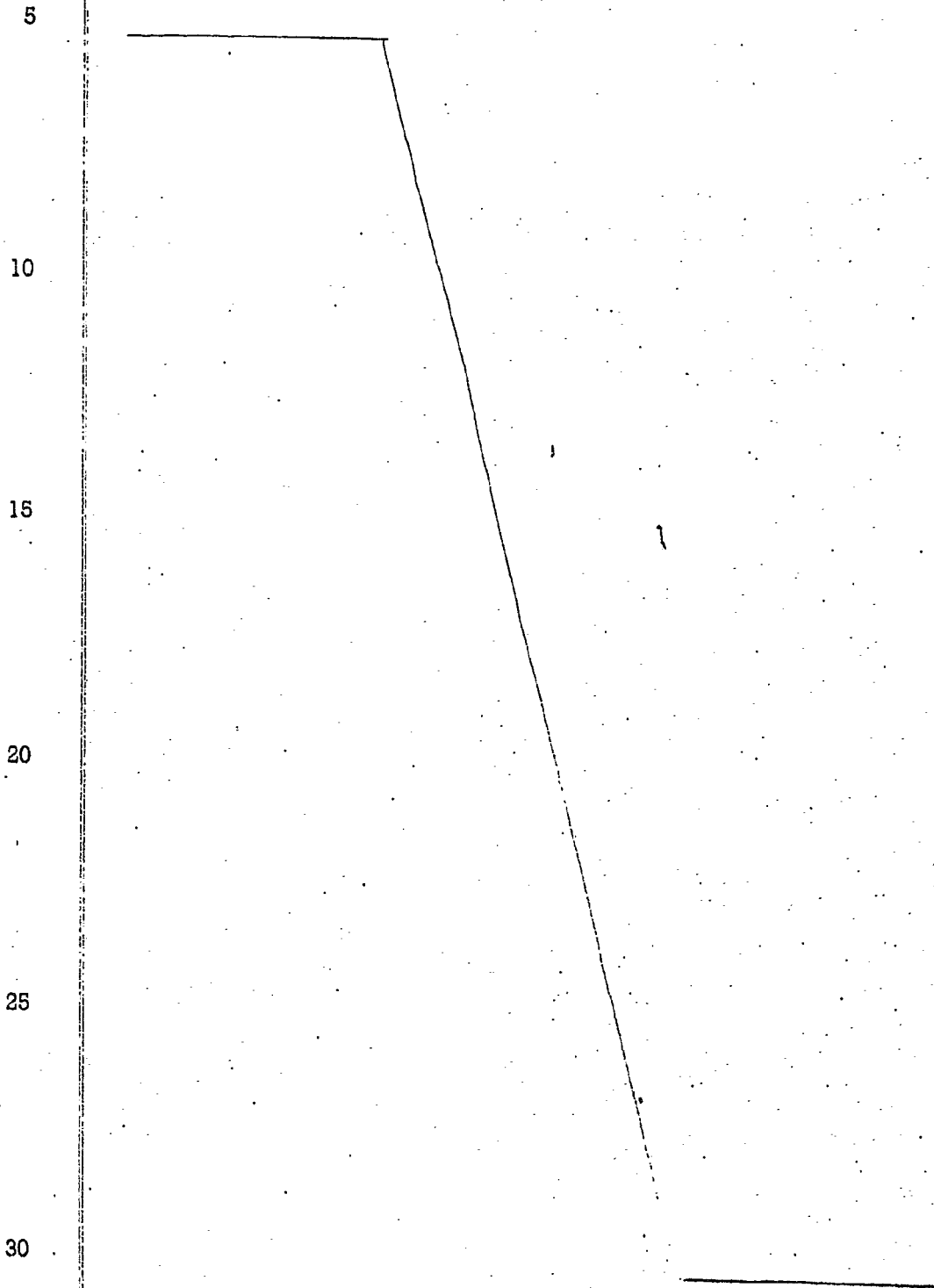
1 tiene aproximadamente 71% de agua. Cuando se somete la tor
ta de filtro a un periodo de 4 dias de secado bajo pre-
sion reducida, lo cual da por resultado la virtual elimi-
nacion de la totalidad del agua de la torta de filtro an-
5 tes de la amidacion bajo las mismas condiciones, se obtie-
ne un rendimiento sustancialmente mayor de 65,4%. Sin em-
bargo, cuando se lava 0,03 mol de cloruro de tetrasulfo-
nilo de ftalocianina de cobre con etanol antes de la amida-
cion y subsiguientemente se amida durante un periodo de -
10 tiempo considerablemente mas breve, es decir 3 horas, a
80°C se obtiene un rendimiento sorprendentemente mas ele-
vado de 85,6%. Todavia en otra reaccion, en que la presen-
cia de etanol se mide aproximadamente a 44,3% despues del
lavado con etanol bajo las mismas condiciones, se obtiene
15 un rendimiento de 83%. Ademas, cuando se opera la reaccion
bajo las mismas condiciones, con la excepcion de que se
seca la torta de filtro bajo presion reducida para elimi-
nar sustancialmente la presencia de etanol, se comprueba
que el rendimiento es 75,5% lo cual indica que la presen-
20 cia continuada del etanol durante la amidacion puede en
realidad activar en alguna manera la conversion a la ami-
da. Por lo tanto, se puede ver que el uso de un lavado
con alcohol no solo requiere menos tiempo que el secado
mecanico para la eliminacion del agua, sino que en alguna
25 manera sorprendentemente aumenta sustancialmente el rendi-
miento. La siguiente tabla sirve para resumir otros resul-
tados que destacan claramente que el uso de un lavado con
alcohol inferior no solo facilita considerablemente la -
separacion del agua, y por lo tanto reduce sustancialmente
30 la reaccion de hidrolisis competitiva que interfiere con

