

URZĄD PATENTOWY



C 096 47/04

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 26945.

Kl. 22 ~~2-6~~

a, 47/04

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
(Frankfurt n. M., Niemcy).

Sposób otrzymywania niebieskozielonych do zielonych barwników szeregu ftalocyjaninowego.

Zgłoszono 15 stycznia 1937 r.

Udzielono 14 lipca 1938 r.

Pierwszeństwo: 30 stycznia 1936 r. (Niemcy).

Stwierdzono, że można otrzymywać cenne niebieskozielone aż do zielonych barwniki szeregu ftalocyjaninowego przez traktowanie na ciepło dwunitryli kwasów α - β - dwukarbonowych, nadających się do otrzymywania barwników tego rodzaju, środkami o działaniu chlorowującym.

Jako materiały wyjściowe można stosować zwłaszcza dwunitryle aromatycznych kwasów o - dwukarbonowych lub związki, które mogą przechodzić w tego rodzaju dwunitryle. Traktowanie dwunitryli środkami o działaniu chlorowującym przebiega w temperaturze 100 — 250°C, najlepiej zaś — 140 — 220°C. Obecność środków rozcieńczających jest na ogół

korzystna. W pewnych przypadkach można jednak stop dwunitrylu traktować bezpośrednio środkami o działaniu kondensującym przed reakcją chlorowcowania lub też w dowolnej chwili podczas tego procesu. Jako tego rodzaju środki można stosować wszelkie materiały, znajdujące zastosowanie w znanych sposobach otrzymywania z dwunitryli barwników szeregu ftalocyjaninowego. Szczególnie nadają się do tego celu metale lub związki metali, których metal wchodzi przy przemianie w powstający barwnik, a prócz tego także materiały, które działają jako przenośniki chlorowca. Tytułem przykładu należy wymienić strużyny żelazne, sproszkowaną

miedź i pył cynkowy. Z innych środków o działaniu kondensującym należy wymienić bezwodne haloidki żelaza, chromu, miedzi, glinu i pierwiastków 5-tej grupy układu okresowego. W przypadku, gdy poprzednio wspomniane metale lub ich związki znajdują się w dostatecznej ilości, powstaje przeważnie podczas reakcji odpowiednia ftalocyjanina, zawierająca metal. Można również stosować mieszaniny tych metali lub związków metali. Oprócz chlorowców można również stosować zwykłe znane środki o działaniu chlorowującym, np. chlorek siarczyny, chlorek tlenowy, pięciochlorek fosforu, tlenochlorek fosforu, fosgen i pięciochlorek antymonu. Odpowiednimi środkami rozcieńczającymi okazały się przede wszystkim aromatyczne nitrowęglowodory lub chlorowcowęglowodory szeregu alifatycznego lub aromatycznego. Środki chlorowujące mogą jednak same stanowić środek rozcieńczający. Z korzyścią można również stosować bezwodne sole potasowców lub wapniowców, zwłaszcza w mieszaninie z bezwodnym chlorkiem glinu, jak również związki podwójne chlorku glinu, np. z chlorobezwodnikiem kwasu karbaminowego lub chlorkiem formylu. Te środki rozcieńczające można również stosować w mieszaninie ze sobą. Przez dobór odpowiednich warunków przebiegu przemiany można dowolnie wytwarzać barwniki o mniejszej lub większej zawartości w nich chlorowca. Przede wszystkim w celu otrzymania barwników o większej zawartości chlorowca korzystnie jest prowadzić przemianę tę pod ciśnieniem.

W celu traktowania łatwo lotnymi środkami chlorowującymi w stanie gazowym stosuje się na ogół większe ciśnienia. Przy chlorowaniu otrzymuje się np. bardzo dobre wyniki w razie stosowania ciśnienia 20 — 100 atm, aczkolwiek ciśnienie może wynosić do 200 atm i więcej.

W porównaniu z odpowiednimi barwni-

kami, nie zawierającymi chlorowca, odcień barwników, otrzymywanych według sposobu niniejszego, jest mniej lub bardziej przesunięty ku zieleni. Na ogół barwniki te otrzymuje się w postaci krystalicznej. Można je przeprowadzić w stan znacznego rozdrobnienia przez rozpuszczenie w stężonym kwasie siarkowym i wylanie roztworu na lód albo przez zmielenie z solą kuchenną, którą się następnie ługuje. Wynalazek wyjaśniają poniżej podane przykłady. Podane w przykładach części są to części wagowe.

