

Warszawa, 30 listopada 1938 r.

URZĄD PATENTOWY



CO98 47/10

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 27385.

Kl. 22

a, 47/10
~~6~~

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

Sposób wytwarzania niebieskozielonych do zielonych barwników ftalocyjaninowych.

Zgłoszono 18 grudnia 1936 r.

Udzielono 10 października 1938 r.

Pierwszeństwo: 19 grudnia 1935 r. dla zastrz. 1 i 2; 13 lutego 1936 r. dla zastrz. 3 (Niemcy).

Stwierdzono, że można otrzymywać cenne barwniki niebieskozielone do zielonych przez traktowanie barwników szeregu ftalocyjaninowego środkami chlorowcującymi.

Jako produkty wyjściowe można stosować najróżnorodniejsze barwniki szeregu ftalocyjaninowego, wolne od metali lub też zawierające je. Tytułem przykładu można wymienić: wolną od metali ftalocyjaninę, ftalocyjaninę miedziową, niklową, glinową, chromową, cynową, cynkową; ftalocyjaniny, zawierające w rdzeniu benzenowym podstawniki, jak np. czterochloro-ftalocyjaniny lub ośmiochloro-ftalocyjaniny, kwasy sulfonowe ftalocyjanin i ich sole, albo np. ftalocyjaniny, wytwarzane z 3,4 - dwu-

cyjano - dwufenylu lub 1,2 - dwucyjano - - naftalenu.

Proces chlorowcowania przeprowadza się na ogół w podwyższonej temperaturze, np. pomiędzy 50 i 260°C, najlepiej pomiędzy 140 i 220°C, w obecności środka rozcieńczającego. Sposób ten ma szczególnie korzystny przebieg, jeśli przemianę tę przeprowadza się pod zwiększonym ciśnieniem. Zalety tego sposobu pracy polegają głównie na tym, że proces chlorowcowania przebiega często już w niższych temperaturach i w ciągu krótszego czasu, niż w przypadku nie stosowania ciśnienia. Ma to wielkie znaczenie przede wszystkim w przypadku stosowania środków chlorowcujących o niższej temperaturze wrzenia oraz

przy wytwarzaniu barwników o wyższym stopniu schlorowcowania.

Szybkość reakcji chlorowcowania jest tym większa, im wyższą zastosowano temperaturę względnie im większe zastosowano ciśnienie. Zależnie od warunków roboczych można otrzymywać barwniki o mniejszej lub większej zawartości chlorowca. W przypadku stosowania chlorowca lub środka chlorowcującego w nadmiarze można również otrzymywać barwniki całkowicie schlorowcowane.

W przypadku zastosowania łatwo lotnych środków chlorowcujących w stanie gazowym należy na ogół zastosować wyższe ciśnienie, ponieważ uzyskuje się przy tym lepsze wydajności. Przy chlorowaniu np. pod ciśnieniem 10 — 100 atm uzyskuje się bardzo dobre wyniki, przy czym ciśnienie to może bez żadnych szkodliwych następstw wzrosnąć powyżej tej granicy. W celu usunięcia powstałego chlorowco-wodoru gaz można prowadzić w obiegu kołowym skierowując chlorowiec pozbawiony chlorowcowodoru do naczynia reakcyjnego.

Jako środki rozcieńczające nadają się do tego celu np. pochodne węglowodorów aromatycznych o wyższym punkcie wrzenia, kwasy chlorowco-tłuszczowe, stopy chlorku glinu z chlorkami potasowców. Jako środki korzystne przy przeprowadzaniu procesu pod ciśnieniem należy wymienić chloroform, czterochlorek węgla, acetonitryl, nitryl kwasu propionowego i dwutlenek siarki. Stosowany barwnik można również mieszać z solami nieorganicznymi, nie biorącymi udziału w przemianie; do tego celu nadają się np. sole metali potasowcowych, bezwodne sole metali wapniowcowych lub tlenki, jak np. tlenek glinu, dwutlenek krzemu lub dwutlenek tytanu. Środek rozcieńczający może służyć jednocześnie jako środek chlorowcujący, co ma miejsce, np. przy stosowaniu chlorku siarkowodoru. Niektóre ze stosowanych środków

rozcieńczających, np. benzen lub trójklorobenzen, kwas octowy, kwas jedno- i dwuchloro-octowy, same ulegają podczas przemiany chlorowcowaniu. Można również stosować mieszaniny wyżej wymienionych środków rozcieńczających.

