

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

19 ES

11

NUMERO

439.559

10 A1

21

FECHA DE PRESENTACION

17-7-75

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
	74 25131	19-7-74	FRANCIA

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C09B, C09D	

64 TITULO DE LA INVENCION

PROCEDIMIENTO PARA LA ESTABILIZACION DE PIGMENTOS DE FTALOCIANINA.

71 SOLICITANTE (S)

PRODUITS CHIMIQUES UGINE KUHLMANN.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

25, Boulevard de l'Amiral Bruix, PARIS 16ème, Francia.

72 INVENTOR (ES)

LOUIS CABUT; MICHEL HUILE, ambos de nacionalidad francesa.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU.

POOR  
QUALITY

1           Esta invención tiene por objeto la preparación de composiciones pigmentarias a base de ftalocianina de cobre, estables a la cristalización y especialmente adaptadas para la coloración de tintas de imprenta a base de disolventes con  
5 los que dan composiciones cuyas propiedades reológicas, en especial la viscosidad, permanecen estables con el tiempo.

Se sabe que los pigmentos de ftalocianina de cobre de formas metastables, como los denominados con los términos  $\alpha, \gamma, \delta, \xi$ , presentan el inconveniente de ser cristalizantes.  
10 En presencia de disolventes y más especialmente de disolventes aromáticos, las formas metaestables de la ftalocianina de cobre tienen tendencia a convertirse en la forma estable  $\beta$ , lo que va acompañado de un cambio de tonalidad, un aumento del grosor de las partículas y una reducción muy importante  
15 del poder colorante.

Este fenómeno constituye una molestia para las aplicaciones en pinturas y materias plásticas y, más especialmente, en las tintas de imprenta a base de disolventes donde  
20 el fenómeno va acompañado de una modificación importante de sus propiedades reológicas.

Un medio de evitar esta transformación polimórfica consiste en utilizar el pigmento en la forma estable  $\beta$ . Sin embargo, esto no resuelve completamente el problema de la estabilidad del pigmento porque aunque no se produce transformación de forma cristalina durante la exposición del pigmento  
25 en fase  $\beta$  al calor o a los disolventes de cristalización, las partículas de pigmento tienen tendencia a experimentar un aumento de los cristales cuya consecuencia es una pérdida de poder colorante, una modificación de las propiedades pigmentarias y  
30 un aumento de la viscosidad de los medios a los que son incor

1 porados los pigmentos.

Para evitar esta evolución, se ha propuesto estabi-  
lizar la ftalocianina de cobre en fase  $\alpha$  por introducción de  
cloro en la molécula, de preferencia en posición 4 (patentes  
5 estadounidenses 2.933.505 y 3.024.247). Sin embargo, la intro-  
ducción de cloro presenta el inconveniente de provocar un  
verdeamiento importante de la tonalidad de los pigmentos;  
además, su eficacia no es siempre satisfactoria, principal-  
mente cuando se trata de evitar una modificación reológica de  
10 las tintas de impresión.

Más recientemente se ha preconizado la incorporación  
al pigmento a estabilizar de compuestos estabilizantes deri-  
vados de ftalocianina clorometilada (patentes francesas  
15 2.114.243, 2.114.244 y 2.114.245, así como sus primeras adi-  
ciones 73/18490, 73/18491 y 73/18492, respectivamente). Esta  
incorporación supone una mejora apreciable de la estabilidad  
de las composiciones pigmentarias frente a los disolventes aro-  
máticos; sin embargo, la viscosidad de los medios de aplica-  
ción, en particular de las tintas de impresión, realizados  
20 mediante estos pigmentos, continúa experimentando modificacio-  
nes importantes con el tiempo.

