

441.802

Int. CO9B
-----------

PATENTE DE INVENCION

Ref: Le A 15 791-Sp.

**S. COPIA**

*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE PERHALOGENO-FTALOCIANINAS DE COBRE.

=====

*Solicitante:* BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

=====

El objeto de la invención es un procedimiento especialmente sencillo para la obtención de pigmentos de perhalógeno-ftalocianina de cobre a partir de fusiones de reacción que en la preparación de perhalógeno-ftalocianinas de cobre se obtienen por halogenación de ftalocianina de cobre

5

-2 DIC. 1976

**CONCEDIDA**

en presencia de cloruro de aluminio y otros aditivos.

Bajo perhalógeno-ftalocianinas de cobre se entienden las ftalocianinas de cobre halogenadas hasta el contenido teórico en halógeno de 16 átomos de halógeno en la molécula. El contenido en halógeno de las perhalogeno-ftalocianinas de cobre usuales en el mercado se encuentra en promedio entre unos 13,5 y 15,5 átomos de halógeno por mol. Átomos de halógeno adecuados son cloro y bromo, teniendo el cloro especial preferencia.

Las perhalógeno-ftalocianinas de cobre se obtienen generalmente en fusiones inorgánicas, por ejemplo fusiones de cloruro de aluminio-sal común, fusiones de cloruro de aluminio-cloruro sulfurílico, por reacción con halógenos, por ejemplo, cloro o bromo. El procedimiento de la presente invención parte de las fusiones de halogenación.

Por la publicación alemana DAS 1 114 462 ya se conoce un procedimiento para la formación de pigmentos en bruto de policloro-ftalocianina de cobre que contiene las siguientes etapas de procedimiento: Una fusión, que se obtiene por cloración de ftalocianina de cobre en una fusión de cloruro de aluminio-sal común, se introduce en agua fría. Después se vierte en la mezcla una pequeña cantidad de o-diclorobenceno y todo ello se agita durante 10 a 15 minutos. El o-diclorobenceno es recogido totalmente por las partículas de pigmento de manera que no se forma ninguna fase oleaginosa. La pasta es entonces filtrada y el residuo de filtración se lava con agua hasta estar libre de ácido y libre de cloruros inorgánicos solubles en agua. El filteado se introduce entonces en una cantidad grande de o-diclorobenceno y se agita hasta obtener una pasta lisa que se calienta a 100 - 102°C

y se mantiene a esta temperatura hasta que se haya evaporado el agua. Después se aumenta la temperatura de la pasta deshidratada a 130 - 135°C y se mantiene durante 1,5 horas. Después se enfría la pasta a menos de 90°C, se agrega hidróxido sódico y se conduce a través vapor de agua hasta que los vapores de agua salientes no contengan cantidades apreciables de o-diclorobenceno. La pasta es entonces filtrada, la torta de filtración se lava hasta estar libre de alcali, se seca y se moltura.

Sorprendentemente se ha descubierto que con un procedimiento considerablemente más sencillo se pueden obtener pigmentos de perhalogeno-ftalocianina de cobre de intensidad de color comparable y brillantes si la fusión de halogenación se vierte en agua, se agrega un disolvente orgánico, sin aislamiento intermedio se calienta durante 3 - 8, preferentemente 4 - 6 horas a temperaturas entre 90 y 150°C, preferentemente 110 a 130°C, el disolvente orgánico se expulsa con vapor de agua, la suspensión de pigmento acuosa se filtra, se lava hasta estar libre de sal y el material filtrado se seca y se moltura. No era de prever que la presencia de los iones inorgánicos en si molestos no influenciara la calidad del pigmento formado por el tratamiento con el disolvente orgánico.

En comparación con el procedimiento de dos etapas descrito el procedimiento de la presente invención que se desarrolle sin aislamiento intermedio y por lo tanto en una sola etapa, representa un enriquecimiento esencial de la técnica para la formación de pigmentos de perhalogeno-ftalocianina de cobre.

Disolventes orgánicos adecuados son los deriva

dos de benceno líquidos que como sustituyentes pueden llevar átomos de halógeno, grupos alquilo inferior ó grupos nitro, por ejemplo, benceno, tolueno, xileno, bitrobenceno, mono-, di- y triclorobenceno.

