

441,801

2 DIC. 1978

CONCEDIDA

PATENTE DE INVENCION

Ref: Le A 15 790-Sp.

Int. Cl.²: C09B

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA PERHALOGENACION DE FTALOCIANI-
NA DE COBRE.

=====
Solicitante: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, resi-
dente en Leverkusen-Bayerwerk, República Federal
Alemana.

=====
Ya es conocido que la tonalidad de
color de la molécula de ftalocianina de cobre se
puede trasladar hacia amarillo mediante la intro-
ducción de átomos de halógeno.

Colorísticamente interesantes son especialmente las tonalidades verde hasta verde-amarillo de la ftalocianina de cobre aproximadamente perhalogenada. Para la obtención de estos valiosos colorantes se intenta llegar en la halogenación lo mas cerca posible al número máximo de 16 átomos de halógeno por molécula de ftalocianina. Debido a la disociación de la molécula de ftalocianina que comienza en la perhalogenización se termina la reacción normalmente en una etapa en la que promedio 15 a 15,5 átomos de halógeno están ligados con la molécula de ftalocianina.

Como medios de halogenación se mencionan en la literatura un gran número de compuestos, principalmente inorgánicos, de los cuales los catalizadores de Friedel-Crafts son especialmente adecuados, por ejemplo, los haluros del aluminio, hierro, zinc y antimonio. De estas sales son los haluros del aluminio, especialmente su cloruro, los que mayor uso han encontrado en la industria.

Para rebajar el punto de fusión se le agregan al cloruro de aluminio generalmente fundentes, pudiéndose adjudicar los más importantes a los siguientes dos grupos:

1. Haluros de alcali, preferentemente cloruro sódico
(Patente alemana 717 164, BIOS Final Report nº 960, pág. 49, patente US 2 247 752, patente francesa 1 263 272, publicación alemana DAS 1 231 371),
2. Compuestos de azufre, que contienen oxígeno y/o halógeno, preferentemente dióxido de azufre, cloruro sulfurílico y cloruro tionílico
(Patente francesa 1 466 390, patente británica 867 035, publicación alemana DAS 1 250 032, patente US 2 873 279 y patente US 3 332 961).

El primero de los procedimientos tiene la ventaja de que durante la halogenación a temperaturas superiores a 150°C siempre se dispone de una mezcla de reacción líquida. Lo desventajoso es, sin embargo, que hasta fundir la mezcla de cloruro de aluminio-cloruro sódico se han de emplear considerable energía y tiempo. La reacción de halogenación se realiza a temperatura relativamente alta de 180 a 200°C y suministra un producto que sin una ulterior elaboración costosa no se puede emplear para pigmentaciones.

En el segundo de los procedimientos se dispone desde un principio de un medio líquido, por lo que se suprimen los tiempos muertos para la fusión; se puede trabajar a temperaturas considerablemente inferiores (unos 120°C) y el producto en bruto obtenido en esta reacción tiene una calidad especialmente favorable para la transformación a su forma de aplicación definitiva. Lo desventajoso en esta reacción es sin embargo que según progresa la duración de la reacción la viscosidad de la mezcla de reacción aumenta formando costras en las paredes del recipiente de reacción que perturban la transición térmica y dificultan la medición y regulación de la temperatura.

En el ejemplo de una fusión de cloruro de aluminio/cloruro sulfurílico se explica con más detalle este desventajoso desarrollo durante la cloración.

En presencia del cloruro de aluminio se descompone el cloruro sulfurílico, ante todo por encima de su punto de ebullición de 70°C, ampliamente en SO₂ y Cl₂. Mientras el cloro, según la temperatura de reacción y la cantidad de los halógenos en caso dado aun existentes clora la ftalocianina y sale con el aire, el SO₂ forma complejos con

el cloruro de aluminio que producen una fusión de reacción líquida también por encima del punto de fusión del cloruro sulfurílico. Estos complejos de cloruro de aluminio-dióxido de azufre disocian dióxido de azufre, especialmente a las temperaturas de reacción mas altas necesarias para la perhalogenización y los largos tiempos de reacción en grandes cantidades de preparados. Como consecuencia de esto se vuelven las fusiones de halogenización altamente viscosas, forman costras en las paredes de los recipientes que dificultan la regulación de la temperatura y debido a la recepción de energía de agitación calientan fuertemente. Debido a la mezcla empeorada de la fusión que esto origina se necesitan mayores cantidades de halógeno que en las fusiones líquidas.

