



Warszawa, dnia 28 grudnia 1951 r.



C096 47/04

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 34384

Kl. 22 ~~f. 12~~

American Cyanamid Company
(New York, N. Y., Stany Zjednoczone Ameryki)

a, 47/04

Sposób wytwarzania pigmentu miedzioftalocyjaninowego

Udzielono z mocą od dnia 17 lipca 1947 r.

Pierwszeństwo: 13 października 1939 r. (Stany Zjednoczone Ameryki)

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania pigmentów szeregu miedzioftalocyjaninowego. Do wytwarzania pigmentów miedzioftalocyjaninowych proponowano już wiele sposobów, z których najlepsze są procesy, polegające na reakcjach orto-dwunitrylów z rozmałtymi związkami miedziowymi albo z samą miedzią metaliczną. W procesach stosowanych w praktyce posługiwano się tylko dwiema klasami związków zawierających miedź, a mianowicie samą miedzią metaliczną oraz halogenkami miedzi.

Reakcja miedzi albo halogenków miedzi z aromatycznymi o-dwunitrylami jest wysoce egzotermiczna i, pomimo iż proces można teoretycznie wykonywać bez rozcieńczalników, w praktyce jednak nie jest to łatwe do wykonania, ponieważ produkt reakcji jest substancją stałą, a proces wysoce egzotermiczny nie łatwo wtedy daje się kontrolować. Można się obejść bez rozpuszczalnika lub rozcieńczalnika, stosując skomplikowane urządzenie, aby uniknąć trudności związanych z mieszaniem mieszaniny reagującej,

w miarę jej zestalania się. Stosowano również rozcieńczalniki stałe takie, jak sole.

Przy najczęściej stosowanych dotychczas procesach jako rozpuszczalniki lub rozcieńczalniki, stosowano zasady heterocykliczne, mianowicie szeregu pirydynowego.

Reakcje stosujące o-dwunitryle i halogenki miedzi stanowiły w praktyce zagadnienie ekonomiczne, ponieważ przy wytwarzaniu pigmentu nie chlorowanego możliwe jest wyzyskanie zaledwie części halogenku miedzi, zwykle zaledwie połowy, jeżeli zaś cała ilość miedzi ma być wyzyskana, to otrzymuje się pigment schlorowany. Wzorcową reakcję według sposobów dawniejszych można zilustrować na przykładzie wytwarzania miedzioftalocyjaniny w wyniku reakcji ftalonitrylu z chlorkiem miedziowym w temperaturach poniżej 180°C. Ma ona następujący przebieg:

$$4 C_6H_4(CN)_2 + 2 CuCl \longrightarrow C_{32}H_{16}N_8Cu + CuCl_2$$

Należy zaznaczyć, że zwykle stosuje się 100%-owy nadmiar chlorku miedziowego ponad ilość

potrzebną do dostarczenia ilości miedzi istotnie wchodzącej w skład cząsteczki pigmentu. Druga cząsteczka chlorku miedziawego działa jako akceptor chloru. W wyższych temperaturach wytworzony chlorek miedziowy reaguje również i w tym przypadku pigment sam staje się akceptorem chloru, wobec czego powstają pigmenty schlorowane. Dotychczas nie udawało się wytwarzać pigmentu nie chlorowanego, stosując chlorek miedziowy, jako jedyny czynnik miedziotwórczy. Proponowano też sposób ulepszenia, polegający na dodawaniu miedzi metalicznej, w celu przeprowadzania części chlorku miedziowego w miedziawą, lecz nawet i w tym procesie zużywana była nie cała ilość miedzi, ponieważ część jej musiała pozostawać w postaci chlorku miedziowego, gdyż w przeciwnym razie reakcja nie następowała.

Zgodnie z wynalazkiem w reakcję wprowadza się halogenki miedziowe, np. chlorek lub bromek miedzi, z aromatycznymi *o*-dwunitrylami, np. z ftalonitrylem, otrzymując jednak pigment nie chlorowcowany. Według wynalazku reakcję *o*-dwunitrylu z halogenkiem miedzi przeprowadza się w obecności jakiegoś obojętnego rozcieńczalnika i bezwodnego albo zasadniczo bezwodnego amoniaku. Amoniak odgrywa w reakcji rolę jeszcze dotychczas nieokreśloną, najprawdopodobniej działa on pierwotnie, jako akceptor chlorowca, tworząc azot i halogenek amonowy, możliwe są jednak teoretycznie inne wyjaśnienia tej reakcji.

