

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

(18) ES	(11) NUMERO (21) 439.561	(10) A1
(28)	FECHA DE PRESENTACION 17-7-75	

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO 74 25133	(32) FECHA 19-7-74	(33) PAIS FRANCIA
--	-----------------------	----------------------

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

(74) TITULO DE LA INVENCION PROCEDIMIENTO PARA LA ESTABILIZACION DE PIGMENTOS DE FTALOCIANINA.
---

(71) SOLICITANTE (S) PRODUITS CHIMIQUES UGINE KULHMANN.
--

DOMICILIO DEL SOLICITANTE 25, Boulevard de l Amiral Bruix, PARIS 16ème, Francia.
---

(72) INVENTOR (ES) LOUIS CABUT; MICHEL HUILLE ambos de nacionalidad francesa.
--

(73) TITULAR (ES)
-------------------

(74) REPRESENTANTE D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU.
---

CONCEDIDA

-1 JUN-1977

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 impresión a base de disolventes, permaneciendo estables con el tiempo las propiedades reológicas, en especial la viscosidad, de las tintas pigmentadas mediante estas composiciones.

5

10

Se sabe que los pigmentos de ftalocianina de cobre pueden ser obtenidos en varias formas cristalinas. Las formas denominadas con los términos  $\alpha$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\epsilon$  son metaestables y presentan el inconveniente de ser cristalizantes. En presencia de disolventes y más especialmente de disolventes aromáticos, tienen tendencia a volver a la forma estable  $\beta$ , lo que va acompañado de un cambio de tonalidad, de un aumento del espesor de las partículas y de una reducción muy importante del poder colorante.

15

20

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

25

30

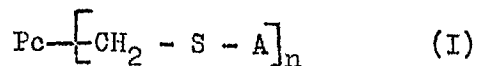
Un medio de evitar esta transformación polimórfica consiste en utilizar el pigmento en la forma estable  $\beta$ . Sin embargo, esto no resuelve completamente el problema de la estabilidad del pigmento porque aunque no se produce transformación de forma cristalina durante la exposición del pigmento en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

1 tarias y un aumento de la viscosidad de los medios a los que  
son incorporadas.

5 Para evitar esta evolución, se ha propuesto estabili-  
zar la ftalocianina de cobre en fase  $\alpha$  por introducción de  
cloro en la molécula, preferiblemente en posición 4 (patentes  
estadounidenses 2.933.505 y 3.024.247). Sin embargo, la in-  
10 troducción de cloro presenta el inconveniente de provocar un  
verdeamiento importante de la tonalidad de los pigmentos; ade-  
más, su eficacia no siempre es satisfactoria, principalmente  
cuando se trata de evitar una modificación reológica de las  
tintas de impresión.

15 Más recientemente se ha preconizado la incorporación  
al pigmento a estabilizar de compuestos estabilizantes deriva-  
dos de la ftalocianina clorometilada (patentes francesas  
2.114.243, 2.114.244 y 2.114.245 así como sus primeras edicio-  
nes 73/18490, 73/18491 y 73/18492, respectivamente). Esta in-  
corporación supone una mejora apreciable de la estabilidad de  
20 las composiciones pigmentarias frente a los disolventes aro-  
máticos; sin embargo, la viscosidad de los medios de aplica-  
ción, en especial de las tintas de impresión, continúa expe-  
rimentando modificaciones importantes con el tiempo.

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



30 donde Pc es un radical de ftalocianina, A representa un grupo  
alquilo, un grupo cicloalquilo o un grupo aralquilo eventual-  
mente sustituido por grupos alquilo de bajo peso molecular  
(1 a 4 átomos de carbono) y n es un número comprendido entre

1 1 y 8, preferiblemente 2 o 3.

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

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

Como ejemplos de compuestos de fórmula (I) podemos citar la tri(butiltio-metil)cuproftalocianina, tri(terc-butiltio-metil)cuproftalocianina, bi-(dodeciltio-metil)cuproftalocianina, bi-(terc-octiltio-metil)cuproftalocianina, bi-(terc-noniltio-metil)cuproftalocianina, tri(ciclohexiltio-metil)cuproftalocianina y tri(benciltio-metil)cuproftalocianina.

