



10	ES	11	NUMERO	441.688	10	A 1
		21				
		22	FECHA DE PRESENTACION			

**PATENTE DE INVENCION**

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	39	PAIS
	31	NUMERO			
		P 24 48 773.8	12.10.74		Rep. Federal Alemana

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

64	TITULO DE LA INVENCION
	PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE FTALOCIANINA DE COBRE

71	SOLICITANTE (S)
	BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

72	INVENTOR (ES)
	Heinz-Ewald Baurecht., Heinhold Hörnle., Gerd Müller

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
	D. JAIME GOMEZ-ACEBO Y MODET

La ftalocianina de cobre (CuPc) se obtiene fundamentalmente de acuerdo con dos tipos de procedimientos que se diferencian por sus componentes de partida, el procedimiento del ftalodinitrilo y el procedimiento del anhídrido de ácido ftálico/urea.

En el procedimiento del ftalodinitrilo se hace reaccionar el dinitrilo de ácido ftálico con una sal Cu (I), por ejemplo  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ , en un disolvente inerte y/o en presencia de un catalizador, a temperaturas de hasta  $250^\circ\text{C}$ , en su caso se elimina el disolvente mediante filtración y se separa el CuPc bruto por ebullición con ácido mineral diluido.

En el procedimiento de anhídrido de ácido ftálico/urea se hace reaccionar anhídrido de ácido ftálico con urea y una sal Cu (II) en presencia de un catalizador, en general molibdato amónico ó  $\text{MoO}_3$ , en un disolvente inerte como, por ejemplo, triclorobenzol o nitrobenzol, a temperaturas de entre  $150^\circ$  y  $300^\circ\text{C}$ , en su caso se elimina el disolvente, por ejemplo, mediante filtración o separación por destilación en el vacío, y se separa el CuPc bruto por ebullición con ácido mineral diluido. Con ello sólo se obtienen rendimientos de solamente entre 70 y 90% de lo teórico, respecto al anhídrido de ácido ftálico o la sal Cu, aunque se emplee un exceso de urea, por lo común 3-6 moles por mol de anhídrido de ácido ftálico.

El efluente producido contiene los productos secundarios de la reacción, a saber, productos de la condensación del anhídrido de ácido ftálico con la urea y sus productos de todo tipo de la deshidratación y de la desaminación, como por ejemplo, ftalimida ó 3-ceto-imino-iscindolenina, productos de degradación de urea solubles en agua tal como biuret o ácido cianúrico, sales amónicas no sublimables, así como sal Cu

no convertida y la sal Mo empleada. Como resultado de la ebullición con ácido mineral diluido se saponifican los productos de condensación del anhídrido de ácido ftálico y de la urea para proporcionar escasa ftalimida soluble, que es difícil de degradar biológicamente. Las sales de metales pesados deben eliminarse a causa de su toxicidad general frente a los microorganismos y organismos superiores. Los productos de degradación de la urea tienen una alta necesidad biológica de oxígeno.

El Cu que se encuentra en la solución puede eliminarse, por ejemplo, mediante precipitación como sulfuro y la filtración consiguientes. En estas condiciones con frecuencia el Mo precipita cuantitativamente, de forma que después de ello es necesario un tratamiento con intercambiador de iones. El CuS que se forma es como tal carente de valor y deben eliminarse o procesarse nuevamente por adición a Cu normal en una industria metalúrgica del cobre. Se puede eliminar la sal de Cu también directamente mediante un intercambiador de iones, pero es muy costoso.

Sorprendentemente se ha encontrado ahora un procedimiento que es capaz de soluciones de manera sencilla, o al menos de reducir todos los problemas del tratamiento de residuos, llevando el efluente que contiene ácido mineral y sal Cu a un pH de entre 3 y 9, de manera preferente entre 4 y 8, por ejemplo, con NaOH, KOH,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ó  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . En el mismo el Cu precipita prácticamente de forma cuantitativa como hidróxido o sal básica de cobre y los productos de reacción del anhídrido de ácido ftálico con amoníaco o urea, que han sido saponificados en ftalimida en la anterior extracción por ebullición con ácido, precipitan al mismo tiempo de forma prácticamente cuantitativa como ftalimida casi pura (análisis: 62,25% C, 9,7%N cal

culada para ftalimida: 65,3% C, 9,5%N). Otra sorprendente ventaja del procedimiento consiste en que el Mo también se co-precipita en su mayor parte, de forma que puede prescindirse de una purificación posterior o se elimina el Mo residual por completo sin gran esfuerzo con ayuda de un intercambiador de iones, pudiéndose regenerar de nuevo el intercambiador de iones y pudiéndose aplicar de nuevo el eluato al efluente antes de precipitar el Cu.