Do mieszaniny, podlegającej chlorowcowaniu, można dodawać metali lub związków, które działają częściowo jako przenośniki chlorowca, a częściowo wchodzi do cząsteczki samego barwnika. Korzystne działanie wywiera tego rodzaju środek dodatkowy przy przemianie barwników, pozbawionych metalu, w barwniki, zawierające jednocześnie metal i chlorowiec. W ten sposób ftalocyjaniny, które już zawierają metal, można przemieniać w inne związki, w których poprzednio już zawarty metal został całkowicie lub częściowo zastąpiony nowym metalem albo też które obok zawartego już poprzednio metalu zawierają metal, obecny podczas chlorowcowania w stanie wolnym lub w postaci związku. Z drugiej zaś strony z ftalocyjanin, zawierających metal, można też otrzymywać pozbawione metalu ftalocyjaniny chlorowcowane, np. przez chlorowanie ftalocyjaniny sodowej.

Jako odpowiednie przenośniki chlorowca względnie związki metali należy wymienić tytułem przykładu: jod, żelazo, miedź, glin, cynk albo sole, np. chlorowcowe związki żelaza, cynku i glinu oraz sole niklu, kobaltu, manganu i miedzi, jak również siarczki, np. trójsiarczek antymonu.

Oprócz tego przez zastosowanie kilku środków chlorowcujących można otrzymywać barwniki, zawierające w cząsteczce rozmaite chlorowce. Jeśli barwnik, otrzymany z ftalodwunitrylu w obecności miedzi, chloruje się w obecności bromku potasu, to otrzymuje się barwnik, który w zależności od stosunku ilości użytych materiałów wyjściowych zawiera oprócz chloru zmienne ilości bromu.

Jako środki chlorowcujące można sto-

sować nie tylko wolne chlorowce, jak chlor i brom, lecz również i związki o działaniu cholorowującym, np. chlorek tionylu, chlorek siarczyny, tlenochlorek fosforu, pięciochlorek fosforu lub fosgen.

Przez traktowanie za pomocą środków chlorowczych prawie zawsze powoduje się bardzo pożądane przesunięcie odcienia barwnika ku zieleni. W większości przypadków uzyskuje się barwniki, rozpuszczające się jedynie z trudnością lub nie rozpuszczające się wcale, które się stosuje podobnie jak znane nie rozpuszczające się barwniki szeregu ftalocyjaninowego. Można dodawać ich wówczas jako pigmentów do lakierów, mas plastycznych lub sztucznych żywic, strącać na trudno - rozpuszczalnych ciałach stałych, np. na tlenku glinu lub siarczanie baru, albo stosować do wyrobu past drukarskich i pokostów drukarskich. Wreszcie w niektórych przypadkach można przeprowadzać je w kwasy sulfonowe przez traktowanie środkami sulfonującymi. Wynalazek niniejszy wyjaśniają niżej podane przykłady; nie ogranicza się on jednak wyłącznie do nich. Wymienione w przykładach części są to wyłącznie części wagowe.

Przykład I. 20 części barwnika, otrzymanego w znany sposób przez ogrzewanie ftalodwunitrylu w obecności związków miedzi, uciera się na zawiesinę w 300 częściach bezwodnego kwasu trójklorooctowego. Przy ogrzewaniu zawiesiny tej do 130 — 140°C barwnik przechodzi częściowo do roztworu. Do roztworu tego w podanej powyżej temperaturze wprowadza się w ciągu kilku godzin chlor. Podczas reakcji uchodzą strumienie gazowego chlorowodoru, a ciecz wreszcie krzepnie na stałą masę, którą wprowadza się następnie do wody, a strącony barwnik odsysa się na filtrze. Barwnik ten można oczyszczać np. przez rozpuszczanie w stężonym kwasie siarkowym i wlewanie roztworu do wody z lodem. Barwnik, otrzymywany z dobrą wy-

dajnością i zawierający około 8 atomów chloru w cząsteczce, jest bardziej zielony, niż barwnik wyjściowy.