Ahora se ha encontrado, en los servicios de la firma  
solicitante, que se pueden remediar estos inconvenientes incor-  
porando a los pigmentos de ftalocianina de cobre a estabilizar  
25 un compuesto de fórmula general:



30 donde Pc es un radical de ftalocianina, X representa un átomo  
de oxígeno o de azufre o el puente -NH-, A representa un grupo  
alquilo eventualmente ramificado, de 4 a 20 átomos de carbono  
o un grupo arilo eventualmente sustituido con átomos de haló-

1 geno, un grupo trifluorometilo o grupos alquilo o alcoxi de bajo peso molecular (1 a 4 átomos de carbono) y n es un número de 1 a 8, más especialmente 3 o 4.

5 La ftalocianina del resto Pc puede estar metalizada o no. Como ftalocianina metalizada, podemos citar en particular la ftalocianina de cobre en forma  $\alpha$  o  $\beta$ .

Los pigmentos de ftalocianina de cobre a estabilizar pueden estar bajo una de las formas cristalinas  $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \epsilon$  (forma igualmente designada por las letras R o X).

10 Como ejemplos de compuestos de fórmula (I), podemos citar la 4,4',4'',4'''-tetrafenoxi-ftalocianina de cobre, la 4,4',4'',4'''-tetra(4-metilfenoxi)ftalocianina de cobre, la 4,4',4'',4'''-tetrafeniltio-ftalocianina de cobre, la tetra(4-metilfeniltio)ftalocianina de cobre, la 4,4',4'',4'''-tetra(2,3-  
15 5-trimetilfenoxi)cuproftalocianina, la 4,4',4'',4'''-tetraanilino-ftalocianina de cobre, la tetra-toluidino-ftalocianina de cobre, la tetra-butiltioftalocianina de cobre, la tetra-dodeciltio-ftalocianina de cobre, la tetra-dodeciloxi-ftalocianina de cobre, la tetra-dodecilamino-ftalocianina de cobre y la tetra-estearilamino-ftalocianina de cobre.

20 Los compuestos de fórmula (I) pueden ser obtenidos haciendo reaccionar una polihalógeno-ftalocianina con un compuesto H-X-A, siendo A y X los definidos anteriormente, siguiendo procedimientos conocidos (patentes francesas 816.859, 817.167 y 817.409; patentes estadounidenses 2.122.137, 2.124.299 y 2.435.307 y patentes británicas 470.703 y 471.435).

25 La incorporación de las ftalocianinas estabilizantes de fórmula (I) a los pigmentos de ftalocianina de cobre a estabilizar puede hacerse por simple mezcla en suspensión acuosa u orgánica, a la temperatura ambiente o en caliente, seguido  
30

1 de filtración y secado. Igualmente se puede moler en seco la  
ftalocianina a estabilizar y la ftalocianina estabilizante,  
en presencia de una sal hidrosoluble y después recoger la mez-  
cla en agua caliente para eliminar la sal, filtrar y secar.  
5 También se puede operar por masticado del pigmento a estabi-  
lizar en forma de pasta de prensa con la ftalocianina estabi-  
lizante.

Se incorpora de 1 a 20 % y preferiblemente de 2 a 10 %  
del compuesto de fórmula (I).

10 Las composiciones pigmentarias de la invención a base  
de pigmentos de ftalocianina de cobre bajo una de las formas  
cristalinas citadas anteriormente con los compuestos de fór-  
mula (I) no cristalizan y no cambian de forma en los disol-  
ventes orgánicos, incluso en caliente; además, la viscosi-  
15 dad de las composiciones pigmentarias a base de disolventes,  
en especial la de las tintas de impresión, no experimenta  
variaciones durante un almacenamiento prolongado. Igualmente  
tienen la ventaja de poseer una buena resistencia al desteñi-  
do, lo que no era previsible debido a la solubilidad de los  
20 compuestos de fórmula (I) en los disolventes aromáticos como  
xileno o tolueno. Además son sólidas al resalte; esta pro-  
piedad se comprueba por la ausencia de migración de los pig-  
mentos en la pintura blanca que recubre una zona coloreada con  
una pintura a base de ftalocianina.

