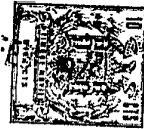


422.774



Int. Cl. G09B

PATENTE DE INVENCIÓN

Case 150-3462

3700/JK/Ce

## Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE COMPUESTOS DE  
FTALOCIANINA.

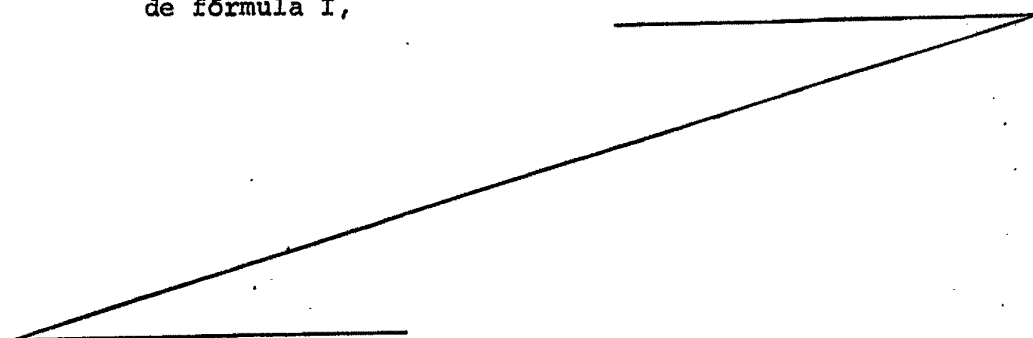
-----

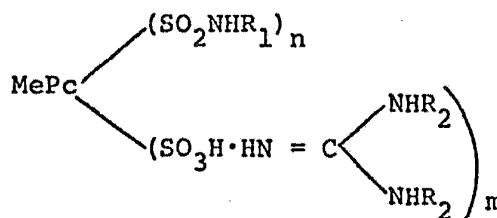
*Solicitante:* SANDOZ, A.G., entidad suiza, residente en Basilea,  
Suiza.

-----

La presente invención se refiere a  
un procedimiento para preparar compuestos de ftalocianina,  
de fórmula I,

-----





en la que Me significa cobre o níquel,

Pc significa un radical ftalocianina,

5 las  $R_1$  significan, cada una independientemente, un radical alifático lineal, ramificado o cíclico, sin sustituir o sustituido por cloro, bromo, alcoxi, ciano; alquilcarbonilo, alcoxycarbonilo, benzoilo, alquilcarboniloxi, alcoxycarboniloxi o benzoiloxi,

10 las  $R_2$  significan, cada una independientemente, un radical fenilo, sin sustituir o sustituido por un átomo de cloro o de bromo o por un grupo nitro o ciano o bien hasta por dos sustituyentes seleccionados entre grupos metilo, metoxi y etoxi,

m significa 1 ó 2, y

15 n significa 2 ó 3,

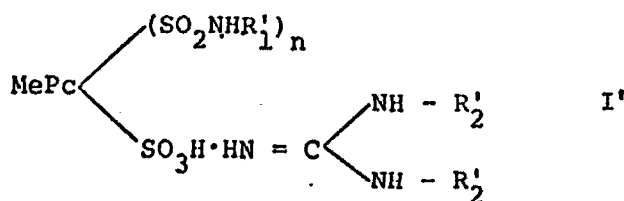
siendo la suma  $n + m$  3 ó 4,

así como mezclas de dichos compuestos.



