

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

19 ES	11	NUMERO	A 1
	21	45 6926	
	22	FECHA DE PRESENTACION	
		1 MAR 1977	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
P 26 11 546.8	18.3.76	República 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, Reinhold Hörnle, Gerd Müller.		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
GOMEZ-ACEBO.		

La ftalocianina de cobre (CuPc) se obtiene en escala industrial según dos procedimientos diferentes, que se diferencian por los productos de partida.

5 Uno de los procesos, conocido como "procedimiento de ftalodinitrilo" consiste en hacer reaccionar dinitrilo de ácido ftálico con una sal de cobre a temperaturas hasta 250°C. Esta reacción transcurre en forma muy fuertemente exotérmica, por lo que generalmente es necesario diluir la mezcla de reacción con diluyentes, ya que
10 temperaturas demasiado altas conducen a un rendimiento claramente disminuído.

 El otro procedimiento, conocido como "procedimiento de úrea" consiste en hacer reaccionar anhídrido de ácido ftálico o derivados determinados del anhídrido del ácido ftálico, tales como ftalato diamónico, ftalimida
15 y ftalamida con úrea, una sal de cobre y un catalizador, por ejemplo, molibdato amónico, a temperaturas entre 170 y 250°C. Este procedimiento es de gran importancia industrial, pero trae consigo ciertas dificultades técnicas.
20 Si el anhídrido de ácido ftálico, la úrea, una sal de cobre y el catalizador se calientan conjuntamente, funde la mezcla de reacción a 115-130°C, vuelve a solidificarse a 170-180°C o bien se vuelve casi sólido y pasa a unos 200°C algunas veces aún a través de una fase parcialmente
25 líquida antes de formarse definitivamente el CuPc. Duran-

te toda la duración de la reacción se liberan grandes cantidades de amoníaco. Una cantidad considerable de productos secundarios, tales como sales amónicas, se separan por sublimación. Debido a la liberación de productos secundarios volátiles espuma la masa de reacción y el pigmento en bruto se obtiene en forma de una torta de reacción porosa, que tiende a quedarse pegada y de esta manera reduce considerablemente la transición térmica. Para facilitar la desgasificación y para evitar la sedimentación de los distintos componentes de reacción es naturalmente ventajoso realizar la reacción bajo agitación. Esto, sin embargo, tropieza con dificultades, ya que el producto de reacción se adhiere tenazmente a las paredes del recipiente de reacción y al agitador, ante todo en las superficies calentadas, siendo difícil lograr una mezcla homogénea. Además, las aglutinaciones dificultan considerablemente el vaciado del recipiente de reacción.

Estas dificultades se procuran evitar diluyendo la mezcla de reacción con un disolvente inerte, por ejemplo, nitrobenceno o triclorobenceno. La eliminación del disolvente exige, sin embargo, lentas y costosas operaciones, tales como filtración, destilación y similares. El mismo disolvente ha de ser entonces elaborado de nuevo, con lo que se encarece más aún el procedimiento.

Sin embargo, también se conocen procedimientos

libres de disolvente. Así, por ejemplo, los componentes
previamente mezclados se pueden repartir en capas delga-
das sobre chapas y calentar éstas durante algunas horas
a la temperatura de reacción necesaria. El procedimiento
5 exige altos gastos en jornales y da unos rendimientos
insatisfactorios y por esta razón, a pesar de las desven-
tajas arriba mencionadas, fué sustituido por el procedi-
miento de disolvente.

Otro procedimiento se describe en la patente
10 US 2 964 532 que consiste en pasar una mezcla de anhídri-
do de ácido ftálico, úrea y un metal o sal metálica en
una capa delgada de 1/4 hasta 1/2 pulgadas entre la su-
perficie interior de un cilindro y un rotor helicoidal
dentro de este cilindro a temperaturas entre 200 y 250°C.
15 Este procedimiento tiene, debido a la limitación del es-
pesor de capa a 0,25 hasta 0,5 pulgadas, que es neces-
ario para garantizar una transición térmica suficiente y
una mezcla suficiente, la desventaja de un rendimiento
volumen-tiempo muy desfavorable, ya que el volumen uti-
20 lizado sólo asciende a 2,5 hasta 7 % del volumen total
del aparato, cuando se da por supuesto un volumen util
de 200 l.