25 Los siguientes ejemplos, donde las partes y porcenta-  
jes se expresan en peso, ilustran la invención sin limitarla.

EJEMPLO 1

30 A 65 partes de quincefina se añaden 27,2 partes de 2,3,  
5-trimetilfenol y 8 partes de hidróxido sódico. Se calienta es-  
ta mezcla a 120-125°C durante media hora y después se añade

1 una parte de cobre en polvo y 14,2 partes de 4,4',4'',4''' -  
5 tetracloro-ftalocianina de cobre (obtenida por reacción de  
anhídrido cloroftálico con urea y cloruro de cobre en presen-  
cia de cloruro de titanio, en medio triclorobencénico). Se  
calienta a reflujo hasta que una muestra diluída con meta-  
nol, filtrada y lavada con agua, no contiene cloro. Al cabo  
de 48 horas de calentamiento, la reacción ha terminado prác-  
ticamente. Se enfría hasta unos 50°C, se diluye con metanol,  
se filtra, se lava con metanol y después con agua y se seca.

10 Se obtienen 16,6 partes de un compuesto azul verdoso  
exento de cloro y cuya composición centesimal es la siguiente:

Análisis para  $C_{60}H_{58}N_8O_4Cu$

	C %	H %	N %	Cu %
Calculado :	73,15	5,02	10,04	5,95
15 Encontrado:	72,88	4,76	10,67	5,82

En un recipiente colocado en un aparato de sacudidas  
se mezclan íntimamente, durante unas 10 horas, 95 partes de  
un pigmento de ftalocianina de cobre exenta de cloro en forma  
20  $\alpha$  con 5 partes de tetra(2,3,5-trimetilfenoxi)ftalocianina de  
cobre preparada anteriormente. La composición pigmentaria ob-  
tenida es muy estable en los disolventes; el control se efectúa  
de la forma siguiente: Se suspende 1 g de mezcla pigmentaria  
en 100 ml de xileno y después se calienta durante 2 horas  
a reflujo. Después de enfriar, se filtra el producto y se lava  
25 con acetona. El examen del difractograma de rayos X efec-  
tuado sobre el producto así tratado confirma la no evolución  
del sistema cristalino.

30 Por el contrario, en ausencia de tetra(2,3,5-trimetil-  
fenoxi)ftalocianina de cobre, el mismo pigmento, cuando se  
somete al mismo ensayo, recristaliza completamente bajo forma

1 de grandes agujas de la variedad  $\beta$  y no presenta ya ningún  
carácter pigmentario.

EJEMPLO 2

5 Se mastican íntimamente 100 partes de pasta de prensa  
de ftalocianina de cobre bajo la variedad  $\beta$  conteniendo  
25 partes de pigmento seco con 1 parte de tetra(2,3,5-trime-  
tilfenoxi)ftalocianina de cobre. A continuación la mezcla se  
seca y después se reduce a polvo fino.

10 La composición pigmentaria obtenida es estable a la  
cristalización. Además, la viscosidad de las tintas de impre-  
sión a base de disolventes, preparadas a partir de esta com-  
posición pigmentaria, no varía prácticamente durante un alma-  
cenamiento prolongado; el control se efectúa de la forma si-  
guiente:

15 Mediante un ligante para heliograbado conteniendo 47 %  
de resinato cálcico, 45 % de tolueno y 8 % de resina formofe-  
nólica, se preparan sucesivamente, por molienda durante 45  
minutos en un molino de bolas, tres tintas que contienen res-  
pectivamente:

20 Tinta A: 10 % de la composición pigmentaria anterior.

Tinta B: 10 % de pigmento estabilizado con 5 % de tri-  
(2,3,5-trimetilfenoximetil)ftalocianina de cobre (Ejemplo 2  
de la patente francesa 2.114.243).

25 Tinta C: 10 % de pigmento de ftalocianina de cobre en  
forma  $\beta$ , exenta de estabilizante.

Estas tintas se mantienen a 25°C y se mide la variación  
de su viscosidad en función del tiempo.