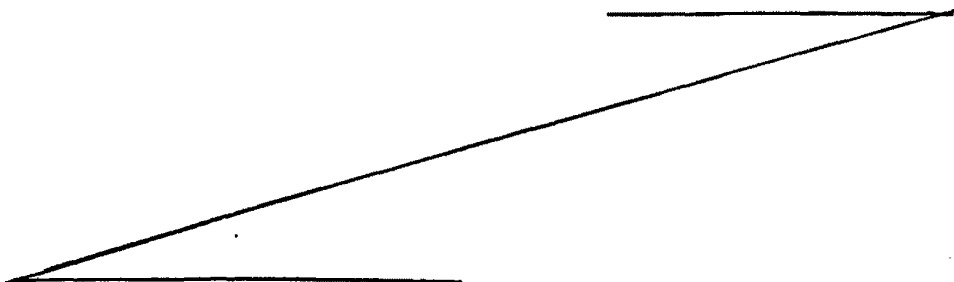
En los compuestos de fórmula I, los símbolos  $R_1$  significan preferiblemente radicales alquilo lineales o ramificados, conteniendo de 2 a 12 átomos de carbono, o significan radicales ciclohexilo o metilciclohexilo, sin sustituir o mono-sustituídos por un sustituyente seleccionado entre cloro, bromo, alcoxi, ciano, alquilcarbonilo, alcoxycarbonilo, benzoilo, alquilcarboniloxi, alcoxycarboniloxi o benciloxi, conteniendo preferiblemente los radicales alcoxi y alquilo en los citados sustituyentes de 1 a 4 átomos de carbono, preferiblemente 1 o 2 y, de preferencia, 1 átomo de carbono.

Los compuestos preferidos de fórmula I son los compuestos que corresponden a la fórmula I',



en la que Me, Pc y n son tales como definidas más arriba,

las  $R_1'$  significan, cada una independientemente, un radical ciclohexilo o un radical alquilo lineal o ramificado de 3 a 8 átomos de carbono, siendo dicho radical alquilo sin sustituir o estando sustituido por un grupo alcoxi de 1 a 4 átomos de carbono, y

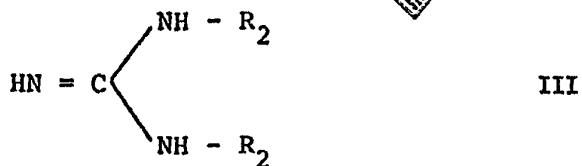


5

10

15



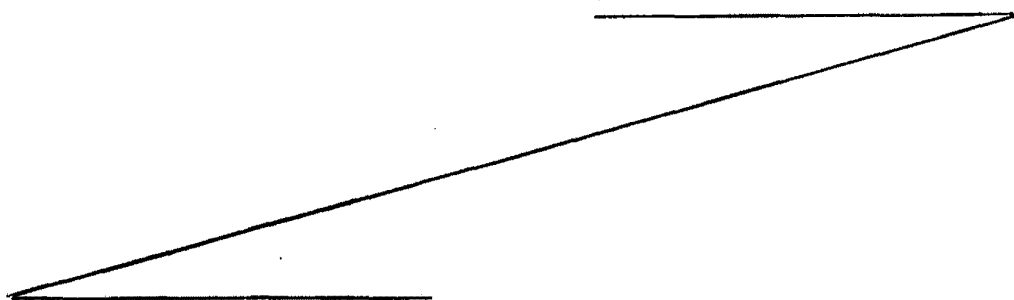
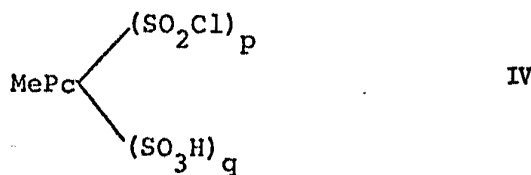


en la que las  $\text{R}_2$  son tales como definidas más arriba,  
o una mezcla del mismo,

5 Conviene efectuar el procedimiento en una suspensión acuosa. La temperatura preferida para la reacción está situada entre  $0^\circ$  y  $100^\circ$ , preferiblemente entre  $20^\circ$  y  $60^\circ\text{C}$ . El pH de la suspensión es preferiblemente del orden de 4 a 7. A continuación conviene neutralizar la suspensión y filtrarla para obtener los compuestos de fórmula I. Como se apreciará, la relación molar entre los compuestos de fórmula III y los compuestos de fórmula II es preferiblemente mil.

10 Los compuestos de fórmula I resultantes y sus mezclas pueden aislarse y purificarse de acuerdo con métodos convencionales.

