



## POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

# OPIS PATENTOWY

Nr 41969

KI 22 <sup>a, 47/06</sup> ~~7/02~~

Wolskie Zakłady Przemysłu Barwników P. P. \*)

Wola Krzysztoporska, Polska

### Sposób wytwarzania błękitu ftalocyjaninowego

Patent trwa od dnia 16 maja 1958 r.

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania błękitu ftalocyjaninowego.

Jak wiadomo, błękit ftalocyjaninowy wytwarza się z ftalodwunitrylu lub z bezwodnika kwasu ftalowego, jako surowca podstawowego, metodą suchą lub mokrą przy użyciu obojętnych rozpuszczalników organicznych.

Błękit ftalocyjaninowy wytwarzany z ftalodwunitrylu posiada wysokie wartości kolorystyczne, jednakże koszt jego wytwarzania z tego surowca jest stosunkowo wysoki w porównaniu z błękitem ftalocyjaninowym otrzymywanym z bezwodnika kwasu ftalowego.

Stosowanie rozpuszczalników organicznych przy wytwarzaniu błękitu ftalocyjaninowego metodą mokrą wymaga stosowania skomplikowanej i kosztownej aparatury do regeneracji rozpuszczalników.

Proces wytwarzania błękitu ftalocyjaninowego z bezwodnika kwasu ftalowego na mokro przebiega z dość dużą wydajnością dochodzącą do

85% wydajności teoretycznej, jednakże właściwości użytkowe otrzymanego produktu w zastosowaniu do farb graficznych są niższe od błękitu ftalocyjaninowego otrzymywanego z dwunitrylu. W procesie tym również wymagane jest stosowanie kosztownej aparatury do regeneracji rozpuszczalników.

Błękit ftalocyjaninowy wytwarzany z bezwodnika kwasu ftalowego na sucho posiada niskie wartości kolorystyczne, a wydajność jego jest mała i nie przekracza 70% wydajności teoretycznej. Niskie wartości kolorystyczne, zwłaszcza przejawiające się w małej zdolności krycia, małej żywości barwy oraz niepożądanym czerwonym odcieniem, są wywołane zanieczyszczeniami w postaci substancji smolistych wytwarzających się w czasie spiekania surowców, a nie usuwanych w dalszych stadiach procesu technologicznego wytwarzania pigmentu.

Stwierdzono, że z bezwodnika kwasu ftalowego, chlorku miedziawego, mocznika oraz molibdenianu amonu można otrzymać metodą suchą, błękit ftalocyjaninowy o wysokich wartościach kolorystycznych, jeżeli usuwa się

\*) Właściciel patentu oświadczył, że twórcą wynalazku jest inż. Stanisław Stefaniak.

z niego zanieczyszczenia w postaci substancji smolistych, tworzących się w czasie procesu spiekania surowców. Stwierdzono również, że znacznie zwiększa się wydajność pigmentu, jeżeli przestrzega się należyte warunki temperaturowe podczas procesu spiekania.

Sposób według wynalazku polega na tym, że stop, otrzymywany przez spiekanie składników wyjściowych, miele się i traktuje rozcieńczonym kwasem solnym, w celu usunięcia zanieczyszczeń nieorganicznych, następnie płucze, a wysuszony osad traktuje się stężonym kwasem siarkowym o stężeniu około 96%, przestrzegając, aby temperatura masy reakcyjnej nie przekraczała 30°C, a otrzymany roztwór rozcieńcza się wodą wziętą w takiej ilości, aby stężenie kwasu siarkowego wynosiło 80%, przestrzegając, aby temperatura masy reakcyjnej nie przekraczała 40°C. Przy takim stężeniu kwasu siarkowego pigment ftalocyjaninowy wypada z roztworu w postaci siarczanu ftalocyjaniny miedzi, a zanieczyszczenia w postaci substancji smolistych pozostają w roztworze.

Siarczan ftalocyjaniny miedzi odsąca się i rozpuszcza ponownie w 100%-owym kwasie siarkowym, również przestrzegając, aby temperatura nie przekraczała 30°C.

Otrzymany roztwór powtórnie rozcieńcza się wodą wziętą w ilości takiej, aby stężenie kwasu siarkowego wynosiło 20%. Temperaturę masy reakcyjnej utrzymuje się na poziomie 100 — 103°C, przy czym z roztworu wypada czysty błękit ftalocyjaninowy, który odsąca się, przemylwa i suszy.

Podczas spiekania składników wyjściowych z masy reakcyjnej sublimują substancje lotne, które po ochłodzeniu osiadają na dnie komory pyłowej. Osad ten w przeważającej części składa się z ftalimidu, który zawraca się do produkcji w miejsce bezwodnika kwasu ftalowego. Pozwala to na zwiększenie wydajności pigmentu o około 8%.

Przy dotychczas stosowanych reżimach procesu spiekania następuje zbyt szybkie wydzielanie się z masy reakcyjnej niektórych składników lotnych, np. amoniaku, które ulatniając się nie biorą udziału w procesie. Powoduje to obniżenie wydajności procesu spiekania.