Przykład I. Do roztworu 25 części ftalodwunitrylu w 250 częściach nitrobenzenu wkrapla się w temperaturze około 185°C w ciągu 3 godzin, mieszając, roztwór 35 części bromu w 50 częściach nitrobenzenu. Ulatniają się przy tym duże ilości bromowodoru. Po dodaniu całkowitej ilości bromu mieszaninę reakcyjną ogrzewa się jeszcze w ciągu około 1½ godziny do temperatury 210°C aż do chwili, gdy bromowódór przestanie się wydzielać. Następnie dodaje się 10 części chlorku miedziawego (1) oraz 16 części pirydyny i ogrzewa mieszaninę jeszcze w ciągu 1 godziny do temperatury 210°C, przy czym w przypadku, gdy to jest pożądane, można oddestylować pirydynę i część nitrobenzenu. W ten sposób otrzymuje się zielononiebieski barwnik w dobrze wykrystalizowanej postaci. Odsysa się go na filtrze na ciepło, wygotowuje w nitrobenzenie, ponownie odsysa na filtrze, usuwa nitrobenzen za pomocą alkoholu, acetonu albo pary wodnej, usuwa nadmiar soli miedzi za pomocą amoniaku lub przez zagotowanie z kwasem solnym i otrzymuje barwnik w czystej postaci przez przemycie gorącą wodą i wypłukanie alkoholem lub acetonem. Barwnik ten zawiera miedź i brom i może być przeprowadzony w stan znacznego rozdrobnienia przez rozpuszczenie w stężonym kwasie siarkowym i wylanie roztworu na lód.

Zamiast nitrobenzenu można również zastosować chlorowcobenzeny lub inne rozpuszczalniki podobne.

Przykład II. Do otrzymanego w temperaturze 120°C roztworu 50 części ftalodwunitrylu w 300 częściach nitrobenzenu dodaje się 29 części bromku miedziawego (1) lub 20 części chlorku miedziawego (1) albo też 27 części bezwodnego chlorku miedziowego (2). Poczynając od temperatury 150°C wkrapla się w ciągu około 3 godzin w stopniowo wzrastającej temperaturze 65 części bromu. W temperaturze 155°C zaczyna się ulatnianie bromowodoru. Po skończonej przemianie oddziela się barwnik w zwykły sposób i oczyszcza go w sposób opisany w przykładzie I.

Przykład III. Do mieszaniny 50 części ftalodwunitrylu, 20 części chlorku glinu i 300 części nitrobenzenu ogrzanej do temperatury 160°C dodaje się stopniowo 65 części bromu, przy czym stopniowo podnosi się temperaturę. Po wdropleniu całkowitej ilości bromu mieszaninę ogrzewa się dopóty, aż bromowódór przestanie uchodzić. Następnie przerabia się ją w sposób, opisany w przykładzie I, przy czym otrzymuje się zielony barwnik, zawierający brom i glin.

Przykład IV. Do mieszaniny 25 części ftalodwunitrylu, 250 części nitrobenzenu i 10 części chlorku cynku albo odpowiedniej ilości tlenku cynku lub octanu cynku, ogrzanej do temperatury 160°C, wkrapla się stopniowo, powoli zwiększając temperaturę, roztwór 25 części bromu w 50 częściach nitrobenzenu. Następnie mieszaninę ogrzewa się do temperatury 210°C dotąd, aż bromowódór przestanie uchodzić. Zielony barwnik, zawierający cynk i brom, otrzymuje się w czystym stanie w sposób opisany w przykładzie I. Rozpuszcza się on w aminach i przyłącza zarówno aminy, jak i barwniki zasadowe. Można go przeprowadzić w stan znacznego rozdrobnienia przez zmieszanie z solą kuchenną albo przez roz-

puszczenie w aminie i wlanie roztworu do rozcieńczonych kwasów.

Przykład V. 30 części ftalodwunitrylu rozpuszcza się w 300 częściach tróchlorobenzenu ogrzewając do temperatury powyżej temperatury 150°C, po czym do roztworu tego dodaje się 15 części podwójnego związku, otrzymanego z chlorku glinu oraz chlorobezwodnika kwasu karbaminowego, i energicznie mieszając wprowadza chlor ogrzewając przy tym mieszaninę do wrzenia. Mieszanina zabarwia się zielono, przy czym uchodzi chlorowódór. Chlor wprowadza się do mieszaniny reakcyjnej tak długo, aż chlorowódór przestanie się wydzielać, po czym tróchlorobenzen usuwa się za pomocą pary wodnej, a otrzymany zielony barwnik suszy się. W celu dalszego oczyszczenia i pogłębienia jego barwy rozpuszcza się go w stężonym kwasie siarkowym, strąca ponownie przez wylanie na lód, uwalnia od kwasu siarkowego przez przemycie wodą i celowo gotuje ze środkami rozpraszającymi.