Przykład II. Z 10 części wolnej od metalu ftalocyjaniny (otrzymanej np. przez ogrzewanie ftalodwunitrylu w obecności amylanu sodowego), wytwarza się zawiesinę za pomocą 150 części bezwodnego kwasu trójklorooctowego i ogrzewając do 130 — 140°C traktuje w ciągu paru godzin w tej temperaturze chlorem gazowym. Traktowanie to przeprowadza się dotąd, aż wywiązywanie się gazowego chlorowodoru nieco ustanie, a mieszanina zakrzepnie na stałą masę. Masę tę przerabia się następnie w sposób opisany w przykładzie I. Barwnik, otrzymany z dobrą wydajnością, różni się od wolnego od chlorowca barwnika wyjściowego zieleniejszym zabarwieniem.

Zamiast kwasu trójklorooctowego można również stosować kwas dwuchlorooctowy albo też mieszaninę kwasów dwu- i trójklorooctowych powstającą przy technicznym wytwarzaniu kwasu chlorooctowego.

Przykład III. Mieszaninę 15 części barwnika, otrzymanego z ftalodwunitrylu w obecności soli miedzi, i 300 części bezwodnego kwasu trójklorooctowego zadaje się w 130 — 140°C 16 częściami bromu. Barwnik pochłania brom przy jednoczesnym energicznym wywiązywaniu się bromowodoru. Po pewnym czasie otrzymaną zawiesinę barwnika, zawierającego brom, wprowadza się do 2 000 części wody, a otrzymany niebieskozielony barwnik odsysa się na filtrze i przemywa gorącą wodą. Najlepiej jest przeprowadzać go w postaci pasty w stanie jeszcze wilgotnym.

Przykład IV. Do zawiesiny, wytworzonej z 15 części wolnej od metalu ftalocyjaniny (otrzymanej z ftalodwunitrylu) w 300 częściach bezwodnego kwasu trójklorooctowego, wprowadza się 3 części bezwodnego chlorku cynku, a następnie powoli wkrapla 9 części objętościowych bromu

w temperaturze około 130°C. Po pewnym czasie oddziela się kwaśną ciecz i oczyszcza otrzymany zielony barwnik, zawierający cynk i brom, np. przez strącanie z kwasu siarkowego. Barwnik ten rozpuszcza się w anilinie lub innych aminach.

Przykład V. Do zawiesiny 20 części ftalocyjaniny miedziowej i 10 części bezwodnego chlorku cynku w 300 częściach nitrobenzenu mieszając wkrapla się w temperaturze około 185°C roztwór 28 części bromu w 100 częściach nitrobenzenu. Następnie mieszaninę reakcyjną ogrzewa się jeszcze w ciągu około 2 godzin do 190 — 195°C i rozcieńcza nitrobenzenem z chwilą, gdy bromowódór przestanie się wydzielać, po czym odsysa się barwnik na filtrze, usuwa nitrobenzen za pomocą alkoholu lub pary wodnej, wygotowuje barwnik w wodzie, odsysa go na filtrze i wymywa wodą. Odcień tego barwnika w porównaniu z odcieniem barwnika wyjściowego jest wyraźnie przesunięty ku zieleni.

Przykład VI. Do zawiesiny, wytworzonej z 20 części ftalocyjaniny cynkowej w 250 częściach nitrobenzenu i ogrzanej do około 185°C, dodaje się 5 części chlorku cynku, a następnie wkrapla powoli roztwór 28 części bromu w 100 częściach nitrobenzenu. Mieszaninę reakcyjną ogrzewa się jeszcze w ciągu 1½ — 2 godzin do około 195°C, przy czym ulatniają się strumienie gazowego bromowodoru, a następnie rozcieńcza się ją nitrobenzenem, powstały barwnik odsysa się na filtrze i oczyszcza w sposób opisany w przykładzie V. Odcień tego barwnika jest bardziej zielony niż odcień barwnika wyjściowego.

Zamiast chlorku cynku można również stosować i inne związki chlorowcowe cynku lub żelaza albo glinu. W opisany sposób można również bromować i inne zawierające metal barwniki szeregu ftalocyjaninowego.