7 JUL 1972



404663

1 la reacción de amidación, sino que tambien aumenta consi-
derablemente en alguna manera el rendimiento total con-
trariamente al caso de otros solventes miscibles con
5 agua.





404663

404663

1

TABLA I

PREPARACION DE ETALOCIANINA DE COBRE DE TETRA-(OCTADECILSULFONAMIDO)

Exp.	Moles CuFe(SO ₂ Cl) ₄	Tratamiento	% Volátiles	Amina Moles	Condiciones	Rend. crudo	Recuperación por Purificación	Rend. Global %
1	0,045	Nada-Torta húmeda	71,0	0,180	11 hr @ 50°C	45,4	71,5	32,4
2	0,045	Secado 4 días-pres. redac.	0	0,180	11 hr @ 50°C	76,0	86	65,4
3(a)	0,03	Secado con aire 17 hr.	19,5	0,12	11 hr @ 50°C	56,0	80,4	45,0
4	0,03	Secado con pres.reduc. 17 hr.	51,5	0,12	11 hr @ 50°C	53,5	79,2	42,3
5	0,03	Nada-Torta húmeda	70,0	0,24	11 hr @ 50°C	74,0	65	48
6	0,03	Secado con aire 17 hr.	19,0	0,12	5 hr @ 80°C	54,6	79	43
7	0,03	Secado con aire 18 hr.	11,0	0,24	11 hr @ 50°C	79,5	67	52,5
8	0,03	Secado con aire 18 hr.	12,7	0,12	2,5 hr @ 80°C	56,0	76	42,7
9	0,03	Secado con aire 18 hr.	7,4	0,15	3 hr @ 80°C	65,0	84,0	52,0
10	0,03	Secado con aire 18 hr.	8,0	0,18	3 hr @ 80°C	72,0	76,8	55,2
11(b)	0,03	Secado con aire 18 hr.	7,1	0,12	3 hr @ 80°C	53,6	50,0	26,3
12(c)	0,03	Secado con aire 18 hr.	8,8	0,12	3 hr @ 80°C	48,3	37,2	18,0
13	0,03	Lavado con acetona	-	0,12	3 hr @ 80°C	33,0	74,0	24,6
14	0,03	Lavado con tetrahidrofurano	-	0,12	3 hr @ 80°C	25,8	73,0	18,8
15	0,03	Lavado con metanol	-	0,12	3 hr @ 80°C	79,6	89,0	70,4
16	0,03	Lavado con dioxano	-	0,12	3 hr @ 80°C	35,0	79,0	27,6
17	0,03	Lavado con etanol	-	0,12	3 hr @ 80°C	93,0	92	85,6
19	0,03	2 hr @ 135°C con C180H 23,0 5 hr @ 80°C con SOCl ₂ Secado con aire - 18 hr.	23,0	0,12	3 hr @ 80°C	60,0	79,0	47,5
20	0,03	4 hr @ 135°C con C180H 20,0 2,5 hr @ 80°C con SOCl ₂ Secado con aire - 18 hr.	20,0	0,12	3 hr @ 80°C	54,0	86,0	47,0
21	0,03	Lavado con etanol	44,3	0,12	3 hr @ 80°C	89,6	93,0	83,0
22	0,03	Lavado con metanol	41,8	0,12	3 hr @ 80°C	77,0	89,4	68,8

5

10

15

20

25

30

404663



TABLA I

PREPARACION DE FTALOCIANINA DE COBRE DE TETRA-(C)

Exp.	CuPc(SO ₂ Cl) ₄	Tratamiento	%		Condiciones
	Moles		Volátiles	Amina Moles	
1	0,045	Nada-Torta húmeda	71,0	0,180	11 hr @ 5
2	0,045	Secado 4 dias-pres. reduc.	0	0,180	11 hr @ 5
3(a)	0,03	Secado con aire 17 hr.	19,5	0,12	11 hr @ 5
4	0,03	Secado con pres.reduc. 17 hr.	31,5	0,12	11 hr @ 5
5	0,03	Nada-Torta húmeda	70,0	0,24	11 hr @ 5
6	0,03	Secado con aire 17 hr.	19,0	0,12	5 hr @ 8
7	0,03	Secado con aire 18 hr.	11,0	0,24	11 hr @ 5
8	0,03	Secado con aire 18 hr.	12,7	0,12	2,5 hr @ 8
9	0,03	Secado con aire 18 hr.	7,4	0,15	3 hr @ 8
10	0,03	Secado con aire 18 hr.	8,0	0,18	3 hr @ 8
11(b)	0,03	Secado con aire 18 hr.	7,1	0,12	3 hr @ 8
12(c)	0,03	Secado con aire 18 hr.	8,8	0,12	3 hr @ 8
13	0,03	Lavado con acetona	-	0,12	3 hr @ 8
14	0,03	Lavado con tetrahidrofurano	-	0,12	3 hr @ 8
15	0,03	Lavado con metanol	-	0,12	3 hr @ 8
16	0,03	Lavado con dioxano	-	0,12	3 hr @ 8
17	0,03	Lavado con etanol	-	0,12	3 hr @ 8
19	0,03	2 hr @ 135°C con ClSO ₂ H 5 hr @ 80°C con SOCl ₂ Secado con aire - 18 hr.	23,0	0,12	3 hr @ 8
20	0,03	4 hr @ 135°C con ClSO ₂ H 2,5 hr @ 80°C con SOCl ₂ Secado con aire - 18 hr.	20,0	0,12	3 hr @ 8
21	0,03	Lavado con etanol	44,3	0,12	3 hr @ 8
22	0,03	Lavado con metanol	41,8	0,12	3 hr @ 8

