

REF:43.C/ESPAGNE FF/AG.

Int. Cl.: C07D; C09B;
C09D

Nº 423.489.

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: PRODUITS CHIMIQUES UGINE KUHLMANN.

RESIDENCIA: 25, boulevard de l'AMIRAL BRUIX.- PARIS

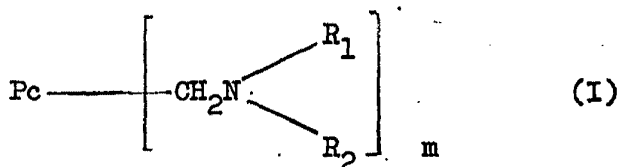
16.- FRANCIA.-

ENUNCIADO: UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION
DE NUEVAS FTALOCIANINAS.

Prioridad: Patente francesa n.º 73 06040 del 21.2.73.

1 estas mezclas de pigmentos, se produce una sedimentación rápida; de ello resulta una disminución del rendimiento colorante.

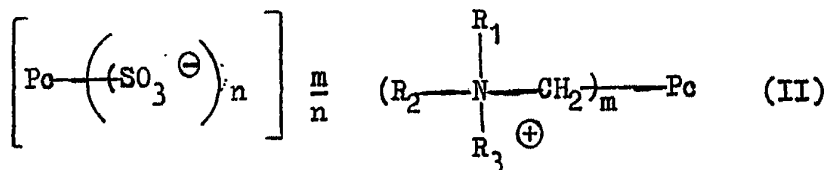
Por otra parte, en la patente francesa 1.332.175 del 20 de Junio 1962, se ha indicado que las mezclas de pigmentos de ftalocianinas pueden resistir a la floculación, si se incorporan de 0,5 a 10 moles por ciento de una aminometil-ftalocianina que responde a la fórmula general:



donde Pc representa un radical de ftalocianina, R_1 representa un átomo de hidrógeno o un radical hidrocarbonado alifático sustituido o no R_2 representa un radical hidrocarbonado alifático sustituido o no, o bien forma con R_1 un núcleo heterocíclico y m es un número entero comprendido entre 1 y 4. Sin embargo, estas aminometil-ftalocianinas presentan el inconveniente de ser solubles en los disolventes aromáticos, como tolueno y xileno y de ser la causa de escupiduras cuando son incorporadas a pigmentos de ftalocianina. En particular, disminuyen la resistencia al resalte.

20

Ahora se ha encontrado en los servicios de la firma solicitante que la floculación y la sedimentación pueden ser evitadas mezclando los pigmentos de ftalocianina que tienen tendencia a flocular con por lo menos un nuevo compuesto de fórmula general:



30 donde Pc representa el resto de una ftalocianina, R_1 repre-

1 senta un grupo alquilo de bajo peso molecular o un grupo cicloalquilo, R_2 representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo de bajo peso molecular o un grupo cicloalquilo, R_3 representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de bajo peso molecular, R_1 y R_2 o R_1 , R_2 y R_3 pueden formar también con el átomo de nitrógeno un resto heterocíclico, n representa un número entero o fraccionado que oscila entre 1 y 4, preferiblemente próximo a 1 y m representa un número entero o fraccionado de 1 a 4, preferiblemente de 2 a 3.

5
10 Por grupos alquilo de bajo peso molecular se entienden más especialmente los que contienen de 1 a 6 átomos de carbono. Los grupos cicloalquilo contienen preferiblemente 6 átomos de carbono. Como restos heterocíclicos formados por R_1 y R_2 o por R_1 , R_2 y R_3 con el átomo de nitrógeno, podemos
15 citar más especialmente los de la piridina o de la quinoleína.

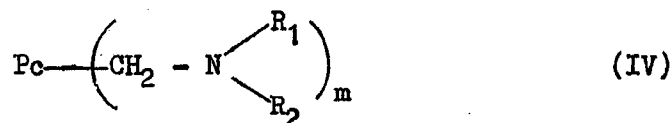
20 La ftalocianina de resto Pc puede estar metalizada o no pero es preferiblemente la ftalocianina de cobre. Como ftalocianinas a estabilizar podemos citar en particular la ftalocianina de cobre bajo sus formas α , β , γ , ϵ , δ o R y los derivados halogenados de estas últimas.