Los compuestos de fórmula II pueden obtenerse mediante condensación de un compuesto de fórmula IV,





en la que p significa 2, 3 ó 4, y  
q significa cero, 1 ó 2,  
siendo la suma p + q 3 ó 4,

o una mezcla del mismo, con un compuesto de fórmula V,



5 en la que  $R_1$  es tal como definida más arriba,  
o una mezcla del mismo, y subsiguiente saponificación de cualquier  
grupos sulfocloruro restantes en el compuesto resultante.

La relación molar entre el compuesto o compuestos de fórmula  
la V y los compuestos de fórmula IV es preferiblemente de n:1 aproxi-  
10 madamente.

Conviene efectuar la condensación en una suspensión acuosa.  
La temperatura apropiada para la reacción es entre 0° y 100°, pre-  
feriblemente entre 0° y 60°C. El medio acuoso apropiado es preferi-  
blemente un ácido débil, neutral o alcalino, cuyo valor pH es prefe-  
15 riblemente del orden de 5 a 10.

Los compuestos de fórmula IV pueden obtenerse de acuerdo  
con métodos conocidos, por ejemplo, por calentamiento del metal de  
ftalocianina en ácido clorosulfónico a una temperatura situada entre  
110° y 145°. Al calentar a 115°C aproximadamente, por espacio de 3  
20 horas, se obtiene un producto que contiene, como término medio, tres  
sustituyentes por molécula. Al calentar a 135°C, se obtiene un pro-  
ducto que contiene, como término medio, cuatro sustituyentes por mo-  
lécula. En la mayoría de los casos, los sustituyentes son grupos



sulfocloruro, así como un número muy reducido de grupos ácido sulfónico. Cualesquiera de los grupos ácido sulfónico pueden, si se requiere, ser convertidos parcial - o completamente en grupos sulfocloruro mediante reacción, por ejemplo, con cloruro de tionilo. Se pueden aislar los compuestos de fórmula V virtiéndolos sobre hielo/

5 agua y luego filtrándolos.

Como puede apreciarse, los compuestos puros de fórmula I pueden obtenerse bien utilizando materiales de partida puros, bien purificando las mezclas. Las mezclas de los compuestos de fórmula I pueden obtenerse sea por simple mezclado de compuestos puros de fórmula I, sea por empleo de materiales de partida mixtos.

10

Los compuestos de fórmula I y sus mezclas son apropiados colorantes, particularmente después de haber sido lavados, secados y convertidos en una forma finamente granulada mediante molturación de acuerdo con métodos convencionales. Los citados compuestos pertenecen a la clase de los llamados colorantes "solubles en alcohol"; son poco solubles en agua, pero tienen buena solubilidad en disolventes orgánicos.

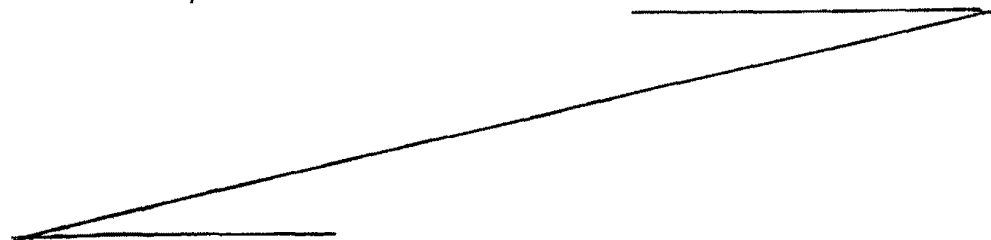
15

Los compuestos son particularmente indicados para los fines siguientes:

20

i) Para el teñido de líquidos orgánicos, por ejemplo, para la producción de tintas, particularmente de tintas de bolígrafo y similares, y en especial para la producción de barnices de secado al aire o a estufa o barnices endurecedores de ácidos, basados en nitrocelulosa y resinas naturales o sintéticas solubles en alcohol.

25





ii) Para la coloración de papel en la masa.

iii) Para el teñido de resinas plásticas y sintéticas en la masa, por ejemplo el teñido de películas transparentes de resinas de celulosa, polietileno, acetilcelulosa y poliéster.

5 iv) Para la estampación de caucho.

v) Para cápsulas de laca.

vi) Para el barnizado de hojas metálicas, particularmente de hojas de aluminio.