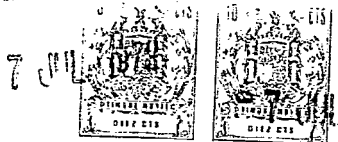


TABLA I

ION DE FTALOCIANINA DE COBRE DE TETRA-(OCTADECILSULFONAMIDO)

amiento	% Volátiles	Amina Moles	Condiciones	Rend. crudo	Recuperación por purificación. %	Rend. global %
ta húmeda	71,0	0,180	11 hr @ 50°C	45,4	71,5	32,4
dias-pres.	0	0,180	11 hr @ 50°C	76,0	86	65,4
on aire 17 hr.	19,5	0,12	11 hr @ 50°C	56,0	80,4	45,0
on pres.reduc.	31,5	0,12	11 hr @ 50°C	53,5	79,2	42,3
ta húmeda	70,0	0,24	11 hr @ 50°C	74,0	65	48
on aire 17 hr.	19,0	0,12	5 hr @ 80°C	54,6	79	43
on aire 18 hr.	11,0	0,24	11 hr @ 50°C	79,5	67	52,5
on aire 18 hr.	12,7	0,12	2,5 hr @ 80°C	56,0	76	42,7
on aire 18 hr.	7,4	0,15	3 hr @ 80°C	65,0	84,0	52,0
on aire 18 hr.	8,0	0,18	3 hr @ 80°C	72,0	76,8	55,2
on aire 18 hr.	7,1	0,12	3 hr @ 80°C	53,6	50,0	26,3
on aire 18 hr.	8,8	0,12	3 hr @ 80°C	48,3	37,2	18,0
on acetona	-	0,12	3 hr @ 80°C	33,0	74,0	24,6
on tetrahidro-	-	0,12	3 hr @ 80°C	25,8	73,0	18,8
on metanol	-	0,12	3 hr @ 80°C	79,6	89,0	70,4
on dioxano	-	0,12	3 hr @ 80°C	35,0	79,0	27,6
on etanol	-	0,12	3 hr @ 80°C	93,0	92	85,6
135°C con ClSO_2H 80°C con SOCl_2 on aire - 18 hr.	23,0	0,12	3 hr @ 80°C	60,0	79,0	47,5
35°C con ClSO_2H 80°C con SOCl_2 on aire - 18 hr.	20,0	0,12	3 hr @ 80°C	54,0	86,0	47,0
on etanol	44,3	0,12	3 hr @ 80°C	89,6	93,0	83,0
on metanol	41,8	0,12	3 hr @ 80°C	77,0	89,4	68,8

404663

404663

874 8 -

TABLA I
(Continuación)

PREPARACION DE ETALOCIANINA DE COBRE DE TETRA-(OCTADECILSULFONAMIDO)

Exo.	Moles	Tratamiento	% Volátiles	Amina moles	Condiciones	Rend. crudo	Recuperación por purificación %	Rend. Global %
24	0,03	2 hr @ 135°C con $ClSO_2H$ 2,5 hr @ 80°C con $SOCl_2$ Secado con aire - 18 hr.	14,7	0,12	3 hr @ 80°C	66,0	92,6	61,0
25	0,03	2 hr @ 145°C con $ClSO_2H$	32,1	0,12	3 hr @ 80°C	46,5	84,0	39,2
26	0,18	2 hr @ 135°C con $ClSO_2H$ 2,5 hr @ 80°C con $SOCl_2$ Lavado con etanol	52	0,90	3 hr @ 80°C	83,0	85,0	70,2
27	0,18	2 hr @ 135°C con $ClSO_2H$ 2 hr @ 80°C con $SOCl_2$ Lavado con etanol	46,5	0,90	3 hr @ 80°C	79,0	91,4	71,6
28	0,03	2 hr @ 135°C con $ClSO_2H$ 2,5 hr @ 80°C con $SOCl_2$ Lavado con etanol Secado con pres.reduc.	0	0,12	3 hr @ 80°C	83,5	90,2	75,5
29	0,79	2 hr @ 135°C con $ClSO_2H$ 25 hr @ 80°C con $SOCl_2$ Lavado con etanol	46,5	4,0	3 hr @ 80°C	88,7	84,3	74,8
30	0,79	2 hr @ 135°C con $ClSO_2H$ 25 hr @ 80°C con $SOCl_2$ Lavado con etanol	45,0	4,0	3 hr @ 80°C	91,0	88	80,2

(a) Crudo precipitado en metanol, purificación mediante el sistema cloroformo-metanol.

