



F.E. 6-9-75
Incl. : C09.B
420603

PATENTE DE INVENCION

Le A 14 703-Sp.

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE PIGMEN-
TOS DE FTALOCIANINA DE COBRE:

Solicitante:

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, Entidad alemana, residen-
te en:
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

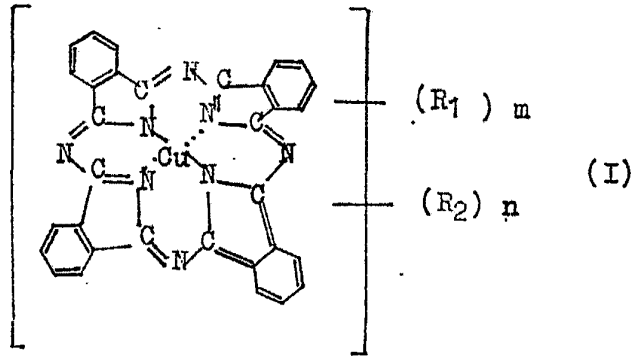
=====

El objeto de la presente invención es un proce-
dimiento para preparar pigmentos de ftalocianina de cobre, -
resistentes a la recristalización, en forma finamente particu-
lada, conteniendo 90 - 98,5 moles-% de una ftalocianina de --
5. cobre, en caso dado sustituida, y 10 - 1,5 moles-% de una o



420603

varias ftalocianinas alquílicas de cobre de fórmula



5. donde R_1 significa un resto alquilo, en caso dado sustituido, como mínimo con 3 átomos de carbono, o un resto cicloalquílico, y R_2 significa, hidrógeno, halógeno, un resto fenilo, en caso dado sustituido, un grupo alcoxi o ácido sulfónico y donde m y n significan los números 1 - 4 y la suma de $m + n$ es como máximo 4.

10. Sustituyentes adecuados de la ftalocianina de cobre no alquilada son, por ejemplo, átomos de halógeno, restos fenilo, en caso dado sustituidos, grupos alcoxi o ácido sulfónico. Sustituyentes preferentes en los restos fenilo son los grupos alquilo con 1 - 4 átomos de carbono, átomos de halógeno, grupos ácido sulfónico o alcoxi. Los mencionados grupos alcoxi tienen preferentemente 1 - 4 átomos de carbono.

15. Un grupo preferente de los pigmentos de ftalocianina de cobre según la presente invención contienen 90 - 98,5 moles-% de una ftalocianina de cobre sustituida, en caso dado, por cloro, bromo, fenilo, grupos metoxi o ácido sulfónico y 10 - 1,5 moles-% de una o varias ftalocianinas alquílicas de cobre de fórmula (I).

20. Restos alquilo R_1 preferentes son aquellos con 3 - 9 átomos de carbono, mientras que restos cicloalquílico especialmente ade-

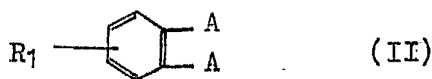


cuados son aquellos con 5 - 7 átomos de carbono. Tienen especial preferencia los restos isopropilo, terc. butilo, y ciclohexilo.

5. Un grupo especialmente preferente de pigmentos de ftalocianina de cobre, estables a la recristalización, en forma finamente --
particulada, son aquellos que contienen 93 - 98 moles-% de una ftalo--
cianina de cobre, en caso dado, sustituida por cloro, bromo, fenilo, -
grupos metoxi o ácido sulfónico y 7 - 2 moles-% de una o varias ftalo-
cianinas alquílicas de cobre de fórmula (I).

10. Las ftalocianinas de cobre según la presente invención se obtienen si

A) 97 - 99,6 moles-%, preferentemente 98 - 99,5 moles-% de un deri-
vado de ácido ftálico, en caso dado sustituido, y 3 - 0,4 moles-%, -
preferentemente 2 - 0,5 moles-%, de uno o varios derivados de áci-
do ftálico de fórmula



15. donde R1 significa un resto alquilo, en caso dado sustituido, como -
mínimo con 3 átomos de carbono, o un resto cicloalquilo y los res--
tos A significan grupos carboxílicos o sus derivados funcionales, se
hacen reaccionar con cobre o con sales de cobre en presencia o - -
ausencia de disolventes, y, en caso dado, de bases de nitrogenados
20. y catalizadores, y las ftalocianinas en bruto obtenidas se someten,
en caso dado, a una formación usual;

25. B) 90 - 98,5 moles-% preferentemente 93 - 98 moles-% de un derivado
de ácido ftálico, en caso dado sustituido, y 10 - 1,5 moles-%, prefe-
rentemente 7 - 2 moles-%, de una o varias ftalocianinas alquílicas
de cobre de fórmula I, se hacen reaccionar con cobre o con sales -

420603



de cobre, en presencia o ausencia de disolventes, y en caso dado, - en presencia de bases nitrogenadas y catalizadores, y las ftalocianinas en bruto obtenidas se someten a una formación usual;

5. C) Se preparan mezclas de 90 - 98,5 moles-%, preferentemente 93 - 98 moles-% de una ftalocianina de cobre, en caso dado sustituida, y -- 10 - 1,5 moles-%, preferentemente 7 - 2 moles-% de una o varias ftalocianinas alquílicas de cobre de fórmula (I) y se someten a una formación usual.

10. Es sabido que las ftalocianinas se pueden obtener en distintas formas cristalinas que se caracterizan por su espectro de difracción de rayos X. De las modificaciones conocidas de la ftalocianina de cobre, la forma β tiene una tonalidad de color azul tirando a verde, mientras las demás modificaciones (α , γ , δ) son azules tirando a rojo. La forma β es, con respecto a la formación de cristales en disolventes aromáticos, más estable que la forma α , γ ó δ y, por -- 15. lo tanto, más adecuada para su incorporación en las locas o masas de aplicación que contienen estos disolventes. Las formas α , γ y δ -- inestables muestran en presencia de disolventes aromáticos una fuerte tendencia a la recristalización que va ligada a una disminución de la -- 20. intensidad de color y a una variación de la tonalidad de color.

- Se conocen, sin embargo, procedimientos para evitar esta tendencia a la recristalización (véase Moser y Thomas, Phtalocyanine Compounds, 1.963, página 165 y siguientes), y también para hacer más estables a los disolventes las modificaciones de ftalocianina inestables. Para la obtención de una modificación α , estable a los disolventes, se emplea frecuentemente el método de la cloración parcial de la ftalocianina de cobre, debiéndose, sin embargo, aceptar la desventaja de un desplazamiento de la tonalidad de color hacia azul tirando a -- 25. verde.

30. Sorprendentemente, los pigmentos de ftalocianina de co--



420603

bre que se forman según la presente invención en alto rendimiento y excelente pureza, son estables a la recristalización y, por lo tanto, no sufren, al ser hervidos en disolventes aromáticos tales como ben ceno, tolueno o xileno, ni una disminución de la intensidad de color ni una variación de la tonalidad de color.

Debido a las proporciones relativamente reducidas de los compuestos de fórmula (1) en la mezcla de pigmentos prácticamente no se varía la tonalidad de color de las ftalocianinas de cobre. Contrario a los pigmentos de ftalocianina de cobre que contienen cloro, estables a los disolventes, que contienen aproximadamente 0 - 65 moles-% de ftalocianina de cobre y aproximadamente 100 - 35 moles-% de ftalocianina de cobre cloradas y por lo tanto en la tonalidad de color son claramente más verdes que las ftalocianinas de cobre puras, los pigmentos de ftalocianina de cobre que contienen los compuestos de fórmula (I) estables a los disolventes, libres de cloro, según la presente invención, muestran una tonalidad de color más parecida a la ftalocianina de cobre pura, lo que frecuentemente es muy deseable. Como compuestos de partida para los procedimientos A y B entran en consideración, según la presente invención, los ácidos ftálicos, en caso dado sustituidos, especialmente por cloro, bromo, fenilo, grupos alcoxi o ácido sulfónico, o sus derivados funcionales. Por ejemplo, se pueden emplear:

anhidrido de ácido ftálico, ácido ftálico, éster de ácido ftálico, tal como ftalato de dimetilo, ftalato de dietilo, ftalato de mono-n-butilo, ftalato de di-n-butilo, ftalato de di-isobutilo, ftalato de mono-octilo, cloruro ftalilico, sales de ácido ftálico tales como, por ejemplo, la sal amónica, la sal cúprica, las sales alcalinas, tales como la sal sódica o potásica, la diamida del ácido ftálico, la imida del ácido ftálico, el anhídrido del ácido 4-cloro ftálico, el anhídrido del ácido 4-bromoftálico, el anhídrido del ácido 4-fenilftálico, el anhídrido del ácido 4-me