Este volumen sería necesario para una produc-
ción en escala industrial de 2000 toneladas anuales de
25 CuPc. Como se desprende del dibujo de la patente US
2 964 532, este volumen solamente se podría alcanzar si

el árbol helicoidal tuviese una longitud de 10 m y un diámetro de 1 m, lo que presentaría extraordinarias dificultades en la fabricación y en el alojamiento del árbol debido al límite de tolerancias exigido de 1/16 pulgadas.

Los gastos en aparatos altos que esto implica hacen que el procedimiento sea antieconómico para la producción en escala industrial.

Otro procedimiento se describe en la patente US 3 188 318, donde anhídrido de ácido ftálico, úrea, Cu_2Cl_2 y molibdato amónico se dosifican a un tambor giratorio, calentado, en el que se encuentra una cantidad suficiente, como mínimo, sin embargo, el rendimientos de 2 horas, de producto de reacción de ftalocianina de cobre en forma de granulado ya reaccionado, para evitar así las aglutinaciones. Debido al largo tiempo de residencia y el llenado parcial de aproximadamente un 25 %, se necesitan en este procedimiento también tambores muy grandes si se quiere producir CuPc en escala industrial. Si, por ejemplo, según las indicaciones del ejemplo 1 de la patente citada se desea alcanzar una producción anual de 2000 toneladas anuales de CuPc se precisa para ello un tambor de como mínimo 30 metro cúbicos de capacidad, llenado con aproximadamente 10 toneladas de producto de reacción, que se habría de girar a 11 revoluciones por minuto. Aquí resulta muy difícilmente posible una conducción

homogénea de la temperatura, ya que el aparato solamente se puede calentar desde el exterior y el producto de reacción pulverulento es mal conductor térmico. Además, en esta escala no se pueden evitar las aglutinaciones debido al alto peso propio de la masa de reacción, lo que empeora la transición térmica y reduce el rendimiento. Si bien el procedimiento resulta adecuado para unidades de producción pequeñas, no se puede realizar en escala industrial.

10 En la patente US 3 280 142 se reivindica un procedimiento, en el que el procedimiento de úrea se realiza en un molino rotativo, por ejemplo, en un molino de bolas o de espigas. Este procedimiento discontinuo tiene la desventaja de que debido al enfriamiento necesario de la masa de reacción antes de vaciar el aparato se precisa un tiempo de ciclo de 90 a 180 minutos si bien el tiempo de reacción asciende sólo a 5 hasta 45 minutos. Debido al vaciado costoso en jornales se perjudica grandemente la economía del procedimiento.

20 Un aprovechamiento económico del procedimiento de úrea libre de disolvente, el así llamado "procedimiento de tostación de úrea" sólo ha resultado posible por el procedimiento según la publicación alemana DOS 2 432 564. El procedimiento se caracteriza porque anhídrido de ácido ftálico, en caso dado sustituido, o productos

25

de reacción de anhídrido de ácido ftálico se hace reaccionar con amoníaco o sus productos de deshidratación a temperaturas de 150 a 300°C, preferentemente 190 a 250°C con úrea, una sal de cobre y un catalizador en un reactor con tiempos de residencia entre 5 minutos y 5 horas, preferentemente entre 5 y 45 minutos, que presenta las siguientes características:

- a) autolimpieza de como mínimo un 75 %, preferentemente como mínimo un 85 % de la superficies calentadas.
- 10 b) un volumen útil de como mínimo un 40 %, preferentemente como mínimo un 50 % del volumen total del reactor con un volumen útil de como mínimo 10 l.
- c) Posibilidad de calentamiento dentro del reactor con una superficie de calefacción de como mínimo un 34 %
15 de la superficie interior de la carcasa calentable.

Bajo autolimpieza se entiende la limitación implicada por razones aparativas a un espesor de capa máxima de 2 cm, preferentemente 1 cm, o el rascado forzoso de aglutinaciones sobre las superficies calentadas hasta un
20 espesor de capa de máximo 2 cm, preferentemente máximo 1 cm.

La condición de la autolimpieza de como mínimo un 75 % de las superficies calentadas según la invención se puede lograr de distinta manera, por ejemplo, mediante un árbol de rotación simultánea, tal como un árbol os-
25

5 cilante, autolimpiándose el árbol en barras amasadoras de forma geométrica adecuada dispuestas fijamente en el interior de la carcasa, o también por una máquina de doble tornillo sinfín de las más distintas formas de ejecución.