(b) Crudo precipitado en metanol, purificación mediante el sistema cloroformo-isopropanol.

(c) Crudo precipitado en isopropanol, purificación mediante el sistema cloroformo-isopropanol.

1

5

10

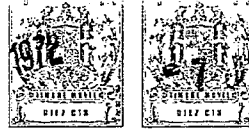
15

20

25

30

404663



372 8 -

1
5
10
15
20
25
30

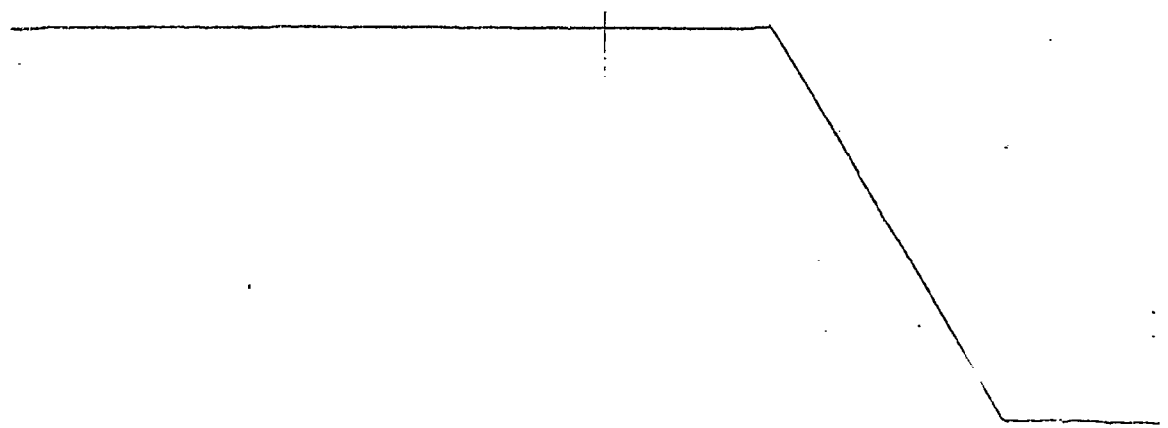
1
5
10
15
20
25
30

TABLA I
(Continuación)

PREPARACION DE ETALOCIANINA DE COBRE DE TETRA-(OC)

Exp.	$CuPc(SO_2Cl)_4$ Moles	Tratamiento	% Volá- tiles	Amina moles	Condicio
24	0,03	2 hr @ 135°C con $ClSO_3H$ 2,5 hr @ 80°C con $SOCl_2$ Secado con aire - 18 hr.	14,7	0,12	3 hr @
25	0,03	2 hr @ 145°C con $ClSO_3H$	32,1	0,12	3 hr @
26	0,18	2 hr @ 135°C con $ClSO_3H$ 2,5 hr @ 80°C con $SOCl_2$ Lavado con etanol	52	0,90	3 hr @
27	0,18	2 hr @ 135°C con $ClSO_3H$ 2 hr @ 80°C con $SOCl_2$ Lavado con etanol	46,5	0,90	3 hr @
28	0,03	2 hr @ 135°C con $ClSO_3H$ 2,5 hr @ 80°C con $SOCl_2$ Lavado con etanol Secado con pres.reduc.	0	0,12	3 hr @
29	0,79	2 hr @ 135°C con $ClSO_3H$ 25 hr @ 80°C con $SOCl_2$ Lavado con etanol	46,5	4,0	3 hr @
30	0,79	2 hr @ 135°C con $ClSO_3H$ 25 hr @ 80°C con $SOCl_2$ Lavado con etanol	45,0	4,0	3 hr @

- (a) Crudo precipitado en metanol, purificación mediante el sistema cl
(b) Crudo precipitado en metanol, purificación mediante el sistema cl
(c) Crudo precipitado en isopropanol, purificación mediante el sistema





404663

TABLA I
(Continuación)