Mediante cuidadosa adición ulterior de cloruro sulfurílico se puede volver a licueficar la fusión. Como sin embargo la temperatura de la mezcla de reacción se encuentra ampliamente por encima del punto de ebullición del cloruro sulfurílico (69 - 70°C) este se evapora rapidamente y por lo tanto es recogido solo parcialmente por la fusión no aportando una licueficación de la fusión en la medida deseada, sino representando más bien una carga adicional de los gases de salida. Además, mediante los aditivos adicionales de cloruro sulfonílico se le agrega a la fusión un potencial de cloración no exactamente definible lo que al final de la reacción de cloración puede conducir a productos de disociación de ftalocianina indeseados.

Otra posibilidad para la licueficación de la fusión la representa la alimentación de dióxido de azufre durante la halogenización, con lo cual se vuelven a formar complejos de cloruro de aluminio-dióxido de azufre.

La adición continua de SO_2 en una cantidad aproximadamente igual a la de SO_2 disociado representa sin embargo asimismo una carga de los gases de salida.

5 Se ha descubierto ahora que a temperatura baja se obtiene una forma ventajosa de la ftalocianina de cobre perhalogena en bruto, sin las desventajas en la manera de llevar la reacción antes mencionadas, si la halogenización se efectúa en una mezcla de cloruro de aluminio-cloruro sulfurílico a la que se agregan un 8 a 25 % en peso, preferentemente un 10 a 15 % en peso de un haluro alcalino anhidro, 10 referido a la cantidad de cloruro de aluminio empleado. Referido al cloruro de aluminio se agregan como mínimo un 70 % en peso, preferentemente un 80 % en peso de cloruro sulfurílico. Desde el punto de vista químico no se puede indicar 15 ningún límite superior, pero por razones técnicas y económicas se recomienda no emplear mas de un 120 % en peso. Sorprendentemente se obtiene un medio de reacción que durante toda la duración de la reacción, como mínimo sin embargo algunos días, es líquido y al que no es necesario agregar ningún 20 cloruro sulfurílico o dióxido de azufre adicional a pesar de que en el empleo preferente de solo un 12 a 13 % de NaCl (referido al AlCl_3) se encuentra claramente fuera de las mezclas eutécticas de bajo punto de fusión con aproximadamente un 20 a 21 % de NaCl a como se emplean generalmente en 25 las fusiones de cloración de $\text{AlCl}_3/\text{NaCl}$ puras.

El haluro de alquilo se puede agregar aquí desde un principio o sólo al presentarse un aumento de la viscosidad. En el último de los casos se presenta la licuefacción de la fusión dentro de 5 a 15 minutos, por lo que el 30 efecto se puede controlar bien y se puede determinar facil-

mente. Ventajosamente se agrega ya durante la preparación de la mezcla de reacción una cantidad de haluro alcalino que se encuentre en el límite de eficacia inferior y con tiempos de reacción muy largos se agrega en caso dado algo de haluro alcalino ulteriormente.

Como haluro alcalino entra especialmente en consideración el cloruro sódico, pero también se pueden emplear, por ejemplo, cloruro potásico, bromuro potásico y bromuro sódico.

La halogenación puede consistir en una cloración pura mediante introducción de cloro elemental o en una cloración y bromización mixta, en la que agrega bromo.

La reacción se efectúa convenientemente a temperaturas entre 90 y 150°C.

En comparación con los procedimientos hasta ahora conocidos el procedimiento de la presente invención tiene la sorprendente ventaja de que en una conducción más sencilla de la reacción (ningún tiempo largo de preparación de la fusión, reducida carga de los gases de salida, temperaturas de reacción reducidas, ninguna variación de la viscosidad) suministra pigmentos en bruto en una forma especialmente favorable, de manera que estos mediante tratamientos ulteriores usuales, por ejemplo, calentamiento en presencia de disolventes orgánicos, se pueden transformar muy fácilmente en pigmentos colorísticamente excelentes.

Ejemplo 1

En un reactor dotado de refrigerador de reflujo se presentan 36,0 kg de cloruro sulfurílico, 40 kg de cloruro de aluminio anhidro y 5 kg de cloruro sódico anhidro.

