

426601

Int. C. C. 09B; 09D

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de un..

PRIMER CERTIFICADO DE ADICION

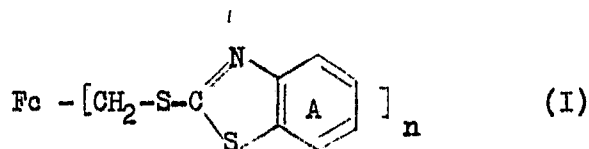
SOLICITANTE: UGINE KUHLMANN

RESIDENCIA: 10 rue du Général Foy, PARIS, FRANCIA.

ENUNCIADO: MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA
PATENTE PRINCIPAL No. 396.963, POR "UN
PROCEDIMIENTO PARA LA ESTABILIZACION DE
PIGMENTOS DE FTALOCIANINAS.

Prioridad: Patente francesa n.º 73 18491 del 22-5-73

1 En la solicitud de patente principal 396.963 se han
descrito los compuestos de fórmula general:



donde A representa un radical arilo que puede estar sustituido con grupos alquilo de bajo peso molecular y n representa un número entero de 1 a 8 y Fc representa el resto de una ftalocianina.

10 Igualmente se han descrito las mezclas de pigmentos de ftalocianina caracterizadas porque comprenden un pigmento de fórmula (I), en particular las composiciones pigmentarias obtenidas mezclando los compuestos de fórmula (I) con los pigmentos de ftalocianina de forma alfa y beta, así como sus derivados clorados que contienen de 2 a 6 % de cloro. Estas composiciones pigmentarias son estables a la cristalización cuando se ponen en contacto con disolventes orgánicos, en particular con hidrocarburos aromáticos.

15 Ahora se ha encontrado que las mezclas de pigmentos de ftalocianina que comprenden un pigmento de fórmula (I) y un pigmento de ftalocianina de forma gamma, delta, épsilon o R, son composiciones pigmentarias ventajosas.

20 Los métodos que permiten obtener las ftalocianinas de las formas gamma, delta, épsilon o R están ilustradas por los ejemplos dados a continuación, que no son en modo alguno limitativos.

25 Por ftalocianina de forma gamma, se entiende por ejemplo la forma obtenida en medio sulfúrico a una concentración de aproximadamente 60 % de SO_4H_2 y más especialmente una ftalocianina monoclorada obtenida siguiendo los proce-

30

1 dimientos descritos en las patentes estadounidenses número
2770.629 del 13 de Noviembre de 1956, 2.524.672 del 3 de
Octubre de 1950 y la patente inglesa 662.386 del 5 de Di-
ciembre de 1951.

5 Por forma delta, se entiende por ejemplo la forma
obtenida por masticado de una ftalocianina de forma beta en
un medio ácido sulfúrico/urea, en presencia de cloruro só-
dico, como se describe en la patente francesa 1.301.080 del
9 de Agosto de 1961, en la patente estadounidense 1.160.635
10 del 8 de Diciembre de 1964 y en la patente inglesa 981.364
del 4 de Agosto de 1961, o por colada de una solución sul-
fúrica al 98 % en una emulsión bencénica, según los procedi-
mientos descritos en la patente estadounidense 3.150.150 del
22 de Septiembre de 1964 y en la patente inglesa 912.526 del
15 19 de Febrero de 1960.

Por forma épsilon, se entiende por ejemplo la ftalo-
cianina obtenida según el procedimiento de la patente ale-
mana 1.181.248 del 8 de Agosto de 1961.

20 Por forma R, se entiende por ejemplo una ftalocianina
sintetizada bajo la acción de fuerzas de cizallamiento eleva-
das, según el procedimiento de la patente estadounidense
3.051.721 del 23 de Agosto de 1962.

25 La cristalización o crecimiento de los cristales se
produce lentamente en frío y muy rápidamente en caliente en
contacto con disolventes orgánicos y más especialmente con
hidrocarburos aromáticos. La cristalización de las formas
gamma, delta, epsilon y R va acompañada de una transforma-
ción a la forma beta más estable. La reducción de la fuerza
30 colorante es debida a las dimensiones relativamente grandes
de los cristales lentamente desarrollados de la forma beta.

1 Además, esta última al ser más verde, se observa al mismo tiempo un cambio de tonalidad.

5 Como derivados de fórmula (I) cuya adición a los pigmentos permite evitar este fenómeno de cristalización, podemos citar a título de ejemplo la bis(benzotiazolil-tiometil)cuproftalocianina, la tri(benzotiazolil-tiometil)cuproftalocianina y la tri(6-metil-benzotiazolil-tiometil)cuproftalocianina.

10 La incorporación de los compuestos de fórmula (I) a las ftalocianinas a estabilizar puede hacerse por simple mezcla de los pigmentos en suspensión acuosa u orgánica, a temperatura ambiente o en caliente, seguido de filtración o escurrido. Igualmente se pueden masticar las pastas de prensa con las ftalocianinas estabilizantes. Se incorporan de preferencia de 1 a 20 % de compuesto de fórmula (I).