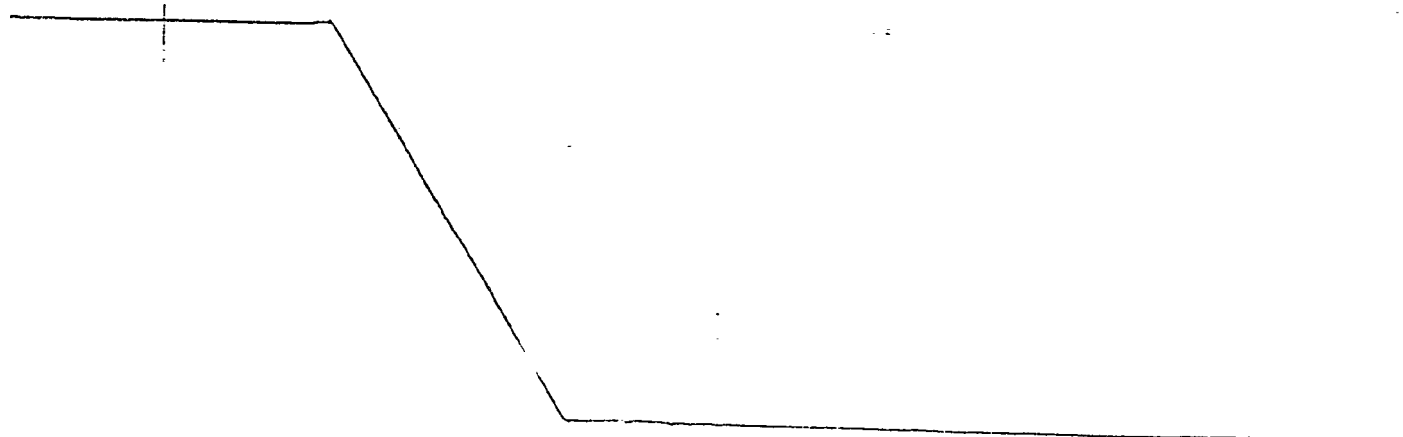
RACION DE FTALOCIANINA DE COBRE DE TETRA-(OCTADECILSULFONAMIDO)

tratamiento	% Volátiles	Amina moles	Condiciones	Rend. crudo	Recuperación por purificación %	Rend. global %
135°C con $C_{18}SO_3H$ a 80°C con $SOCl_2$ con aire - 18 hr.	14,7	0,12	3 hr @ 80°C	66,0	92,6	61,0
145°C con $C_{18}SO_3H$	32,1	0,12	3 hr @ 80°C	46,5	84,0	39,2
135°C con $C_{18}SO_3H$ a 80°C con $SOCl_2$ con etanol	52	0,90	3 hr @ 80°C	83,0	85,0	70,2
135°C con $C_{18}SO_3H$ 80°C con $SOCl_2$ con etanol	46,5	0,90	3 hr @ 80°C	79,0	91,4	71,6
135°C con $C_{18}SO_3H$ 0°C con $SOCl_2$ con etanol con pres.reduc.	0	0,12	3 hr @ 80°C	83,5	90,2	75,5
135°C con $C_{18}SO_3H$ 80°C con $SOCl_2$ con etanol	46,5	4,0	3 hr @ 80°C	88,7	84,3	74,8
135°C con $C_{18}SO_3H$ 80°C con $SOCl_2$ con etanol	45,0	4,0	3 hr @ 80°C	91,0	88	80,2

etanol, purificación mediante el sistema cloroformo-metanol.

etanol, purificación mediante el sistema cloroformo-isopropanol.

sopropanol, purificación mediante el sistema cloroformo-isopropanol.



404663

- 9 -

- 7 JUN 1952



1 En el procedimiento de la presente invención se
puede utilizar cualquier alquilamina primaria o secundaria
apropiada. Las alquilaminas típicas incluyen: butilamina;
5 pentilamina; hesilamina; heptilamina; octilamina; decila-
mina; dodecilamina; octadecilamina y otras. De ellas, se
comprueba que son particularmente apropiadas las alquila-
minas superiores, por ejemplo octadecilamina, para el uso
como pigmentos en electrografía.

10 Aunque se puede utilizar cualquier temperatura de
reacción y periodo de reacción apropiados, en la etapa de
clorosulfonación del presente procedimiento, se obtiene
resultados óptimos cuando se trata ftalocianina de cobre
con ácidos clorosulfónico a 135°C durante 2 horas y se tra-
15 ta subsiguientemente con cloruro de tionilo a 80°C duran-
te 2,1/2 horas. Cuando se desea obtener el cloruro de te-
trasulfonilo de ftalocianina de cobre por tratamiento so-
lamente con ácido clorosulfónico, como en el experimento
25, se utiliza una relación aún mayor entre ácido cloro-
sulfónico y ftalocianina de cobre; sin embargo, se com-
20 prueba que el rendimiento de ftalocianina de tetra-(octa-
decilsulfonamido) cobre no es tan considerable como el pro-
ducido por ejemplo por el tratamiento combinado con ácido
clorosulfónico y cloruro de tionilo. Aunque se puede uti-
lizar cualquier reactivo apropiado capaz de convertir -
25 cualquier grupo de ácido sulfónico libre a grupos de cloru-
ro de sulfonilo, se prefiere el cloruro de tionilo y el
pentacloruro fosforoso. Se cree que el uso de relaciones
aún mayores entre ácido y ftalocianina dará por resulta-
do mejores rendimientos, de manera que se puede emplear
30 este procedimiento cuando se desea eliminar el tratamien-

404663

- 10 -

- 7 JUL 1944



1 to con cloruro de tionilo debido a factores de costo,
entre otros.

5 Se comprueba que cualquier método apropiado de
secado de la mezcla de reacción de cloruro de tetrasulfo-
nilo, mejora el rendimiento global de acuerdo con lo in-
dicado más arriba. El lavado con un alcohol inferior da
por resultado rendimientos sorprendentemente mayores que
cuando se separa mecánicamente cantidades similares de -
agua utilizando técnicas laboriosas y que requieren tiem-
10 po con secado bajo presión reducida y secado con aire.
Las técnicas típicas de secado incluyen: evaporación ba-
jo presión reducida, destilación bajo presión reducida,
y el uso de solventes miscibles con agua. Aunque se puede
emplear cualquier alcohol inferior apropiado en el lavado
15 con alcohol del presente procedimiento, se comprueba que
son particularmente apropiados el metanol y el etanol. De
ellos, se comprueba que el etanol lleva al óptimo el ren-
dimiento global obtenido.