15 Los compuestos de fórmula (I) pueden ser obtenidos haciendo reaccionar una ftalocianina halometilada con un tiol A-SH, como se describe, por ejemplo, en la patente británica nº 587.636.

20 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 de filtración y escurrido.

25 Igualmente se puede moler en seco la ftalocianina de cobre a estabilizar y la ftalocianina estabilizante en presencia de una sal hidrosoluble y después recoger la mezcla en agua caliente para eliminar la sal, filtrar y secar.

Igualmente es posible pasar el pigmento a estabilizar en forma de pasta de prensa con la ftalocianina estabilizante.

30 Se incorpora de 1 a 20 % de compuesto de fórmula (I)

1 y preferiblemente de 2 a 10 %.

5 Las composiciones pigmentarias de la invención a base de pigmento de ftalocianina de cobre bajo una de las formas cristalinas citadas anteriormente con los compuestos de fórmula (I) no cristalizan y no cambian de forma en contacto con los disolventes aromáticos, incluso en caliente. Además, la viscosidad de las composiciones pigmentarias a base de disolventes, en especial la de las tintas de impresión, no experimenta variaciones importantes durante un almacenamiento prolongado. Igualmente tienen la ventaja de poseer una buena resistencia al corrido, lo que no era previsible debido a la solubilidad de los compuestos de fórmula (I) en los disolventes aromáticos como el xileno o el tolueno. Además son sólidas al resalte; esta propiedad se comprueba por la ausencia de migración de los pigmentos a una pintura blanca que recubre una placa coloreada con una pintura a base de ftalocianina.

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

20 EJEMPLO 1

Se suspenden 40 partes de ftalocianina de cobre (C.I. 74.160) en forma  $\beta$  en 80 partes de clorhidrina sulfúrica y 70 partes de ácido sulfúrico al 100 %. Se añaden 50 partes de paraformaldehído y se calienta durante 3 horas a 70-75°C y después durante 2 horas a 90°C. Se deja enfriar a la temperatura ambiente y se vierte sobre una mezcla de agua y hielo. El precipitado formado se filtra, se lava hasta neutralidad y se seca a 40-50°C. Se obtiene un producto cuyo contenido en cloro es de 10,5 % y corresponde a la ftalocianina de co-

1 bre diclorometilada.

5 A 60 partes de laurilmercaptano se añaden 5 partes de sodio y se calienta hasta disolución completa. A continuación se añaden con agitación 10 partes de bi(clorometil)cuproftalocianina y se calienta a 130-135°C durante 24 horas aproximadamente. Se deja enfriar a 80°C y precipita el producto de la reacción por adición de metanol. Se filtra, se lava y seca. Se obtienen 14 partes de un polvo azul verdoso cuya composición corresponde a la de la bi(n-dodeciltio-metil)ftalocianina de cobre.

10

<u>Análisis</u>	<u>N %</u>	<u>S %</u>	<u>Cu %</u>
Calculado para $C_{58}H_{10}N_8S_2Cu$	11,14	6,37	6,33
Encontrado	11,28	6,27	6,56

15

En un recipiente colocado en un aparato de sacudidas se mezclan íntimamente, durante unas 10 horas, 95 partes de pigmento de ftalocianina de cobre exento de cloro en forma  $\alpha$  con 5 partes de bi(n-dodeciltio-metil)ftalocianina de cobre. La mezcla obtenida es muy estable en los disolventes.

20

La estabilidad a la recristalización es controlada de la forma siguiente:

25

Se suspende 1 g de la mezcla pigmentaria en 100 ml de xileno; se calienta durante 2 horas a reflujo, se enfría, se filtra y se lava con acetona. Esta mezcla, tratada con xileno, se incorpora a una pintura. Con relación al pigmento no tratado, no presenta ninguna variación de tonalidad ni de rendimiento.