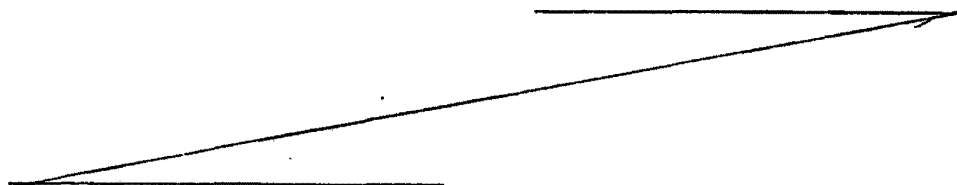
vii) Para la producción de nogalina.

10 Utilizados para los fines arriba indicados, los compuestos de fórmula I y sus mezclas se emplean de manera convencional y en cantidades convencionales, dependiendo del compuesto o la mezcla particular, así como de la intensidad requerida del matiz.

15 Los compuestos de fórmula I proporcionan teñidos azules con notable solidez a la luz, transparencia, resistencia al calor y, en particular, una buena solubilidad en alcoholes y en cetonas.

La invención queda ilustrada por los Ejemplos más adelante, en los que las partes y los porcentajes se entienden en peso y las temperaturas se dan en grados centígrados.

-----  
-----  
-----  
-----  
-----  
-----

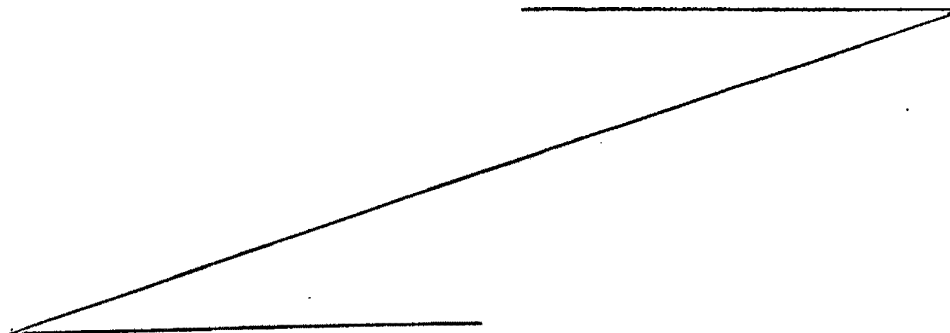


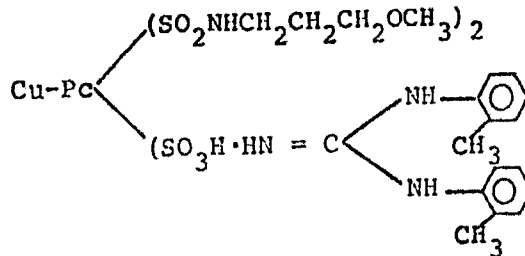


E J E M P L O 1

Se introducen 57,6 partes de ftalocianina de cobre en 270 partes de ácido clorosulfónico y la mezcla se calienta a 115° durante 3 horas y con agitación. Luego se deja bajar la temperatura a 5 80° - 85° y se añaden, lentamente, 15 partes de cloruro de tionilo, después de lo cual se agita la mezcla durante 2 horas a 85° y luego se la vierte sobre una mezcla de hielo/agua. La ftalocianina de cobre, insoluble, que contiene como término medio aproximadamente 3 grupos sulfocloruro por molécula, se separa por filtración y se lava bien con agua helada acidificada. A continuación se introduce el 10 residuo, agitando, en 600 partes de hielo/agua, se agregan 18 partes de metoxipropilamina y se ajusta el pH a 9 por adición cuidadosa de una solución de hidróxido de sodio. Luego se sube la temperatura a 60° en el transcurso de 3 horas, con agitación, y se mantiene el valor pH a 9 por adición continua de una solución de hidróxido de sodio. 15 Terminada la reacción, se acidifica el pH a 5 con ácido clorhídrico.