5 Los disolventes se emplean en cantidades de un 60 - 240 % en peso, preferentemente 70 - 100 % en peso, referido al pigmento seco.

#### Ejemplo 1

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

15 A 50 - 60°C se introducen 16,0 kg de ftalocianina de cobre y se calienta a 120 - 130°C. Aproximadamente a 100°C se comienza con la introducción de 25 - 28 kg de cloro que se continua a 120 - 130°C hasta un contenido en cloro en el pigmento de aproximadamente un 49 %. La fusión se vierte en 200 kg de agua y durante 1 hora se conduce aire a través.

20 Después se agregan 20,0 kg de clorobenceno, el reactor provisto de agitador se cierra, se calienta a 120°C y se mantiene durante 5 horas a esta temperatura. Después de evacuar la sobrepresión y enfriar a 95 - 100° se expulsa el clorobenceno con vapor de agua, se separa por filtración en caliente y se lava con agua caliente hasta estar libre de sal.

25 Para muchos preparados de pigmento se puede emplear la torta de filtración húmeda de agua; para la obtención de un pigmento pulverulento se seca la torta de filtración a 80 - 100°C y se moltura.

El pigmento de teñidos verde tirando a azul brillantes de fuerte intensidad de color en sistemas de aplicación acuosos y no-acuosos.

### Ejemplo 2

5 En un reactor dotado de refrigerador de reflujo se introducen 35 kg de cloruro sulfurílico, 40 kg de cloruro de aluminio anhidro y 15,7 kg de bromo.

10 A 40 - 45°C se introducen 11,0 kg de ftalocianina de cobre y bajo alimentación simultanea de 9,5 kg de bromo y en caso dado agregando ulterior cloruro sulfurílico, se calienta a 120°C y se mantiene durante 1 hora a esta temperatura.

La fusión se vierte en 220 kg de agua y durante 1 hora se conduce aire a través.

15 Después se agregan 27 kg de o-diclorobenceno, se calienta en el reactor cerrado a 130°C y se mantiene durante 6 horas a esta temperatura.

20 La ulterior elaboración se efectua análogo al ejemplo 1. Se obtiene un pigmento de fuerte color verde tirando a amarillo fuerte con un 57 - 60 % en peso de bromo y un 5 - 8 % en peso de cloro.

### Ejemplo 3

25 En un reactor se funden a 140°C una mezcla de 20 kg de cloruro de aluminio anhidro, 4 kg de cloruro sódico y 1,2 kg de cloruro de cobre(II) anhidro.

Se comienza lentamente con la introducción de unos 15 kg de cloro y a 160°C se introducen 5,0 kg de ftalocianina de cobre mientras se aumenta la temperatura a

180 - 200° y se clora a esta temperatura hasta un contenido en cloro de aproximadamente un 49 % en peso.

5 La fusión se vierte en 250 litros de agua, se agregan 7,0 litros de nitrobenzono, se calienta bajo presión a 120°C. y se mantiene durante 6 horas a esta temperatura antes de elaborar análogo al ejemplo 1.

- N O T A -

10 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. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Alemania, con fecha 16 de octubre de 1.974  
15 bajo el número P 24 49 231.7, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE PERHALOGENO-  
20 -FTALOCIANINAS DE COBRE; caracterizándose por lo siguiente:

1º.- Procedimiento de obtención de perhalógeno-ftalocianinas de cobre, caracterizado porque las fusiones que se obtienen en la halogenación de ftalocianina de cobre en presencia de cloruro de aluminio y otros agentes auxiliares, se vierten en agua fría, a la mezcla se le agrega un  
25 disolvente orgánico, sin aislamiento intermedio se calienta durante varias horas a temperaturas entre 90 y 150°C, el disolvente orgánico se expulsa con vapor de agua, el residuo se filtra y el producto filtrado se lava hasta estar libre  
30 de sal, se seca y se moltura.

2º.- Procedimiento de obtención de perhalógeno-  
-ftalocianinas de cobre, tal y como queda sustancialmente des-  
crito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 7 hojas, escritas a má-  
quina por una sola cara.

5

Madrid 15 OCT. 1975

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

J. SUÑEZ ACEDO Y MUÑOZ  
A. P. Firmados L. Guate Foradades