420603



- toxi-ftálico, el anhídrido del ácido 4-etóxi-ftálico, el ácido 4-sulfoftálico, el ftalodinitrilo, el 4-cloro-ftalodinitrilo, el 3,4-dicianodifenilo, el 4-metoxi-ftalodinitrilo, 1,3-diimino-isoindoliná, 1,3-diimino-5-fenil-isoindolina, 1,3-diimino-5-metoxi-isoindolina, así como los
5. productos de adición de alcoholes tales como metanol, etanol o glicol, de aminas secundarias, tales como piperidina y de hidrógeno halogenado, tales como de ácido clorhídrico, a ftalodinitrilo, o las mezclas de estos compuestos. En los compuestos de fórmula general (II), empleados para el procedimiento A, se trata de ácidos ftálicos, alquil-
10. o cicloalquil- sustituidos, o de sus derivados funcionales, tales como anhídridos, ésteres, sales, amidas, imidas, nitrilos, o isoindolinas 1,3-insustituídas. Grupos alquílicos preferentes son aquellos con 3 - 9 átomos de carbono, restos cicloalquilo preferentes aquellos con 5 - 7 - átomos de carbono.
15. Como tales, entran por ejemplo en consideración:
- ácido 4-isopropil-ftálico, anhídrido de ácido 4-isopropil-ftálico, 4-isopropil-ftálimida, ácido 4-terc. butil-ftálico, anhídrido de ácido 4-terc. butil-ftálico, 4-terc. butil-ftálato de dietiló, la sal diamónica del ácido 4-terc. butil-ftálico, 4-terc. butil-ftalimida; diamida de ácido 4-terc.
20. butil-ftálico, 4-terc. butil-ftalodinitrilo, t-terc. butil-1,3-diiminoisoindolina, ácido 3-metil-5-terc. butil-ftálico; 3-metil-5-terc. butil-ftalimida, ácido 4-ciclohexil-ftálico, anhídrido de ácido 4-ciclohexil-ftálico, 4-ciclohexil-ftalimida y sus compuestos taumómeros, así como los productos de adición de aminas secundarias, tales como piperidina,
25. de alcoholes, tales como metanol, etanol, o glicol, a los mencionados dinitrilos, o sus productos de adición de hidrógeno halogenado, tales como los compuestos de adición del ácido bromhídrico.

30. Las ftalocianinas alquílicas de cobre de fórmula (I) empleadas para los procedimientos B y C, se pueden obtener según procedimiento conocidos de, por ejemplo, 3 a 1 moles de anhídrido de ácido

420603



ftálico o ftalodinitrilo y 1 a 3 moles de 1 ó varios compuestos de fórmula (II) en presencia de sales de cobre.

5. Según la clase de los ácidos ftálicos o de sus derivados funcionales empleados como producto de partida y de los compuestos de fórmula general (II), entran para los procedimientos A y B según la presente invención tres variaciones en consideración:

1. - El procedimiento de úrea en el cual, como productos de partida, se emplean derivados de ácido ftálico, en caso dado, sustituidos, de la serie del anhídrido de ácido ftálico, ácido ftálico, éster de ácido ftálico, sales ftálicas, diamida de ácido ftálico, ftalimidas o mezclas de estos compuestos. Esto se realiza calentando 97 - 99,6 moles-%, preferentemente 98 - 99,5 moles-% de estos compuestos y 3 - 0,4 moles-%, preferentemente 2 - 0,5 moles-%, de uno de varios compuestos de fórmula general (II), con cobre o sales de cobre, tales como las sales inorgánicas, por ejemplo, los cloruros, bromuros, nitratos, fosfatos, boratos y sulfatos del cobre, de las sales orgánicas, tales como los acetatos, oxalatos, succinatos, ftalatos del cobre, de los óxidos de cobre o de las mezclas de estas sustancias, además un donador de nitrógeno, tal como úrea y sus derivados, tal como biuret, guanidina y dicianodiamida o de sus mezclas, en caso dado bajo, adición de sales amónicas, tales como cloruro amónico, en un disolvente orgánico inerte de alto punto de ebullición, tal como nitrobenzono, triclorobenceno, o diclorobenceno, naftalina o mezclas de estos disolventes, en presencia de un catalizador, tal como especialmente los óxidos, ácidos de oxígeno o sales de los ácidos de oxígeno del molibdeno o tungsteno. La cantidad de los aditivos en la mezcla de reacción pueden oscilar entre un amplio margen. Por ejemplo, referido a la cantidad de anhídrido de ácido ftálico o a su equivalente, y del compuesto o de los compuestos de fórmula general (II) se pueden emplear:



420603

5. a) cobre o la sal de cobre en una cantidad entre aproximadamente 0,2 a unos 0,5 gramos-átomos de cobre y su equivalente de sal de cobre, referido a un mol de anhídrido de ácido ftálico o su equivalente,
- b) urea u otro donador de nitrógeno en una cantidad en peso 1 a 4 veces superior,
- c) cloruro amónico entre 0 y 1,5 moles por mol de anhídrido de ácido ftálico o su equivalente,
10. d) el disolvente en como mínimo la cantidad que permita la agitación de la mezcla de reacción y
- e) un catalizador para la formación de la ftalocianina de cobre, - tal como por ejemplo, óxido de molibdeno, ácido de molibdeno, ácido de fósforo-molibdeno, ácido de fósforo-tungsteno o de sus sales amónicas preferentemente molibdato amónico, empleando se el catalizador generalmente en una cantidad relativamente -
15. reducida de aproximadamente 0,1 a 4 milimoles, referido a 1 mol de anhídrido de ácido ftálico o su equivalente.

20. El procedimiento de úrea se efectúa generalmente a temperatura más elevada, es decir, a una temperatura de unos 150 a unos - - 250° C, preferentemente en la zona de unos 175 - 210° C. La -- ftalocianinas de cobre insolubles se precipitan así y se pueden - - aislar en la forma usual, por ejemplo, por succión. El producto - filtrado se libera del disolvente por destilación de vapor o por lavado con metanol y el residuo libre de disolventes se acidifica. -

25. La suspensión se separa por filtración, se lava hasta estar libre de ácido, en caso dado se suspende con lejía sódica acuosa diluída, se filtra, se lava y se seca. De esta manera se obtienen las ftalocianinas de cobre metalosas en forma muy pura y en elevado rendimiento. Se presentan inicialmente predominantemente en una --

30. modificación β de cristales más o menos bastos. De esta se pue-



420603

- de obtener, por procedimientos conocidos, tal como por ejemplo, por multuración en forma seca o húmeda, en frío o caliente, con o sin adición de agentes auxiliares para la molturación, tales como sal común o sulfato de sodio, en caso dado, bajo adición de --
5. agentes orgánicos, especialmente hidrocarburos aromáticos y sus derivados, preferentemente xileno, además de alcoholes, cetonas o ésteres, una modificación micro-cristalina muy pura con tamaño de partícula óptica.
10. La transformación de la modificación β así obtenida en una modificación α estable a los disolventes se puede lograr disolviéndola en ácido sulfúrico concentrado y volviéndola a precipitar mediante introducción y agitación de agua a temperatura ambiente o temperatura más elevada, debiéndose prestar atención a una buena agitación y a una velocidad de adición correcta, además, por
15. esponjamiento en ácido sulfúrico de concentración adecuada, por ejemplo, ácido sulfúrico al 62 - 72 % y ulterior hidrólisis con agua del sulfato formado. Para lograr un grano blando se ha acreditado un aditivo de agentes tensioactivos a la reacción de hidrólisis. Agentes tensioactivos adecuados son, por ejemplo, aquellos
20. a base de alquilsulfonatos de cadena larga, así como los productos de adición de óxido etilénico con alcohol oleílico y monil-fenol. Un grano blando se puede lograr también empleando al mismo -- tiempo líquidos no acuosos. Después de secar se obtienen, en gran rendimiento y excelente pureza, unos pigmentos de ftalocianina
25. de cobre estables a los disolventes de la modificación α que se destacan por una excelente intensidad de color y una superficie específica óptima para los pigmentos.
30. 2. - El procedimiento de dinitrilo, al emplear como producto de partida ftalodinitrilo en caso dado sustituido. Este se efectúa calentando 97 - 99,6 moles-% preferentemente, 98 - 99,5 moles-% de



