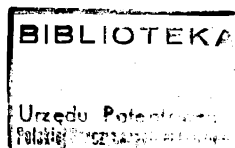


Warszawa, 25 stycznia 1937 r.

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 24166.

Kl. 22 ^{a, 47/04} ~~8.~~

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

Sposób wytwarzania barwników szeregu ftalo-cyjaninowego.

Zgłoszono 21 grudnia 1935 r.

Udzielono 18 listopada 1936 r.

Pierwszeństwo: 29 grudnia 1934 r. (Niemcy).

Wiadomo, że dwunitryle kwasu orto-ftalowego, dwunitryle kwasów naftaleno-ortodwukarboksylowych i tym podobne, można przeprowadzać w tak zwane barwniki ftalo-cyjaninowe przez ogrzewanie ich do temperatury około 180°C, najlepiej w obecności metali lub związków metali, które wchodzi w skład barwnika. Podczas reakcji temperatura wzrasta nagle do 300°C lub wyżej, co wpływa ujemnie zarówno na wydajność, jak i na odcień barwnika wytwarzanego.

Obecnie stwierdzono, że barwniki te można otrzymywać najlepiej przez ogrzewanie mieszanin, zawierających pochodne aromatycznych kwasów orto-dwukarboksylowych, otrzymywanych przez połączenie

azotu z atomami węgla dwóch sąsiednich grup karboksylowych, albo produktów ich podstawienia, takich jak np. ftalo-dwunitryl, orto-cyjanobenzamid, lub dwunitryle kwasów naftaleno - orto - dwukarboksylowych, i takich stałych substancji, które nie biorą udziału przy powstawaniu barwnika, a zapobiegają przez rozcieńczenie masy reakcyjnej nagłemu wzrostowi temperatury, zwłaszcza takich, jak np. obojętne sole lub tlenki nieorganiczne. Mieszaniny mogą zawierać więcej, niż jeden z wymienionych dwunitryli. Jako stałe substancje obojętne, nadające się do celów wynalazku niniejszego, można stosować np. sole metali potasowców lub metali wapniowców, takie jak chlorek sodu, siarczan so-

du, octan sodu, chlorek potasu, siarczan potasu, siarczan wapnia, tlenki glinu, dwutlenek krzemu dowolnego pochodzenia i dwutlenek tytanu. Naogół korzystnym jest dodawanie, w połączeniu z wyżej wzmiankowanymi składnikami, substancyj o działaniu katalitycznym, które przyspieszają otrzymywanie barwnika, jak np. amidów kwasów karboksylowych i nitrobenzenu oraz substancyj, współdziałających przy powstawaniu barwnika, jak miedzi, niklu, żelaza, magnezu, antymonu, sodu lub ich związków, np. chlorku miedziawego, chlorku niklawego, chlorku kobaltawego, chlorku cynawego lub tlenku magnezowego. Ponadto można również dodawać wodorotlenków metali potasowcowych lub alkoholów, jak np. etylanu lub amylanu sodu.

Zazwyczaj korzystnym jest stosowanie obojętnych stałych substancyj w nadmiarze, np. trój-, pięcio- lub dziesięciokrotnej ilości dwunitrylu. Według wynalazku niniejszego otrzymywanie barwnika przebiega bez nagłego wzrostu temperatury, praktycznie biorąc, ilościowo, zwłaszcza jeżeli uważać, aby stosowane substancje były przed użyciem ich dokładnie zmieszane.

Barwnik według wynalazku niniejszego otrzymuje się w obecności powietrza lub też w atmosferze innych gazów, np. w atmosferze azotu. W niektórych przypadkach korzystnym jest przeprowadzanie reakcji pod ciśnieniem wyższym lub niższym od atmosferycznego. W praktyce naogół korzystniej jest stosować nadmiar składników, takich jak chlorek miedziawy, które biorą udział w reakcji i których dodaje się do dwunitryli. Niekiedy korzystne jest dodawanie rozpuszczalników dwunitrylów, np. pirydyny, toluidyny lub chinoliny. Barwnik według wynalazku niniejszego otrzymuje się przez zwykłe ogrzewanie mieszaniny powyżej 130°C; z chwilą rozpoczęcia się reakcji dalsze ogrzewanie staje się zbędne, gdyż podczas reakcji wywiązu-

je się dostateczna ilość ciepła. Jednakże dalsze ogrzewanie jest niezbędne w przypadku, gdy stosuje się znaczny nadmiar substancyj obojętnych. Jeżeli jako substancje obojętne stosuje się sole, rozpuszczalne w wodzie, takie jak np. chlorek lub siarczan sodu, siarczan potasu lub octan sodu, zwykle po skończonej reakcji wprowadza się masę reakcyjną do wody, wskutek czego z barwnika wypłukuje się sole. Często korzystne jest szybkie usuwanie produktu z pod działania wysokiej temperatury, wprowadzając barwnik bezpośrednio po ogrzewaniu do wody, która służy do wypłukiwania substancyj obojętnych. W przypadku stosowania substancyj, nierozpuszczalnych w wodzie, należy wybierać takie produkty, które stanowią podkład do barwników pigmentowych, np. siarczan baru lub tlenek glinu. W tym przypadku ostateczne traktowanie barwnika, otrzymanego na podkładzie, jest już zbyteczne. Barwnik oczyszcza się naogół bądź przez ługowanie, bądź przez sublimację lub też przez rozpuszczenie, np. w stężonym kwasie siarkowym.