Barwnik, otrzymany w ten sposób z dobrą wydajnością, nie rozpuszcza się w węglowodorach oraz olejach i zabarwia np. lakiery i kauczuk na odcienie zielone. W postaci ciasta nadaje się również do farbowania tapet i papieru. Według wyników analizy jest to ftalocyjanina, zawierająca chlor i glin. Jest ona bardziej zielona od niechlorowanej ftalocyjaniny, zawierającej glin.

W podobny sposób można otrzymywać schlorowany związek miedzi lub cynku w tróchlorobenzenie, jako rozpuszczalniku, jeśli zamiast wymienionego związku glinu zastosuje się 15 części wagowych chlorku cynku lub chlorku miedziowego (2).

Przykład VI. 30 części ftalodwunitrylu, 14 części chlorku miedziawego (1) i 14 części pirydyny wprowadza się w temperaturze 80°C dobrze mieszając do 250 części tróchlorobenzenu, mieszaninę ogrzewa się do temperatury 140°C i w ciągu 4 godzin

przeprowadza przez nią chlor. Ilość chloru odmierza się w taki sposób, że na 1 mol ftalodwunitrylu przypada 2 mole chloru. Podczas reakcji uchodzą strumienie chlorowodoru gazowego. Po wprowadzeniu całkowitej ilości chloru odsysa się na filtrze otrzymany zielononiebieski barwnik i oczyszcza go przez rozpuszczenie w stężonym kwasie siarkowym i ponowne strącenie. Według analizy barwnik zawiera osiem atomów chloru w cząsteczce.

Przykład VII. W zamkniętym naczyniu w temperaturze 180°C poddaje się mieszaninę, składającą się z 40 części ftalodwunitrylu, 40 części sproszkowanej miedzi, 1 części jodu i 50 części o - dwuchlorobenzenu, działaniu 170 części chloru pod ciśnieniem 32 atm. Po upływie około 2 godzin usuwa się utworzony chlorowódor i nadmiar chloru, powstały barwnik łąguje benzenem i surowy jeszcze barwnik prze mywa gorącą wodą, rozcieńczonym kwasem siarkowym i rozcieńczonym roztworem węglanu sodu. W ten sposób otrzymuje się 42 części niebieskozielonej ftalocyjaniny miedziowej zawierającej chlor.

Przykład VIII. Drobną zmieloną mieszaninę, składającą się z 40 części ftalodwunitrylu, 40 części pyłu cynkowego, 200 części chlorku sodu i 1 części bezwodnego chlorku żelazowego, poddaje się w zamkniętym naczyniu w temperaturze 150°C i pod ciśnieniem najwyżej 40 atm działaniu 170 części chloru. Po upływie około 2 godzin otwiera się naczynie i powstały barwnik prze mywa kolejno gorącą wodą, acetonem, rozcieńczonym kwasem siarkowym i rozcieńczonym roztworem węglanu sodu. Ciemnozielony barwnik, oczyszczony w ten sposób, zawiera chlor i cynk.

Przykład IX. Mieszaninę, składającą się z 20 części ftalodwunitrylu, 70 części bezwodnego chlorku glinu, 20 części chlorku sodu i 10 części chlorku potasu, poddaje się w temperaturze 130°C działaniu 80 części chloru pod ciśnieniem 60 atm. Po upły-

wie około 2 godzin wydziela się powstały zielononiebieski barwnik, zawierający chlor i glin, przez wymycie zawartych w nim soli.

Przykład X. W zamkniętym naczyniu ogrzewa się w ciągu kilku godzin do temperatury 110°C mieszaninę, zawierającą 10 części ftalodwunitrylu, 4 części chlorku miedziawego (1) i 40 części tlenochlorku fosforu. Następnie z mieszaniny reakcyjnej bądź oddestylowuje się najpierw nadmiar tlenochlorku fosforu, bądź wprowadza się ją do wody, zagotowuje wodną ciecz, usuwa nadmiar miedzi przez działanie amoniakiem, odsysa barwnik na filtry i prze mywa go wodą i metanolem. W ten sposób otrzymuje się 9 części zielonego barwnika, zawierającego miedź i chlor. Można go przeprowadzić w stan znacznego rozdrobnienia przez rozpuszczenie w stężonym kwasie siarkowym lub kwasie chlorosulfonowym i strącenie.

Zamiast chlorku miedziawego (1) można również stosować bezwodne sole innych metali, nadające się do tworzenia zespolonych związków metali w rodzaju ftalocyjanin zawierających metal, np. bezwodny chlorek cynku, bezwodny chlorek glinu lub bezwodny chlorek żelaza.