Otra ventaja no previsible del procedimiento consiste en que incluso se precipitan conjuntamente, en el proceso de precipitación, una parte bastante considerable de los productos de la degradación de urea fácilmente solubles en agua, e, incluso, una parte de los iones de amonio. Esto reduce considerablemente la necesidad biológica de oxígeno.

Una ventaja especialmente importante del procedimiento consiste en que el precipitado obtenido de acuerdo con el procedimiento de la invención, después de secarlo, puede añadirse de nuevo a los componentes de partida, de forma que se obtiene un rendimiento de prácticamente el 100% respecto a la sal Cu y al anhídrido de ácido ftálico. Además no es necesario añadir continuamente nuevo catalizador al proceso, ya que éste se recupera continuamente y se recicla en forma activa. A causa de la forma sencilla y económica de la recuperación y del reciclado de los productos derivados de la reacción, tampoco es importante maximizar el rendimiento de la etapa de síntesis, lo que tiene como consecuencia, entre otras, el prescindir de una parte del gran exceso de urea, con lo que también pueden reducirse en gran medida los problemas de los gases de escape, sobre todo la necesidad biológica de oxígeno del efluente, sin que influya esencialmente en la economía del procedimiento.

Además de un mejor enfrentamiento los

problemas del tratamiento del efluente la recuperación y reciclado de los productos secundarios de la reacción y de los componentes no transformados y el rendimiento de hasta un 100%, respecto a la sal Cu y al anhídrido de ácido ftálico, obtenibles con ello la recuperación del catalizador y la mejor utilización de la urea es de importancia decisiva.

Las ventajas del procedimiento de la invención sobre el tratamiento del efluente son de particular importancia cuando se emplean procedimientos de síntesis sin disolventes o cuando se emplean procedimientos que utilizan pequeñas cantidades de disolventes solubles en agua o en ácido, ya que en este caso todos los productos secundarios de la reacción pasan al efluente de la extracción por ebullición con ácido. Para poder emplear por completo las ventajas del procedimiento de la invención, incluso empleando disolventes insolubles en agua, es importante primeramente separar por destilación el disolvente y luego extraer el producto por ebullición con ácido.

Se prefiere la combinación de un procedimiento de síntesis de acuerdo con el proceso de anhídrido de ácido ftálico/urea, que se efectúa sin disolvente, con el procedimiento de la invención para el tratamiento del efluente y el reciclado de las sustancias recuperadas.

Especialmente preferidos son los procedimientos de síntesis que trabajan de manera continua.

Además, es especialmente preferida la combinación del procedimiento de síntesis sin disolvente - amasado contuo con sal - tratamiento del efluente según la invención y el reciclado del precipitado producido.

Naturalmente también es posible aplicar al procedimiento de la invención del tratamiento del efluente

en el tratamiento del efluente según el procedimiento del ftalo-  
dinitrilo. No obstante un nuevo empleo directo del precipitado  
formado sólo es posible con un procedimiento mixto ftalodinitri-  
lo-ftalimida/urea.

5

#### EJEMPLO 1

A un reactor AP-Conti de 125 l de la List, Pratteln/Suiza, se alimentan por hora; 104,0 Kg de anhídrido de ácido ftálico; 168,0 Kg de urea; 20,1 Kg de carbonato Cu básico con 54-56% de Cu; y 0,8 Kg de molibdato de amonio.

10

El árbol principal se hace girar a 10 re-  
voluciones por minuto y se ajusta la temperatura del aceite de  
calentado de forma que la mezcla de reacción alcance, en el últi-  
mo tercio del reactor, una temperatura de 225°C. Se separa la mez-  
cla de reacción por ebullición con HCl al 5% y se separa por fil-  
trado en caliente el pigmento bruto.

15

El licor residual se ajusta a un pH 6,0  
con carbonato sódico a 80°C y se separa por filtrado el precipi-  
tado.