10 Un reactor especialmente adecuado para el procedimiento de la invención está caracterizado por 2 ó más agitadores sobrecruzados, de trabajo paralelo, en una carcasa correspondientemente formada. El árbol principal con elementos en forma de disco radialmente colocados, que en la periferia están unidos por barras amasadoras, trabaja en una carcasa cilíndrica. Paralelo al árbol principal gira un árbol limpiador de diámetro más pequeño con bastidor colocado sobre él, cuya construcción y velocidad de giro se seleccionan, de manera que engrane 15 entre los elementos en forma de disco del árbol principal y limpien sus superficies en forma continua. La carcasa del árbol principal es limpiada por las barras amasadoras, la carcasa del árbol limpiador por los bastidores del 20 árbol limpiador. Tanto el árbol principal como el árbol limpiador se pueden calentar.

Un aparato adecuado para la realización en tandas del procedimiento está representado esquemáticamente en la Figura 1.

25 En la carcasa 1 cilíndrica gira el árbol princi-

pal 2 con elementos 3 en forma de disco colocados radialmente, que en la periferia están unidos por barras amasadoras 4. En la carcasa 5 cilíndrica gira el árbol limpiador 6, que está dotado de palas 7 y rascadores 8.

5 Una forma de ejecución especialmente preferente del procedimiento de la invención consiste en el empleo de reactores de trabajo continuo. Esto se logra, por ejemplo, en el aparato anteriormente descrito creando mediante colocación inclinada de las barras amasadoras y del
10 bastidor una fuerza axial similar a un tornillo sinfín, que transporta el producto a través de la máquina. De esta manera se puede aprovechar totalmente la ventaja del tiempo de reacción breve, ya que el producto de reacción, sin necesidad de ser enfriado, se puede extraer en forma
15 continua o semicontinua.

Un aparato adecuado para la realización continua del procedimiento está representado esquemáticamente en la Figura 2.

El árbol principal 2, dotado de elementos en
20 forma de disco 3 y barras amasadoras 4, gira en la carcasa 1. El árbol limpiador 6 está dotado del bastidor 7 y gira en la carcasa 5.

Un aparato especialmente adecuado es el reactor AP de la firma H. List (Pratteln, Suiza), con el que

también se realizaron los ensayos descritos en los ejemplos. Los reactores pueden estar fabricados de acero, pero también de otros materiales, por ejemplo, de Hastelloy, titanio o acero esmaltado.

5 Según este procedimiento se obtienen, referido al anhídrido de ácido ftálico, rendimientos de un 75-80 % de ftalocianina de cobre, lográndose los rendimientos más altos sólo con cargas más reducidas.

10 Se ha descubierto ahora un procedimiento que en todos los "procedimientos de tostación de úrea" conduce a aumentos en el rendimiento absoluto así como en los rendimientos por volumen-tiempo. En especial se mejora por el procedimiento la forma de obtención de la ftalocianina de cobre según la publicación alemana DOS 2 432 564.

15 El procedimiento se caracteriza porque el producto de reacción obtenido a 130-300°C, preferentemente a 170-230°C, de anhídrido de ácido ftálico, en caso dado sustituido, productos de reacción de anhídrido de ácido ftálico en caso dado sustituido con amoníaco o sus productos de deshidratación, úrea y en caso dado un catalizador, se hace reaccionar con una sal de cobre y, en caso dado, un catalizador a temperaturas de 150-350°C, preferentemente 170-300°C, bajo la condición de que el catalizador se agregue bien durante la preparación del producto de partida o durante la reacción con la sal de co-

20

25

bre..

La fusión del derivado de ácido ftálico, úrea y, en caso dado, un catalizador, deberá presentar, después de la reacción, un contenido en nitrógeno de 3-10, preferentemente 3,1 - 6 g -átomos de N/moles de derivado de ácido ftálico.

Tiene especial preferencia un procedimiento en el que la proporción entre derivado de ácido ftálico y úrea así como la temperatura y duración de reacción se selecciona, de manera que se desarrollen 1-4 moles de NH_3 /mol de derivado de ácido ftálico durante la reacción.

