



17 JUN 73

C09B, C07D

427346

# MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de un..

## PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: PRODUITS CHIMIQUES UGINE KUHMANN.

RESIDENCIA: 25, Boulevard de l'Amiral Bruix, PARIS 16eme.  
Francia.

ENUNCIADO: UN PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE FTAIO-  
CIANINA DE COBRE.

Prioridad: Patente francesa n.º 73 22421 del 20-6-73

D.A.



1  
5  
10  
15  
20  
25  
30

Esta invención, realizada en los servicios de la firma solicitante, se refiere a la preparación de una ftalocianina de cobre.

Se sabe preparar la ftalocianina de cobre por reacción del dinitrilo ftálico con sales de cobre, principalmente por el procedimiento de aglomeración del nitrilo ftálico con cloruro de cobre monovalente (véase Ullmanns Encyclopädie der techn. Chemie, tomo 13, págs. 702 y 703). Este procedimiento consiste en moler el dinitrilo ftálico con cloruro de cobre monovalente y calentar la mezcla a 150°C sin adición de disolventes ni de catalizadores. Se han aportado mejoras a este procedimiento, principalmente añadiendo sales minerales inertes, como el cloruro sódico y el sulfato sódico anhidro, para limitar la elevación de la temperatura a 200-210°C durante esta reacción exotérmica. Más recientemente, con objeto de disminuir la cantidad de cloruro de cobre monovalente empleada y evitar la formación de ftalocianina clorada, se ha propuesto, en la patente francesa 1.593.917, presentada el 2 de Diciembre de 1968, calentar a una temperatura comprendida entre 140 y 350°C, 4 moles de dinitrilo ftálico con alrededor de 1 mol de monocloruro de cobre, en presencia de 5 a 30 % en peso de urea, preferiblemente de 10 a 25 % en peso, con respecto a la cantidad de dinitrilo ftálico utilizada. Este procedimiento, que permite obtener con un rendimiento comprendido entre el 86 y el 92 % una ftalocianina de cobre que solo contiene de 0,1 a 1 % de cloro, presenta sin embargo numerosos inconvenientes técnicos. En efecto, la mezcla de urea, dinitrilo ftálico y sal mineral funde durante la reacción debido a la importante elevación de la temperatura y forma una masa muy dura durante su enfriamiento. Esta masa nece-



1 sita ser molida para poder ser recogida posteriormente. Ade-  
más, los pigmentos obtenidos por este procedimiento son ma-  
tes, lo que reduce su interés.

5 Ahora se ha encontrado que se pueden remediar estos  
inconvenientes del procedimiento de aglomeración si se susti-  
tuye la urea por una sal de amonio que se descompone entre  
30 y 200°C, preferiblemente entre 30 y 100°C, con liberación  
de amoniaco, como el carbonato, bicarbonato o sulfamato de  
amonio.

10 La mezcla de sal de amonio - dinitrilo ftálico -  
cloruro cuproso no funde incluso aunque se lleve a alta tem-  
peratura, por ejemplo a 300°C. Después de enfriar, el pro-  
ducto obtenido es muy friable y puede ser utilizado como tal,  
sin molienda alguna, para la puesta en forma pigmentaria.

15 Además, los pigmentos preparados a partir de la fta  
locianina de cobre obtenida según el procedimiento de esta  
invención tienen una vivacidad y un poder colorístico neta-  
mente superiores a los obtenidos a partir de la ftalocianina  
de cobre preparada en presencia de urea.

20 Per lo tanto, la invención tiene por objeto un pre-  
cedimiento para la preparación de ftalocianina de cobre por  
reacción de 4 moles de dinitrilo ftálico con alrededor de 1  
mol de cloruro cuproso, a una temperatura comprendida entre  
25 140 y 300°C, caracterizado por operar en presencia de una sal  
amónica tal como la definida anteriormente, a razón de 10 a  
30 % y preferiblemente de 15 a 25 % de dicha sal sobre el pe-  
so del dinitrilo ftálico.

30 Es ventajoso moler finamente y mezclar íntimamente  
los componentes reaccionantes. Estos pueden ser a continua-  
ción depositados sobre chapas o bandejas y calentados en un



1 horno a la temperatura deseada.

La reacción de condensación que da lugar a la ftalocianina de cobre comienza entre 140 y 150°C y termina en muy poco tiempo, liberando grandes cantidades de calor. Es preferible limitar la elevación de la temperatura durante la reacción exotérmica de manera que no se sobrepase un valor de 220°C. A este efecto, se puede agregar a la mezcla de reacción una sal mineral inerte como el cloruro sódico o el sulfato sódico anhidro.

10 Después de enfriar, la ftalocianina de cobre cruda se presenta en forma de una torta reaccionante sólida, extraordinariamente friable, que puede ser recogida directamente a ebullición en ácido clorhídrico diluido.

15 Con un rendimiento del 86 al 92 %, se obtiene una ftalocianina de cobre al 95-97 %, que solo contiene de 0,1 a 1 % de cloro y que puede ser puesta en forma pigmentaria por los métodos habituales de permutación y afinado.

20 Los ejemplos siguientes ilustran la invención sin limitarla. Las partes se expresan en peso, salvo indicación en contrario.

EJEMPLO 1

25 En un molino de barras se muelen 75 partes de dinitro ftálico, 16 partes de cloruro cuproso anhidro, 150 partes de sulfato sódico anhidro y 15 partes de carbonato amónico. A continuación la mezcla se calienta en polvo sobre una placa metálica colocada en un horno. La formación de ftalocianina de cobre se realiza en algunos minutos desde que la temperatura de la masa reaccionante alcanza los 140-150°C. La temperatura de la masa se eleva hasta 190-200°C. Se obtiene una torta friable y porosa que se recoge a ebullición en 1000



1 partes en volumen de ácido clorhídrico al 5 %. Se filtra en  
caliente, se lava hasta neutralidad el colorante separado  
y se seca. Así se obtienen 74,5 partes de ftalocianina de co-  
bre al 96 %, con un contenido en cloro del 0,3 %.