Przykład VII. Mieszaninę 20 części wolnej od metalu ftalocyjaniny, 10 części

bezwodnego chlorku cynku i 300 części nitrobenzenu ogrzewa się do 180 — 185°C, po czym do tej mieszaniny powoli wkrapla się mieszając roztwór 35 części bromu w 100 częściach nitrobenzenu, a następnie ogrzewa ją do około 190°C dopóty, aż chlorowcowódór przestanie się wydzielać. Mieszaninę reakcyjną rozcieńcza się wówczas nitrobenzenem, pozostałość odsysa na filtrze, usuwa nitrobenzen przez wymycie alkoholem, a resztę chlorku cynku wymywa się wodą gorącą. W ten sposób otrzymuje się z dobrą wydajnością jasnozielony barwnik, zawierający brom i cynk. Rozpuszcza się on w anilinie i innych aminach oraz tworzy z nimi produkty przyłączenia.

Przykład VIII. Do zawiesiny, wytworzonej z 20 części wolnej od metalu ftalocyjaniny w 300 częściach nitrobenzenu, ogrzanej do około 185°C, dodaje się powoli roztwór 10 części bezwodnego chlorku żelazowego i 35 części bromu w 100 częściach nitrobenzenu. Następnie mieszaninę reakcyjną ogrzewa się do około 185 — 190°C dotąd, aż bromowódór przestanie się wydzielać. Powstały barwnik otrzymuje się w sposób opisany w przykładzie VII. Zawiera on żelazo i chlorowiec i posiada zielony odcień. Wydajność wynosi 25 części.

Jeśli zamiast chlorku cynku zastosuje się inne związki metali, których metal może być wprowadzony do cząsteczki barwnika, wówczas otrzymuje się odpowiednie barwniki, zawierające metal i chlorowiec.

Przykład IX. W 50 częściach nitrobenzenu wytwarza się zawiesinę z 10 części wolnej od metalu ftalocyjaniny, po czym dodaje się 5 części trójskloru antymonu oraz 1 część jodu i mieszaninę tę ogrzewa pod chłodnicą zwrotną do wrzenia przepuszczając przez mieszaninę reakcyjną chlor przy jednoczesnym naswietlaniu jej światłem lampy rtęciowej. Powstały barwnik odsacza się po upływie 6 godzin i wygotowuje go w alkoholu, kwasie solnym, rozcieńczonym ługu i acetonie. W ten sposób

otrzymuje się niebieskozielony barwnik, zawierający chlor.

Zamiast nitrobenzenu można również użyć orto-dwunitrobenzenu lub orto-chloro-nitro-benzenu.

Przykład X. Dokładnie sporządzoną mieszaninę 100 części bezwodnego chlorku glinu, 20 części chlorku sodu oraz 20 części ftalocyjaniny miedziowej ogrzewa się do 150°C i do stopu stale mieszanego wprowadza się w ciągu 5 godzin chlor. Stop po ochłodzeniu traktuje się gorącym rozcieńczonym kwasem solnym i pozostały barwnik gotuje w gorącym rozcieńczonym roztworze węglanu sodu i w acetonie. W ten sposób otrzymuje się 26 części niebiesko-zielonego barwnika, zawierającego chlor.

Przykład XI. Mieszaninę, wytworzoną z 150 części mieszaniny, powstającej jako produkt uboczny przy otrzymywaniu kwasu tróchlorooctowego w postaci schlorowcowanych w słabszym stopniu kwasów octowych, i 40 części tróchlorku fosforu, ogrzewa się w ciągu 3 godzin do około 100°C. Następnie do mieszaniny reakcyjnej dodaje się 20 części ftalocyjaniny miedziowej i wprowadza w ciągu 4 godzin chlor w temperaturze 130°C, po czym mieszaninę rozcieńcza się wodą, strącony barwnik odsysa na filtrze i oczyszcza go w zwykły sposób. Otrzymuje się 28 części schlorowanego niebieskozielonego barwnika.

Wymienioną powyżej mieszaninę kwasów można stosować samą lub w mieszaninie z chlorkiem tionylu.

Przykład XII. Do roztworu 20 części ftalocyjaniny miedziowej i 1 części jodu w 200 częściach 30%-owego dymiącego kwasu siarkowego mieszając wprowadza się w ciągu 4 godzin chlor w temperaturze 70°C. Ochłodzoną mieszaninę wylewa się na lód i strącony niebieskozielony barwnik odsysa się na filtrze. Barwnik ten zawiera chlor i jest sulfonowany.