30 Los gráficos 1 y 2 de la placa I muestran las variacio-  
nes de viscosidad de las tintas A y B durante este ensayo de  
envejecimiento. La viscosidad de la Tinta C es mucho mayor y

1 no ha podido ser medida en estas condiciones. La duración de  
 almacenamiento en días está representada en abscisas y la vis-  
 5 cosidad expresada en centipoises en ordenadas. Las medidas se  
 efectuaron respectivamente a 50 vueltas/minuto (Gráfico 1) y  
 a 100 vueltas/minuto (Gráfico 2) con el móvil nº 3 de un vis-  
 cosímetro Brookfield.

El examen de las curvas indica que la Tinta A presen-  
 ta una estabilidad en almacenamiento claramente superior a  
 la de la Tinta B. Esta propiedad es muy interesante porque  
 10 la constancia de propiedades reológicas, en especial de la  
 viscosidad, de las tintas de impresión es cada vez más exigi-  
 da por los técnicos modernos de impresión.

EJEMPLO 3

15 En 50 partes de quinoleína se introducen 18,8 partes  
 de tiofenol y 8 partes de hidróxido sódico. Se calienta esta  
 mezcla a 120°C durante media hora y después se añade una par-  
 te de cobre en polvo y 14,2 partes de 4,4',4'',4'''-tetracloro-  
 ftalocianina de cobre. Se calienta a reflujo durante 48 horas,  
 20 después se deja enfriar hasta unos 50°C, se diluye con metan-  
 ol, se filtra, se lava con metanol y después con agua y se  
 seca.

Se obtienen 15,5 partes de un compuesto azul verdoso  
 exento de cloro, cuya composición corresponde prácticamente a  
 25 la de la tetra(feniltio)ftalocianina de cobre.

Análisis para  $C_{56}H_{32}N_8S_4Cu$

	C %	H %	N %	S %	Cu %
Calculado :	66,69	3,17	11,11	12,70	6,35
Encontrado:	64,84	3,14	10,62	12,46	6,55

30 En 1000 partes de agua se suspenden 100 partes de fta-  
 locianina de cobre en forma  $\alpha$ , obtenida por disolución de una

1 ftalocianina de cobre cruda en ácido sulfúrico y precipita-  
ción en agua. A esta suspensión se añaden 5 partes de la  
tetra(feniltio)ftalocianina de cobre antes preparada, se agi-  
ta durante 2 horas a 60°C y después se filtra, se airea y se  
5 seca.

La composición pigmentaria obtenida no presenta nin-  
guna tendencia a la variación de forma cristalina ni a la re-  
cristalización cuando se trata con xileno a ebullición en  
las condiciones del ensayo descrito en el Ejemplo 1.

10 Incorporada a una tinta de impresión para heliograba-  
do a base de resinato cálcico, tolueno y resina formofenólica  
(Tinta D), forma composiciones cuya viscosidad solo varía muy  
poco durante un almacenamiento prolongado.

15 La misma tinta pigmentada con la composición pigmen-  
taria cuya preparación está descrita en el Ejemplo 5 de la pa-  
tente francesa 2.114.243 (Tinta E) presenta una estabilidad  
de la viscosidad claramente inferior como se puede observar  
mediante el examen de las curvas descritas en la placa II  
20 (Gráficos 3 y 4 que representan las medidas efectuadas respec-  
tivamente a 50 y 100 vueltas/minuto).

#### EJEMPLO 4

25 En un autoclave se cargan 300 partes de anilina, 28,4  
partes de tetracloro-ftalocianina de cobre, 20 partes de car-  
bonato potásico y 2 partes de cobre en polvo. Se lleva a  
300°C y se mantiene esta temperatura durante 12 horas. Después  
de enfriar, se diluye con metanol, se filtra, se airea, se la-  
va con metanol y después con agua y se seca. Se obtienen 30,5  
partes de un producto azul verdoso constituido en su mayor par-  
te por tetra(anilino)ftalocianina de cobre.