Szczególne zalety sposobu według wynalazku niniejszego polega na tem, że proces wytwarzania barwnika odbywa się sposobem ciągłym. Naprzykład mieszaninę reakcyjną przeprowadza się z szybkością, zależną od szybkości reakcji, przez zamkniętą lub otwartą komorę, ogrzewaną z zewnątrz w odpowiedni sposób, np. zapomocą gazu, lub zapomocą płaszcza grzejnego, przez który przepuszcza się parę przegrzaną, albo też zapomocą prądu elektrycznego. Mieszaninę umieszcza się najkorzystniej w naczyniach żelaznych, umieszczonych na odpowiednim wózku lub na przenośniku taśmowym.

Poniżej podane przykłady przedstawiają sposób według wynalazku niniejszego, przyczem jednak wynalazek nie ogranicza się do tych przykładów. Części, podane w tych przykładach, są częściami wagowymi.

Przykład I. 5 części ftalo-dwunitrylu, 25 części chlorku sodu i 3 części chlorku czteroamino-miedziowego ($\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$) miesza się dokładnie z sobą. Mieszaninę tę ogrzewa się w temperaturze 180°C — 190°C i wprowadza do wody po ostatecznym utworzeniu się barwnika. Ftalocyjaninę miedzi, pozostałą po wypłókanii chlorku sodu, odsącza się i suszy. Można go stosować bezpośrednio, albo po rozpuszczeniu i strąceniu ze stężonego kwasu siarkowego. Zamiast chlorku sodu można stosować chlorek potasu, siarczan potasu lub octan sodu. Zamiast wzmiankowanego powyżej związku miedzi można również stosować i inne związki miedzi, np. bezwodny siarczan miedzi lub octan miedzi.

Przykład II. 5 części orto-ftalo-dwunitrylu miele się w młynku kulowym z 1,5 częściami chlorku miedziawego i 20 częściami bezwodnego siarczanu sodu. Mieszaninę tę ogrzewa się szybko do 200°C w ciągu krótkiego czasu w kąpieli, przedtem ogrzanej. Powstała masa zabarwia się szybko na niebiesko. Następnie wprowadza się ją do wody, barwnik odsącza i suszy. W razie potrzeby ftalocyjaninę miedzi można wylugować zapomocą alkoholu lub acetonu.

Przykład III. 25 części orto-ftalo-dwunitrylu i 7,5 części chlorku miedziawego miesza się dokładnie i następnie miele z 50 częściami suchego tlenu glinu. Mieszaninę tę ogrzewa się szybko do 170°C . Otrzymuje się proszek niebieski, zawierający ftalocyjaninę miedzi i tlenek glinu, który z łatwością daje się usunąć z naczynia reakcyjnego. Zamiast tlenku glinu można stosować siarczan baru, dwutlenek tytanu lub ziemię okrzemkową.

Przykład IV. 5 części ftalo-dwunitrylu miesza się dokładnie z 3,6 częściami złożonego związku chlorku miedziawego i pirydyny, otrzymanego przez ogrzewanie 2 części chlorku miedziawego i 1,6 części pirydyny. Mieszaninę tę miesza się następ-

nie z 25 częściami bezwodnego siarczanu sodu i ogrzewa do 180°C w ciągu $\frac{1}{2}$ godziny. Mieszaninę tę wprowadza się następnie do wody i otrzymany barwnik odsącza na filtrze po uprzednim zagotowaniu. Przez ponowne rozpuszczenie go w stężonym kwasie siarkowym otrzymuje się niebieski barwnik pigmentowy o mocnym kolorze niebieskim. Jest to ftalocyjanina miedzi.

Przykład V. 2,5 części ftalo-dwunitrylu miesza się z 1,25 częściami bezwodnego chlorku glinu i 15 częściami bezwodnego siarczanu sodu. Mieszaninę tę ogrzewa się w ciągu $\frac{1}{2}$ godziny do 200°C . Powstałą masę gotuje się z wodą i nierozpuszczalną ftalocyjaninę glinu odsącza się na filtrze i suszy. Następnie rozpuszcza się ją w stężonym kwasie siarkowym i najlepiej traktuje produktem sulfonowania alkoholi tłuszczowych o wyższym ciężarze cząsteczkowym jako środkiem rozpraszającym. Otrzymuje się w ten sposób barwnik zielono-niebieski.