30

Si se aplica el mismo ensayo a un pigmento de ftalocianina de cobre en forma  $\alpha$ , en estado puro, exento del derivado dodeciltio-metil-ftalocianina, recristaliza completamente en el xileno a ebullición, bajo forma de gruesas agujas de

1 la variedad  $\beta$ ; incorporada a una pintura y aplicada comparati-  
vamente al pigmento no tratado con xileno, presenta un ren-  
dimiento claramente inferior.

EJEMPLO 2

5 Se mezclan íntimamente 95 partes de un pigmento de  
ftalocianina de cobre bajo la variedad  $\beta$  con 5 partes de bi-  
(dodeciltio-metil)cuproftalocianina. La composición pigmen-  
taria obtenida es estable al crecimiento cristalino cuando  
10 se pone en contacto con disolventes cristalizantes como el  
tolueno o el xileno. Además, la viscosidad de las tintas de  
impresión a base de disolventes, preparadas a partir de esta  
composición pigmentaria, no varía prácticamente durante el  
almacenamiento prolongado; el control se efectúa de la forma  
siguiente:

15 Mediante un ligante de heliograbado que contiene  
47 % de resinato cálcico, 45 % de tolueno y 8 % de resina  
formofenólica, se preparan sucesivamente, por molienda duran-  
te 45 minutos en un molino de bolas, tres tintas que contie-  
nen respectivamente:

20 Tinta A: 10 % de la composición pigmentaria anterior

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

25 Tinta C: 10 % de pigmento de ftalocianina de cobre (forma  $\beta$ )  
exento de estabilizante.

30 Estas tintas se mantienen a 25°C y se mide la varia-  
ción de su viscosidad en función del tiempo. Las Figuras 1 y  
2 que acompañan a esta memoria muestran las variaciones de  
viscosidad de las tintas A y B en el transcurso de este ensa-  
yo de envejecimiento; la viscosidad de la tinta C se vuelve

1 con rapidez demasiado elevada y no ha podido ser medida en es-  
tas condiciones. La duración del almacenamiento en días está  
representada en abscisas y la viscosidad expresada en centi-  
poises en ordenadas. Las medidas fueron efectuadas respecti-  
5 vamente a 50 vueltas/minuto (Gráfico 1) y 100 vueltas/minuto  
(Gráfico 2) con el móvil nº 3 de un viscosímetro Brookfield.

El examen de las curvas demuestra que la Tinta A  
presenta una estabilidad en almacenamiento claramente supe-  
rior a la de la Tinta B. Esta propiedad es muy interesante  
10 porque la constancia de las propiedades reológicas, en espe-  
cial de la viscosidad de las tintas de impresión, es cada vez  
más exigida por las técnicas modernas de impresión.

#### EJEMPLO 3

15 Se malasan 100 partes de pasta de prensa de ftalo-  
cianina de cobre bajo la variedad  $\alpha$  conteniendo 25 partes de  
pigmento seco con 1 parte de tri(n-heptiltio-metil)cuprofta-  
locianina; se seca la mezcla y después se reduce a un polvo  
fino.

20 La composición pigmentaria obtenida es estable a  
los disolventes. Sometida al ensayo con xileno a ebullición,  
descrito en el Ejemplo 1, no recristaliza y no cambia de for-  
ma cristalina.

#### EJEMPLO 4

25 Si en el ejemplo anterior se sustituye la tri(n-hep-  
tiltio-metil)cuproftalocianina por la tri(terc-octiltio-metil)  
ftalocianina de níquel, se obtiene igualmente una composición  
pigmentaria estable al xileno que, cuando se incorpora a una  
tinta de impresión para heliograbado, le comunica una buena  
30 estabilidad con el tiempo.