5. estos compuestos y 3 - 0,4 moles-%, preferentemente 2 - 0,5 moles-%, de uno o varios dinitrilos o de sus equivalentes de fórmula general (II) con cobre o sales de cobre, tales como acetatos o sulfatos de cobre y especialmente los cloruros de cobre o las mezclas de estas sales y bases de nitrógeno, tales como amoniac, o bases orgánicas, especialmente bases orgánicas terciarias, tales como piridina o quinolina, en un disolvente orgánico - inerte de alto punto de ebullición, tal como o-diclorobenceno, trichlorobenceno o especialmente nitrobenceno o mezclas de estos disolventes, en caso dado en presencia de un catalizador fomentador de la formación de la ftalocianina de cobre, tales como especialmente los óxidos, ácidos de oxígeno, o las sales de los ácidos de oxígeno del molibdeno o tungsteno o de los haluros o de los compuestos carbonilo del titanio, molibdeno o hierro. La cantidad de los aditivos en la mezcla de reacción se pueden varias entre amplios límites. Por ejemplo se pueden emplear, referido a la cantidad de los dinitrilos o de sus equivalentes:
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- a) el cobre o la sal de cobre en una cantidad de aproximadamente 0,2 a unos 0,5 gramos-atomo de metal o de metal en la sal metálica, referido a un mol de dinitrilo.
 - b) la base de nitrógeno entre aproximadamente 0,1 y 2 moles -- por mol de dinitrilo.
 - c) el disolvente, como mínimo en la cantidad de manera que la mezcla de reacción se pueda agitar, por ejemplo, en una cantidad en peso de 2 a 8 veces superior y
 - d) un catalizador para la formación de la ftalocianina de cobre -- correspondiente a los productos empleados en el procedimiento de urea, preferentemente ácido molibdénico o molibdato amónico, por ejemplo, en cantidades de 0,1 a 2 milimoles, -- referido a un mol de dinitrilo.

420603



- El procedimiento de dinitrilo se efectúa normalmente a una temperatura entre unos 150 a unos 250° C, preferentemente en la zona - entre unos 190 - 220 ° C.
- Las ftalocianinas de cobre insolubles se pueden aislar de la mezcla de reacción en una forma correspondiente a la del procedimiento del urea, pudiéndose sin embargo, en el procedimiento del dinitrilo, suprimir el tratamiento ulterior del material filtrado con ácido diluido y lejía diluida, debido a la reducida proporción de productos secundarios.
5. Mediante correspondiente formación se obtienen, también aquí, en gran rendimiento y excelente pureza, pigmentos de ftalocianina de cobre de la modificación α estables a los disolventes y de intenso color.
10. La obtención de las ftalocianinas de cobre según la presente invención según el procedimiento de dinitrilo se puede realizar también sin disolvente en una fusión (véase Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, tercera edición, tomo 13, página 705), separándose el colorante de pigmento rojo y formando en la forma arriba descrita, o molturando o amasando sin separación, con o sin líquidos orgánicos y/o materiales sólidos.
15. 20. 3. - El procedimiento de isoindolina, al emplear como material de partida 3-imino-isoindolinas, en caso dado, sustituidas. Este se efectúa calentando 97 - 99,6 moles-%, preferentemente 98 - 99,5 moles-% de estos compuestos y 3 - 0,4 moles-%, preferentemente 2 - 0,5 moles-% de uno o varios dinitrilos o isoindolinas 1,3-disustituidas de fórmula general (II) con cobre o sales de cobre, por ejemplo, los cloruros, bromuros, o sulfatos de cobre, preferentemente las sales de cobre de ácidos mono- o dicarboxílicos, alifáticos o aromáticos, tales como los acetatos, oxalatos, succinatos, ftalatos o las sales de la glicina, alanina, o sarcosina en un disol
25. 30.



420603

5. vente orgánico, preferentemente en alcoholes polivalentes, tales como etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, propilenglicol, trimetilenglicol, en los butandioles o glicerina. La cantidad de los aditivos en la mezcla de reacción pueden variar entre amplios límites. Por ejemplo se pueden emplear, referido a la cantidad total de la isoindolina o de sus equivalentes:
10. a) cobre o sales de cobre en proporción cuantitativa estequiométrica o en reducida variación de la misma, por ejemplo, 3,5 - 4,5 moles de isoindolina por 1 mol de sal de cobre o de cobre y,
- b) el disolvente como mínimo en tales cantidades de manera que la mezcla de reacción se pueda agitar bien, por ejemplo, en una cantidad en peso de 2 a 8 veces superior.
15. El procedimiento de isoindolina se efectúa a temperatura más elevada, pero sin embargo por debajo de los 190 ° C, por ejemplo, entre 100 y 185 ° C. Temperaturas preferentes para la obtención de las ftalocianinas de cobre son 110 - 140 ° C. Los pigmentos insolubles se aislan en la forma usual de la mezcla de reacción, por ejemplo, por succión y ulterior lavado del residuo de filtración, pudiéndose diluir, antes de la succión, con metanol o con agua. En caso dado se pueden emplear los agentes tensioactivos usuales, por ejemplo, aquellos a base de alquilsulfonatos de cadena larga, así como los productos de adición de óxido alquilenico o alcohol oleílico, nonilfenol, o polioxipropilenglicoles.
20. Además se pueden emplear con buen resultado también los sulfonatos arílicos o aralquílicos, los productos de adición de óxido etilénico u óxido propilénico a ácidos carboxílicos, aminas, fenoles y alcoholes, así como los compuestos amónicos y las aminas de cadena larga o cicloalifáticas. Después de secar se obtiene en
25. alto rendimiento y excelente pureza unos pigmentos de ftalociani
- 30.

420603



- na de cobre estables a los disolventes que ya poseen óptimas propiedades de pigmento y por lo tanto, contrario a las ftalocianinas obtenidas según el procedimiento de urea o el procedimiento de dinitrilo, no precisan de ninguna formación ulterior. Los pigmentos de ftalocianina de cobre estables a la recristalización, este ni-
5. bles según la presente invención, según el procedimiento de urea, de dinitrilo o de isoindolina son sorprendentemente también muy estables a la floculación. La estabilidad de floculación se pueden mejorar, al igual que el brillo, la dispersión en medios orgáni-
10. cos y con ello también la intensidad de color agregándole a los pigmentos un 1 - 30 %, preferentemente un 2 - 10 % de un ácido resínico o de sus sales alcalinotérreas. Los ácidos resínicos se agregan preferentemente agregando a la dispersión de pigmentos la solución alcalina de la sal de un ácido resínico y a continua-
15. ción precipitando, mediante adición de ácidos o sales alcalino-térreas, el ácido resínico libre o sus sales alcalino-térreas. Como ácidos resínicos entran en consideración todos los tipos de resinas naturales o sintéticas que en la molécula contengan uno o va-
rios grupos ácidos, por ejemplo, colofonio o resinas con una pro-
20. porción decisiva de colofonio, resinas de colofonio hidrogenadas o dimarizadas, resinas de maleinatos saponificables, resinas fenólicas modificadas con colofonio y resinas alquídicas saponificables libres de aceite.
- Los polvos de pigmento secados son adecuados para pigmentar -
25. lacas de toda clase, para la obtención de tintas de estampación, pinturas de cola o pinturas de aglutinante, para el teñido de masas de productos sintéticos, semisintéticos o naturales macromoleculares, tales como cloruro de polivinilo, poliestireno, poliamida, o polietileno.
30. Se pueden emplear asimismo para el teñido del hilado de fibras -

420603



5. naturales, regeneradas o sintéticas, tales como fibras de celulosa, poliéster, poliacrilnitrilo o poliamida, así como para la estampación de textiles y de papel. De estos pigmentos se pueden preparar dispersiones de pigmentos acuosas, estables, de partícula fina, que se pueden emplear, por ejemplo, para la pigmentación de pinturas de dispersión y de aplicación para el teñido de papel, para la estampación con pigmentos de textiles o para el teñido del hilado de la viscosa, mediante molturación o amasado en presencia de agentes tensioactivo no ionógenos, aniónicos o catiónicos.
- 10.

