



Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

19	ES	11	NUMERO	10	A 1
		21	465.104		
		22	FECHA DE PRESENTACION		

5 DIC. 1978

PATENTE DE INVENCION

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
	31	NUMERO			
		P 26 57 139.1	16 de Diciembre de 1976	República Federal Alemana	

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			CO7D		

64	TITULO DE LA INVENCION
	PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE FTALOCIANINA

71	SOLICITANTE (S)
	BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	Leverkusen-Bayerwerk República Federal Alemana

72	INVENTOR (ES)
	Dr. Reinold Schmitz Dr. Klaus Wunderlich

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
	Gomez-Acebo

La ftalocianina de cobre se puede obtener ventajosamente de sales de cobre, anhídrido del ácido ftálico, úrea, preferentemente en presencia de un catalizador, tal como molibdato de amonio. Aquí se han de diferenciar tres procedimientos.

5

1. La reacción se efectúa en una caldera en un disolvente adecuado; disolventes usuales para ésta finalidad son nitrobenzeno ó los bencenos varias veces clorados.

10

2. La reacción se efectúa sin disolvente en un aparato donde en cada fase de la reacción se cuida de una buena mezcla de los componentes; por ejemplo, en la patente US 2 964 532 se describe un reactor cilíndrico a través del cual, con ayuda de un rotor elicoidal, se transporta una delgada capa de los componentes en un espesor de capa de 1/4 - 1/2 pulgada a 200 hasta 250°C, además, en la patente US 3 188 318 un reactor de tambor en el que ftalocianina de cobre en forma de granulado, ya reaccionada, se encarga de la mezcla necesaria y, finalmente en la publicación alemana DOS 2 432 564 un reactor autolimpiador en forma de amasador que tiene una gran superficie de calentamiento.

15

20

3. Los componentes mezclados en estado sólido se calientan a 200 - 220° sin dispositivo mezclador adicional, en capa delgada, por ejemplo, sobre chapas.

25

Los tres procedimientos tienen distintas desventajas. Al emplear disolventes arrastran los gases (NH_3 , CO_2 , H_2O) que se forman ampliamente en la reacción grandes cantidades del disolvente que se ha de separar de nuevo de los gases de salida y que pueden conducir a una contaminación del medio ambiente. Además, la

30

elaboración necesaria del disolvente origina gastos considerables.

Los aparatos mezcladores empleados en el segundo procedimiento originan elevadas cargas debido al comportamiento de la fusión de ftalocianina. La mezcla de reacción se vuelve, después de fundir, con bastante rapidez muy tenaz (a 170 - 190°C) y finalmente solidifica (a 190 - 210°C); tiende por lo tanto a aglutinarse y bajo solicitud mecánica, tal y como es inevitable en los reactores propuestos y hasta se desea para realizar la reacción, puede conducir a una corrosión mecánica considerable.

El tercer procedimiento, finalmente, evita en efecto los defectos de los dos primeros, pero los rendimientos que aquí se logran, especialmente en escala técnica e industrial son insuficientes (Fiat Finat Report Nº 1313, Vol. III, pag. 283, véase también patente US 2 964 532, columna 1, líneas 26 y sig.). Además, la alimentación y vaciado de las chapas de reacción vá ligada a mucho trabajo manual y por lo tanto es muy costosa.

El objeto de la presente invención es mejorar el tercer procedimiento arriba descrito evitando sus desventajas. Se ha descubierto que se obtienen altos rendimientos en ftalocianina de cobre sí el ácido ftálico ó sus derivados, la úrea ó los derivados de úrea, las sales de cobre y el molibdato de amonio sin agitar se calienta tan lentamente a 200 - 300°C de manera que la fase líquida que se presenta intermediariamente mezcle suficientemente los componentes por flujo térmico. Esta elevación lenta del calor se puede realizar bién previendo en la zona en la que la mezcla se vuelve líquida (160 - 180°C) una etapa de residencia pero también se puede preveer durante todo el calentamiento un gradiente de temperatura temporalmente reducido, de manera que caliente los componentes previamente mezclados mecánicamente con un máximo de 2°C/min. desde 30 a 270°C, preferentemente con 1°C/min. en la zona de 100-200°C y

en caso dado, la reacción se termina por calentamiento a 220 - 300°C. Como durante la reacción se liberan considerables cantidades de gases y la mezcla tiende a sobre-espumar de las calderas y la ftalocianina de cobre sólida resultante practicamente no se puede retirar de las calderas, se realiza la reacción convenientemente en capa delgada con gran superficie, en forma de cargas sobre chapas ó, preferentemente, en forma continua sobre cintas. El espesor de capa asciende aproximadamente a 0,5 - 5 g, preferentemente 0,5 - 2 g de mezcla de reacción sobre 1 cm² de chapa de reacción.