Se añaden, agitando, 23,9 partes de N,N'-di-orto-toluilguanidina en 200 partes de agua, se ajusta el pH a 1 por adición de ácido clorhídrico, luego se filtra la solución y se ajusta el pH a 20 4 por adición de acetato de sodio cristalino. La solución resultante se vierte, a 50°, en la suspensión pigmentaria. Se agita la mezcla a 50° durante 2 a 3 horas, y se ajusta el pH a 7 por adición de bicarbonato de sodio. El colorante, que corresponde a la fórmula





se separa por filtración, se lava con agua hasta quedar libre de sal y luego se seca a 80° en vacío. Después de la molturación de acuerdo con métodos convencionales, el polvo azul obtenido puede utilizarse para los fines arriba mencionados.

5 E J E M P L O 2

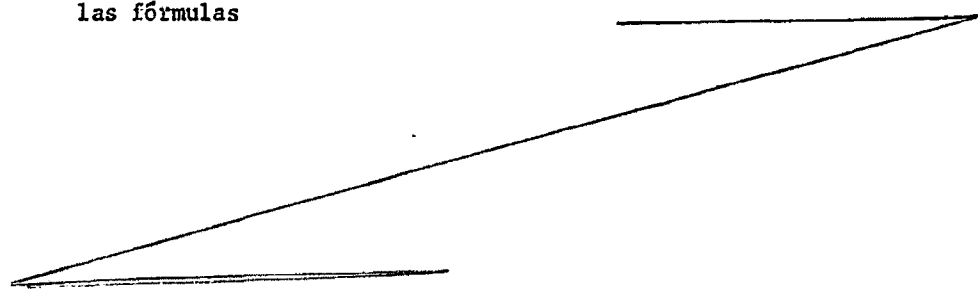
Al reemplazar las 57,6 partes de ftalocianina de cobre por una cantidad equivalente de ftalocianina de níquel, se obtiene un colorante en un matiz tirando algo más al verde. Las propiedades tintóreas son aproximadamente idénticas a las del colorante descrito en el Ejemplo 1.

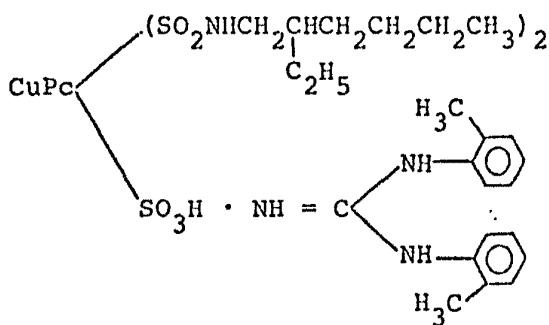
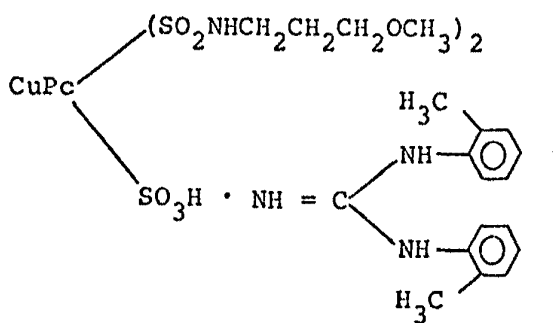
10

E J E M P L O 3

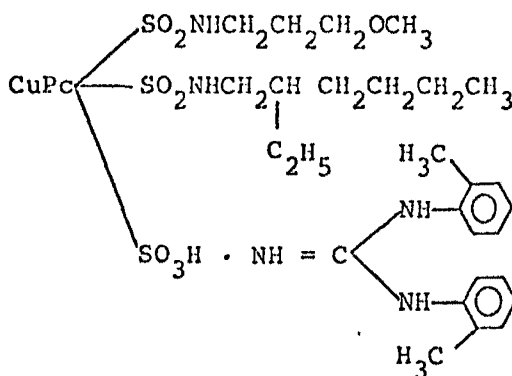
Siguiendo el procedimiento indicado en el Ejemplo 1, pero reemplazando las 18 partes de la metoxipropilamina allí usada por 9 partes de metoxipropilamina y 13 partes de 2-etilhexilamina, se obtiene un colorante que consta de una mezcla de los compuestos de las fórmulas