Ejemplo 1. -

A) Obtención de la ftalocianina de cobre en bruto:

15. Una mezcla de 50 g. de anhídrido de ácido ftálico y 150 cc de nitrobenzeno se calienta a 90 - 100 ° C. A esta temperatura se introducen 78 g de urea, 6 g de cloruro amónico, 0,1 g de molibdato amónico, 11 g de sulfato de cobre básico y 0,5 g de anhídrido de ácido 4-terc. butilftálico y la masa se calienta bajo agitación a 130 - 135 ° C hasta que prácticamente haya terminado de espumar. Después se calienta lentamente a 160 - 170 ° C, se mantiene a esta temperatura durante 3 horas, en el plazo de 1 hora se sube a 200 - 205 ° C y se agita durante otras 2 - 3 horas a esta temperatura. La mezcla se reacción de enfría entonces a unos 80 ° C, se diluye con metanol, se separa por succión y se lava con metanol. La torta de filtración se introduce y agita
20. en 1.000 cc de ácido clorhídrico acuoso al 5 % durante una hora a 90 - 100 ° C, se filtra y se lava hasta estar libre de ácido. El material filtrado se suspende entonces nuevamente en 1.000 cc de lejía sódica acuosa al 5 %, la suspensión alcalina se agita durante 1 hora a 80 - 90 ° C, se separa por succión, se lava hasta estar libre de alcali y se seca. Se obtienen así unos 45 gramos, es
- 25.

420603



decir, un 91 - 92 % de la teoría, de una ftalocianina de cobre en bruto de cristales bastos. Empleando en lugar de nitrobenzeno, 100 - 150 cc de tricloro benceno se obtiene una ftalocianina de cobre de igual calidad.

5. La elaboración se puede efectuar también no diluyendo la mezcla de reacción con metanol sino evaporándola en un recipiente de rotación adecuado, en vacío, a unos 90 - 120 ° C hasta sequedad y digiriendo el residuo a continuación como arriba indicado con ácido clorhídrico diluido y lejía sódica diluida.

10. Además también se puede elaborar separando por succión la mezcla de reacción, destilando el material filtrado con vapor para retirar el disolvente adherido y tratando el residuo con ácido acuoso diluido y lejía acuosa diluida bajo calor.

15. En ambos casos, corresponde la calidad de la ftalocianina de cobre obtenida a aquella de la elaboración con metanol.

B) Formación:

20. 10 g de ftalocianina de cobre en bruto se disuelven en 60 cc ácido sulfúrico concentrado. La solución se calienta a 50 ° C y después se introduce en chorro fino, bajo buena agitación con turbina, en 500 cc de agua de 85 ° C.

La suspensión obtenida se separa por succión en caliente, se lava neutro con agua y se seca a 80 ° C. Se obtiene un pigmento de ftalocianina de cobre de la modificación α .

Comprobación de la estabilidad a los disolventes:

25. 3 g del pigmento obtenido se calientan en 100 cc de tolueno durante 1 hora bajo reflujo, después se separa por succión se lava con poco tolueno y se seca en vacío a 60 ° C. La prueba no muestra ninguna cristalización ni tampoco ninguna variación de la tonalidad de color; siguen presente como modificación α pura.

30. 10 g de ftalocianina de cobre en bruto se introducen a temperatura -

420603



5. normal en 80 cc de ácido sulfúrico al 70 %. La suspensión se agita durante 24 horas y a continuación se vierte en 1,2 litros de agua. El colorante separado por filtración y lavado hasta estar libre de ácido se vuelve a agitar nuevamente con 0,5 litros de agua, se pone ligeramente alcalino con amoníaco y la suspensión se agita durante 1 hora a 80 - 90 ° C. Después de separar por succión, lavar y secar a 60 ° C en vacío se obtiene un pigmento de ftalocianina de cobre de la modificación α estable a los disolventes.

Ejemplo 2. -

10. 8 g de el pigmento de ftalocianina de cobre obtenido según el ejemplo 1 B de la forma α , se amasan con una laca de cochuración compuesta de 25 g de resina alquílica de aceite de coco (40 % de aceite de coco), 10 g de resina melamínica, 50 g de tolueno y 7 g de glicolmonometiléter en una máquina amasadora automática de Hoover-Muller. La mezcla se aplica sobre el sustrato a lacar, la laca se endurece por cochuración a 130 ° C y se obtienen lacados de fuerte cobertura, azules tirando a rojo, con una solidez de sobre lacado muy buena, excelentes solidez a la luz y a los agentes -- atmosféricos y de alto brillo.
15. Lacas de cochuración pigmentadas de igual solidez se obtienen si se emplean 15 - 25 g de la resina alquílica indicada o de una resina alquílica a base de aceite de semilla de algodón, aceite de ricino o ácidos grasos sintéticos y, en lugar de la cantidad de resina melamínica indicada, 10 - 15 g de la resina melamínica mencionada o de un producto de condensación de formaldehído con urea o benzoguanamina.
20. Si en lugar de con la cantidad de pigmento indicada 1 a 10 g de -- una mezcla de dióxido de titanio (tipo rutilo) se mezcla con el pigmento obtenido según el ejemplo 1 B en una proporción de 0,5 - 50 : 1 con la laca arriba indicada, se obtienen, con ulterior elabo-
- 25.
- 30.

420603



- ración igual, las mismas solidez y según aumenta el contenido en dióxido de titanio una tonalidad azul que cada vez se desplaza más hacia blanco.
5. Lacados con propiedades de solidez similares se obtienen al emplear lacas de secado físico de alcohol, zapón y nitro, lacas de combinación de aceite de secado al aire, resina sintética y nitro, lacas de resina epóxidos de secado al horno o al aire, en caso dado, en combinación con resinas de úrea, melamínicas, alquílicas o fenólicas.
10. Empleando lacas de reacción a base de resina de poliéster insaturado o lacas de resinas de epóxidos endurecedoras con amina, con diporpietriamina como componente amínico, se obtienen lacados azules tirando a rojo de excelente solidez a los agentes atmosféricos y florescencia.
15. Pigmentaciones de solidez similar se obtienen al emplear otras lacas de 2 componentes a base de isocianatos aromáticos y alifáticos y poliéteres o poliésteres que contienen grupos hidróxilos, así como con lacas de poliisocianato que dan lacados de poliúrea que secan bajo humedad.
20. Ejemplo 3. -
- 30 g del polvo de pigmento obtenido según el ejemplo 1 B, se amasan con 10 g de un alquilfenol oxetilado en un amasador de dispersión, por ejemplo, del sistema "Werner y Pfleiderer", y a continuación se diluye con 60 cc de agua bajo amasamiento.
25. Como grupo desmenuzador se puede emplear, en lugar del amasador de dispersión, también un molino de bolas o un molino de bolas de agitación de giro rápido, que está llenado con cuerpos de molienda de 0,1 - 0,8 mm de diámetro.
30. 5 g de esta masa fina se mezclan con 10 g de espato pesado como material de carga, 10 de dióxido de titanio (tipo rutilo) como pig

420603



5. mento blanco y 40 g de un colorante de dispersión acuoso que contiene aproximadamente un 50 % de acetato de polivinilo. La pintura se aplica y se obtienen después de secar pinturas azules tirando a rojo de muy buena solidez a la cal y al cemento, así como excelentes solidez a los agentes atmosféricos y a la luz. La masa fina, así obtenida, es asimismo adecuada para pigmentar pinturas de dispersión de acetato de polivinilo, para pinturas de dispersión que contienen copolímeros de estireno y ácidos maléicos como - - aglutinantes, así como pinturas de dispersión a base de propionato de polivinilo, polimetacrilato o butadien-estireno y colorantes para papeles pintados a base de cola con creta.
- 10.

15. Como agente de dispersión se pueden emplear también otros emulsionantes no ionógenos, tales como los productos de reacción de - nonifenol con óxido etilénico o agentes de reticulación ionógenos, tales como las sales sódicas de los ácidos alquilarilsulfónicos, por ejemplo, el ácido dinaftilmetanodisulfónico, las sales sódicas de - ésteres de ácidos sulfónicos grasos sustituidos y las sales sódicas de ácidos parafinsulfónicos en combinación con alquilpoliglicoléteres.

20. Ejemplo 4. -

25. Una mezcla de 65 g de cloruro polivinílico, 35 g de diisooctilftalato, 2 g de mercáptido dibutílico de estaño, 0,5 g de dióxido de titanio y 0,5 g del pigmento obtenido según el ejemplo 1 B, se colorea en un mezclador de cilindro a 165 ° C. Se obtiene una masa -- teñida intensamente azul tirando a rojo que puede servir para la obtención de laminas y cuerpos moldeados. El teñido se caracteriza por excelente solidez a la luz y muy buena solidez a los plastificantes así, como de alto brillo.