30 Análisis para  $C_{56}H_{36}N_{14}Cu$

	C %	H %	N %	Cu %
1				
	71,53	3,41	17,88	6,81
	70,82	2,98	17,48	7,25

5 Se mezclan íntimamente 95 partes de un pigmento de ftalocianina de cobre en forma  $\alpha$ , exenta de cloro, con 5 partes del derivado preparado anteriormente. La composición pigmentaria obtenida es estable a la recristalización en las pinturas y las tintas de impresión a base de disolventes.

10 Si se sustituye la tetra(anilino)ftalocianina de cobre por una cantidad equivalente de tetra(anilino)ftalocianina de níquel, la composición pigmentaria obtenida es igualmente estable a los disolventes.

EJEMPLO 5

15 En un autoclave se calienta durante unas 12 horas, a 250°C, una mezcla de 150 partes de n-dodecilamina, 25 partes de carbonato potásico, 2 partes de cobre en polvo y 28,4 partes de 4,4',4'',4'''-tetracloro-ftalocianina de cobre. Después de enfriar, se separa un producto viscoso cuya composición, después de purificado, corresponde prácticamente a la de la tetra(dodecilamino)cuproftalocianina.

20 Este producto, incorporado a razón del 5 % a un pigmento de ftalocianina de cobre de forma  $\alpha$ , forma una composición pigmentaria que prácticamente ya no tiene tendencia a recristalizar en contacto con los disolventes aromáticos.

EJEMPLO 6

25 Se disuelven 5 partes de sodio en 100 partes de n-dodecilmercaptano. Cuando se ha formado el tiolato, se añaden 17,8 partes de 4,4',4'',4'''-tetrabromo-ftalocianina de cobre y se calienta la mezcla en un vaso cerrado a 250°C durante 24 horas. Después de enfriar, se diluye con metanol, se filtra y

1 se lava con metanol. Se obtienen 20 partes de un compuesto exento de bromo que tiene la siguiente composición:

Análisis para  $C_{80}H_{112}N_8S_4Cu$

	S %	N %	Cu %
5 Calculado :	9,30	8,15	4,65
Encontrado:	8,95	8,01	5,15

10 Cuando se incorpora 5 % de este derivado a un pigmento de ftalocianina de cobre en forma  $\beta$ , se obtiene una composición pigmentaria que no tiene ninguna tendencia a flocular en las tintas de impresión a base de disolventes. La tonalidad y el rendimiento pigmentario de estas tintas permanecen estables después de varios meses de almacenamiento.

EJEMPLO 7

15 En un molino de bolas se muelen durante 48 horas aproximadamente 225 partes de ftalocianina de cobre cruda (obtenida por síntesis a partir de anhídrido ftálico, urea y cloruro cuproso, en presencia de molibdato amónico), 25 partes de tetrafenoxi-ftalocianina de níquel (obtenida condensando tetracloro-ftalocianina de níquel con cenato sódico, en presencia de cobre) y 1000 partes de sulfato sódico. Se diluye la mezcla en 10.000 partes de agua caliente, se filtra, se lava el residuo con agua para eliminar la sal y se seca.

25 Así se obtiene un pigmento de ftalocianina en forma  $\alpha$  que conserva su forma cristalina y sus propiedades cuando se somete al ensayo descrito en el Ejemplo 1.

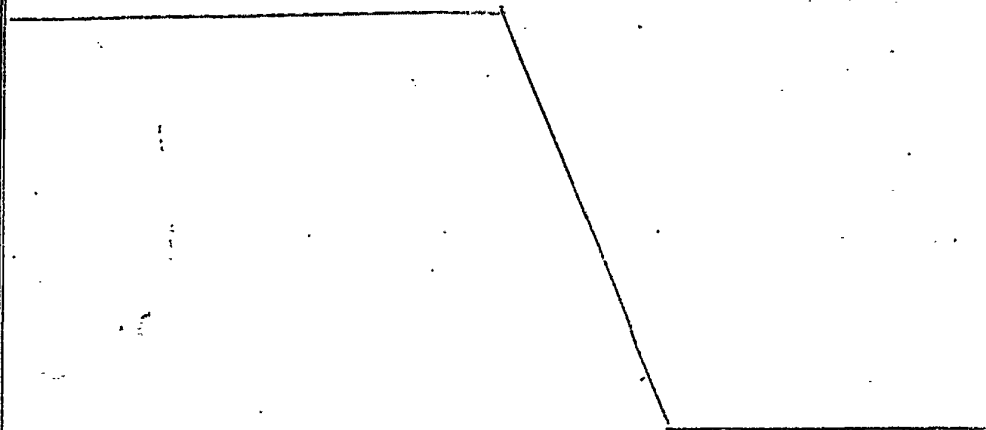
30 En ausencia de derivado estabilizante, el pigmento obtenido se transforma íntegramente en la forma  $\beta$  desprovista de propiedades pigmentarias, cuando se somete al mismo ensayo.