Como sales de cobre entran en consideración, por ejemplo, cloruro de cobre (I), sulfato de cobre, sulfato de cobre básico, carbonatos de cobre. Ha demostrado ser especialmente adecuado un cloruro de cobre (II) básico con un contenido en cobre de aproximadamente un 56 % y una proporción molar entre cobre y cloro de aproximadamente 1:1.

Como derivado de ácido ftálico entran ante todo en consideración los anhídridos de ácido ftálico y la ftalimida, pero también son adecuados el ácido ftalamídico, la diamida del ácido ftálico, las sales amónicas del ácido ftálico y las correspondientes isoindoleninas.

Los derivados de ácido ftálico pueden naturalmente estar sustituidos en el núcleo aromático, tal como por cloro ó bromo. Por un Mol de cobre se emplean 4 hasta 6 Moles de derivado de ácido ftálico; el exceso con respecto a la cantidad teórica sublima principalmente en forma de imida ftálica de la mezcla de reacción, se puede desublimar de los gases de reacción y reciclar de nuevo al proceso.

En lugar de úreas se pueden emplear también derivados de úrea, tales como biuret, guanidina y ácido cianúrico.

Como catalizador se emplea preferentemente molibdato

de amonio en una cantidad de 0,001 hasta 0,5 % en peso, referido a la cantidad del derivado de ácido ftálico empleado, preferentemente 0,02 hasta 0,2 % en peso. Sin embargo también se pueden emplear otros compuestos de molibdeno así como los demás catalizadores descritos en la literatura.

La reacción se realiza, como la ftalocianina de cobre a alta temperatura espirófora, bajo una atmósfera de gas inerte, preferentemente bajo nitrógeno.

Una ventaja especial del procedimiento es, además de la sencilla realización del procedimiento, el hecho de que las ftalocianinas producidas se obtienen en una pureza relativamente alta (al 70 - 90 %). Se pueden purificar sin previo hervor por reducción del ácido sulfúrico menos concentrado al un ácido al 82 % hasta una mercancía al 98 %, pero también mediante simple hervor ácido se obtiene ya una ftalocianina al 95 %.

Ejemplo 1

Un recipiente de acero inoxidable redondo (9 cm ϕ) con fondo plano se calienta con una mezcla de 21 g de anhídrido de ácido ftálico, 2,7 g de CuOHCl (- 1,53 g Cu), 24 g de úrea y 20 mg de molibdato de amonio en un horno de recocido en el transcurso de 2 horas con un aumento igualado de la temperatura de 2°C/min. a 270°C y después se sigue calentado a 270°C durante 2 horas. Al calentar y enfriar se mantiene por encima de la reacción, mediante moderada conducción por encima de nitrógeno, una atmósfera de nitrógeno. Se obtienen 15,6 g de una ftalocianina de cobre porosa que según el análisis es del 81,7 % (91,7 % de la teoría, referida al cobre empleado). En lugares más fríos del horno de calefacción se forman sublimados de ftalimida.

Sí se trabaja como arriba, pero en el transcurso de 1/4 horas se calienta 270°C y después durante 2 horas a 270°C se obtiene solo un rendimiento en ftalocianina de cobre del 80 % de la teoría.

5

Ejemplo 2

Una bandeja de esmalte llana con fondo plano (28 cm de longitud 18 cm de anchura y 4 cm de altura) se carga con una mezcla de 108 g de anhídrido de ácido ftálico, 144 g de úrea, 16,1 g de CuOHCl (56,7 % de Cu según análisis) y 0,1 g de molibdato de amonio y se calienta en un armario secador de aire en circulación bajo introducción de nitrógeno en el transcurso de 2 horas a 270°C y después se mantiene durante 2 horas a ésta temperatura. La ftalocianina de cobre se puede soltar, después de enfriar, muy fácilmente de la chapa en forma de una placa porosa, pesa 94,8 g y según el análisis del 78,6 %. Por rebajado de 10 partes de ácido sulfúrico concentrado a ácido al 82 % se pueden obtener 75,8 g de ftalocianina de cobre al 98 %.