25 Las formas α , γ , ϵ , δ y R no son estable en lo que se refiere al crecimiento de los cristales y la recristalización en otra forma, es decir, la modificación β ; se puede evitar este inconveniente de una forma satisfactoria por medios conocidos, por ejemplo agregando monocloroftalocianina o bien
30 ftalocianinas que contienen como átomo central ciertos átomos distintos de los de cobre, por ejemplo un átomo de estaño o de aluminio o todavía utilizando los métodos descritos en las patentes francesas 2.114.243, 2.114.244 y 2.114.245 del 20 de Noviembre de 1970.

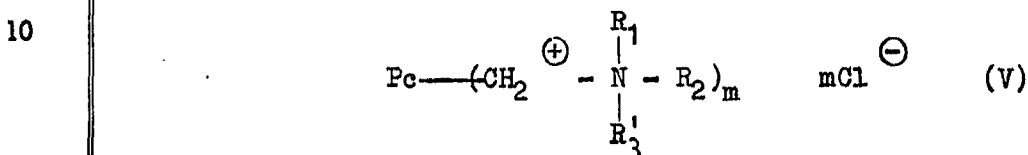
1 Los nuevos compuestos de fórmula (II) pueden ser prepara-
rados, por ejemplo, haciendo reaccionar un sulfonato de fta-
locianina de fórmula:



5 con una solución acética de una ftalocianina de fórmula:



o con una solución acuosa de una ftalocianina de fórmula:



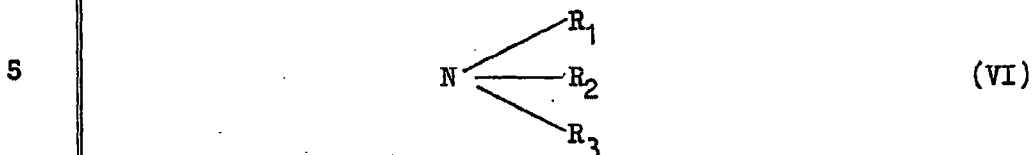
15 a razón de $\frac{n}{m}$ moles de ftalocianina de fórmulas (IV) o (V)
por mol de compuesto de fórmula (III), siendo Pc, m, n, R₁ y
R₂ los definidos anteriormente. R'₃ representa un grupo alqui-
lo de bajo peso molecular o forma con R₁ y R₂ un resto hete-
rocíclico y M representa un átomo de sodio o de potasio.

20 Cuando se utiliza una ftalocianina de fórmula (IV), se
obtiene un compuesto de fórmula (II) en el que R₃ representa
un átomo de hidrógeno. Cuando se utiliza una ftalocianina de
fórmula (V), se obtiene un compuesto de fórmula (II) en el
que R₃ representa un grupo alquilo de bajo peso molecular o
forma con R₁ y R₂ un resto heterocíclico.

25 Los compuestos de fórmula (III) pueden ser preparados
por procedimientos conocidos, por ejemplo por sulfonatación
directa de la ftalocianina mediante ácido sulfúrico fumante o
por síntesis a partir de anhídrido sulfoftálico. Ventajosa-
mente, contienen un grupo sulfónico.

30 Las amino-metilen-ftalocianinas de fórmula (IV) y las
sales de amonio cuaternarias de fórmula (V) pueden ser prepa-

1 radas por procedimientos conocidos, por ejemplo haciendo reac
cionar una ftalocianina clorometilada con una amina de fórmu-
la general:



donde R_1 , R_2 y R_3 tienen el significado dado anteriormente.

Como compuestos de fórmula general (II), podemos citar,
a título de ejemplos, el cuproftalocianin-monosulfonato de
10 tri(dimetilaminometil)cuproftalocianina, el cuproftalocianin-
monosulfonato de tri(diethylaminometil)cuproftalocianina, el
cuproftalocianin-monosulfonato de tri(ciclohexilaminometil)-
cuproftalocianina, el cuproftalocianin-disulfonato de tri(di-
15 metilaminometil)cuproftalocianina, el cuproftalocianin-mono-
sulfonato de tri(trimetilamonometil)cuproftalocianina y el
cuproftalocianin-monosulfonato de tri(piridinometil)cupro-
ftalocianina.