Należy zaznaczyć, że w ostatnich czasach stosowano amoniak do wytwarzania pigmentów ftalocyjaninowych, lecz w każdym przypadku stosowano amoniak do innych różnych celów. Na przykład stosowano zamiast aromatycznego *o*-dwunitrylu, bezwodnik, amid albo imid kwasu *o*-dwukarboksylowego, posługując się rozmaitymi procesami, przy których w reakcję wchodzi amoniak, aby wytworzyć azot, potrzebny do produkcji pigmentu albo też aby przesunąć równowagę na stronę dwunitrylu. Procesy te ze względu na małe wydajności nie osiągały znaczenia praktycznego, amoniak zaś zachowuje się w nich w rozmaity sposób.

Proponowano również wytwarzanie pigmentów ftalocyjaninowych wolnych od metalu przez ogrzewanie *o*-dwunitrylu w obecności amoniaku w temperaturach bardzo wysokich, np. w temperaturze 250°C. W tym procesie jednak nie stosuje się halogenku miedziowego. To, że reakcja według wynalazku nie jest podobna do reakcji zachodzącej podczas działania amoniaku w wysokiej temperaturze z wytworzeniem pigmentu wolnego od metalu, wynika z faktu, iż

halogenek miedzi i amoniak użyte razem umożliwiają przeprowadzenie reakcji w temperaturze znacznie niższej, niż w przypadku użycia tylko jednego z obu tych związków, w wyniku zaś otrzymuje się pigment nie chlorowcowany różny od pigmentu otrzymywanego przy użyciu halogenku miedzi w wyższej temperaturze.

Chlorek albo bromek miedziowy albo mieszanina obu tych związków powinna być najlepiej bezwodna, co dotyczy również amoniaku, a zasadniczo należy utrzymywać warunki bezwodne w ciągu całej reakcji, aby zapewnić najwyższe wydajności. Amoniak można doprowadzać do mieszaniny reakcyjnej stopniowo albo też można prowadzić reakcję w atmosferze amoniaku w autoklawie. Oba sposoby postępowania dają dobre wyniki, a wybór jednego lub drugiego z nich zależy od warunków ekonomicznych.

Przy stosowaniu sposobu według wynalazku nie jest wymagane ściśle regulowanie temperatury, najlepsze wyniki otrzymuje się w temperaturze około 200°C, np. 180°C — 220°C. Reakcja następuje również i w niższych temperaturach aż do 100°C w dół i w wyższych temperaturach aż do 300°C, lecz przebiega ona wtedy z mniejszą wydajnością.

Wynalazek nie ogranicza się do stosowania jakiegoś określonego obojętnego albo zasadniczo obojętnego rozpuszczalnika lub rozcieńczalnika organicznego. Stanowi to korzyść, ponieważ rozcieńczalnik można dobrać odpowiednio do warunków ekonomicznych i nie potrzeba stosować bardziej kosztownych rozcieńczalników albo rozpuszczalników, np. zasad heterocyklicznych. Ze względu na powyższą korzyść zaleca się stosowanie tanich organicznych rozcieńczalników spośród których zwłaszcza użyteczny jest nitrobenzen, ponieważ jest on tani, a jego temperatura wrzenia ściśle odpowiada temperaturze w jakiej ma przebiegać reakcja. Można również stosować inne rozpuszczalniki organiczne, np. dwu- albo tróchlorobenzen. Rozpuszczalniki można z łatwością odzyskiwać, ponieważ po zakończeniu reakcji wytworzony pigment odsadza się i przemywa dalszą ilością użytego rozpuszczalnika. Następnie rozpuszczalnik odzyskuje się z ługu macierzystego przez odpedzenie z parą wodną albo w jakikolwiek inny sposób.

Do wytwarzania miedziowych związków typu ftalocyjaninowego według wynalazku stosuje się aromatyczne *o*-dwunitryle związków karbocyklicznych albo heterocyklicznych, np. ftalonitryl, 3,4-dwumetyloftalonitryl, 4-fenylftalonitryl, 4-chloroftalonitryl, 4,5-dwuchloroftalonitryl, 3-nitroftalonitryl, 4-etoksyftalonitryl, 4-acetaminoftalonitryl, 3,4-dwucyjanobenzofenon, 2,3-dwucyjanofluoren, 2,3-dwucyjanopirazyne, tlenek

2,3-dwucyjanofenylenowy, 1,2-dwucyjanonafalen, 6-metylo-2,3-chinoksalinę, 3,4-dwucyjanodwufenyl.