5

EJEMPLO 2

En un molino de barras se muelen 75 partes de dini-  
trilo ftálico, 16 partes de cloruro cuproso anhidro, 150 par-  
tes de sulfato sódico anhidro y 15 partes de bicarbonato amó-  
nico. La mezcla en polvo cargada en una bandeja metálica se  
10 calienta en un horno a 140-145°C. La formación de ftalocianina  
de cobre se efectúa en algunos minutos. La temperatura de la  
masa de reacción se eleva a 190-200°C. Después de enfriar,  
se recoge la torta en 1000 partes en volumen de ácido clor-  
hídrico al 5 % a ebullición, se filtra en caliente, se lava  
15 hasta neutralidad el colorante separado y se seca. Se obtie-  
nen así 75 partes de ftalocianina de cobre al 95 %, con un  
contenido en cloro del 0,4 %.

Los pigmentos obtenidos por molienda permutante en  
presencia de disolvente a partir de ftalocianinas preparadas  
20 según los ejemplos anteriores poseen una vivacidad notable  
y un poder colorístico muy elevado cuando son aplicados a  
pinturas en un medio disolvente. Para ilustrar este hecho, se  
opera de la forma siguiente.

Mediante una muela Braive se muele 12 veces 25  
25 vueltas, bajo una presión de 25 kg/cm<sup>2</sup>, una mezcla de 2 par-  
tes de pigmento y 10 partes en volumen de un ligante cons-  
tituido por 50 % de resina alquídica no secativa a base de  
ácidos grasos saturados (ácidos láurico y adípico) y 50 %  
de lactato de butilo; a continuación se lleva el peso de la  
30 pasta a 200 partes por adición de un barniz nitrocelulósico



1 a base de nitrocelulosa y de resina alquídica y se homogenei  
za durante 5 minutos mediante un agitador Rayneri. A continua  
5 ción se mezclan 10 partes de la suspensión obtenida con 25  
partes de una pintura nitrocelulósica y se aplica la mezcla sobre  
una capa de papel de aluminio formando una capa de 0,5 mm de  
espesor, mediante un aparato Triplex. Las coloraciones obteni  
das son examinadas a continuación mediante un espectrofotoco  
lorímetro Hardy.

10 El examen de las curvas espectrofotométricas y su  
interpretación colorimétrica por el iluminante "C" permite  
evaluar la cromaticidad  $x$  que caracteriza a la tonalidad, la  
pureza  $y$  de la tonalidad, la luminancia  $Y$ , la longitud de on  
da dominante  $\lambda_d$  (en manómetros: nm) y la pureza de extracción  
"pe".

15 La tabla siguiente reúne los resultados obtenidos  
en este ensayo con las ftalocianinas obtenidas en presencia  
de urea según el procedimiento anterior o en presencia de  
carbonato amónico según esta invención.

20

Urea	Carbonato amónico	$x$	$y$	$Y$	$\lambda_d$ (nm)	pe
20 %		0,204	0,238	0,300	481,5	47,0 %
	20 %	0,193	0,223	0,275	480,7	52,7 %
30 %		0,201	0,237	0,311	481,6	48,2 %
	30 %	0,191	0,222	0,277	480,7	53,7 %

25 El examen de estos resultados demuestra que los pig  
mentos obtenidos en presencia de carbonato amónico son de una  
tonalidad menos verde que los obtenidos en presencia de urea,  
para los cuales los valores de  $x$  son más elevados. Los valo  
res de  $y$  y de  $Y$  son más débiles para los pigmentos obtenidos  
30 en presencia de carbonato amónico; la vivacidad y la intensi-

*Re*



1      dad colorística de estos pigmentos son por lo tanto superie-  
res a las de los pigmentos obtenidos en presencia de urea; -  
esta superioridad es confirmada por los valores de  $\lambda_d$  y  $p_e$ .

5      En resumen, la Patente de Invención que se solici-  
ta deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

10      1. Un procedimiento de preparación de ftaleociani-  
na de cobre siguiendo el método de aglomeración por calenta-  
miento de 4 moles de dinitrilo ftálico con alrededor de 1 mol  
de cloruro cuproso, a una temperatura comprendida entre 140  
y 300°C, caracterizado por operar en presencia de 10 a 30 %,  
con respecto al peso de dinitrilo ftálico, de una sal de amo-  
nio que se descompone entre 30 y 200°C con liberación de  
amoníaco.

15      2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en  
el que la sal de amonio es una sal de amonio que se descompe-  
ne entre 30 y 100°C.

20      3. Un procedimiento según la Reivindicación 2, en  
el que la sal de amonio es carbonato amónico.

4. Un procedimiento según la Reivindicación 2,  
en el que la sal de amonio es bicarbonato amónico.

5. Un procedimiento según la Reivindicación 2, en  
el que la sal de amonio es sulfamato amónico.

25      6. Un procedimiento según las Reivindicaciones 1  
a 5, en el que se utiliza de 15 a 25 % de sal de amonio.

7. Un procedimiento según las Reivindicaciones 1  
a 6, en el que se limita la elevación de la temperatura de  
forma que no se pase de 220°C.

30      8. Un procedimiento según las Reivindicaciones 1  
a 7, en el que se opera en presencia de una sal mineral inerte.

*pe*



A 7 JUN 1974

1

9. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:  
UN PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE FTALOCIANINA DE COBRE.

5

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

Madrid, 17 junio 1.974  
BERNARDO UNGRIA  
p.p.

10

15

20

25

30