20 Aunque se puede emplear cualquier temperatura de
reacción y periodo de tiempo de reacción apropiados, en
la reacción de cloruro de tetrasulfonilo y alquilamina,
se ha comprobado que una temperatura de reacción de 60 a
80°C y un periodo de tiempo de reacción de 3 a 11 hr. sa-
tisface más cercanamente los requisitos de la presente -
25 invención, mientras que se obtiene resultados óptimos -
cuando se convierte cloruro de tetrasulfonilo de ftalo-
cianina de cobre a la ftalocianina de tetra-(alquilsulfo-
namido) cobre, utilizando una temperatura de reacción de
80°C durante 3 hr.

30 Aunque se puede utilizar cualquier relación apro



1 piada de reactivos, tanto en las reacciones combinadas con
ácido clorosulfónico y cloruro de tionilo, en la reacción
de ácido clorosulfónico solamente de acuerdo con lo des-
crito más arriba y en la reacción de alquilamina, resulta
5 deseable utilizar un leve exceso con respecto a las canti-
dades estequiométricas. Se ha comprobado que aumenta el
rendimiento de ftalocianina de cobre tetrasulfonamida
si se utiliza el doble de la cantidad estequiométrica de
octadecilamina en la reacción con el cloruro de tetrasul-
10 fonilo. Según se puede ver en la tabla, el rendimiento -
crudo del producto aumenta al aumentar la cantidad de ami-
na utilizada; sin embargo, la recuperación porcentual por
purificación disminuye al aumentar la cantidad de amina,
obteniéndose una máxima recuperación del 84% cuando se em-
15 plea aproximadamente 1,25 de la cantidad estequiométrica
de, por ejemplo, octadecilamina. Aunque resulta deseable
utilizar 1,25 a dos veces la cantidad estequiométrica de
por ejemplo octadecilamina, se obtienen resultados ópti-
mos cuando se emplea 1,25 veces la cantidad estequiométri-
20 ca de octadecilamina.

Para definir más todavía los aspectos específi-
cos de la presente invención, se dará los siguientes ejem-
plos a título ilustrativo, debiéndose comprender que no
limitan los detalles del presente sistema. Las partes y
25 porcentajes son en peso a menos que se indique lo contra-
rio.

EJEMPLO 1

30 Se disuelve 0,18 mol de ftalocianina de cobre
en 6,78 moles de ácido clorosulfónico y se calienta la -
mezcla de reacción a 75°C durante 1 hora. Se aumenta la

404663

- 12 -

- 7 . III . 1978



1 temperatura en el curso de 1.1/2 hora hasta 136°C y se man
tiene esta temperatura durante 2 horas. Después de enfriar
a 80°C se agrega 2,64 moles de cloruro de tionilo y se man
5 tiene la temperatura a 80°C durante 2.1/2 horas. Se enfria
la mezcla de reacción hasta la temperatura ambiente y se
la enfría entonces mediante su adición a una mezcla de hie
lo, agua y sal, se filtra el precipitado y se le lava con
agua enfriada con hielo. A la torta de filtro así obteni
da se la prensa de manera de libarla de agua lo más posi
10 ble con un reparo de goma y se lava entonces con tres por
ciones de 500 ml de etanol frio, y se seca al aire sobre
el filtro hasta que se obtiene un sólido libremente flui
do. El producto obtenido hasta aquí tiene un contenido de
15 50% de etanol y agua. Se agrega entonces el cloruro de -
tetrasulfonilo, así obtenido, a una solución de 0,90 mol
de octadecilamina en 1 lt. de trietilamina y se calienta
a reflujo (80°C) durante 3 horas. Se enfría entonces la
mezcla de reacción y se la agrega lentamente a 9 litros
de metanol. Se filtra entonces el producto así obtenido
20 se le lava y se le seca con aire, después de lo cual se
le purifica disolviéndolo en cloroformo a una concentra
ción del 5% y se agrega a metanol. Se obtiene un rendi
miento de 71,6%.

EJEMPLO 2

25 Se introduce 3507 g. (1950 ml) de ácido cloro-
sulfónico en un frasco RB de tres cuellos y de 5 litros
provisto de agitador mecánico, termómetro, embudo de go
teo y condensador de reflujo. Con agitación y en el cur
so de 1/2 hora se agrega 454 g. de ftalocianina de cobre
30 (0,79 mol) Monastral Blue BT-297-D). Durante esta adición