Derivados de ácido ftálico adecuados son, por ejemplo, el anhídrido del ácido ftálico, el ftalato diamónico, la ftalimida, la diamida del ácido ftálico, la aminoisocindolenina, 1-amino-3-oxo-isocindolenina y los correspondientes derivados de ácido ftálico sustituidos por halógeno, tal como cloro y bromo, C_1 - C_4 -alquilo, tal como metilo y etilo, fenilo, C_1 - C_4 -alcoxi, tal como metoxi y etoxi, y sulfo.

Tienen preferencia el anhídrido del ácido ftálico y las mezclas de anhídrido de ácido ftálico y ácido 4-cloroftálico, así como el ácido tetracloroftálico.

Sales de cobre adecuadas son, por ejemplo, el sulfato de cobre, el cloruro de cobre y el carbonato de cobre básico.

Tiene preferencia el carbonato de cobre básico.

5 Como catalizadores entran en consideración, por ejemplo, los mencionados en F. H. Moser y A. L. Thomas, Phthalocyanine Compounds, Reinhold Publishing Corp. (1963), página 151, de los cuales tienen preferencia el molibdato amónico y el trióxido de molibdeno.

10 Los componentes derivado del ácido ftálico y úrea se emplean convenientemente en proporciones molares de 4 : (6-30), preferentemente 4 : (10-20).

Los componentes "producto de reacción" y la sal de cobre se emplean convenientemente en proporciones molares, referido al anhídrido de ácido ftálico, de 4 : (0,8-2), preferentemente 4:(0,9-1,2).

15 La cantidad de catalizador asciende a un 0,01 - 1 % en peso, referido a la cantidad del derivado de ácido ftálico, preferentemente a un 0,1-0,6 % en peso.

20 La solución del cometido impuesto, la fabricación en escala industrial de CuPc sin el empleo de disolventes, en la forma de la presente invención representa un sorprendente progreso técnico, ya que se logran rendimientos entre un 89 y 100 % de la teoría, referido al anhídrido de ácido ftálico. En comparación con el procedimiento de la publicación alemana DOS 2 432 564 se encuentra la ventaja también en que se puede reducir el tiempo
25 de residencia en el reactor con simultáneamente un mayor

aprovechamiento del volúmen, independientemente del tiempo, ya que la obtención del producto de reacción de anhídrido de ácido ftálico, úrea y, en caso dado, un catalizador se puede realizar en otros aparatos más sencillos, por ejemplo, en calderas calentables provistas de agitador.

Ejemplo 1

En un reactor 18 l-AP-Conti-Reaktor de la firma List. Pratteln, Schweiz, se alimentan 31,7 kg/h de una mezcla de 13,05 kg de anhídrido de ácido ftálico, 18,5 kg de úrea y 0,15 kg de MoO_3 . La temperatura del medio de calefacción y el número de revoluciones del reactor se seleccionan de manera que el producto de reacción líquido alcance una temperatura final de 210°C . Del reactor se extrajeron 18,7 kg/h de fusión, el producto de reacción se molturó después de enfriar.

32,1 kg / h de una mezcla de 26,3 kg de este producto previo así obtenido con 5,8 kg de $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ se alimentan a un reactor 18 l-AP y el número de revoluciones del árbol y la temperatura del medio de calefacción se seleccionan, de manera que el producto de reacción alcance una temperatura final de 225°C .

Se obtienen 27,0 kg/h de una mercancía en bruto de CuPc al 64,3 %, que se elabora en la forma usual.

El rendimiento en CuPc al 100 % asciende al 96,5 % de la teoría, referido al anhídrido de ácido ftálico.

5 Si se efectúa la síntesis según el usual proceso de tostación, mezclando los componentes de reacción y alimentándolos conjuntamente al reactor se logra con un
rendimiento de sólo 10-15 kg de mezcla de síntesis de la
composición de arriba un rendimiento de como máximo un
10 83,5 %. Con una carga de 50 kg/h de la mezcla de síntesis conforme a la carga indicada en el ejemplo se logra sólo un rendimiento del 40-50 % de CuPc al 100 %.