Przykład XI. Mieszaninę, składającą się z 100 części ftalodwunitrylu i 500 części chlorku siarczyny, ogrzewa się w ciągu 5 godzin do temperatury 150 — 160°C. Otrzymany przy tym ciągliwy ciemnozielony stop wprowadza się do wody i odsącza ciemnozielony proszek, pozostający w stanie nierozpuszczonym. Rozpuszcza się on w stężonym kwasie siarkowym z ciemnobrązowym zabarwieniem. Przy wprowadzeniu roztworu kwasu siarkowego do wody strąca się barwnik w postaci błyszczącego zielonego proszku, który można stosować do najrozmaitszych sposobów malowania.

Zamiast dwunitrylu kwasu ftalowego można również stosować o - cyjanobenzamid lub inne związki, które w warunkach

reakcji przechodzą w dwunitryle aromatycznych kwasów o-dwukarbonowych. Następnie zamiast chlorku siarczku można jako środek chlorowujący stosować chlorek siarki.

Przykład XII. Mieszaninę, składającą się z 10 części ftalodwunitrylu i 40 części tlenochlorku fosforu, ogrzewa się w ciągu paru godzin do temperatury 140°C. Następnie otrzymaną masę wprowadza się do wody, wodną ciecz ogrzewa w ciągu pewnego czasu do wrzenia, zubożnia, odsącza barwnik pozostający w stanie nierozpuszczonym i przemywa go metanolem i acetonem. Rozpuszcza się on w gorącym tróchlorobenzenie z mocnym zielonym zabarwieniem.

Przykład XIII. Mieszaninę, składającą się z 40 części ftalodwunitrylu, 2 części jodu, 300 części czterochlorku węgla i 80 części chloru, ogrzewa się w zamkniętym naczyniu pod ciśnieniem najwyżej 57 atm w ciągu 6 godzin do temperatury 150°C. Otrzymaną masę ługuje się metanolem, a następnie odsysa na filtrze ciemnozielony barwnik, zawierający chlor. Rozpuszcza się on w stężonym kwasie siarkowym i strąca przy rozcieńczaniu wodą w postaci błyszczącego zielonego proszku.

Przykład XIV. Mieszaninę, składającą się z 20,4 części 3,4 - dwucyjanodwufenyli, 120 części nitrotoluolu, 0,5 części jodu i 20,4 części chlorku siarczku, pozostawia się najpierw w ciągu 12 godzin w temperaturze pokojowej, następnie ogrzewa w ciągu 3 godzin do temperatury 80°C, po czym w ciągu 3 godzin do temperatury 100°C i wreszcie w ciągu 5 godzin do temperatury 140°C. Po ochłodzeniu przepuszcza się w ciągu 1 — 2 godzin powietrze, następnie dodaje 10,2 części chlorku miedziowego (I) oraz 4,1 części pirydyny i ogrzewa tę mieszaninę w ciągu 3 godzin do

temperatury 180 — 185°C. Następnie usuwa się rozpuszczalnik za pomocą pary wodnej, a pozostałość gotuje z rozcieńczonym kwasem solnym i ługiem sodowym. W ten sposób otrzymuje się 19,4 części (= 74,7% obliczonej ilości) barwnika, który według analizy składa się z mieszaniny 34% związku czterochlorowego i około 66% związku tróchlorowego.

Przykład XV. Dokładną mieszaninę, wytworzoną z 40 części ftalodwunitrylu, 20 części chlorku miedziowego i 2 części trójsiarczku antymonu, ogrzewa się z 400 częściami chlorku siarczku w zamkniętym naczyniu w ciągu 4 godzin do temperatury 160 — 180°C. Ciśnienie wzrasta przy tym pod koniec reakcji do około 100 atm. Po usunięciu gazów z zamkniętego naczynia wprowadza się powstałą masę do wody, a utworzony zielony barwnik odsysa na filtrze. Oczyszcza się go przez gotowanie z rozcieńczonym ługiem sodowym i przeprowadza w stan znacznego rozdrobnienia przez strącenie ze stężonego kwasu siarkowego. Otrzymany w ten sposób barwnik jest chlorowaną ftalocyjaniną miedziową, zawierającą około 14 atomów chloru w cząsteczce.

Zastrzeżenie patentowe.

Sposób otrzymywania niebieskozielonych do zielonych barwników szeregu ftalocyjaninowego, znamienny tym, że dwunitryle, nadające się do otrzymywania barwników tego szeregu, traktuje się na ciepło środkami o działaniu chlorowującym.

I. G. Farbenindustrie
Aktiengesellschaft.
Zastępca: Inż. J. Wyganowski,
rzecznik patentowy.