20

Un análisis del filtrado dió los siguien-  
tes valores: 0,001% de Cu; 0,005% de Mo; 0,15% de C; 0,12% de N  
total; y 0,07 : de NH<sub>3</sub>.

Se secó el precipitado y se calculó el  
contenido de cobre en un 7,3%.

25

Entonces se secaron 10,0 g del precipi-  
tado seco y 7,0 g de urea durante media hora a 230°C y proporció-  
narón 4,8 g de CuPc.

#### EJEMPLO 2

A un tornillo sinfin amasador del tipo  
ZSK-53 de Werner y Pfleiderer, Stuttgart, con un equipo amasa-  
dor como el que se indica en la figura 1, se alimentan 10,2 Kg/h

30

del pigmento bruto de CuPc, preparado según el ejemplo 1 y 41 Kg/h de cloruro sódico. Por la tobera de alimentación 1 se alimentan unos 5,9 Kg/h de dietilenglicol, 0,935 Kg/h, por la tobera 2, 25 Kg/h y por la tobera 3. La velocidad de giro del amasador se fija en 295 revoluciones por minuto y la cantidad mayor de dietilenglicol se reajusta de forma que el consumo de potencia del tornillo sinfin amasador es de 28 KW. El aparato se refrigera en toda su longitud con agua a 88°C, que fluye a unos 1000 l/h. El amasado que emerge se extracta por ebullición con 2,5 Kg de ácido clorhídrico al 5% durante 2 horas, se filtra en caliente y se lava la torta con agua hasta estar libre de ácido y se seca a 80°C.

Una parte del licor residual se ajustó con NaOH a un pH de 6,0 y se eliminó el precipitado por filtración.

El análisis de filtrado dió los siguientes valores: 0,003% Cu; 0,0015% Mo; 0,10% C; 0,10% N en conjunto; y 0,05% NH<sub>3</sub>.

La otra parte del licor residual se ajustó a un pH de 6,0 con carbono sódico y se eliminó el precipitado por filtración.

Un análisis de este filtrado dió los siguientes valores: 0,005% de Cu; 0,002% de Mo; 0,11% de C; 0,09% de N en conjunto; y 0,04% de NH<sub>3</sub>.

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

5 1.- Procedimiento para la obtención de ftalocianina de cobre, según el proceso anhídrico de ácido ftálico/urea, caracterizado porque el producto de reacción se trata con ácido, después de separar la ftalocianina de cobre se ajusta el licor madre a un valor de pH de 3-9, preferentemente 4-8, y se separan los productos precipitados, se secan y se reutilizan para la síntesis de ftalocianina de ftalocianina de cobre.

10 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se efectúa de manera continua.

3.- Procedimiento para la obtención de ftalocianina de cobre, tal y como queda sustancialmente descrito.

Esta Memoria consta de 8 hojas escritas a máquina por una sola cara.

7 6 MAR. 1977

Madrid,

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

GOMEZ ACEBO Y MUDEI

a. p. Firmado: L. Genta Fernández



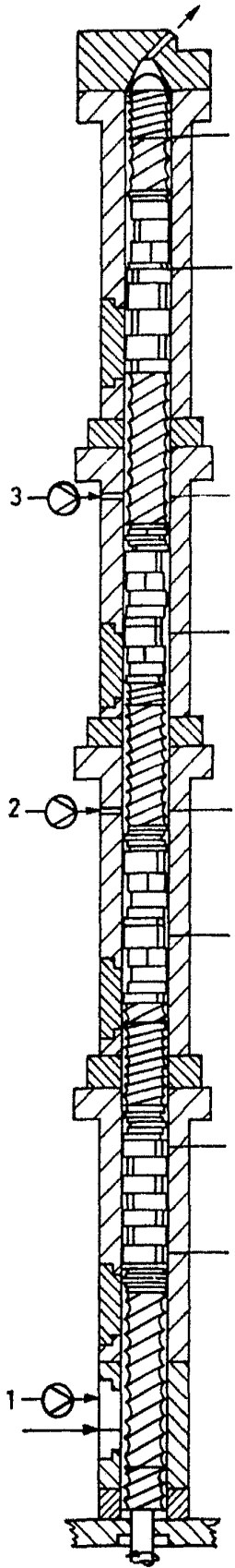


FIG. 1

FIG. 1

Madrid 10 OCT. 1975

J. GONZALEZ ALONSO  
P. de Elmedor L. GARCIA