30. Piezas moldeadas azules de alto brillo, muy buena solidez a la luz y solidez a la migración se obtienen si 0,2 g de los pigmentos indi

420603



5. cados se mezclan con 100 g de granulado de polietileno, polipropileno o poliestireno y a 220 ° C a 280 ° C se inyecta directamente en una máquina de colada por inyección o en una extrusionadora a barras teñidas o bien, en el laminador mezclador a pieles teñidas. Las pieles o bien las barras son, en caso dado, granuladas y se inyectan en una máquina de colada por inyección.
10. En forma similar se pueden teñir a 280 - 300 ° C, en caso dado, bajo atmósfera de nitrógeno, poliamidas sintéticas de caprolactama o ácido adípico y hexametildiamina, o los condensados de ácido tereftálico y etilenglicol.
15. Mezclando 1 g del pigmento obtenido según el ejemplo 1 B con 10 g de dióxido de titanio (tipo rutilo) y 100 g de un copolímero, presente en forma de polvo, a base de acrilnitrilo-butadieno-estireno y tiñendo a 140 - 180 ° C en un laminador, se obtiene una piel azul tirando a rojo que se granula y en una máquina de inyección se inyecta a 200 - 250 ° C. Se obtienen piezas moldeadas azul claro con muy buenas solideces a la luz y a la migración así como excelente estabilidad al calor y saturación de color.
20. En forma similar pero a temperaturas de 180 - 220 ° C y sin la adición de dióxido de titanio, se obtienen materiales sintéticos a base de acetato de celulosa, butilato de celulosa y sus mezclas con solideces similares.
25. Un granulado transparente azul tirando a rojo, de excelente solidez a la luz y estabilidad al calor, así como elevado brillo, se obtiene si 0,2 g de los pigmentos indicados se mezclan con 100 g de un material sintético a base de policarbonato en una extrusionadora y en un tornillo sin fin amasador a 250 - 280 ° C y se elabora a un granulado.

Ejemplo 5. -

30. 90 g de un polipropilenglicol debilmente ramificado, con un peso

420603



5. molecular de 2.500 y un índice hidroxilo de 56, 0,25 g de endoetilpiperazina, 0,3 g de octoato de estaño - (II), 1,0 g de un poli-étersiloxano, 3,5 g de agua, 12,0 g de una mezcla de 10 del pigmento obtenido según el ejemplo 1 B en 50 g del polipropilenglicol indicado se mezclan íntimamente entre si y a continuación se mezcla íntimamente con 45 g de toluilendiisocianato (80 % de isómero 2,4 y 20 % de isómero 2,6) y se vierte en un molde. La mezcla enturbia después de 6 segundos y se presenta la formación de espuma. Después de 70 segundos se ha formado un material es-
10. pumado de poliuretano blando, teñido intensamente azul tirando a rojo; cuya pigmentación muestra excelente solidez a la luz y brillantez.

15. Un material espumado blando de poliuretano azul tirando a rojo -- con pigmentación igual de sólida a la luz se obtiene si 90 g del poliéster débilmente ramificado de ácido adípico, dietilenglicol y trimetilolpropano, con un peso molecular de 2.000 y un índice hidroxilo de 60, se mezcla con los siguientes componentes: 1,2 g de dimetilbencilamina, 2,5 g de sulfato sódico de aceite de ricino, 2,0 g de un oxidifenilo oxetilado, bencilado, 1,75 g de agua,
20. 12 g de una pasta, obtenida por mezcla de 10 g del pigmento obtenido según el ejemplo 1 B en 50 g del poliéster arriba indicado y después de mezclar se introducen bajo agitación 40 g de toluilendiisocianato (65 % de 2,4 isómero y 35 % de 2,6 isómero) y la mezcla se vierte en un molde y se diluye.

25. Ejemplo 6. -

30. Con una pintura de impresión, obtenida por mezcla de 35 g del pigmento obtenido según el ejemplo 1 B y 65 g de aceite de linaza y adición de 1 g de secante (Co-naftenato, al 50 % en bencina de ensayo) se obtienen impresiones offset azules tirando a rojo de alto brillo e intensidad de color y de muy buena solidez a la luz y al -



420603

lacado. El empleo de estas tintas de estampación en la impresión de libros, impresión colotipo, impresión litográfica o impresión por grabación da impresiones azules de solideces similares.

5. Empleando los pigmentos para teñir tintas para la impresión de chapas o tintas de offset de baja viscosidad o tintas de impresión, se obtienen impresiones azules de propiedades similares.

Ejemplo 7. -

10. De 10 g de la masa fina de pigmento indicada en el ejemplo 3, -- 100 g de traganta al 3 %, 100 de una solución de albúmina de huevo acuosa al 50 % y 25 g de un humectante no ionógeno se prepara una pasta de impresión. Se estampa un tejido de fibras textiles, -- se vaporiza a 100 ° C y se obtiene una impresión azul tirando a -- rojo que se destaca por excelentes solideces, especialmente solidez a la luz y alto brillo. En el preparado de impresión se pueden emplear en lugar de la traganta y la albúmina de huevo otros aglutinantes usuales para la fijación sobre las fibras, por ejemplo, -- 15. también aquellas a base de resina sintética, goma británica o glicolato de celulosa.

Ejemplo 8. -

20. Una mezcla de 100 g de crepé claro, 2,6 g de azufre, 1 g de ácido estearínico, 1 g de mercaptobenzotiazol, 0,2 g de hexametilentetramina, 5 g de óxido de zinc, 50 g de creta y 2 g de dióxido de titanio (tipo anatas) se colorean en un dispositivo mezclador de cilindros a 50 ° C con 2 g del pigmento obtenido según el ejemplo 1 B y después se vulcaniza durante 12 minutos a 140 ° C. Se obtiene un vulcanizado teñido azul tirando a rojo de muy buena solidez a la luz.

Ejemplo 9. -

30. A 100 g de una masa fina acuosa al 20 %, preparada como en el ejemplo 3, se agregan 22,5 libras de una solución de viscosa acuosa



420603

5. sa, aproximadamente al 9 %, en un mecanismo agitador. La masa teñida se agita durante 15 minutos, a continuación se ventila y se somete a un proceso de hilado y de desulfuración. Se obtienen hilos o láminas teñidas azul tirando a rojo con muy buena solidez a la luz.

10. Hilos y láminas pigmentadas de azul tirando a rojo, de solidez similar, se obtienen si una solución de celulosa acética en acetona o una solución al 15 - 25 % de poliacrilnitrilo en dimetilformamida, teñida con el colorante de pigmento obtenido según el ejemplo 1 B, se somete al procedimiento de hilado en seco.

Ejemplo 10. -

15. 10 kilogramos de una masa de papel, que contiene por 100 g 4 g de celulosa, se tratan en la máquina de papel durante unas 2 horas. Durante este tiempo se agregan cada cuarto de hora 4 g de cola de resina, después 30 g de una dispersión de pigmento aproximadamente al 15 %, obtenida como en el ejemplo 3 con dinaftilmetanosulfonato como agente de dispersión, después 5 g de sulfato de aluminio. Terminada la obtención en la máquina de papel se obtiene un papel teñido de azul tirando a rojo con excelente solidez a la luz y a los disolventes.

Ejemplo 11. -

25. Los papeles pigmentados de azul tirando a rojo obtenidos según el ejemplo 10 se impregnan con la solución al 55 % de una resina de úrea - formaldehído en n-butanol y se cochura a 140 ° C. Se obtienen papeles laminados azules tirando a rojo de muy buena solidez a la migración y excelente solidez a la luz.

30. Un papel laminado con iguales propiedades de solidez se obtienen por laminación de un papel que por el procedimiento de Offset se impresionó con una tinta de impresión que contenía una de las masas finas de pigmento indicado en el ejemplo 6 y aglutinantes hi--



420603

solubles o bien saponificables.

Ejemplo 12. -

5.

Pigmentos de ftalocianina de cobre de fuerte color y estables a los disolventes se obtienen asimismo si el procedimiento del ejemplo 1, se efectúa con los ácidos ftálicos indicados en la tabla a continuación o bien sus derivados funcionales, las sales de cobre y los compuestos de fórmula (II).

420603



Compuesto de fórmula II	Rendimiento
1 g de anhídrido de ácido 4-terc. butilftálico	45 g
1 g de anhídrido de ácido 4-isopropilftálico	44 g
1 g de ácido isopropilftálico	45 g
1 g de ácido 4-terc. butil-ftálico	45 g
0,6 g de 4-terc. butil-ftálico	44 g
1 g de 4-terc. butil-ftálico de dietilo	44 g
1 g de ácido 4-terc. butil-ftálico	45 g
1 g de sal diamónica diamida de ácido 4-terc. butil-ftálico	43 g
0,5 g de 4-terc. butilftálico-nitrilo	44 g
0,8 g de 5-terc. butil-1,3-diimino- isoindolina	43 g

420603



Acido ftálico o sus derivados funcionales.