Las mezclas pigmentarias de esta invención pueden ser
20 preparadas por incorporación. La incorporación de los com-
puestos estabilizantes de fórmula (II) a las ftalocianinas
a estabilizar debe realizarse por simple mezcla de los pig-
mentos en suspensión acuosa a la temperatura ambiente, fil-
tración, escurrido y secado, o bien por molienda en seco en
25 presencia de una sal, recuperación con agua caliente para eli-
minar la sal y filtración o bien por masticado de pastas de
prensa con el derivado estabilizante o también precipitando
el compuesto de fórmula (II) sobre el pigmento de ftalocianina
a estabilizar por introducción de una solución acética de
30 una ftalocianina de fórmula (IV) en forma de acetato o de una
solución acuosa de una ftalocianina de fórmula (V) en una

1 suspensión de la ftalocianina a estabilizar en una solución
acuosa de un sulfonato de ftalocianina de fórmula (III), fil-
tración, escurrido y secado.

5 Las mezclas pigmentarias de esta invención comprenden
preferiblemente de 1 a 20 % de compuesto de fórmula (II) y
más especialmente de 2 a 10 %.

10 Las mezclas pigmentarias de esta invención son esta-
bles a la floculación y a la sedimentación en los barnices y
las pinturas. También presentan la ventaja de poseer una bue-
na resistencia al escupimiento porque los derivados de fór-
mula (II) son totalmente insolubles, no solamente en el agua,
sino también en todos los disolventes orgánicos utilizados en
las pinturas y en las tintas. Son muy sólidos al resalto.
15 Esta propiedad se comprueba por la ausencia de migración de
los pigmentos en la pintura blanca que recubre una placa co-
loreada con una pintura a base de una mezcla pigmentada de
acuerdo con la invención.

20 Los ejemplos siguientes, en los que las partes y por-
centajes se dan en peso, ilustran la invención sin limitarla.

EJEMPLO 1

25 En 300 partes de agua se disuelven 2 partes de cupro-
ftalocianin-monosulfonato sódico, se agita hasta disolución
completa y después se añaden 50 partes de un pigmento de
ftalocianina de cobre (forma β) en forma de una torta de fil-
tración con un contenido en extracto seco del 36 %, obtenida
por molienda de una ftalocianina de cobre cruda en presencia
de una sal mineral, tal como sulfato sódico o cloruro cálcico,
y un disolvente orgánico como el tetracloroetileno. La
30 suspensión se agita durante 4 horas a 55-60°C con objeto de
obtener una mezcla homogénea a la que se agrega una solución

1 de 0,95 partes de acetato de tri(dimetilaminometil)ftalocia-
nina de cobre en 20 partes de agua. Después de la precipita-
ción completa del ftalocianin-sulfonato de tri-(dimetilamino-
5 metil)ftalocianina de cobre sobre el pigmento de ftalocianina
de cobre, la composición pigmentaria obtenida se filtra, se
lava, se seca y se pulveriza finamente.

La mezcla pigmentaria obtenida no flocula en las pin-
turas alquídicas. Además, presenta una buena solidez al sur-
lacado y no escupe en las soluciones ácidas y alcalinas di-
10 luídas.

El control de la estabilidad a la floculación puede
ser efectuada aplicando el ensayo ASTM 965 D. A este efecto,
la mezcla pigmentaria se dispersa en una pintura gliceroftá-
lica en presencia de óxido de titanio mediante un aparato del
15 tipo Red Devil. Se observan las diferencias de intensidad en-
tre las aplicaciones de esta pintura y la de la misma pintu-
ra frotada. La diferencia de intensidad colorante se mide por
diferencia de densidades ópticas mediante un densímetro
"Quantalog".

20 Un resultado negativo indica que la pintura cruda
tiene una intensidad inferior en X % a la de la pintura fro-
tada, lo que significa una floculación predominante del pig-
mento coloreado.

25 La tabla siguiente reúne los resultados obtenidos con
la mezcla pigmentaria de la invención en comparación con los
obtenidos con el pigmento de ftalocianina no estabilizado o
estabilizado por adición de ácido cuproftalocianin-monosul-
fónico o de tri(dimetilaminometil)cuproftalocianina.