Ejemplo 2

15 En una caldera provista de agitador de 50 l de capacidad, calentable, se alimentan 23,70 kg/h de anhídrido de ácido ftálico fundido, 33,6 kg/h de úrea y 240 g/h de molibdato amónico. La caldera se calienta, de manera que el contenido de la misma alcance una temperatura de 190°C. Después de 15 minutos se bombea desde la caldera a través
20 de una bomba gobernada por un transmisor de presión de fondo tanta fusión a un reactor 18 l-AP de la firma List, Pratteln, de manera que el contenido de la caldera se mantenga constante y al reactor AP se le dosifican simultáneamente 6,7 kg/h de CuSO₄. La temperatura del medio de calefacción del reactor AP se selecciona, de manera que el
25

producto de reacción alcance una temperatura final de 230°C. Del reactor se extraen 35,2 kg/h de un CuPc al 63,5 %, lo que corresponde a un rendimiento del 97 % de la teoría, referido al anhídrido del ácido ftálico.

5 Ejemplo 3

En un reactor KO KR 300 de la firma Buss Ag, CH-4002 Basel, se alimentan 300 kg/h de anhídrido de ácido ftálico fundido, 485 kg/h de úrea y 3 kg/h de MoO₃. La calefacción del reactor se selecciona de manera que la temperatura de la fusión de reacción detrás de la mitad de la longitud del reactor alcance 195°C.

Detrás de la mitad de la longitud del reactor se alimenta a través de un tornillo sinfín 55 kg/h de Cu-carbonato básico y un contenido en Cu de un 54-56 % y la calefacción en la segunda mitad del reactor se ajusta, de manera que el producto de reacción alcance una temperatura final de 220°C. Del reactor se extraen 455 kg/h de un CuPc en bruto al 59 % correspondiente a un rendimiento del 99,3 %.

20 Ejemplo 4

A una caldera provista de agitador calentable, de 50 l de capacidad se alimentan 13,3 kg/h de anhídrido de ácido ftálico fundido, 6,0 kg/h de ácido 3-cloroftáli-

co, 28,8 kg/h de úrea y 150 g de molibdato amónico.
La caldera se calienta de manera que el contenido de la
misma alcance una temperatura de 200°C. Después de 20 mi-
nutos se bombea de la caldera a través de una bomba gober-
5 nada por transmisor de presión de fondo tanta fusión a un
reactor 18 l-AP de la firma List, Pratteln, de manera
que el contenido de la caldera se mantenga constante y al
reactor AP se le dosifican simultáneamente 5,5 kg/h de
CuCl₂.H₂O. La temperatura del medio de calefacción del
10 reactor AP se selecciona, de manera que el producto de
reacción alcance una temperatura final de 230°C. Del reac-
tor se extraen 35,5 kg/h de una mercancía en bruto al 58
%, lo que corresponde a un rendimiento del 89 % de la
teoría, referido a la suma de los compuestos de ácido
15 ftálico.

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

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la obtención de ftalocianina de cobre, según el procedimiento de tostación, caracterizado porque el producto de reacción producido a 130 -
5 300°C de anhídrido de ácido ftálico en caso dado sustituido, productos de reacción de anhídrido de ácido ftálico en caso dado sustituido con amoníaco o sus productos de deshidratación, úrea y, en caso dado, un catalizador, se hacen reaccionar con una sal de cobre y, en caso dado,
10 un catalizador a temperaturas de 150-350°C, bajo la condición de que el catalizador se agregue bien durante la preparación del producto de partida o durante la reacción con la sal de cobre.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1,
15 para la obtención de ftalocianina de cobre de anhídrido de ácido ftálico en caso dado sustituido o productos de reacción de anhídrido de ácido ftálico con amoníaco o sus productos de deshidratación a temperaturas de 150 a 300°C con úrea, una sal de cobre y un catalizador en un reactor
20 con tiempos de residencia entre 5 minutos y 5 horas, que presenta las siguientes características:

- a) Autolimpieza de como mínimo un 75 % de las superficies calentadas;
 - b) un volumen útil de como mínimo un 40 % del volumen total del reactor con un volumen útil de como mínimo 10 l;
- 25

- c) posibilidad del calentamiento dentro del reactor con una superficie de calefacción de como mínimo un 34 % de la superficie interior de la carcasa calentable, caracterizado porque como productos de partida se alimentan
- 5 a) el producto de reacción producido a 130-300°C de anhídrido de ácido ftálico en caso dado sustituido, productos de reacción de anhídrido de ácido ftálico en caso dado sustituido con amoníaco o sus productos de deshidratación, úrea y, en caso dado, un catalizador,
- 10 b) una sal de cobre y, en caso dado,
- c) un catalizador bajo la condición de que el catalizador se agregue bien durante la preparación del producto de partida o durante la reacción con la sal de cobre.