Sal de cobre

50 g de anhídrido de ácido ftálico

11 g de sulfato de cobre básico

"

"

"

"

"

"

"

"

"

"

"

"

"

"

"

"

"

"

420603



Acido ftálico o sus derivados funcionales.

Sal de cobre

50 g de anhídrido de ácido ftálico	11 g de sulfato de cobre básico
"	"
"	"
"	10,7 g de oxiclورو de cobre
"	9,4 g de cloruro de cobre (I)
"	12,5 g de cloruro de cobre (II)
"	17 g de acetato de cobre
55 g de ácido ftálico	10,7 g de oxiclورو de cobre
50 g de ftalimida	"
65 g de ftalato de dimetilo	"

(x) Obtención por hidrogenación catalítica de ácido difenil-3,4-dicarboxílico.



420603

Compuesto de fórmula II	Rendimiento.
1 g de ácido 3-metil-5-terc. butil-ftálico	43 g
2 g de ácido 4-ciclohexilftálico (x)	44 g
2 g de 4-ciclohexilftálimida	45 g
1 g de anhídrido de ácido 4-terc. butilftálico.	46 g
"	42 g
"	43 g
"	43 g
"	44 g
"	45 g
"	43 g

420603



Ejemplo 13. -

5. Una mezcla de 15 g de anhídrido de ácido ftálico, 31 g de anhídrido de ácido 4-cloroftálico y 150 cc de nitrobenceno, se calienta a 90 - 100 ° C. Se introducen 78 g de úrea, 6 g de cloruro de amonio, 11 g de sulfato de cobre básico, 0,1 g de molibdato de amonio y 2 g de anhídrido de ácido 4-terc. butil-ftálico y la reacción se efectúa según las indicaciones del ejemplo 1 A. Se obtienen una ftalocianina de cobre en bruto azul, tirando a verde en un rendimiento de aproximadamente 46 g. Mediante formación según las indicaciones del ejemplo 1 B, se obtiene de ello un pigmento de ftalocianina de cobre de la modificación α , estable a los disolventes, de fuerte color azul tirando a verde.

10. Empleando en lugar del anhídrido de ácido 4-cloro-ftálico, cantidades equivalentes de anhídrido de ácido 4-fenil- o bien 4-metoxi-ftálico, se obtienen, bajo la correspondiente formación, unos pigmentos de ftalocianina de cobre azul verdoso estables a los disolventes.

15. Los pigmentos se pueden emplear para la pigmentación de los sustratos indicados en los ejemplos 2 - 11 según los modos de trabajo indicados en dichos ejemplos.

20.

Ejemplo 14. -

25. En una mezcla de 42 g de anhídrido de ácido ftálico y 130 cc de nitrobenceno se introducen a 90 - 100 ° C, 78 g de urea, 6 g de cloruro de amonio, 11 g de sulfato de cobre básico, 0,1 g de molibdato de amonio y 4,5 g de 4-terc. -butil-ftalocianina de cobre (obtenida de 3 moles de anhídrido de ácido ftálico y 1 mol de anhídrido de ácido 4-terc. butil-ftálico según el ejemplo 1 A) y se procede según las indicaciones del ejemplo a A). La ftalocianina de cobre en bruto obtenida (rendimiento unos 41 g) dá, al formar según el ejemplo 1 B, un pigmento de ftalocianina de cobre de la modificación α ,

30.



420603

estable a los disolventes.

5. Empleando en lugar de la cantidad anteriormente indicada 43 g de anhídrido de ácido ftálico y 3,5 g de 4-terc. -butil-ftalocianina de cobre se obtiene asimismo un pigmento de ftalocianina de cobre de la modificación α estable al disolvente.

El pigmento así obtenido se puede emplear para la pigmentación -- de los sustratos indicados en los ejemplos 2 - 11 según los modos de trabajo allí indicados.

Ejemplo 15. -

10. Una mezcla de 18,8 g de cloruro de cobre (I), 10 g de piridina y -- 100 cc de nitrobenceno se calienta durante media hora a 100 ° C. Después se introducen 60 g de ftalodinitrilo, 0,8 g de dinitrilo de ácido 4-terc. -butil-ftálico y otros 100 cc de nitrobenceno y la temperatura se aumenta, bajo buena agitación, rápidamente a 200 ° C.
15. Se agita durante unas 6 horas a 200 - 205 ° C, después se enfría la mezcla de reacción a unos 80 ° C, se diluye con metanol, se se para por succión y se lava con metanol. La torta de filtración se - agita en 1.000 cc de ácido sulfúrico al 5 % durante 1 hora a 80 - 90 ° C, se filtra, se lava hasta estar libre de ácido y se seca. Se
20. obtiene una ftalocianina de cobre en bruto de cristales bastos en una cantidad de aproximadamente 61 g, lo que corresponde a un rendimiento del 89 - 90 % de la teoría.
- En lugar de nitrobenceno se pueden emplear con igual éxito, triclorobenceno, ke ro seno o glicol como disolvente.
25. En otra forma de la elaboración se evapora la mezcla de reacción en un recipiente rotativo adecuado en vacío a 90 - 120 ° C hasta sequedad y el residuo se digiere a continuación bajo calor con ácido sulfúrico diluído. Se obtienen aquí asimismo aproximadamente 61 g de ftalocianina de cobre en bruto.
30. Mediante formación según las indicaciones del ejemplo 1 B se for-



420603

ma de éste un pigmento de ftalocianina de cobre de la modificación α , azul tirando a rojo, de intenso color.

Comprobación de la estabilidad de los disolventes:

5. 3 g del pigmento de ftalocianina de cobre de la modificación de cobre de la modificación α , azul tirando a rojo, así obtenido, se calientan en 100 cc de tolueno, durante 1 hora, bajo reflujo, se separa por succión, se lava con poco tolueno; y se seca en vacío a 60^o C. La muestra no presenta ninguna cristalización ni ninguna variación de la tonalidad de color; continúa siendo de modificación α pura.

10. Los pigmentos se pueden emplear para pigmentar los sustratos indicados en los ejemplos 2 - 11 en la forma indicada en dichos ejemplos.

Ejemplo 16. -

15. En 40 g de ácido sulfúrico concentrado se introducen 6 g de la ftalocianina de cobre en bruto obtenida según el ejemplo 15 y 3 g de sulfato de bario y se agita durante 2 horas a 20 - 25^o C. La solución se vierte en un litro de agua y se calienta durante una hora a 80 - 90^o C. Después de separar por succión y secar a 60^o C en vacío se forma un pigmento de ftalocianina de cobre estable a los disolventes, azul tirando a rojo, que se puede emplear para pigmentar los sustratos indicados en los ejemplos 2 - 11 en la forma indicada en dichos ejemplos.

Ejemplo 17. -

25. Empleando en lugar del cloruro de cobre (I) en el ejemplo 15, 25,6 g de cloruro de cobre (II) anhidro, y trabajando por lo demás en igual forma, se forma una ftalocianina de cobre en bruto que contiene aproximadamente un 3,6 % de cloro. Formando en forma correspondiente se obtienen pigmentos de ftalocianina de cobre que son muy claros y que son más verdes que los obtenidos según el -

30.



420603

ejemplo 15.

Ejemplo 18. -

5. 15,5 g de cloruro de cobre (I) se introducen en 200 cc de nitrobenzeno y se conduce amoníaco seco a través hasta saturar. Se agregan entonces 66 g de ftalodinitrilo y 1 g de dinitrilo de ácido 4-terc.-butil-ftálico y bajo buena agitación se calienta rápidamente 140 ° C, se mantiene esta temperatura durante aproximadamente 15 minutos y después se aumenta rápidamente a 200 ° C. Se agita durante unas 4 horas a 200 - 205 ° C y se elabora según las indicaciones en el ejemplo 15. El rendimiento asciende aproximadamente a 61 - 62 g de ftalocianina de cobre en bruto. Mediante formación según las indicaciones en el ejemplo 1 B, se obtienen de ésta pigmentos de ftalocianina de cobre muy claros, de intenso color, estables a los disolventes, que se pueden emplear para pigmentar los sustratos indicados en los ejemplos 2 - 11 en la forma indicada en estos ejemplos.