30

	Pintura larga en acei te, 68 %		Pintura media en acei te, 53 %		
	Aplicación inicial	Aplicación después de 21 días	Aplicación inicial	Aplicación después de 21 días	
1					
5	Pigmento no es- tabilizado	- 49	- 44	- 70	- 72
	Pigmento estabi- lizado por adi- ción de ácido cu- proftalocianin- monosulfónico	- 18	0	- 26	- 10
10	Pigmento estabi- lizado por adi- ción de tri(di- metilaminometil)- cuproftalocianina	+ 5	+ 17	- 19	- 14
	Mezcla pigmenta- ria del Ej. 1	- 3	+ 11	+ 2	+ 10

15 Los resultados de este ensayo muestran la excelente re-
sistencia a la floculación de la mezcla pigmentaria de acuer-
do con el Ejemplo 1. En comparación con los pigmentos estabi-
lizados por incorporación de ácido cuproftalocianin-monosul-
fónico o de tri(dimetilaminometil)cuproftalocianina, presenta
20 además una resistencia muy netamente superior al escupimien-
to en medio ácido o básico así como en presencia de disolven-
tes.

EJEMPLO 2

25 Si en el ejemplo anterior se utiliza una cantidad dos
veces menor de cupro-ftalocianin-monosulfonato sódico y de tri-
(dimetilaminometil)cuproftalocianina, se obtiene una mezcla
pigmentaria que presenta una excelente solidez a la sedimen-
tación y a la separación interpigmentaria en las pinturas al-
quídicas.

30 La resistencia a la floculación es muy claramente me-
jorada con respecto a la del pigmento inicial.

1

EJEMPLO 3

5

En 300 partes de agua, se disuelve a la temperatura ambiente 1 parte de cuproftalocianin-monosulfonato sódico. Después de la disolución completa, se añaden 75 partes de un pigmento de ftalocianina de cobre conteniendo 3 % de cloro, en forma de torta de filtración con un contenido en extracto seco del 26 %. Se agita la suspensión durante 4 horas a 55-60°C y después se añade una solución de 0,5 partes de acetato de tri-(diethylaminometil)ftalocianina de cobre en 10 partes de agua. La composición pigmentaria así obtenida se filtra, se lava, se seca a 75°C y se pulveriza. Cuando se incorpora en presencia de óxido de titanio (rutilo) a una pintura alquídica, se obtiene una pintura que presenta un excelente comportamiento en el ensayo ASTM 965 D.

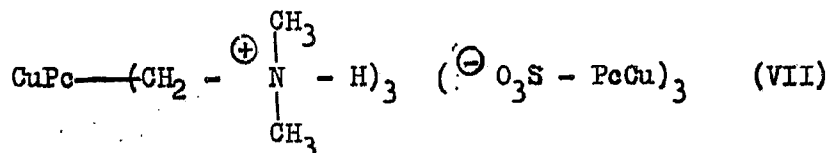
10

15

EJEMPLO 4

Se muelen 25 partes de ftalocianina cuprífera bruta y 2,5 partes del compuesto de fórmula:

20



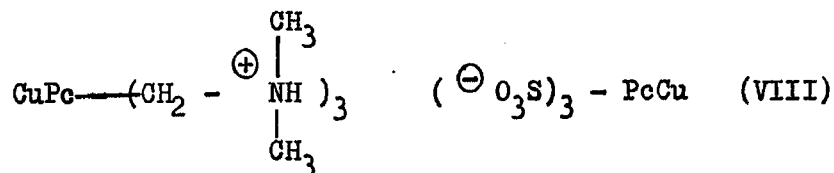
25

con 100 partes de sulfato de aluminio y 8 partes de tricloroetileno, durante 48 horas. Se diluye la masa de molienda en 4000 partes de agua conteniendo 40 partes de ácido clorhídrico, se calienta durante 2 horas a 90-95°C, se filtra la suspensión, se lava hasta la desaparición de los iones sulfato en el filtrado, se seca la torta de filtración a 75°C y después se pulveriza. Así se obtiene una composición pigmentaria estable a la floculación en las pinturas alquídicas.