EJEMPLO 5

1 En un molino de bolas se muelen 240 partes de ftalo-  
cianina de cobre bruta exenta de cloro con 10 partes de tri-  
(butiltio-metil)ftalocianina no metalífera, 1000 partes de  
5 cloruro cálcico y 25 partes de tetracloroetileno. Al cabo de  
48 horas de molienda, se recoge la masa con agua caliente,  
se filtra, se lava hasta eliminación completa de la sal y  
se seca. Se obtiene un pigmento de forma  $\beta$ , sólido a la re-  
cristalización y que permite la preparación de tintas de im-  
10 presión cuya viscosidad es estable con el tiempo.

EJEMPLO 6

15 Se mezclan íntimamente durante 24 horas, en un re-  
cipiente colocado en un aparato de sacudidas, 5 partes de  
bi(ciclohexiltio-metil)cuproftalocianina y .95 partes de un  
pigmento de ftalocianina constituido en gran parte por la  
forma  $\epsilon$ , cuyo espectro de difracción de rayos X se caracte-  
riza por las distancias reticulares principales siguientes:  
20 4,20 - 5,07 - 6,25 - 9,7 y 11,8<sup>0</sup> Å. La mezcla obtenida es muy  
estable a los disolventes; puede comprobarse aplicando el  
ensayo con xileno descrito en el Ejemplo 1. El examen del di-  
fratograma de rayos X de esta mezcla, después de tratamiento  
con xileno, confirma que el sistema cristalino no ha evolu-  
cionado; se encuentran las mismas sustancias reticulantes  
que en el caso precedente.

25 El mismo tratamiento con xileno, efectuado sobre el  
pigmento no estabilizado, supone la transformación integral  
de este último en la forma  $\beta$ , caracterizada por las siguien-  
tes distancias reticulares: 2,94 - 3,20 - 3,41 - 3,76 - 4,91-  
30 5,77 - 6,33 - 7,13 - 8,43 - 9,7 y 12,6<sup>0</sup> Å.