10. 15. Empleando en lugar de 15,5 g de cloruro de cobre (I), 14,4 g o bien 13,2 g o bien 12,0 g de cloruro de cobre (I) ascienden los rendimientos en ftalocianina de cobre en bruto aproximadamente a 61, o bien 60, o bien 59 g.

20. Sustituyendo el cloruro de cobre (I) por 18 g de cloruro de cobre (II) anhidro y trabajando por lo demás en igual forma se obtiene una ftalocianina de cobre en bruto algo clorada (contenido en cloro aproximadamente 3,0 %) cuya formación da unos pigmentos de ftalocianina de cobre algo más verdes que los del ejemplo 17.

Ejemplo 19. -

30. 12 g de ftalodinitrilo, y 0,2 g de dinitrilo de ácido 4-terc. butil-ftálico se mezcla íntimamente con 2,9 g de cloruro de cobre (I) seco y 48 g de sulfato sódico anhidro y se calienta en un horno -



420603

5. secador adecuado a una temperatura de 200 ° C. El material desmenuzado (unos 60 g) se agita con 100 g de ácido sulfúrico al 5 % durante 1 hora a 90 ° C, se separa por succión y se lava con agua caliente. Después de secar se obtienen unos 12,1 g de ftalocianina de cobre en bruto que según el ejemplo 1 B se puede formar a un pigmento de ftalocianina de cobre de la modificación α , estable a los disolventes y de intenso color.
10. La formación también se puede efectuar molturando el material del horno en un molino de bolas de 1 litro con 1 g de n-butanol durante 50 horas, llenando a continuación el molino con agua caliente, dejando trabajar durante 1 hora, separando la suspensión por succión y lavando con agua caliente. Después de secar a 60 ° C en vacío se obtiene un pigmento de ftalocianina de cobre estable a los disolventes que se compone aproximadamente en un 100 % de la modificación α . El pigmento se puede emplear para la pigmentación de los sustratos indicados en los ejemplos 2 - 11.
- 15.

Ejemplo 20.-

20. Una mezcla de 18,8 g de cloruro de cobre, (I) 10 cc de piridina y 100 cc de nitrobenzono se calienta durante a 100 ° C. Después se introducen 30 g de ftalodinitrilo, 48 g de 3,4-dicianodifenilo, 2 g de dinitrilo de ácido 4-terc.butil-ftálico y otros 100 cc de nitrobenzono y la temperatura se aumenta, bajo buena agitación, rápidamente a 200 ° C. A esta temperatura se termina la reacción según las indicaciones del ejemplo 15. Se obtiene una ftalocianina de cobre en bruto azul verdoso, cuya formación según las indicaciones del ejemplo 1 B da un pigmento de ftalocianina de cobre de la modificación α , azul verdoso, estable a los disolventes y de intenso color.
- 25.

30. Empleando en lugar del 3,4-diciandifenilo cantidades equivalentes de 4-metoxi- o bien 4-cloro-ftalodinitrilo, se obtienen, bajo for-

420603



mación correspondiente, unos pigmentos de ftalocianina de cobre azul verdoso estables a los disolventes. Sustituyendo el 3,4-di--ciandifenilo por una cantidad equivalente de 2,3-dicianpiridina - se forma un pigmento de ftalocianina de cobre azul rojizo.

5. Los pigmentos así obtenidos se pueden emplear para la pigmentación de los sustratos indicados en los ejemplos 2 - 11, según el modo de trabajo allí descrito.

Ejemplo 21. -

10. En la mezcla previamente calentada a 100 ° C de 17 g de cloruro de cobre (I), 10 cc de piridina y 100 cc de nitrobenzono, se introduce 53,5 g de ftalodinitrilo, 6,5 g de 4-terc. butil-ftalocianina de cobre y otros 100 cc de nitrobenzono y se procede según las indicaciones en el ejemplo 15.

15. La ftalocianina de cobre en bruto obtenida dá, al formar según el ejemplo 1 B, un pigmento de ftalocianina de cobre de la modificación α , estable a los disolventes.

20. Empleando en lugar de las cantidades indicadas 55 g de ftalodinitrilo y 5 g de 4-terc. butil-ftalocianina de cobre, se obtiene asimismo una ftalocianina de cobre de la modificación α , estable a los disolventes.

Pigmentos de ftalocianina de cobre de intenso color y estables a los disolventes, se obtienen si el procedimiento del ejemplo 15, se efectúa con las sales de cobre indicadas en la tabla a continuación así como los compuestos de la fórmula (II).



420603

Sal de cobre

17,9 g de cloruro de cobre (I)

15,5 g de cloruro de cobre (I)

12 g de cloruro de cobre (I)

22,7 g de cloruro de cobre (II) anhidro

17,9 g de cloruro de cobre (II) anhidro

28 g de acetato de cobre anhidro

23 g de sulfato de cobre básico

21,8 g de oxiclорuro de cobre

18,8 g de cloruro de cobre (I)



420603

Compuesto de fórmula (II)	Rendimiento
0,8 g de 4 -terc. Butilfalo-dinitrilo	60 g
"	60 g
"	53 g
"	60 g
"	52 g
"	59 g
"	50 g
"	58 g
1,2 g de 5-terc. butil-1,3-diimino-isoin- dolina.	60 g



420603

Ejemplo 22. -

5. En 100 cc de etilén glicol se introduce 20 g de 1,3-diimino-isoin-
dolina (producto industrial que como productos secundarios con-
tiene especialmente monoiminoftalimida y ftalimida), 6 g de ace-
tato de cobre (como dihidrato) y 0,3 g de 1,3-diimino-5-terc.
butil-isoin dolina. Se agita durante 1 hora a 60 ° C, se calienta
entonces en aproximadamente media hora a 120 ° C, y se man-
tiene esta temperatura durante 2 horas con lo que, bajo desarro-
llo de amoniaco, se forma el pigmento de ftalocianina de cobre.
10. Este se aísla diluyendo la mezcla de reacción a unos 80 ° C con
metanol, separado por succión, y lavando con metanol y agua ca-
liente.
15. Para lograr un polvo de gránulo blando se agita la torta de filtra-
ción en 100 cc de agua con 0,4 g de laurilsulfato sódico durante 1
hora a 80 - 90 ° C, se separa por succión en caliente y seca a
60 ° C en vacío. Se obtienen aproximadamente 14,5 g de un pig-
mento de ftalocianina de cobre de intenso color, claro, estable
a los disolventes. Su espectro de difracción en rayos X corres-
ponde al de los pigmentos de ftalocianina de cobre descritos en
20. la publicación de la solicitud de patente alemana Nº. 2.012.507.
El pigmento así obtenido se puede emplear para la pigmentación
de los sustratos indicados en los ejemplos 2 - 11 en la forma
allí descrita.
25. Colorantes de ftalocianina de cobre de intenso color y estables
a los disolventes se obtienen asimismo si el procedimiento de -
este ejemplo se efectúa con los disolventes, las sales de cobre
y los compuestos de fórmula (II), indicados en la tabla a conti-
nuación.



420603

Disolvente.	Sal de cobre
Etilenglicol	6 g de acetado de cobre
Glicerina	"
Dietilenglicol	"
Propilenglicol	"
Trimetilenglicol	"
Etilenglicol	4,6 g de oxalato de cobre
"	7,4 g de ftalato de cobre
"	8,3 g de cobre sarcosínico
"	"



420603

Compuesto de fórmula II	Rendimiento
0,2 g de 4-terc. butil-ftalodinitrilo	14,2 g
"	14,0 g
"	13,9 g
"	14,0 g
"	13,8 g
"	14,0 g
"	14,2 g
"	14,3 g
0,3 g de 1,3 diimino-5-terc. butilisoindolina.	14,4 g



420603

Ejemplo 23. -

5. En 550 cc de etilénglicol se introducen 100 g de ftalodinitrilo industrial y bajo agitación y enfriamiento con agua se introducen - 25 g de amoniaco. Se agregan entonces 10 g de metilato sódico fresco y se agita durante 1 hora a 50 - 55 ° C, con lo que se forma la 1,3-diimino-isoindolina.

10. Cuando una prueba se disuelva claramente en agua (después de - aproximadamente 1 hora), se agregan 37,5 g de acetato de cobre y 1,5 g de 1,3-diimino-5-terc.butil-isoindolina, se calienta en 1 hora de 60 ° C a 120 ° C y se mantiene esta temperatura durante 2 horas. La elaboración se efectúa según las indicaciones del ejemplo 22. Se obtienen aproximadamente 100 g de un pigmento de ftalocianina de cobre de intenso color, claro, estable a los disolventes, que se puede emplear para pigmentar los sustratos indicados en los ejemplos 2 - 11 en la forma aquí descrita.