15 Las mezclas de la ftalocianina de cobre gamma, de la ftalocianina de cobre delta, de la ftalocianina de cobre épsilon y de la ftalocianina de cobre R, con los compuestos de fórmula (I) según la invención no cristalizan y no cambian de forma en los disolventes orgánicos, incluso en caliente. También presentan la ventaja de poseer una buena resistencia al derrame.

20 Además, son sólidos al resalto. Esta propiedad se comprueba por la ausencia de migración de los pigmentos en la pintura blanca que recubre un panel coloreado con una pintura a base de ftalocianina.

25 Los ejemplos siguientes, en los que las partes y porcentajes se dan en peso, ilustran la invención sin limitarla.

30

EJEMPLO 1

1
5
10
15
20
25

Se mezclan íntimamente, durante 24 horas, en un recipiente colocado en un aparato de sacudidas, 95 partes de un pigmento de ftalocianina constituido en gran parte por la forma épsilon, cuyo espectro de difracción a los rayos X se caracteriza por las principales distancias reticulares 4,20, 5,07, 6,25, 9,7 y 11,8 Å y 5 partes de un producto constituido en su mayor parte por tri(benzotiazolil-tiometil)-ftalocianina de cobre cuya preparación ha sido descrita en el Ejemplo 1 de la patente principal. La mezcla obtenida es muy estable en los disolventes. La estabilidad a la recristalización es controlada de la manera siguiente: 1 g de la mezcla pigmentaria se suspende en 100 ml de xileno, se calienta durante 2 horas a reflujo, se enfría, se filtra y se lava con etanol. El examen del difractograma de rayos X de esta mezcla después de tratamiento con xileno, confirma que el sistema cristalino no ha evolucionado ya que se encuentran unas distancias reticulares iguales a las dadas anteriormente.

El mismo tratamiento con xileno efectuado sobre el pigmento no estabilizado supone la transformación íntegra de este último en forma beta, caracterizada por las siguientes distancias reticulares: 2,94, 3,20, 3,41, 3,76, 4,91, 5,77, 6,33, 7,13, 8,43, 9,7 y 12,6 Å.

EJEMPLO 2

30

Se mezclan íntimamente 100 partes de pasta de prensa de un pigmento de ftalocianina de cobre bajo la variedad delta, preparado según el método descrito en la patente inglesa 981.364 del 4 de Agosto de 1961, conteniendo 25 partes de pigmento seco, con 1 parte de tri(benzotiazolil-tiometil)-

1 ftalocianina de cobre. La mezcla se seca a 60°C y después se reduce a un polvo fino.

5 Esta composición pigmentaria permanece en la variedad delta, cuando se trata con xileno en las condiciones descritas en el Ejemplo 1, mientras que el pigmento exento de derivado trimetilado se transforma íntegramente en forma beta.

EJEMPLO 3

10 Se mezclan 25 partes de ftalocianina de cobre de la forma gamma, obtenida según el método descrito en la patente americana 2.770.629 del 13 de Noviembre de 1956, con 1 parte de tri(benzotiazolil-tiometil)ftalocianina de cobre obtenida según el método descrito en el Ejemplo 1 de la patente principal, en 200 partes de agua.

15 Se mezcla esta suspensión con 50 partes de bolas de vidrio con un diámetro medio de 0,5 mm, en un recipiente cilíndrico provisto de un agitador central de discos planos. Después de 30 minutos de molienda, se separa la suspensión molidada de los elementos de molienda. El pigmento se filtra, se escurre y se seca.

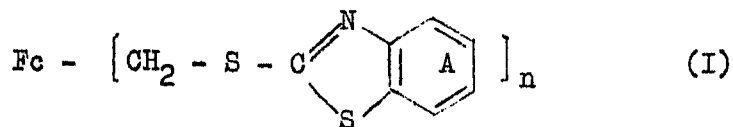
20 El examen de la estabilidad frente a los disolventes, efectuado de la misma manera que en el Ejemplo 1, confirma que la forma cristalina no ha evolucionado. Un pigmento del mismo origen, pero exento de derivado trimetilado, es completamente transformado en forma beta y no posee ya calidades pigmentarias.

25 En resumen, la Patente de Adición que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

30

REIVINDICACIONES

1
5
1. Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal No. 396.963 por "UN PROCEDIMIENTO PARA LA ESTABILIZACION DE PIGMENTOS DE FTALOCIANINAS", caracterizadas porque el pigmento comprende un compuesto de fórmula:



10
donde Fc representa el resto de una ftalocianina, A es un radical arilo eventualmente sustituido con grupos alquilo de bajo peso molecular y n representa un número comprendido entre 1 y 8 y una ftalocianina de cobre de forma épsilon, de forma gamma, de forma delta o de forma R.

15
2. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer el primer Certificado de Adición que se solicita: MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL No. 396.963 POR "UN PROCEDIMIENTO PARA LA ESTABILIZACION DE PIGMENTOS DE FTALOCIANINAS.

20
Todo tal y como queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva que consta de siete páginas mecanografiadas.

Madrid, 22 de mayo de 1974

BERNARDO UNGRIA
p.p.

25

30