10

15

20

Ejemplo 3

Un recipiente redondo de acero inoxidable (9 cm \varnothing) con fondo plano se calienta con una mezcla de 28 g de anhídrido de ácido ftálico, 14 g de imida del ácido ftálico, 60 g de úrea, 5,4 g de oxiclорuro de cobre (⁴ 3,06 g Cu) y 20 mg de molibdato de amonio en un horno de recocido conduciendo a través nitrógeno en el transcurso de 30 minutos de 20 a 170°C y después durante 1 hora a 170°C, a continuación durante un periodo de 15 minutos de 170 a 270°C y en el transcurso de 1 hora a 270°C. Después de enfriar se obtienen 42 g de ftalocianina de cobre al 60,8 % (91,3 %, referido

25

30

al cobre empleado).

Ejemplo 4

5 Un recipiente redondo de acero inoxidable (9 cm \emptyset)
con fondo plano se calienta con una mezcla de 28 g de anhídrido de
ácido ftálico, 14 g de imida de ácido ftálico, 48 g de úrea, 5,4 g
de oxiclорuro de cobre (\hat{A} 3,06 g Cu) y 20 mg de molibdato de amonio
10 de 2 horas con una elevación igualada de la temperatura de 2°C/min.
a 270°C y después se sigue calentado durante 1 hora a 270°C. Después
de enfriar se obtienen 37,8 g de ftalocianina de cobre al 68,9 %
(93,9 % de la teoría).

15 Ejemplo 5 (Dibujo esquemático: Figura 1)

De una mezcla de 28 kg de anhídrido de ácido
ftálico, 14 kg de imida de ácido ftálico, 48 g de úrea, 5,4 kg de
oxiclорuro de cobre (- 3,06 kg de cobre) y 20 g de molibdato de
20 amonio se alimentan 30 g/min. sobre una banda de acero inoxidable
sin fin (20 cm de anchura, 2 m de longitud total, es decir, aproxi-
madamente 1 m de longitud eficaz) que se encuentra en un tubo calenta-
do, cerrado por ambos lados, y que se mueve por encima de una serie
de elementos de calefacción eléctricos con una velocidad de 2 cm/min.
25 La calefacción de la cinta se gradua de manera que al principio
se midan unos 160°C y al final unos 220°C siendo el aumento de la
temperatura igualado a través de la longitud de la cinta. El tubo
de reacción se inertiza mediante mediante nitrógeno. Al final de la
cinta se extraen 13 g de ftalocianina de cobre al 80 % por minuto,
30 lo que corresponde a un 89,4 % de la teoría. Los gases de reacción

se alimentan aquí a una instalación de aires de salida con desublimador donde se precipita la ftalimida sublimada.

En la figura significan:

- 5 1 Cinta sin fin
- 2 Envolvente calentado
- 3 Elementos calefactores eléctrico
- 4 Salida hacia la instalación de aire de salida con desublimador
- 5 Extracción del producto (cierre del gas a través de una esclusa de
10 rueda de celdas)
- 5 Alimentación del producto a través de tornillos sin fin dosificador