30

Se obtienen resultados análogos sustituyendo el compuesto de fórmula (VII) por el compuesto de fórmula:

1



5

El compuesto de fórmula (VII) puede prepararse de la forma siguiente: En 500 partes de agua se disuelven 20,3 partes de cuproftalocianina-monosulfonato sódico, se calienta la solución a 60°C y se añade lentamente una solución de 9,3 partes de acetato de tri(dimetilaminometil) cuproftalocianina en 50 partes de agua. Se filtra el precipitado, se lava y se seca a 60°C. Se obtienen 27 partes de un producto azul cuyo análisis dio los resultados siguientes:

10

	<u>Cu %</u>	<u>N %</u>	<u>S %</u>
Encontrado	9,1	16,4	4
Calculado para la fórmula (VII)	9,32	16,4	3,52

15

El compuesto de fórmula (VIII) puede ser preparado de forma idéntica, utilizando una solución de 17,6 partes de cuproftalocianin-trisulfonato sódico en 250 partes de agua y agregándole una solución de 18,5 partes de acetato de tri(dimetilaminometil)cuproftalocianina. El precipitado filtrado, lavado y seco presenta la composición analítica siguiente:

20

	<u>Cu %</u>	<u>N %</u>	<u>S %</u>
Encontrado	8,3	16,1	5
Calculado para la fórmula (VIII)	8,15	17	6,15

25

EJEMPLO 5

En una solución de 1 parte de cuproftalocianin-monosulfonato de sodio en 500 partes de agua, se introducen 25 partes de una ftalocianina cuprífera (forma α) preparada por disolución de una ftalocianina de cobre cruda en ácido sulfúrico y reprecipitación en agua. Se calienta la suspensión a

30

1 60°C durante 4 horas y se añade a la misma una solución de
0,5 partes de acetato de tri(dimetilaminometil)cuproftalocia
nina. Se agita durante 2 horas más a 60°C, y después se fil-
tra, se lava y se seca a 75°C. Se obtiene una composición
5 pigmentaria de una tonalidad azul rojizo, estable a la sedi-
mentación y a la floculación en las pinturas alquídicas y es-
pecialmente estable frente a los disolventes aromáticos.

EJEMPLO 6

10 Durante unas 4 horas se mastica en un mezclador del
tipo Werner, 500 partes de una torta de filtración al 20 %
de extracto seco de un pigmento de ftalocianina de cobre,
conteniendo 3 % de cloro y que se presenta aproximadamente
en su 65 % en forma beta y en su 35 % en forma alfa, con 20
partes de una pasta acuosa al 25 % de extracto seco de cupro-
15 ftalocianina-sulfonato de tri(dimetilaminometil)cuproftalo-
cianina. Cuando la mezcla es homogénea, la pasta se seca a
75°C y después se pulveriza finamente. La composición pigmen-
taria así preparada es estable a la floculación en los me-
dios alquídicos, así como a la recristalización en presencia
20 de los disolventes aromáticos.

EJEMPLO 7

25 En 800 partes de agua se disuelven 3,75 partes de la
sal sódica de una ftalocianina cuprífera monosulfonada. Cuan-
do la disolución es completa, se introducen en esta solución
150 partes de un pigmento de ftalocianina en forma ϵ en es-
tado de torta de filtración con un contenido en extracto se-
co del 30 %, cuya fabricación ha sido descrita en la patente
alemana nº 1.181.248. La suspensión se agita durante 4 horas
a 55-60°C con objeto de obtener una suspensión homogénea;
30 eventualmente se puede recuperar la homogeneidad de la sus-

1 pensión haciéndola pasar por un molino de arena del tipo
"Draiss". Se precipita el cuproftalocianin-sulfonato de tri-
(dimetilaminometil)cuproftalocianina por adición lenta de
una solución de 1,75 partes de acetato de tri-(dimetilamino-
5 metil)cuproftalocianina en 25 partes de agua. Se agita du-
rante 2 horas y se agregan 2 partes de tri(2,3,5-trimetil-
fenoximetil)cuproftalocianina cuya preparación ha sido des-
crita en el Ejemplo 2 de la patente francesa 2.114.243. Se
agita durante 2 horas más a 55-60°C y después se filtra la
10 suspensión, se lava y se seca. Se obtiene una composición
pigmentaria de tonalidad rojiza, que presenta una excelente
solidez a la floculación y a la sedimentación, así como a la
recristalización en las pinturas.