Przykład VI. Mieszaninę 10 części ftalo-dwunitrylu, 50 części dwutlenku krzemu naturalnego i 2,4 części chlorku miedziawego ogrzewa się w ciągu 30 minut do mniej więcej 200°C . Powstałą mieszaninę dwutlenku krzemu i utworzonego niebieskiego barwnika pigmentowego miele się następnie w młynku kulowym. Po zagotowaniu z wodą barwnik oddziela się od dwutlenku krzemu przez wymywanie, ewentualnie w obecności środka rozpraszającego, np. produktu polimeryzacji tlenu etylenu.

Inny sposób wykonania wynalazku polega na tem, że mieszaninę pigmentową traktuje się po ogrzaniu, tak jak to opisano powyżej, stężonym kwasem siarkowym i odsącza zielono-żółty roztwór barwnika w kwasie siarkowym, poczem roztwór ten uwolniony od dwutlenku krzemu, wylewa się do wody lodowatej i odsącza wydzieloną ftalocyjaninę miedzi na filtrze próżniowym.

Przykład VII. 5 części ftalo-dwunitry-

lu i 2 części związku addycyjnego chlorku glinu i chlorku kwasu karbaminowego miesza się dokładnie. Następnie po zmieszaniu z 30 częściami bezwodnego siarczanu sodu masę otrzymaną ogrzewa się w temperaturze 180° do 190°C w ciągu ½ godziny, po czym wprowadza się ją do wody gorącej. Po zagotowaniu powstałą nierozpuszczalną ftalocyjaninę glinu odsąca się na filtrze i suszy ewentualnie pod ciśnieniem zmniejszonym.

Przykład VIII. 10 części ftalo-dwunitrylu miele się w odpowiednim młynku z 5 częściami suchego amylanu sodowego, wolnego od nadmiaru alkoholu amylogowego. Następnie miesza się z 50 częściami bezwodnego siarczanu sodu i masę powstałą ogrzewa w temperaturze 170 do 200°C w ciągu 20 minut. Mieszaninę tę wprowadza się następnie do wody, zakwasza kwasem chlorowodorowym i powstały barwnik ftalo-cyjaninowy, wolny od metalu, odsąca się na filtrze, po czym suszy. Otrzymana, wolna od metalu ftalocyjanina ma barwę zielono-niebieską.

Zamiast amylanu sodowego można stosować związki sodowe lub potasowe innych alkoholi o większym lub mniejszym ciężarze cząsteczkowym. Można również stosować do reakcji z ftalo-dwunitrylem bezwodny wodorotlenek sodu lub potasu w postaci sproszkowanej, przyczem otrzymuje się taki sam barwnik.

Zamiast ftalo-dwunitrylu można stosować jego chloro-pochodne, np. mieszaninę 3 i 4 - chloro - ftalo - dwunitrylu.

Przykład IX. Barwnik szeregu ftalocyjaninowego o barwie niebieskiej do zielono-niebieskiej otrzymuje się również przez ogrzewanie do mniej więcej 200°C

mieszanin, składających się z 2,5 części chlorku cynku, chlorku kobaltowego, chlorku niklowego, chlorku manganawego lub chlorku cynawego z 10 częściami ftalo-dwunitrylu i z 30 do 40 częściami bezwodnego siarczanu sodu. Otrzymane barwniki są to ftalocyjaniny cynku, kobaltu, niklu, manganu i cyny.

Przykład X. Mieszaninę ftalo-dwunitrylu, chlorku miedziawego i bezwodnego siarczanu sodu, w takim składzie, jak opisano w przykładzie II, rozpościera się na blasze żelaznej i przeprowadza się w sposób ciągły przez piec, ogrzany od 200 do 230°C. Powstającą ftalocyjaninę miedzi wydziela się w sposób, opisany we wzmiarkowanym przykładzie.

Zamiast chlorku miedziawego można stosować pył miedziowy, tlenki miedzi albo też inne sole miedzi, np. bromek miedziawy, chlorek miedziowy, siarczek miedziowy, bezwodny siarczan miedziowy lub octan miedziowy.

Zastrzeżenie patentowe.

Sposób wytwarzania barwników szeregu ftalo-cyjaninowego, znamienny tem, że aromatyczne orto-dwunitryle lub związki, dające się przeprowadzić w aromatyczne orto-dwunitryle, ogrzewa się oddzielnie lub w postaci mieszaniny albo też razem z katalizatorami lub substancjami, biorącemi udział w reakcji, w obecności obojętnych ciał stałych, zwłaszcza tlenków lub soli.

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