Przykład XIII. 20 części ftalocyjaniny

miedziowej, 100 części bezwodnego chlorku glinu i 20 części chlorku sodu uciera się dokładnie. Następnie mieszaninę tę ogrzewa się do 150°C i do stopu wkrapla 50 części bromu, po czym w ciągu 5 godzin wprowadza się chlor; wytworzony stop wylewa się następnie na lód, wytrącony barwnik gotuje w rozcieńczonym kwasie solnym, traktuje go rozcieńczonym roztworem węglanu sodu i przemywa wodą oraz metanolem. W ten sposób otrzymuje się 48 części zielonej ftalocyjaniny miedziowej, zawierającej w cząsteczce około 6 atomów chloru i 8 atomów bromu.

Przykład XIV. Do mieszaniny, zawierającej 2,6 części czterofenylu - (4) - miedziowej ftalocyjaniny [otrzymanej z 3,4 - dwucyjano - dwufenylu i chlorku miedzi (1)], 53 części suchego nitrobenzenu i 0,5 części jodu, dodaje się roztwór 2,1 części bromu w 10 częściach nitrobenzenu. Mieszaninę tę ogrzewa się następnie w ciągu godziny do 190 — 195°C i usuwa nitrobenzen za pomocą pary wodnej. W ten sposób otrzymuje się 3,2 części barwnika, zawierającego według analizy 24% bromu, a więc około 4 atomów bromu w cząsteczce. Sulfonowany barwnik ten rozpuszcza się w jednowodzianie kwasu siarkowego z czerwono-brązowym zabarwieniem.

Przykład XV. Mieszaninę, zawierającą 150 części ftalocyjaniny miedziowej, 1 część bezwodnego chlorku żelazowego i 1 część jodu, traktuje się w wytrzymującym ciśnieniu naczyniu w temperaturze 100°C 170 częściami chloru w ciągu 12 godzin. Powstaje przy tym ciśnienie 50 atm. Następnie usuwa się nadmiar chloru oraz utworzony chlorowódór i oczyszcza powstały barwnik na ciepło przez przemycie acetonem, wodą, rozcieńczonym kwasem siarkowym i roztworem węglanu sodu. W ten sposób otrzymuje się 175 części zawierającej chlor ftalocyjaniny o barwie polyskującej, której odcień w porównaniu z odcieniem barwnika wyjściowego jest prze-

sunięty ku zieleni i która zawiera około 4 atomów chloru w cząsteczce.

Przykład XVI. Mieszaninę, składającą się z 500 części ftalocyjaniny miedziowej, 10 części jodu i 10 części bezwodnego chlorku żelazowego, poddaje się w wytrzymującym ciśnienie naczyniu w temperaturze 100°C działaniu 1 600 części chloru w ciągu 12 godzin, przy czym ciśnienie pod koniec reakcji wynosi 94 atm. Surowy barwnik przerabia się w sposób opisany w przykładzie XV, przy czym otrzymuje się 700 części zielonego barwnika, który, jak wykazuje analiza, posiada prawie wszystkie atomy wodoru w cząsteczce barwnika wyjściowego zastąpione chlorem.

Przykład XVII. 5 części ftalocyjaniny miedziowej poddaje się w wytrzymującym ciśnienie naczyniu w temperaturze 100°C działaniu 17 części chloru w ciągu 12 godzin. Następnie usuwa się utworzony chlorowódór i surowy barwnik, otrzymany w postaci zielonego proszku, oczyszcza w sposób podany w przykładzie XV. Wytworzony w ten sposób barwnik, zawierający chlor i miedź, jest zielony i posiada około 14 atomów chloru w cząsteczce.

Przykład XVIII. Mieszaninę, składającą się z 250 części ftalocyjaniny miedziowej, 1 części bezwodnego chlorku żelazowego, 1 części jodu i 1 300 części bromu, ogrzewa się w ciągu 12 godzin do temperatury 100°C w naczyniu wytrzymującym ciśnienie i następnie przerabia w powyżej opisany sposób. Otrzymuje się przy tym niebieskozielony barwnik, zawierający brom, którego odcień w porównaniu z odcieniem barwnika wyjściowego jest przesunięty ku zieleni.

Przykład XIX. Mieszaninę, składającą się z 500 części ftalocyjaniny miedziowej, 10 części chlorku antymonu (3) i 1 700 części chloru, ogrzewa się pod ciśnieniem w ciągu 2 godzin do temperatury 100°C. Surowy barwnik oczyszcza się w sposób podany w przykładzie I. Jest to zielona

ftalocyjanina, zawierająca chlor i miedź oraz posiadająca w cząsteczce 14 atomów chloru.