# GRAFICO - 1

1

5

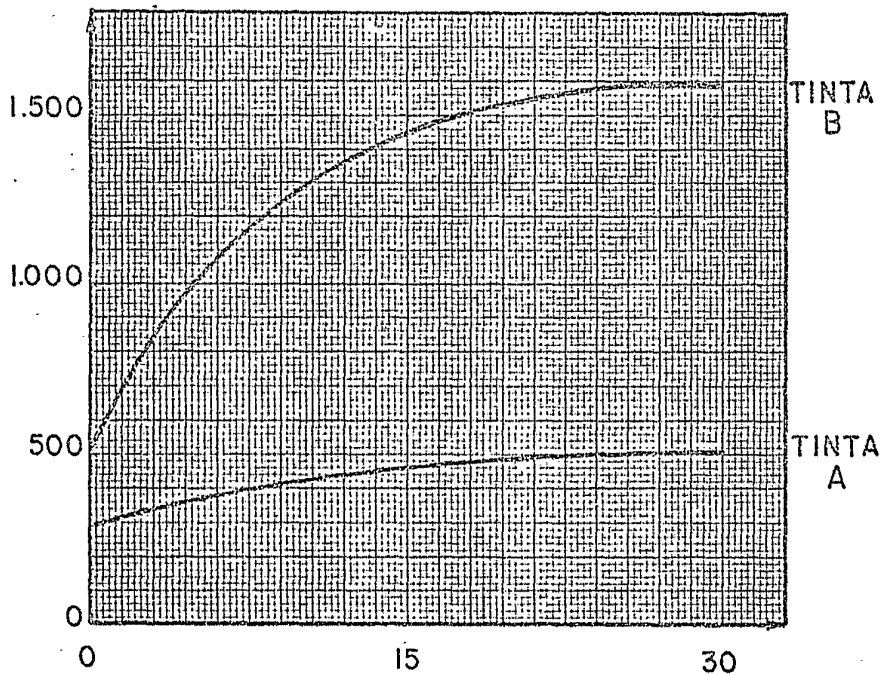
10

15

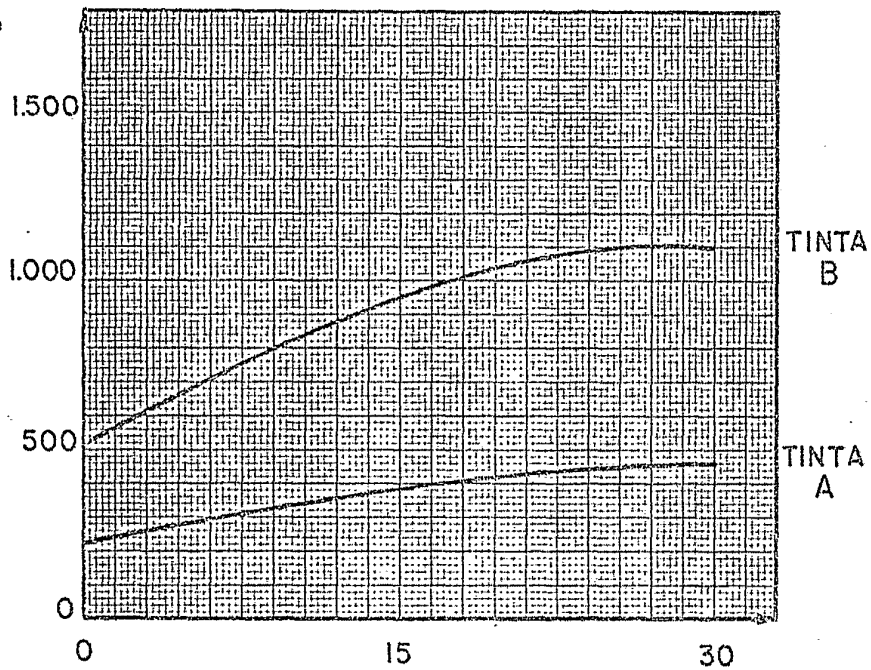
20

25

30



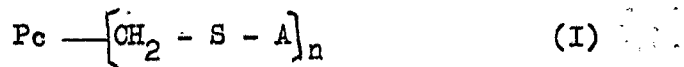
# GRAFICO - 2



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

REIVINDICACIONES

5 1. Procedimiento para la estabilización de pigmen-  
tos de ftalocianina que consiste en incorporarles un compues-  
to estabilizador de fórmula general



10 donde Pc representa un radical de ftalocianina, A representa  
un grupo alquilo, un grupo cicloalquilo o un grupo aralquilo  
eventualmente sustituido con grupos alquilo de bajo peso mo-  
lecular y n es un número de 1 a 8; pudiendo hacerse esta in-  
corporación según una de las siguientes modalidades:

15 a) el pigmento de ftalocianina que se va a estabi-  
lizar se mezcla en estado seco o en forma de pasta de impre-  
sión con el compuesto estabilizador de fórmula (I), o

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

25 c) el pigmento de ftalocianina que se va a estabi-  
lizar y el compuesto estabilizador de fórmula (I) se muelen  
juntos en presencia de una sal hidrosoluble y despues la  
mezcla se recoge en agua caliente, se filtra y se seca.  $\alpha$ ,  
 $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\xi$  o R.

30 2. Procedimiento según la reivindicación 1, carac-  
terizado porque el pigmento de ftalocianina que se va a es-  
tabilizar es la ftalocianina de cobre bajo una de las for-  
mas.

3. Procedimiento según la reivindicación 1, carac-

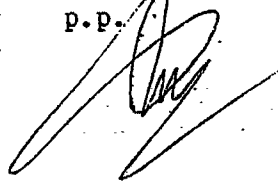
1 terizado porque se utiliza un compuesto de fórmula (I) don-  
de n es igual a 2 o 3.

5 4. Procedimiento según la reivindicación 1, carac-  
terizado 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:  
PROCEDIMIENTO PARA LA ESTABILIZACION DE PIGMENTOS DE FTA-  
LOCIANINA.

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

Madrid 17 de julio de 1975  
BERNARDO UNGRIA  
p.p.



15

20

25

30