15.

Ejemplo 24. -

20. 100 cc de etilénglicol, 6 g de acetato de cobre, 0,3 g de 1,3-diimino-5-terc.butil-isoindolina y las 1,3-diimino-isoindolinas indicadas en la tabla a continuación se calienta bajo agitación durante 1 hora a 60 ° C y durante 2 horas a 120 ° C y la mezcla de reacción se elabora según el ejemplo 22. Se obtienen pigmentos de ftalocianina de cobre estables a los disolventes en los siguientes rendimientos y tonalidades de color:



420603

	1,3 -diimino-isoindolinas	Rendimientos	Tonhidad de color.
	16 g de 1,3-diimino-isoindolina al 87 % + 5,3 g de 1,3-diimino-5-fenil-isoindolina.	15,0 g	azul tirando a verde
5.	16 g de 1,3-diimino-isoindolina al 87 % + 4,2 g de 1,3-diimino-5-metoxiisoindolina.	14,3 g	azul verdoso

Ejemplo 25. -

10. Pigmentos de ftalocianina de cobre especialmente estables a la floculación se pueden obtener calentando la torta de filtración obtenida según los ejemplos 1 B o 22 (10 g al 100 %) con 1 g (al 100 %) de una torta de filtración de ftalocianina de cobre-acido monosulfónico en 200 partes de agua durante 1 hora a 60 ° C, ajustando después con ácido clorhídrico a un pH de 1,5 y agitando la suspensión durante 1 hora a 70 ° C. Se separa por succión, se lava con agua y se seca a 60 ° C en vacío.

15. Pigmentos de ftalocianina de cobre estables a la floculación se pueden obtener también si 10 g de la ftalocianina de cobre en bruto obtenidas según el ejemplo 1 A, 15 o 22 se agitan en 80 cc de oleum al 5 % durante 20 horas a 30 - 40 ° C y se elabora según las indicaciones del ejemplo 1 B.

20. Un pigmento de ftalocianina de cobre estable a la recristalización y a la floculación, se puede obtener también como sigue:

25. Una mezcla de 50 g de anhídrido de ácido ftálico, 4 g de ácido --



420603

- ftálico, 4 g de ácido sulfoftálico, 78 g de urea, 10 g de cloruro amónico, 11,3 g de sulfato de cobre básico, 0,8 g de anhídrido de ácido 4-terc. butilftálico y 0,1 g de molibdato amónico, se calienta bajo agitación cuidadosamente a 160 - 170 ° C y se mantiene durante 1 hora a esta temperatura. Después se calienta a 200 ° C y se mantiene esta temperatura durante 2 horas. Después de la elaboración según las indicaciones del ejemplo 1 A, se obtienen unas 50 partes de ftalocianina de cobre en bruto que se puede formar según el ejemplo 1 B.
10. Los pigmentos se pueden emplear para la pigmentación de los sustratos indicados en los ejemplos 2 - 11 en la forma allí descrita.

Ejemplo 26. -

15. Una mezcla de 26 g de ftalocianina de cobre y 1 g de 4-terc. butilftalocianina de cobre, se introduce en 60 cc de ácido sulfúrico concentrado y la solución se agita durante 4 horas a 20 - 25 ° C. Se vierte entonces sobre 1,5 litros de agua, la suspensión se calienta en presencia de 0,5 g del emulsionante mencionado en el ejemplo 22 durante 1 hora a 80 - 90 ° C, se separa por succión en caliente, se lava neutro con agua caliente y se seca a 60 ° C en vacío. Se obtiene un pigmento de ftalocianina de cobre de la modificación α , azul tirando a rojo, de intenso color y estable a los disolventes.

20. Pigmentos de ftalocianina de cobre de intenso color y estables a los disolventes se obtienen también si en lugar de 4-terc. butilftalocianina de cobre se emplean iguales cantidades de los compuestos siguientes:

4,4'-bis-isopropil-ftalocianina de cobre, 4,4'-4''-triisopropil-ftalocianina de cobre, o 4,4'-bis-terc. butil-ftalocianina de cobre.

25. Empleando en lugar de la cantidad indicada 26 g de ftalocianina de cobre y 0,8 g de 4-terc. butil ftalocianina de cobre se obtiene -
- 30.



420603

asimismo un pigmento de ftalocianina de cobre de la modificación α , de intenso color, estable a los disolventes.

Los pigmentos así obtenidos se pueden emplear para la pigmentación de los sustratos indicados en los ejemplos 2 - 11 según los procedimientos allí descritos.

5.

N O T A .-

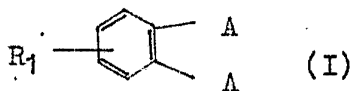
Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar, que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental; También se hace constar que el invento se refiere a una Solicitud de Patente presentada en la República Federal Alemana, con fecha 17 de noviembre de 1.972, Nº. P.22 56 485.8; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: Procedimiento para la obtención de pigmentos de ftalocianina de cobre; caracterizándose por lo siguiente:

10.

15.

1.- Procedimiento para la obtención de pigmentos de ftalocianina de cobre, caracterizado porque 97 - 99,6 moles-% de un derivado de ácido ftálico, en caso dado sustituido, y 3 - 0,4 moles-% de uno o varios derivados de ácido ftálico de fórmula

20.



ME

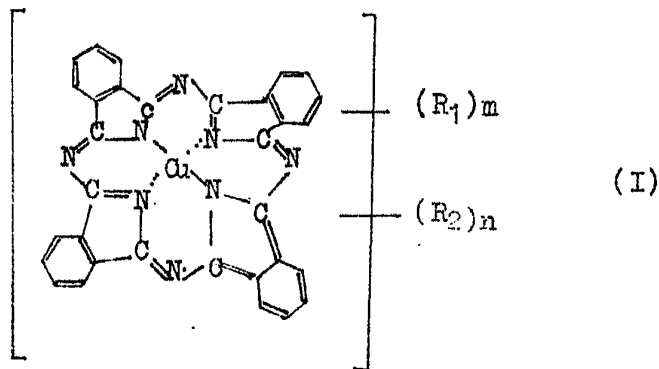


420603

5. en la que R_1 significa un resto alquilo, en caso dado sustituido, como mínimo con 3 átomos de carbono o un resto cicloalquilo y los restos A significan grupos carboxilo o sus derivados funcionales, se hace reaccionar con cobre o con sales de cobre en presencia o ausencia de disolventes y, en caso dado, de bases nitrogenadas y catalizadores.

10. 2. - Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se hacen reaccionar 98 - 99,5 moles-% de un derivado de ácido ftálico, en caso dado sustituido, y 2 - 0,5 moles-% de un derivado de ácido ftálico de fórmula II.

3. - Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2 caracterizado porque 90 - 98,5 moles-% de un derivado de ácido ftálico, en caso dado sustituido, y 10 - 1,5 moles-% de una o varias alquil-ftalocianinas de cobre de fórmula



En la que R_1 significa un resto alquilo, en caso dado sustituido, como mínimo con 3 átomos de carbono, o un resto cicloalquilo y R_2 significa hidrógeno, halógeno, un resto fenilo en caso dado sustituido, un grupo alcoxi o ácido sulfónico, y donde m y n representan los números

ME

420603



1 - 4 y la suma de $m + n$ es como máximo de 4; se hacen reaccionar con cobre o con sales de cobre, en presencia o ausencia de disolventes y, en caso dado, en presencia de bases nitrogenadas y de catalizadores.

5. 4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque se hacen reaccionar 93 - 98 moles-% de un derivado de ácido ftálico, en caso dado sustituido, y 7 - 2 moles-% de una o de varias alquil-ftalocianinas de cobre de fórmula I.

10. 5.- Procedimiento según la reivindicación 3 caracterizado porque se preparan mezclas de 90 - 98,5 moles-% de una ftalocianina de cobre, en caso dado sustituida y 10 - 1,5 moles-% de una o varias alquil-ftalocianinas de cobre de fórmula I.

15. 6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque se preparan mezclas de 93 - 98 moles-% de una ftalocianina de cobre, en caso dado sustituida, y 7 - 2 moles-% de una o varias alquil-ftalocianinas de cobre de fórmula I.

7.- Procedimiento para la obtención de pigmentos de ftalocianina de cobre tal y como queda sustancialmente descrito en esta presente Memoria.

20. Esta memoria consta de cuarenta hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 13 MAR. 1974
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,

J. CUREZ ACEBO Y MOJER
P. E. Elmadou L. Garcia Fernandez

ME