Jeśli mieszaninę reakcyjną będzie się ogrzewało tylko w ciągu 10 minut do temperatury 100°C, wówczas otrzymany barwnik będzie zawierał około 8 atomów chloru w cząsteczce.

Przykład XX. 200 części czarnego barwnika, który otrzymuje się przez ogrzewanie w ciągu 4 godzin do temperatury około 200°C mieszaniny, składającej się z 100 części dwunitrylu kwasu dwufenylobursztynowego, 1 000 części nitrobenzenu, produktu przyłączenia, otrzymanego z 45 części pirydyny i 52 części chlorku miedziowego, oraz 1 część bezwodnego chlorku glinu i 800 części chloru, ogrzewa się w ciągu 6 godzin do 70°C w naczyniu wytrzymującym ciśnienie. Otrzymany barwnik oczyszcza się w zwykły sposób. Stanowi on jasnoniebieski proszek, zawierający chlor, który nieco rozpuszcza się w acetonie i daje się w dalszym ciągu oczyścić przez strącenie ze stężonego kwasu siarkowego.

Przykład XXI. Mieszaninę, składającą się z 250 części oliwkowozielonego barwnika, otrzymanego przez ogrzewanie ftalodwunitrylu i naftochinonu w obecności bezwodnego chlorku glinu, oraz 1 części bezwodnego chlorku żelaza, 1 części jodu i 800 części chloru, ogrzewa się w ciągu 6 godzin do temperatury 70°C w naczyniu wytrzymującym ciśnienie. Po traktowaniu w sposób, opisany w poprzednich przykładach, otrzymuje się brązowy barwnik, zawierający chlor. Rozpuszcza się on w stężonym kwasie siarkowym i ponownie wytrąca przy rozcieńczaniu wodą w postaci brązowych płatków.

Przykład XXII. 700 części ftalocyjaniny miedziowej miele się z 4 800 częściami bromku potasu, 1 częścią bezwodnego chlorku żelazowego i 1 częścią jodu. Mieszaninę tę poddaje się następnie działaniu 17 części chloru w ciągu 5 godzin w tem-

peraturze 100°C w naczyniu wytrzymującym ciśnienie. Powstały barwnik ługuje się wodą i oczyszcza w sposób podany w przykładzie XV. W ten sposób otrzymuje się barwnik o jaskrawym zielonym odcieniu zawierający brom i chlor.

Przykład XXIII. W naczyniu wytrzymującym ciśnienie ogrzewa się w ciągu 12 godzin do temperatury 60°C mieszaninę, składającą się z 50 części ftalocyjaniny miedziowej, 5 części chlorku miedzi (1) i 170 części chloru. Po przerobieniu w sposób, opisany w przykładzie I, otrzymuje się zieloną ftalocyjaninę, zawierającą chlor i miedź.

Przykład XXIV. Mieszaninę, składającą się z 250 części ftalocyjaniny miedziowej, 1 części bezwodnego chlorku żelazowego i 1 części jodu, poddaje się pod ciśnieniem w temperaturze pokojowej działaniu 1 700 części chloru w ciągu 20 godzin. Otrzymuje się przy tym niebieskozielony barwnik, zawierający chlor i miedź, który posiada w cząsteczce 8 atomów chloru.

Przykład XXV. Mieszaninę, zawierającą 250 części ftalocyjaniny miedziowej, 500 części kwasu trójklorooctowego, 1 część bezwodnego chlorku żelazowego, 1 część jodu i 800 części chloru, ogrzewa się w ciągu 6 godzin pod ciśnieniem do temperatury 80°C. Otrzymaną mieszaninę traktuje się wodą i oczyszcza barwnik w zwykły sposób. W ten sposób otrzymuje się schlorowaną ftalocyjaninę miedziową, zabarwioną na jaskrawy zielony kolor.

Przykład XXVI. Mieszaninę, zawierającą 500 części ftalocyjaniny wolnej od metalu, 1 część bezwodnego chlorku żelazowego i 1 część jodu, poddaje się w temperaturze 100°C w ciągu 6 godzin pod ciśnieniem działaniu 1 500 części chloru, po czym mieszaninę przerabia się w zwykły sposób. Otrzymana schlorowana ftalocyjanina jest ciemnozielona.