1 tiene lugar una reacción exotérmica, elevándose la tempe-
ratura a 75°C. Después de completar esta adición, se agi-
ta la mezcla de reacción y se la calienta a 75°C durante
1 hora. Se eleva entonces la temperatura a 136°C en el cur-
5 so de 1.1/2 hr. y se la mantiene a 136°C durante 2 horas,
adquiriendo la mezcla de reacción durante este periodo un
color verde oscuro. Se deja entonces enfriar la mezcla de
reacción hasta 80°C y se agrega 1415 g. (880 mol) de clo-
ruro de tionilo. Al principio se realiza la adición con
10 lentitud debido al desprendimiento de considerables canti-
dades de HCl y SO₂. Después de haberse agregado la mitad
del cloruro de tionilo, se aumenta el régimen de adición
a un ritmo bastante rápido, puesto que hay poca evidencia
de reacción ulterior. Durante la adición rápida, la tem-
15 peratura disminuye aproximadamente a 60°C. Después de com-
pletarse la adición de cloruro de tionilo, se eleva nueva-
mente la temperatura a 80°C (la temperatura de reflujo del
cloruro de tionilo) y se mantiene esta temperatura duran-
te 2.1/2 horas. Se deja entonces enfriar la mezcla de re-
20 acción hasta la temperatura ambiente y se la deja reposar
durante la noche protegida por un tubo de secado de cloru-
ro de calcio. Se agrega entonces lentamente en el curso de
1.3/4 horas, la mezcla de reacción viscosa, a la tempera-
tura ambiente, así obtenida, a una mezcla agitada de 15,1
25 litros de agua, 22,7 litros de hielo picado y 2.000 g.
de cloruro de sodio. Periodicamente se agrega hielo a la
solución rápidamente enfriada de modo que siempre este
presente hielo durante el enfriamiento. El volumen final
de la solución enfriada es aproximadamente 49,2 litros.
30 Se lleva a cabo el enfriamiento rápido en presencia de

404663

- 14 -

27 JUL



1 una cubierta, puesto que nuevamente se desprenden tanto
HCl como SO_2 . Se enjuaga el frasco de reacción con una pe-
queña cantidad de ácido clorosulfónico y se agrega enton-
cés este enjuague a la solución de enfriamiento rápido.
5 Este procedimiento precipita el cloruro de tetrasulfonilo
deftalocianina de cobre. Al producto precipitado así obte-
nido se le filtra entonces bajo presión reducida a partir
de la solución fría (se mantiene siempre una pequeña can-
tidad de hielo en la solución para mantenerla fría) em-
10 pleando dos embudos de frita de vidrio de porosidad media-
na, de 3 litros, y un embudo de Buchner, utilizando papel
de filtro Whatman nº 1. Esta filtración requiere aproxima-
damente 5.1/2 horas, dando por resultado un filtrado claro
e incoloro. Se lava entonces cada embudo con cinco porcio-
15 nes de 500 ml. de agua fría (4°C) y se succiona de modo
que quede lo más seco posible. Se transfiere entonces la
totalidad del producto a los embudos de frita de vidrio y
se los succiona bajo un reparo de goma durante 1 hora. Se
comprueba que el producto, así obtenido, pesa 3170 g y
20 es un semisólido azul pastoso. Se lava entonces cada em-
budo de frita de vidrio con dos porciones de 1 litro, de
etanol frío (4°C) y se deja secar el producto sobre el em-
budo durante la noche. Se comprueba que el producto, así
obtenido, pesa aproximadamente 2100 g. Se retira entonces
25 el producto de los embudos y se le deja secar al aire en
la cubierta durante 2 horas. El producto así obtenido
es un sólido semisecco al cual se puede manipular con fa-
cilidad y que es libremente fluido. El producto así obte-
nido pesa 1432 g. y se calcula que tiene un contenido de
30 etanol-agua de aproximadamente 46,5%. Se introduce 1081 g.

404663

- 15 -

7 JUL



1 de octadecilamina y 4500 ml de trietilamina en un frasco
RB de 3 cuellos y de 12 litros, provisto de agitador mecá
nico, condensador de reflujo y termómetro. Se calienta
5 los contenidos del frasco, con agitación, hasta aproxima-
damente 50°C o hasta que se haya disuelto la totalidad de
la octadecilamina y se deja entonces enfriar hasta la tem-
peratura ambiente (25°C) con agitación para obtener una
solución-suspensión de la octadecilamina en trietilamina.
Se comprueba que la mayoría de la octadecilamina permane-
10 ce en solución. A la mezcla de reacción de amina agitada
se le agrega aproximadamente la mitad del cloruro de te-
trasulfonilo en el curso de 20 minutos. Se produce una -
reacción exotérmica y la temperatura aumenta a 57°C. Se
deja enfriar la mezcla de reacción hasta 44°C con agita-
15 ción, y en el curso de 20 minutos se agrega la mitad res-
tante del cloruro de tetrasulfonilo. Nuevamente la tempe-
ratura aumenta a 57°C. Se calienta entonces la mezcla de
reacción a reflujo (80°C) durante un periodo de 3 horas
y se la deja enfriar y reposar durante la noche, obtenién-
20 dose como resultado una mezcla de reacción azul un poco
viscosa. Se precipita la ftalocianina de tetra-(octadecil-
sulfonamido) cobre cruda, agregando lentamente la solu-
ción de trietilamina en el curso de 1/2 hora a 37,8 li-
tros de metanol, con agitación. Se filtra el producto
25 precipitado, sobre cuatro embudos de Buchner utilizando
papel de filtro Whatman nº 1. La filtración requiere apro-
ximadamente 2 horas. A esta altura de la operación, el -
producto filtra bastante bien y se comprueba que el fil-
trado está altamente coloreado. Se lava cada filtro cinco
30 veces con metanol y se seca el producto con aire durante