15

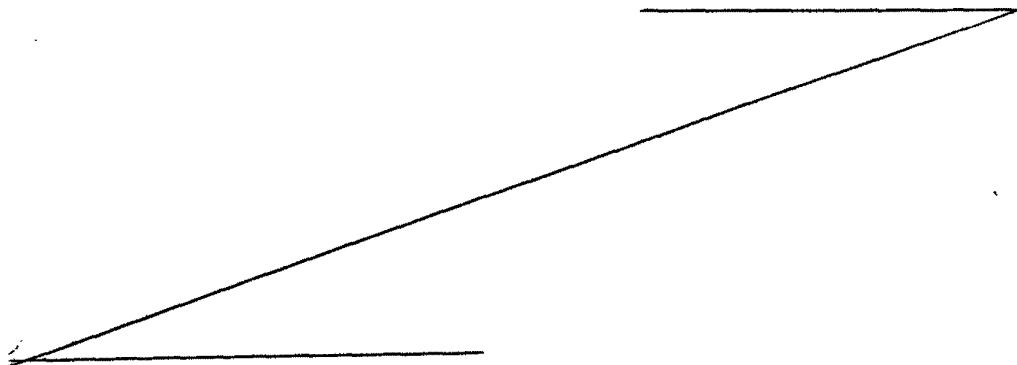




y



Las propiedades tintóreas son casi idénticas a las del colorante producido según el Ejemplo 1.





E J E M P L O 4

5 Siguiendo el procedimiento descrito en el Ejemplo 1, pero efectuando la sulfocloración a una temperatura de 135° en lugar de 115° y utilizando, en vez de 18 partes, 27 partes de metoxipropil-  
amina, se obtiene un colorante que contiene aproximadamente 3 grupos de fórmula -  $\text{SO}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ . El citado colorante proporciona teñidos en un matiz tirando aún más a verde; las propiedades tintóreas son aproximadamente las mismas que las del colorante producido de acuerdo con el Ejemplo 1.

10 Los colorantes indicados en los Ejemplos más adelante son producidos en analogía con el proceso descrito en el Ejemplo 1, excepto de que las 18 partes de metoxipropilamina fueron reemplazados por cantidades equivalentes de las aminas siguientes.

Ejemplo No.	Amina
15 5	ciclohexilamina
6	etoxipropilamina
7	n-propoxipropilamina
8	n-butoxipropilamina

20 En cuanto a sus propiedades tintóreas, los colorantes resultantes son muy parecidos al colorante producido de acuerdo con el Ejemplo 1.

Si, en el Ejemplo 1, se reemplaza las 23,9 partes de N,N'-di-orto-toluil-guanidina por cantidades equivalentes de las guanidinas indicadas en los Ejemplos más adelante, se obtienen co-

---





EJEMPLOS DE APLICACION

1. A una mezcla que consta de

28 partes de una resina comercial de alquido al 100%,  
libre de aceite,

5 26 partes de 1,2-propadiol,

20 partes de alcohol bencílico,

21,5 partes de 2-etil-1,3-hexadiol, y

4,5 partes de ácido oléico,

se le añaden 35 partes del colorante obtenido según el Ejemplo 1.

10 Se caliente la mezcla a 140° por espacio de 30 minutos y con agita-  
ción. De este modo, se obtiene una tinta azul para bolígrafos de al-  
ta calidad.

2. A una mezcla que consta de

13 partes de un polímero vinílico,comercial (mezcla  
de cloruro de polivinilo y acetato de polivinilo),