Przykład XXVII. Mieszaninę, zawierającą 500 części ftalocyjaniny cynkowej,

10 części bezwodnego chlorku cynku i 1 700 części chloru, ogrzewa się w ciągu 6 godzin do temperatury 100°C w naczyniu wytrzymującym ciśnienie. Otrzymaną ftalocyjaninę cynkową, zawierającą chlor, oczyszcza się w sposób opisany w przykładzie I. Jest ona ciemnozielona.

Przykład XXVIII. Mieszaninę, składającą się z 250 części ftalocyjaniny miedziowej, 1 części bezwodnego chlorku żelazowego i 1 000 części chloru, ogrzewa się w ciągu godziny pod ciśnieniem do temperatury 230°C. Następnie surowy barwnik oczyszcza się w zwykły sposób, przy czym otrzymuje się zieloną ftalocyjaninę miedziową, zawierającą chlor.

Przykład XXIX. Mieszaninę, składającą się z 300 części ftalocyjaniny miedziowej, częściowo zbromowanej według przykładu IV, 1 części jodu i 1 części bezwodnego chlorku żelazowego, ogrzewa się z 1 200 częściami chloru pod ciśnieniem w ciągu 6 godzin do temperatury 100°C. Po odpowiedniej przeróbce otrzymuje się ftalocyjaninę miedziową o połyskującym żółtozielonym zabarwieniu, zawierającą chlor i brom.

Przykład XXX. Mieszaninę, składającą się z 25 części ftalocyjaniny niklowej, 100 części czterochlorku węgla i 1 części chlorku antymonu (3), poddaje się w temperaturze 160°C w ciągu 1 godziny w naczyniu wytrzymującym ciśnienie działaniu 70 części chloru. Powstały barwnik oczyszcza się w zwykły sposób, przy czym otrzymuje się ciemnozieloną ftalocyjaninę niklową, zawierającą chlor.

Przykład XXXI. Mieszaninę, składającą się z 25 części ftalocyjaniny glinowej, 100 części chloroformu, 3 części jodu i 70 części chloru, ogrzewa się w zamkniętym naczyniu w ciągu 1 godziny do temperatury 60°C i następnie przerabia w zwykły sposób. Oczyszczony barwnik jest jasnozielony i stanowi schlorowaną ftalocyjaninę glinową.

Przykład XXXII. Mieszaninę, składającą się z 5 części ftalocyjaniny niklowej oraz 5 części mieszaniny dwutlenku tytanu i siarczanu baru, poddaje się w ciągu 3 godzin w temperaturze 100°C pod ciśnieniem działaniu 15 części chloru. Po odpowiedniej przeróbce otrzymuje się schlorowaną ftalocyjaninę niklową w mieszaninie z dwutlenkiem tytanu i siarczanem baru.

Przykład XXXIII. Mieszaninę, składającą się z 50 części ftalocyjaniny miedziowej, 1 części trójsiarczku antymonu, 200 części czterochloru węgla i 110 części chloru ogrzewa się w ciągu 4 godzin w zamkniętym naczyniu do temperatury 160 — 180°C. Otrzymany barwnik przerabia się w zwykły sposób. Zawiera on miedź oraz chlor i jest zielony.

Przykład XXXIV. Mieszaninę, zawierającą 7 części ftalocyjaniny miedziowej, 10 części chlorku tionylu i 17 części chloru, ogrzewa się w zamkniętym naczyniu w ciągu 2 godzin do temperatury 100°C. Mieszaninę reakcyjną przerabia się następnie w zwykły sposób, przy czym otrzymuje się zieloną ftalocyjaninę miedziową, zawierającą chlor.

Przykład XXXV. W zamkniętym naczyniu w temperaturze około 100°C poddaje się 5 części ftalocyjaniny miedziowej w ciągu 2 godzin działaniu 10 części dwutlenku siarki i 17 części chloru. Następnie otrzymaną masę przerabia się w sposób opisany w przykładzie I, przy czym otrzymuje się barwnik o połyskującej barwie zielonej zawierający chlor.

Przykład XXXVI. Mieszaninę, składającą się z 25 części ftalocyjaniny wolnej od metalu i 25 części chlorku miedziawego, poddaje się pod ciśnieniem w temperaturze 140°C działaniu 70 części chloru w ciągu 2 godzin. W ten sposób otrzymuje się niebieskozielony barwnik zawierający chlor i miedź.