EJEMPLO 8

En un recipiente colocado en un aparato de sacudida, se mezclan íntimamente, durante 24 horas, 3 partes de tetra-(2,3,5-trimetilfenoxi)ftalocianina de cobre y 97 partes de un pigmento de ftalocianina de cobre exento de cloro, constituido en su mayor parte por la forma  $\epsilon$  cuyo espectro de difracción de rayos X se caracteriza por las principales distancias reticulares 4,20 - 5,07 - 6,25 - 9,7 y 11,8 Å. La mezcla obtenida es muy estable frente a los disolventes cristalizantes como tolueno o xileno.

Cuando esta composición pigmentaria se somete a la prueba del ensayo con xileno a ebullición, el examen del difractograma de rayos X muestra la no evolución del sistema cristalino. Se encuentran de nuevo las distancias reticulares características de la forma cristalina inicial: 4,20 - 5,07 - 6,25 - 9,7 y 11,8 Å.

El mismo tratamiento con xileno, efectuado sobre el pigmento no estabilizado, supone la transformación íntegra de este pigmento en la forma  $\beta$  caracterizado 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.



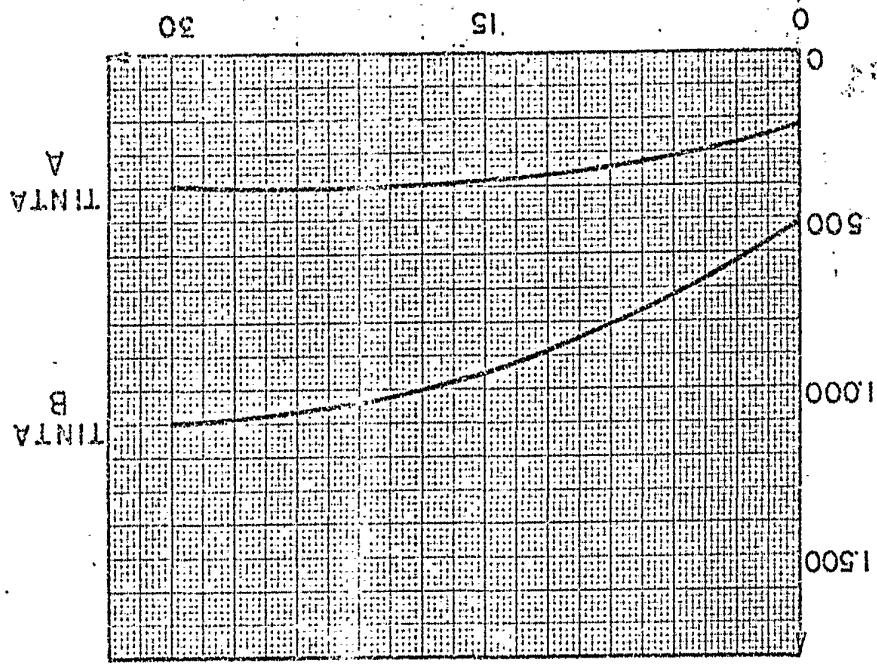


GRAFICO - 2

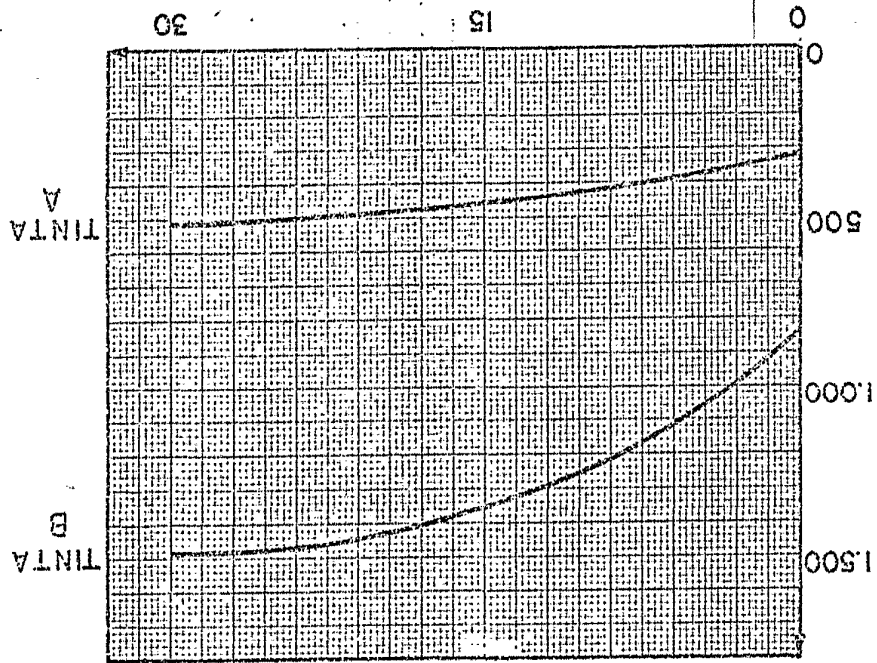