Według wynalazku ogrzewanie masy reakcyjnej podczas procesu spiekania przeprowadza się w temperaturach i w okresach czasu wykazanych w poniższej tabeli:

| Temperatura       | Czas podnoszenia temperatur | Stopnie podnoszenia temp. na 1 godz. |
|-------------------|-----------------------------|--------------------------------------|
| do 90°C           | 1                           | godz.                                |
| od 90°C do 140°C  | 5                           | „ po 10°C                            |
| od 140°C do 180°C | 1,5                         | „ po 27°C                            |
| od 180°C do 200°C | 2                           | „ po 10°C                            |
| od 200°C do 220°C | 1                           | „ po 20°C                            |
| od 220°C do 230°C | 10                          | „ utrzymywanie                       |

Tak rozpracowany reżim temperaturowy zmniejsza do minimum strat składników lotnych, zwiększając wydajność wytwarzanego pigmentu do 78%, co wraz z zwracanymi produktami sublimacji podnosi wydajność sposobu według wynalazku do 85% wydajności teoretycznej.

Przykład. Mieszanie 191 kg bezwodnika kwasu ftalowego, 268 kg mocznika, 33,6 kg chlorku miedziowego oraz 2,5 kg molibdenianu amonowego ogrzewa się przestrzegając utrzymywanie temperatur podanych w powyższej tabeli. Otrzymany stop miele się i ogrzewa do temperatury wrzenia w rozcieńczonym kwasie solnym. Po odsączeniu i przemyciu pigment suszy się i ponownie miele. Zmielony pigment rozpuszcza się w 96%-owym kwasie siarkowym wziętym w stosunku wagowym 1:10, w temperaturze nie przekraczającej 30°C. Po rozpuszczeniu pigmentu w kwasie siarkowym, rozcieńcza się roztwór wodą wziętą w ilości takiej, aby stężenie tego kwasu wynosiło 80%, przy czym temperatura nie powinna przekraczać 40°C. Wydzielający się siarczan ftalocyjaniny miedzi odsąca się i płucze 80%-owym kwasem siarkowym, następnie rozpuszcza w 100%-owym kwasie siarkowym w temperaturze 30°C, po czym ponownie rozcieńcza się roztwór gorącą wodą o temperaturze 80 — 85°C, wziętą w ilości takiej, aby stężenie kwasu siarkowego wynosiło 20%. Roztwór następnie ogrzewa się do temperatury 100 — 103°C, w której wydziela się czysty błękit ftalocyjaninowy. Otrzymany produkt sączy się i przemylwa gorącą wodą, a otrzymaną pastę pigmentu traktuje się 1%-owym roztworem wody amoniakalnej w temperaturze wrzenia. Po odsączeniu pastę miesza się z emulgatorem, np. Emulforem FM i suszy. Otrzymuje się około 145 kg błękitu ftalocyjaninowego.

#### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania błękitu ftalocyjaninowego metodą suchą z bezwodnika kwasu

ftalowego, chlorku miedziawego, mocznika i molibdenianu amonowego, znamieny tym, że wyżej wymienione surowce stapia się w ściśle określonych temperaturach, a otrzymany stop po ostygnięciu miele się i traktuje rozcieńczonym kwasem solnym, odsączony zaś osad pigmentu traktuje się 96%-owym kwasem siarkowym w temperaturze 30°C, następnie otrzymany roztwór rozcieńcza się wodą w temperaturze 40°C do obniżenia stężenia kwasu siarkowego do 80%, a wydzielający się przy tym siarczan ftalocyjaniny miedzi ponownie rozpuszcza się w 100%-owym kwasie siarkowym, po czym otrzymany roztwór ponownie rozcieńcza się wodą gorącą w temperaturze 100 — 103°C do 20%-owego stężenia kwasu siarkowego, a wydzielający się czysty błękit ftalocyjaninowy odsąca się, płucze i suszy.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że proces spiekania przeprowadza się przez ogrzewanie mieszaniny reakcyjnej w tempe-

raturach i okresach czasu podanych w poniższej tabeli:

| Temperatura       | Czas podnoszenia temperatur | Stopień podnoszenia temp. na 1 godz. |
|-------------------|-----------------------------|--------------------------------------|
| do 90°C           | 1 godz.                     |                                      |
| od 90°C do 140°C  | 5 „                         | po 10°C                              |
| od 140°C do 180°C | 1,5 „                       | po 27°C                              |
| od 180°C do 200°C | 2 „                         | po 10°C                              |
| od 200°C do 220°C | 1 „                         | po 20°C                              |
| od 220°C do 230°C | 10 „                        | utrzymywanie                         |

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamieny tym, że sublimujące w czasie spiekania mieszaniny reakcyjnej osady wydzielające się w komorze pyłowej, zawraca się ponownie do procesu w miejsce bezwodnika kwasu ftalowego.

Wolskie Zakłady  
Przemysłu Barwników P. P.  
Zastępca: Mgr inż. Aleksander Samujłło,  
rzecznik patentowy