404663

- 16 -

- 7 JUL



1 3 días. Se obtiene un producto crudo que tiene un rendimiento de 88,7%. A los 1093 g del producto crudo, así obtenidos, se los disuelve en 20.500 g. (13,7 litros) de
5 cloroformo de modo que produzcan una solución al 5% y se agrega lentamente en el curso de 2 horas a 28 litros de metanol, con agitación. Se filtra el producto en un embudo de Buchner utilizando papel de filtro Whatman nº 1. Se comprueba que el filtrado está altamente coloreado. Se comprueba que la filtración así llevada a cabo es la
10 más lenta de las tres filtraciones llevadas a cabo durante el procedimiento. Después de la filtración, se lava dos veces cada torta de filtro con metanol y se deja entonces secar al aire durante 3 días. Se comprueba que el producto purificado tiene un peso de 921 g. obteniéndose un rendimiento global de 74,8%.

EJEMPLO 3

20 Se repite nuevamente el procedimiento de acuerdo con lo delineado en el ejemplo 2, con la excepción de que emplea 0,03 moles de cloruro de tetrasulfonilo de ftalocianina de cobre juntamente con cantidades proporcionalmente disminuidas de los otros materiales, y se seca el producto bajo presión reducida después del lavado con etanol. Se obtiene un rendimiento de 75,5%.

EJEMPLO 4

25 Se repite nuevamente el procedimiento delineado en el ejemplo 2, con la excepción de que no se seca bajo presión reducida al producto después del lavado con etanol. Se obtiene un rendimiento global del 85,6%.

EJEMPLO 5

30 Se repite nuevamente el procedimiento delineado



1 en el ejemplo 1, con la excepción de que se sustituye la octadecilamina por 0,90 mol de hexadecilamina. Se obtiene un rendimiento similar al del ejemplo 2.

EJEMPLO 6

5 Se repite nuevamente el procedimiento delineado en el ejemplo 1, con la excepción de que se sustituye la octadecilamina por 0,90 mol de dodecilamina.

10 Aunque los presentes ejemplos han sido específicos en lo que se refiere a condiciones y materiales utilizados, se puede utilizar en cambio cualesquiera de los materiales típicos enumerados más arriba, cuando así resulte apropiado, en los precedentes ejemplos, obteniéndose resultados similares. Además, de las etapas utilizadas para poner en práctica el procedimiento de la presente invención, se puede utilizar otras etapas o modificaciones, si así fuera conveniente. Además, se puede incorporar -
15 otros materiales al sistema de la presente invención que permitan reforzar, sinergizar o afectar convenientemente en otra manera las propiedades de los sistemas para el uso al cual se los destina. Por ejemplo, en la etapa de amidación se puede emplear otros materiales apropiados que actúen como solvente para la amina primaria y como absorbente de HCl y solvente para la ftalocianina de cobre, por ejemplo piridina.

25 Los entendidos en esta materia podrán imaginar otras modificaciones en base a los principios de la presente invención. A estas modificaciones se las deberá considerar abarcadas dentro del alcance de la presente invención.

30 En resumen, la patente de invención que se sol

404663

- 18 -

27 JUN 1952



1 cita recaerá sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

5 1. Un procedimiento para producir ftalocianina de tetra-(alquilsulfonamido) cobre, que comprende clorosulfonar ftalocianina de cobre para convertir sustancialmente por completo la ftalocianina de cobre a cloruro de tetra-sulfonilo de ftalocianina de cobre, secar dicho cloruro y hacer reaccionar una alquilamina con dicho cloruro se-
10 cado de modo que produzca ftalocianina de tetra-(alquil-sulfonamido) cobre.

15 2. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende además agregar un reactivo que completa sustancialmente la conversión de grupos de ácido sulfónico libre al cloruro de tetrasulfonilo de ftalocianina de cobre.

3. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, en que se elige dicho reactivo del grupo que consiste en cloruro de tionilo y pentacloruro de fósforo.

20 4. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en que se lleva a cabo dicha etapa de secado por tratamiento con un alcohol inferior.

25 5. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, en que se elige dicho alcohol inferior del grupo que consiste en alcohol metílico y alcohol etílico.

6. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en que dicha etapa de secado comprende evaporación bajo presión reducida.

30 7. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en que la relación en peso entre ácido clorosulfónico y ftalocianina que se utiliza es mayor de aproximada-



1 mente 60:1.

8. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en que se utiliza la alquilamina en una cantidad que es 1,25 veces la cantidad estequiométrica.

5 9. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en que se elige dicha alquilamina del grupo que consiste en butilamina, pentilamina, hexilamina, heptilamina, octilamina, decilamina, dodecilamina y octadecilamina.

10 10. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la patente de invención que se solicita:
UN PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR FTALOCIANINA DE TETRA-(ALQUILSULFONAMIDO) COBRE.

15 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de diecinueve páginas mecanografiadas.

Madrid, 7 julio 1.972

BERNARDO UNGRIA

P.P.



20

25

30