Przykład XXXVII. Roztwór 11 części bromu w 30 częściach tlenochlorku fosforu

dodaje się do 10 części ftalocyjaniny miedziowej. Już w zwykłej temperaturze barwnik przechodzi przy tym częściowo do roztworu z zielonym zabarwieniem. Następnie przemianę doprowadza się do końca przez ogrzanie mieszaniny w ciągu paru godzin w zamkniętym naczyniu do temperatury około 175°C. Otrzymaną masę wprowadza się do wody, gotuje wodną ciecz w ciągu pewnego czasu, po czym powstały barwnik odsysa się na filtrze i przemywa wodą oraz alkoholem. Wydajność wynosi około 15 części. Otrzymany barwnik zawiera około 4 atomów bromu w cząsteczce. Jego odcień w porównaniu z odcieniem barwnika, nie zawierającego bromu, jest wyraźnie przesunięty ku zieleni. Daje się on w zwykły sposób otrzymać w postaci rozdrobnionej.

Reakcję wytwarzania barwnika tego można również przeprowadzać w obecności 5 części chlorku cynku. Zamiast ftalocyjaniny miedziowej można również w opisany sposób bromować i inne ftalocyjaniny, zawierające metale. Przez odpowiedni dobór warunków reakcji, jak ilości użytego bromu, temperatury i czasu trwania reakcji można dowolnie zmieniać ilość wprowadzanego chlorowca.

Przykład XXXVIII. Mieszaninę, składającą się z 25 części mieszaniny soli sodowej kwasu trójsulfonowego ftalocyjaniny miedziowej i bezwodnej soli glauberskiej (1 : 2) oraz 40 części tlenochlorku fosforu, ogrzewa się w ciągu pewnego czasu w zamkniętym naczyniu do temperatury około 125°C. Następnie po ochłodzeniu masę wprowadza się do wody. Otrzymany nierozpuszczalny barwnik odsysa się na filtrze, przemywa go wodą, rozcieńczonym amoniakiem i powtórnie wodą. Barwnik ten można w zwykły sposób otrzymać w postaci rozdrobnionej, np. przez przekrystalizowanie ze stężonego kwasu siarkowego albo przez zmielenie. Otrzymany barwnik jest substancją niebieskozieloną i zawiera w

cząsteczce chlor oraz prawdopodobnie grupy kwasu sulfonowego lub — SO_2Cl —.

Jeśli wymienioną powyżej mieszaninę wyjściową będzie się ogrzewało w ciągu paru godzin w zamkniętym naczyniu do temperatury 175°C , a otrzymaną masę przerobi w opisany sposób, wówczas otrzymuje się barwnik o zabarwieniu zielonym z połyskiem, zupełnie nierozpuszczalny w wodzie, kwasach i rozpuszczalnikach zasadowych, posiadający w cząsteczce 13 — 14 atomów chloru, jednak zupełnie wolny od siarki.

Ten sam barwnik otrzymuje się, jeśli zamiast 40 części tlenochloru fosforu użyje się mieszaninę 30 części tlenochloru fosforu i 10 części pięciochloru fosforu.

Przykład XXXIX. 10 części mieszaniny soli sodowej kwasu trójsulfonowego ftalocyjaniny miedziowej i bezwodnego siarczanu sodu (1 : 2) poddaje się w ciągu paru godzin w temperaturze 200°C w zamkniętym naczyniu działaniu 20 części chlorku tionylu. Następnie mieszaninę reakcyjną chłodzi się, usuwa pod zmniejszonym ciśnieniem nadmiar chlorku tionylu, a pozostałość wprowadza się do wody, po

czym otrzymany barwnik odsysa się na filtrze próżniowym, przemywa go amoniakiem i wodą oraz suszy. Posiada on zabarwienie zielone ze słabym odcieniem niebieskim i zawiera w cząsteczce 10 atomów chloru oraz grupę kwasu sulfonowego.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania niebieskozielonych do zielonych barwników ftalocyjaninowych, znamienny tym, że barwniki szeregu ftalocyjaninowego traktuje się środkami chlorowcującymi.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że traktowanie za pomocą środków chlorowcujących uskutecznia się w obecności metalu lub związku metalu.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tym, że wspomnianą reakcję przeprowadza się pod ciśnieniem zwiększonym.

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