Chociaż przy użyciu halogenków miedzi i amoniaku samego otrzymano dobre wyniki, to jednak okazało się, że drobne ilości odpowiedniego imidu działają rozrzedzająco na mieszaninę reakcyjną, ułatwiając w ten sposób mieszanie. Pozwala to na stosowanie mniejszej ilości rozcieńczalnika i zwiększa wydajność procesu. Ilość imidu nie musi być duża i przy wytwarzaniu miedzioftalocyjaniny wystarcza zastosować surowy ftalonitryl, zawierający drobne ilości ftaloimidu.

Stwierdzono również, że drobne ilości chloru amonu zwiększają wydajność procesu, zwłaszcza w obecności drobnych ilości wilgoci.

Na ogół wydajności, otrzymywane sposobem według wynalazku, są duże i zbliżają się do teoretycznej, nawet jeśli produkt został oczyszczony, to jest jeśli otrzymany pigment został rozpuszczony w kwasie siarkowym i strącony wodą albo oczyszczony innym znanym sposobem.

W niżej podanych przykładach części oznaczają części wagowe.

Przykład I. 37,5 części bezwodnego chloru miedziowego i 128 części ftalonitrylu wprowadza się do 1200 części nitrobenzenu. Tę mieszaninę nasycy się gazowym amoniakiem w temperaturze pokojowej. Następnie ogrzewa się ją powoli do wrzenia i gotuje pod chłodnicą zwrotną w ciągu 4 godzin mieszając i utrzymując stan nasycenia amoniakiem. Powstawanie pigmentu rozpoczyna się w temperaturze 150 — 160°C. Wytworzony pigment odsącza się, przemywa nitrobenzenem i alkoholem metylowym, ciepłym rozcieńczonym kwasem siarkowym i wodą oraz suszy się. Oczyszcza się go przez rozpuszczenie w stężonym kwasie siarkowym i strącenie wodą. Otrzymuje się miedzioftalocyjaninę wolną od chloru z wydajnością 96% wydajności teoretycznej obliczonej w stosunku do ftalonitrylu.

Jeżeli w powyższym przykładzie pominąć stosowanie amoniaku, to proces wytwarzania pigmentu rozpoczyna się dopiero w temperaturze powyżej 200°C i przebiega raczej leniwie. W tym samym okresie czasu otrzymuje się zaledwie połowę wydajności pigmentu, który zresztą nie jest miedzioftalocyjaniną, lecz jej pochodną jednochlorową, za czym przemawia również nieustanne wydzielanie się gazowego HCl podczas reakcji.

Przykład II. 1024 części ftalonitrylu, 102 części ftaloimidu i 300 części bezwodnego chloru miedziowego zawiesza się w 4800 częś-

ciach nitrobenzenu. Mieszaninę ogrzewa się, stosując mieszanie, do temperatury 100 — 105°C po uprzednim zastąpieniu w naczyniu powietrza przez amoniak. Mieszaninę reakcyjną ogrzewa się dalej (mieszając i utrzymując stan nasycenia amoniakiem) do temperatury wrzenia i utrzymuje w tej temperaturze w ciągu 4 godzin. Wytwarzanie pigmentu rozpoczyna się w temperaturze około 110°C. Pigment odsącza się, przemywa nitrobenzenem, alkoholem metylowym, rozwodnionym amoniakiem i ciepłą wodą. Suszy go się i oczyszcza przez rozpuszczenie w stężonym kwasie siarkowym i strącenie wodą. Otrzymuje się miedzioftalocyjaninę wolną od chloru z wydajnością 97% wydajności teoretycznej obliczonej w stosunku do ftalonitrylu.

Zamiast stosować jako materiał, wyjściowy czysty ftalonitryl i czysty ftaloimid, można z równym powodzeniem zastosować surowy ftalonitryl, zawierający nieco ftaloimidu, otrzymany przez kondensację katalityczną bezwodnika ftalowego i amoniaku gazowego w fazie gazowej.