La suspensión se calienta a 50 - 60°C, a esta temperatura se introducen en el plazo de 3 a 4 horas 16 kg de ftalocianina de cobre y se calienta en 5 a 8 horas a 120 - 130°C. Cuando ha terminado el reflujo de cloruro sulfurílico a una temperatura de la fusión de 95 - 100°C se comienza con la introducción de 25 a 28 kg de cloro. La velocidad de introducción asciende inicialmente a 1,2 a 1,5 kg por hora, hacia finales de la halogenación a 0,8 a 1,0 kg por hora.

La fusión se vierte en 200 kg de agua.

Introduciendo aire se calienta durante 1 a 2 horas a 90 - 100°C, se separa por filtración en caliente, se lava con agua caliente hasta estar libre de sal y se seca a 80 - 120°C.

El pigmento en bruto así obtenido tiene un contenido en cloro de 48,5 a 49,5 % y es adecuado para la incorporación directa en muchos preparados de pigmento sin el empastamiento o esponjamiento usual de ácido sulfúrico o tratamiento térmico con disolventes orgánicos en otro caso usual.

Si se desea un pigmento aun mas mejorado, entonces el pigmento en bruto se puede someter como torta de filtración húmeda o como mercancía secada con nitrobenzeno u otros disolventes orgánicos, en caso dado bajo adición de alcalis y emulsionantes, a un tratamiento térmico ulterior a 20 hasta 200°C.

Ejemplo 2

En un reactor dotado de refrigerador de reflujo se presentan consecutivamente 33,4 kg de cloruro sulfurílico, 40 kg de cloruro de aluminio anhidro, 5 kg de cloruro sódico anhidro y 15,7 partes de bromo. La fusión se calienta

a 35 a 40°C y bajo aumento simultaneo a 45 - 47°C se introducen en 3 a 4 horas 11 kg de ftalocianina de cobre.

En el plazo de 15 a 20 horas se calienta a 110 a 120°C, se vierten durante este tiempo (unos 55 a 60°C) en total 9,5 kg de bromo y se sigue agitando durante unas 1 a 3 horas a esta temperatura.

El pigmento en bruto se aísla como descrito en el ejemplo 1 y contiene un 57 a 60 % en peso de bromo y un 5 a 8 % en peso de cloro.

El pigmento verde tirando a amarillo fuerte se puede emplear directamente para distintos fines de pigmentación, pero también se puede tratar ulteriormente como descrito en el ejemplo 1 con disolventes orgánicos.

Ejemplo 3

En un reactor dotado de refrigerador de reflujo se introducen consecutivamente 42 kg de cloruro sulfúrico, 40 kg de cloruro de aluminio anhidro, 6 kg de cloruro sódico anhidro y 14 kg de bromo y la fusión se calienta a 35 - 40°C. Bajo aumento simultaneo de la temperatura a 45 - 47°C se agregan en el plazo de 3 - 4 horas 12 kg de ftalocianina de cobre. En el plazo de 15 a 20 horas se calienta a 140°C y se sigue agitando durante 3 a 5 horas a esta temperatura.

La elaboración de la fusión y el ulterior empleo del pigmento en bruto se efectúa análogo al ejemplo 1.

El pigmento contiene 38 a 41 % de bromo y 18 a 21 % de cloro y es verde tirando a amarillo.

- N O T A -

5 Descrita suficientemente la naturaleza del
invento, así como la manera de realizarlo en la práctica,
debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente in-
dicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en
cuanto no alteren su principio fundamental. También se ha-
ce constar que el invento corresponde a una Solicitud de Pa-
tente, presentada en Alemania, con fecha 16 de octubre de
1.974, bajo el número P 24 49 133.6, acogiéndose por lo tan-
10 to a los beneficios que conceden los Convenios Internaciona-
les en vigor, siendo lo que constituye la esencia del refe-
rido invento y por lo que se solicita Patente de Invención
por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA PERHA-
LOGENACION DE FTALOCIANINA DE COBRE; caracterizándose por lo
15 siguiente:

1º.- Procedimiento para la perhalogenación de
ftalocianina de cobre, caracterizado porque la halogenación
se efectúa en una mezcla de cloruro de aluminio-cloruro sul-
furílico que contiene 8 a 25 % en peso de un haluro alcali-
no anhidro, referido a la cantidad de cloruro de aluminio.
20

2º.- Procedimiento para la perhalogenación de
ftalocianina de cobre, tal y como queda sustancialmente des-
crito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 9 hojas, escritas a
25 máquina por una sola cara.

15 OCT. 1975

Madrid

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

L. GONZALEZ ACEVEDO Y CAÑAS
S. de Responsabilidad Limitada