15 6,5 partes de una resina acrílica,comercial,

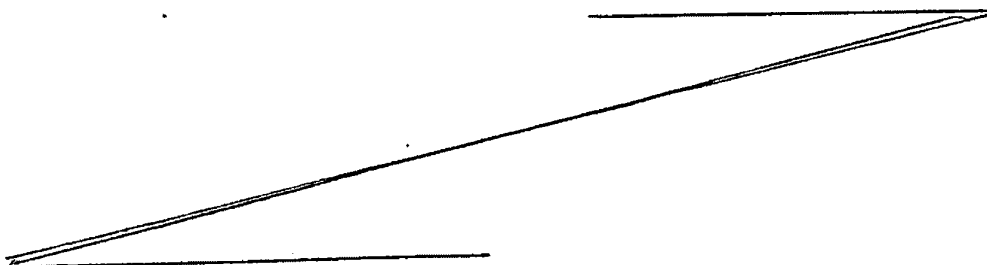
6,5 partes de dioctilftalato,

25 partes de tolueno,

40 partes de metil-etil-cetona y

20 10 partes de etilenoglicol

se le añaden, lentamente, a temperatura ambiente, con agitación, 5 par-  
tes del colorante obtenido de acuerdo con el Ejemplo 3. La solución  
se obtiene fácil y rápidamente y, de este modo, la lámina de laca de  
vinilo resultante es apropiada para utilizarse inmediatamente.

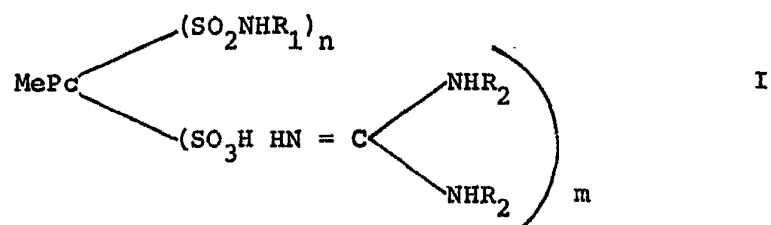




N O T A .-

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 corresponde a una solicitud de Patente presentada en Suiza nº 1407/73, de fecha de 1 de febrero de 1973, 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 PRODUCCION DE COMPUESTOS DE FTALOCIANINA; caracterizándose por lo siguiente:

1.- Procedimiento para la producción de compuestos de ftalocianina, de fórmula I,



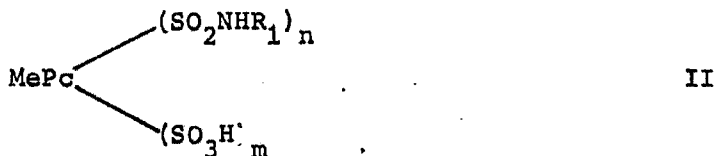
en la que Me significa cobre o níquel, Pc significa un radical ftalocianina, las R<sub>1</sub> significan, cada una independientemente, un radical alifático lineal, ramificado o cíclico, sin sustituir o sustituido por cloro, bromo, alcoxi, ciano, alquilcarbonilo, alcóxicarbonilo, benzoilo, alquilcarboniloxi, alcóxicarboniloxi o benzoiloxi, las R<sub>2</sub> significan, cada una independientemente, un radical fenilo, sin sustituir o sustituido por un átomo de cloro o de bromo o por un grupo nitro o ciano o bien hasta por

*m/e*



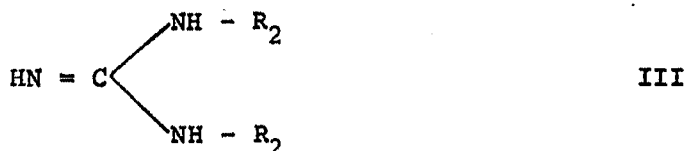
dos sustituyentes seleccionados entre grupos metilo, metoxi y etoxi, m significa 1 ó 2, y n significa 2 ó 3, siendo la suma n + m 3 ó 4, o una mezcla de dichos compuestos; caracterizado porque se salifica un compuesto de fórmula II,

5



10

en la que las R<sub>1</sub>, n y m son tales como definidas más arriba, o una mezcla del mismo, empleando un compuesto de fórmula III,



15

en la que las R<sub>2</sub> son tales como definidas más arriba, o una mezcla del mismo.

2.- Procedimiento para la producción de compuestos de ftalocianina; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

20

Esta Memoria consta de 16 hojas escritas a máquina por una sola cara.

14 FEB 1976

Madrid,

SANDOZ, A.G.

SOMEZ ACADES Y MATEO

En su nombre: L. Castro Fernández

mte