Użyty nitrobenzen można odzyskać z przesączu przez destylację. W tym przykładzie stężenie jest znacznie wyższe, a użyta ilość nitrobenzenu jest znacznie niższa niż w przykładzie I, co jest możliwe, ponieważ obecny ftaloimid działa rozrzedzająco na masę reakcyjną.

Przykład III. 1645 części surowego ftalonitrylu (zawierającego 99 części ftaloimidu i 8 części wody), 200 części chloru amonu i 460 części bezwodnego chloranu miedziowego zawieszają się w 4800 częściach nitrobenzenu. Mieszaninę ogrzewa się do temperatury 100 — 110°C, a następnie zastępuje się powietrze w naczyniu amoniakiem i nasycy się nim mieszaninę reakcyjną, stosując mieszanie. Następnie ogrzewa się mieszaninę do temperatury wrzenia i utrzymuje atmosferę amoniaku oraz temperaturę wrzenia mieszaniny w ciągu 5 godzin. Powstawanie pigmentu rozpoczyna się w temperaturze 110 — 120°C.

Produkt reakcji wyosabnia się w taki sposób, jak w przykładzie II, otrzymując go z wydajnością prawie teoretyczną.

W wyżej podanym przykładzie zamiast nitrobenzenu można użyć, jako rozpuszczalnika, 1,2,4-trójechlorobenzenu albo 1,2-dwuchlorobenzenu, otrzymując również i w tych przypadkach pigment z dobrą wydajnością.

Przykład IV. 256 części ftalonitrylu i 125 części bezwodnego, bromku miedziowego wprowadza się do 3600 części nitrobenzenu i mieszając nasycy mieszaninę gazowym amoniakiem w temperaturze pokojowej. Następnie og-

rzewa się do temperatury wrzenia i utrzymuje w tej temperaturze w ciągu 3 godzin. Mieszaninę reakcyjną przerabia się dalej według przykładu II, otrzymując miedzioftalocyjaninę wolną od bromu.

Jeżeli w tym przypadku pominąć stosowanie amoniaku, to otrzymuje się zaledwie małą wydajność pigmentu, zawierającego brom, a podczas reakcji wydziela się bromowodór.

Przykład V. 178 części 1,2-dwucyjanonaftalenu i 37,5 części bezwodnego chlorku miedziowego wprowadza się do 1200 części nitrobenzenu. Mieszaninę ogrzewa się do temperatury około 100 — 110°C i mieszając nasycą gazowym amoniakiem w tej temperaturze. Następnie ogrzewa się do temperatury wrzenia w atmosferze amoniaku, dobrze mieszając. Warunki te utrzymuje się w tej temperaturze w ciągu 6 godzin. Mieszaninę reakcyjną przerabia się, jak opisano w przykładzie II, otrzymując miedzioftalocyjaninę z wydajnością 81% wydajności teoretycznej obliczonej w stosunku do 1,2-dwucyjanonaftalenu.

Przykład VI. 194 części 6-metylo-2,3-dwucyjanochinoksaliny i 37,5 części bezwodnego chlorku miedziowego wprowadza się do 1200 części nitrobenzenu. Mieszaninę ogrzewa się powoli do wrzenia w atmosferze gazowego amoniaku, dobrze mieszając i utrzymuje się ją w temperaturze wrzenia w ciągu 6 godzin. Mie-

szaninę reakcyjną przerabia się dalej według przykładu II, otrzymując pigment ciemno oliwkowy.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania pigmentu miedzioftalocyjaninowego, znamieny tym, że aromatyczny o-dwunitryl ogrzewa się w nieobecności wody z halogenkiem miedziowym w organicznym rozcieńczalniku lub rozpuszczalniku w obecności amoniaku wziętego w ilości dostatecznej do związania chlorowca, wydzielającego się podczas reakcji.
2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że jako halogenek miedziowy stosuje się chlorek albo bromek miedziowy.
3. Sposób według zastrz. 1, 2, znamieny tym, że reakcję przeprowadza się w temperaturze 180 — 200°C.
4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamieny tym, że do mieszaniny reakcyjnej dodaje się imidu kwasu ftalowego.
5. Sposób według zastrz. 1 — 4, znamieny tym, że do mieszaniny reakcyjnej dodaje się drobną ilość chlorku amonu.

American Cyanamid Company

Zastępca: inż. W. Zakrzewski
rzecznik patentowy