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

Reivindicaciones

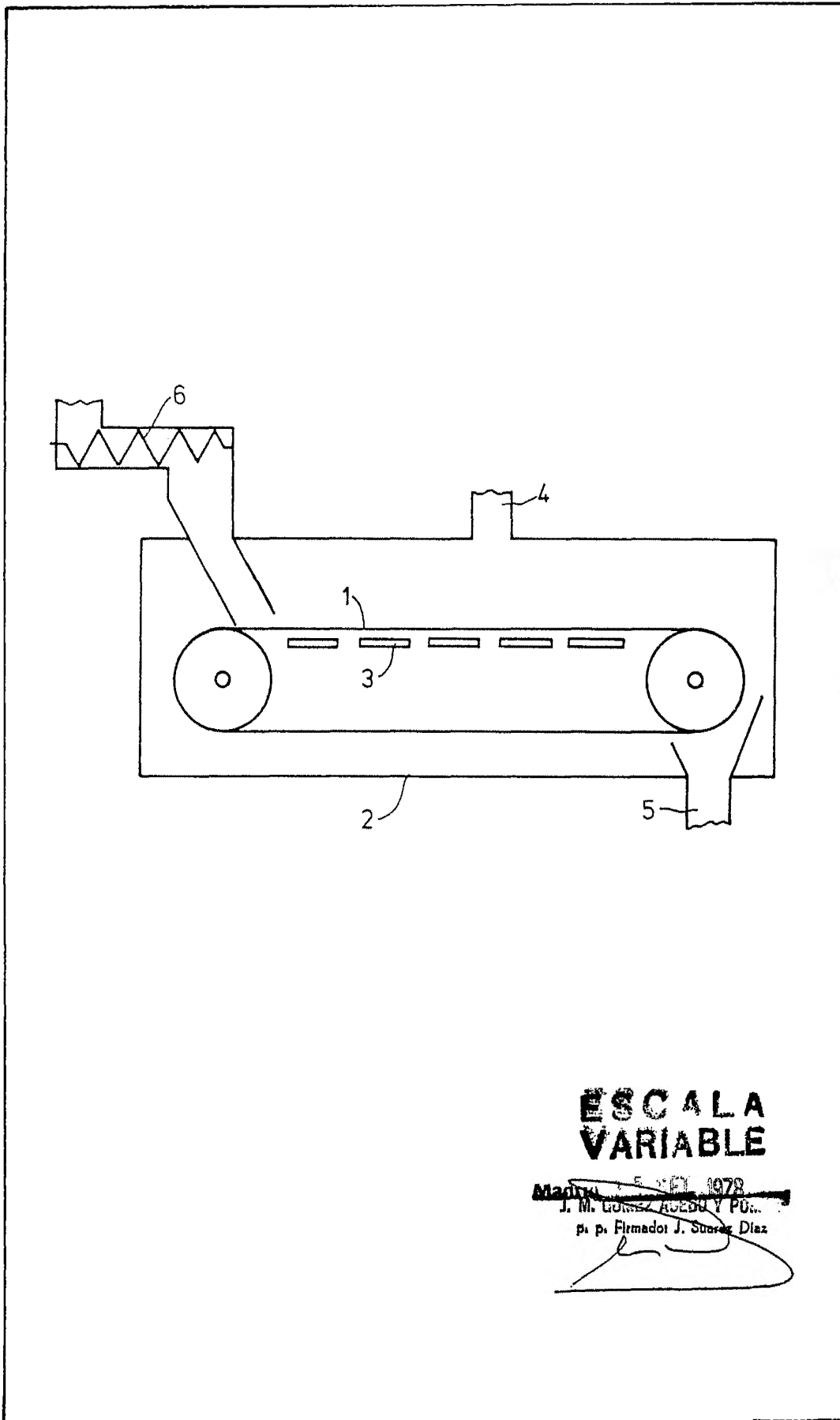
1. Procedimiento para la obtención de ftalocianina de cobre, a partir de ácido ftálico ó derivados del ácido ftálico, úrea ó derivados de úrea, sales de cobre y, en caso dado, un catalizador, caracterizado porque los componentes se calientan en capa delgada de 30 a 270°C, de manera que no se sobre pase un aumento medio de la temperatura de 2°C/min y, en caso dado, la reacción se termina por calentamiento a 220° hasta 300°C.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la capa delgada asciende a 0,3 - 5 g de mezcla de reacción por cm².
3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la capa delgada asciende a 0,5 - 2 g de mezcla de reacción por cm².
4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en la zona de 100 - 200°C el aumento de la temperatura no supera 1°C/min.
5. Procedimiento para la obtención de ftalocianina, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado en el dibujo adjunto.

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

Madrid,

25 SET. 1978

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT
J. M. GOMEZ ACEDO Y CA.
p. p. Firmador J. Suarez Diaz



**ESCALA
VARIABLE**

~~Madrid, 15 de Mayo de 1978~~
J. M. GONZÁLEZ ACEDO Y CIA.
p. p. Firmador: J. Suarez Díaz