EJEMPLO 8

15 En 1200 partes de agua se disuelven 6,5 partes de la
sal sódica del ácido cuproftalocianin-monosulfónico. Cuando
la disolución es completa, se introducen 270 partes de un
pigmento de ftalocianina en forma β , en estado de torta de
filtración con un contenido en extracto seco del 34 %. Se
20 agita la suspensión durante 24 horas a 45-50°C, se calienta
a 60°C y precipita el cuproftalocianin-monosulfato de tri-
(trimetilamonioetil)cuproftalocianina por adición lenta de
una solución de 3,125 partes de cloruro de tri(trimetilamonio-
metil)cuproftalocianina en 125 partes de agua. Se filtra, se
25 lava, se seca y se pulveriza finamente. La composición pigmen-
taria así obtenida presenta buena estabilidad a la flocula-
ción en las pinturas.

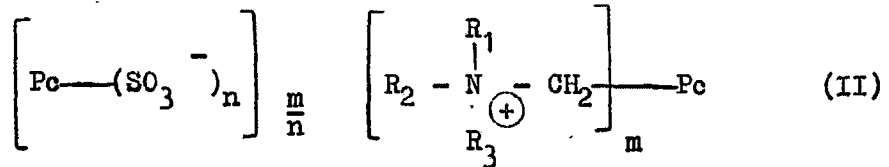
30 Se obtiene un resultado análogo sustituyendo el clo-
ruro de tri(trimetilamonioetil)cuproftalocianina por cloru-
ro de tri(piridinometil)cuproftalocianina.

1

REIVINDICACIONES

1.' Un procedimiento para la preparacion de nuevas ftalocianinas de fórmula general:

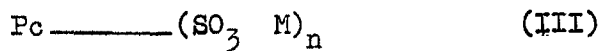
5



10

en donde Pc representa el resto de una ftalocianina, R₁ representa un alquilo de bajo peso molecular o un grupo cicloalquilo, R₂ representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo de bajo peso molecular o un grupo cicloalquilo, R₃ representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de bajo peso molecular, R₁ y R₂ o R₁, R₂ y R₃ pueden formar también con el átomo de nitrógeno un resto heterociclico, m y n representan cada uno de ellos un número entero o fraccionario de 1 a 4, caracterizado porque se hace reaccionar un sulfonato de ftalocianina de fórmula:

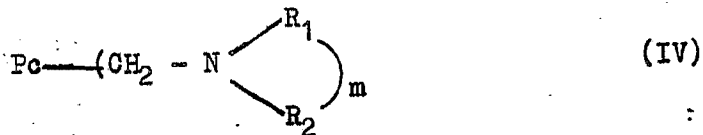
15



20

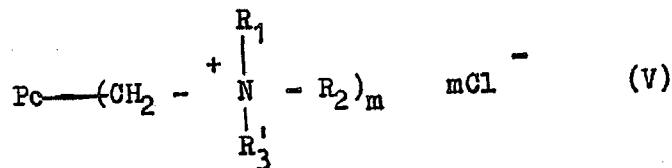
donde Pc y n tienen los significados dados anteriormente y M representa un átomo de sodio o de potasio, con una solución acética de una ftalocianina de fórmula:

25



o con una solución acuosa de una ftalocianina de fórmula:

30



1 a razón de $\frac{n}{m}$ moles de ftalocianina de fórmula (IV) o (V)
por mol de ftalocianina-sulfonato de fórmula (III), teniendo
los radicales n, R₁ y R₂ el significado dado anteriormente
y representando R₃ⁱ un grupo alquilo de bajo peso molecular o
5 formando con R₁ y R₂ un resto heterocíclico.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1,
en el cual m representa un número comprendido entre 2 y 3
y n es próximo a 1.

10 3. Procedimiento según la reivindicación 1,
donde los grupos alquilo contienen de 1 a 6 átomos de carbono.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1
donde la reacción se efectúa en el seno de una suspensión
acuosa de un pigmento de ftalocianina.

15 5.- Se reivindica por último como objeto sobre
el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:
UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVAS FTALOCIANINAS.

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

Madrid, 21 Febrero 1.974
BERNARDO UNGRIA
P.P.