3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el reactor presenta las siguientes características:

15

- a) Autolimpieza de como mínimo un 85 % de las superficies calentadas;
- b) un volumen útil de como mínimo un 50 % del volumen total del reactor con un volumen útil de como mínimo 10 l
- 20 y
- c) posibilidad de calentar dentro del reactor con una superficie de calentamiento de como mínimo un 34 % de la superdicie interior de la carcasa calentable.

4.- Procedimiento según la reivindicación 2,

25

caracterizado porque como reactor que presenta las características a), b) y c) se emplea uno que contenga 2 ó más agitadores de trabajo paralelo, solapándose, en una carcasa correspondientemente conformada, poseyendo el

5 árbol principal elementos en forma de discos colocados radialmente, que en la periferia están unidos por barras de amasadora, y el árbol de limpieza de diámetro más pequeño, que presenta un bastidor colocado encima, engrana con este bastidor entre los elementos en forma de disco

10 del árbol principal limpiando sus superficies en forma continua, y limpiándose la carcasa del árbol principal por las barras amasadoras y la carcasa del árbol limpiador por los bastidores.

5.- Procedimiento según la reivindicación 2,

15 caracterizado porque se trabaja en forma continua.

6.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el anhídrido de ácido ftálico, anhídrido de ácido tetracloroftálico o mezclas de anhídrido de ácido ftálico y ácido 4-cloroftálico se hace reaccio-

20 nar con úrea en presencia de molibdato de amonio o trióxido de molibdeno, y a continuación con carbonato de cobre.

7.- Procedimiento para la obtención de ftalocina de cobre, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

Esta Memoria consta de 20 Hojas escritas a má-
quina por una sola cara.

14 MAR. 1977

Madrid,

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

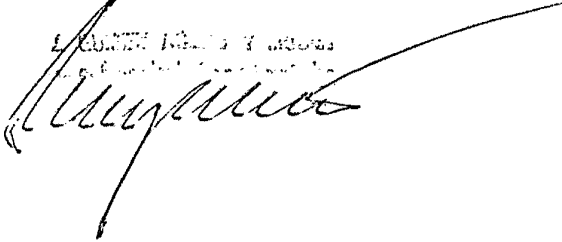
1. GUNTER K. ...


FIG. 1

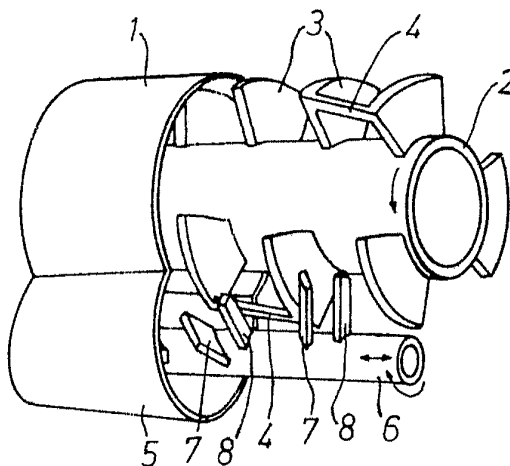
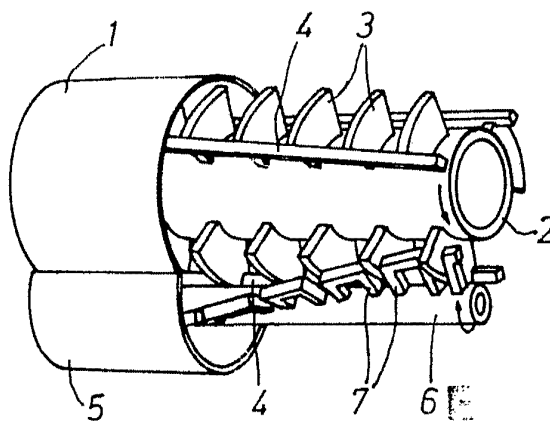


FIG. 2



MAR 17 1977

[Handwritten signature]