GRAFICO - 1

30

25

20

15

10

5

1

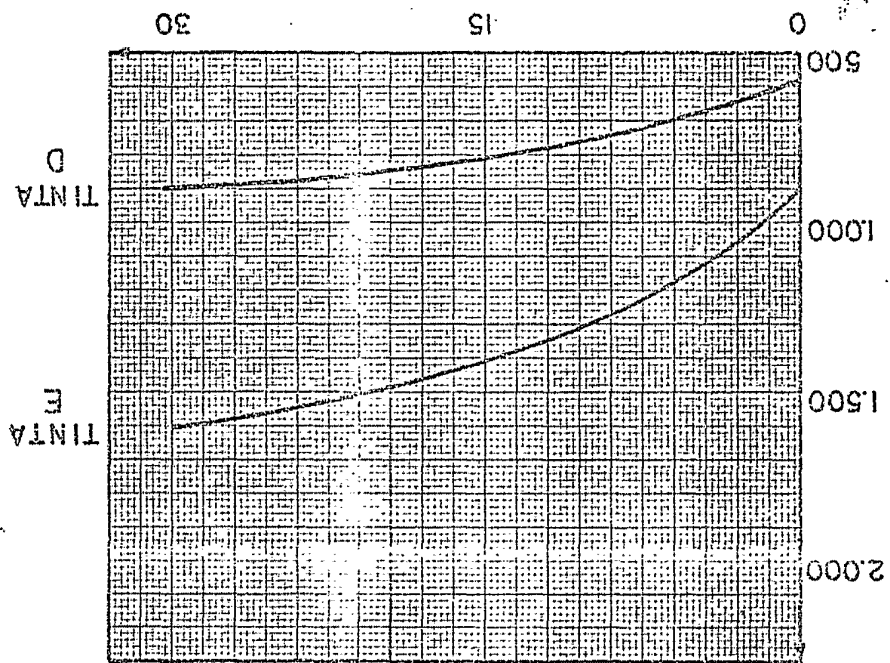


GRAFICO - 4

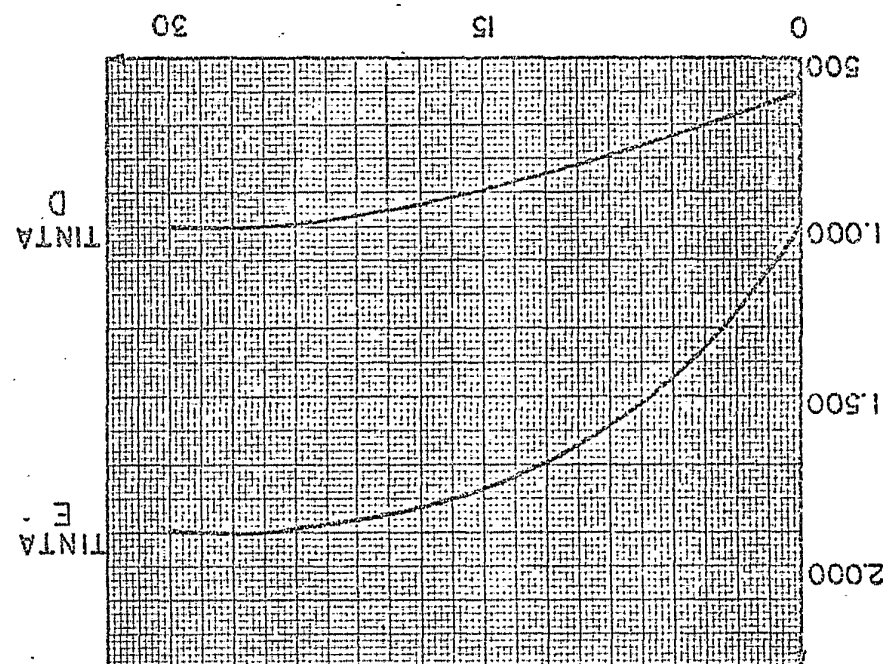


GRAFICO - 3

30

25

20

15

10

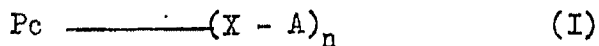
5

1

1 En resumen la Patente de Invención que se solicita  
deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

5 1. Procedimiento para la estabilización de pigmentos de ftalocianina que consiste en incorporarles un compuesto estabilizador de fórmula general (I)



10 donde Pc es un radical de ftalocianina, X representa un átomo de oxígeno o de azufre, o el puente -NH-, A representa un grupo alquilo eventualmente reunificado, de 4 a 20 átomos de carbono o un grupo arilo eventualmente sustituido por átomos de halógeno, un grupo trifluormetilo o grupos alquilo o alcoxi y n es un número de 1 a 8; pudiendo hacerse esta incorporación según una de las siguientes  
15 modalidades:

a) el pigmento de ftalocianina que se va a estabilizar se mezcla en estado seco o en forma de pasta de impresión con el compuesto estabilizador de fórmula (I), o

20 b) el pigmento de ftalocianina que se va a estabilizar y el compuesto estabilizador de fórmula (I) se mezclan en suspensión acuosa u orgánica, por masticado a la temperatura ambiente o en caliente, se filtran, se airean y se secan, o

25 c) el pigmento de ftalocianina que se va a estabilizar de fórmula (I) se muelen juntos en presencia de una sal hidrosoluble y después la mezcla se recoge en agua caliente se filtra y se seca.

30 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el pigmento de ftalocianina que se va a estabilizar es la ftalocianina de cobre bajo una de las



30

1 formas  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\xi$  o R.

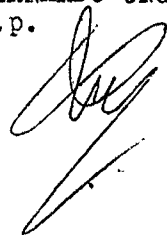
3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se utiliza un compuesto de fórmula (I) donde n es igual a 3 o 4.

5 4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se le añade de 1 a 20 %, con preferencia de 2 a 10 %, del compuesto de fórmula (I).

5. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:  
10 PROCEDIMIENTO PARA LA ESTABILIZACION DE PIGMENTOS DE FTA-  
LOCIANINA.

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

15 Madrid 17 de julio de 1975  
BERNARDO UNGRIA  
P.P.



20

25

  
30