

Warszawa, 15 października 1938 r.

URZĄD PATENTOWY



## RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

# OPIS PATENTOWY

Nr 27155.

Imperial Chemical Industries Limited  
(Londyn, Wielka Brytania).

Kl. 22 <sup>a, 47/10</sup> ~~22~~

### Sposób wytwarzania chlorowanych albo bromowanych ftalo-cyjanin.

Zgłoszono 13 lipca 1937 r.

Udzielono 24 sierpnia 1938 r.

Pierwszeństwo: 14 lipca 1936 r. (Wielka Brytania).

Proponowano już wytwarzanie zielonych związków albo mieszanin związków, nadających się do użycia jako barwniki, przez chlorowanie albo bromowanie ftalo - cyjanin w takim stopniu, ażeby liczba obecnych w cząsteczce atomów chlorowca wynosiła co najmniej 8, a lepiej 10 lub większą liczbę atomów chlorowca. Opisano też wiele sposobów chlorowania, t. j. chlorowania albo bromowania ftalo - cyjanin.

Wynalazek niniejszy dotyczy sposobu chlorowania albo bromowania ftalo - cyjanin i przy łatwiejszym osiągnięciu wysokiej temperatury, potrzebnej do wprowadzania maksymalnej ilości chlorowca, z uniknięciem przy tym stosowania specjalnego aparatu (np. naczyń wytrzymałych duże

ciśnienie do czynników bardzo nagryzających ścianki naczyń), przy czym chlorowanie dożądanego stopnia uskutecznia się stosując chlorowiec w postaci elementarnej. W ten sposób otrzymuje się z łatwością substancje nadające się do użycia jako barwniki i dające zabarwienia o wybitnie jaskrawym zielonym odcieniu.

Zgodnie z wynalazkiem niniejszym ftalo - cyjaniny chloruje się albo bromuje w gorącym stopionym bezwodniku kwasu ftalowego stosując elementarny chlor albo brom.

Temperaturą odpowiednią jest temperatura, w której bezwodnik kwasu ftalowego łagodnie wrze w otwartym naczyniu. Punkt wrzenia samego bezwodnika kwasu ftalowego wynosi 284°C. Temperatura ta

jest zupełnie dostateczna do większości omawianych celów, lecz oczywiście można również stosować schłorowany bezwodnik kwasu ftałowego o wyższym punkcie wrzenia. W związku z tym można wymienić bezwodnik kwasu 3 - chloro- i 4 - chloro - ftałowego, a także bezwodniki kwasów 3, 4-, 4, 5- i 3,6 - dwu - chloro - ftałowych albo też inne bezwodniki kwasów chloro - ftałowych, zwłaszcza bezwodnik kwasu 3, 4, 5, 6 - cztero - chloro - ftałowego łatwo dostępny w praktyce technicznej.

Bezwodnik kwasu ftałowego wykazuje dużą skłonność do sublimacji, co pociąga za sobą zatykanie się wylotów i podobnych części urządzeń, wskutek czego w praktyce lepiej jest stosować temperaturę nieco niższą od punktu wrzenia bezwodnika kwasu ftałowego pod ciśnieniem atmosferycznym. A więc dobrze jest stosować temperaturę około 250 — 260°C. Oczywiście wynalazek nie ogranicza się do tych ścisłych granic temperatury.

W celu wyjaśnienia można zaznaczyć, że ftało - cyjaniny rozpuszczają się w bardzo niewielu rozpuszczalnikach, lecz okazało się, że w pewnym stopniu są one rozpuszczalne w gorącym bezwodniku kwasu ftałowego. Tym samym unika się trudności związanych z przeprowadzaniem reakcji chemicznej między substancją stałą a gazem, jeśli tylko będzie się stosowało rozpuszczalnik odpowiedni dla obu składników reakcji.

Jako odczynniki dodatkowe można zastosować odpowiednie znane przenośniki chlorowca, takie np., z którymi można pracować w otwartym naczyniu w wysokiej temperaturze oraz które nie wchodzić zupełnie w reakcję albo też nie wchodzi w szkodliwą reakcję ze środowiskiem. W procesie tym odpowiednie są znane przenośniki chlorowca, a więc pięciochlorek fosforu, pięciochlorek antymonu oraz chlorek żelazowy.

W patencie angielskim nr 360 355 opi-

sano sposób, za pomocą którego pochodne barwników kadziowych oraz ich produkty pośrednie chlorowcuje się w obecności środowiska obojętnego, jakim jest bezwodnik kwasu ftałowego albo jego chlorowcowana pochodna, w patencie zaś angielskim nr. 322 169 podane są pewne związki, znane obecnie jako miedzio - żelazo- oraz niklo - ftało - cyjaniny, którymi można barwić włókna roślinne metodą kadziową. Jednakże nie można było przewidzieć, że przez potraktowanie tych związków oraz innych ftało - cyjanin (nazwa ftało - cyjanina jest nazwą grupową, patrz Linstead i inni, *Journal of the Chemical Society*, 1934, str. 1016 — 1039) chlorem albo bromem w warunkach charakteryzujących niniejszy wynalazek można będzie otrzymać bardzo cenne zielone związki, jako barwniki, dzięki ich jasnemu i całkowicie zielonemu odcieniowi.

Poniższe przykłady służą do wyjaśnienia wynalazku; podane części oznaczają części wagowe.

Przykład I. 10 części ftało - cyjaniny o wzorze  $C_{32} H_{16} N_8 H_2$  albo  $C_{32} H_{18} N_8$ , wolnej od metalu, miesza się ze 100 częściami bezwodnika kwasu ftałowego i ogrzewa mieszaninę na kąpeli olejowej w naczyniu, zaopatrzonym w chłodnicę zwrotną oraz w mieszało. Temperaturę reakcji podnosi się do 260°C i przez stopioną mieszaninę przepuszcza chlor w ciągu 6 godzin mieszając bez przerwy. Następnie masę reakcyjną oziębia się, rozciera i miesza z gorącym rozcieńczonym wodnym roztworem wodorotlenku sodowego, przesącza i przemywa, aż do całkowitego usunięcia bezwodnika kwasu ftałowego. Otrzymany produkt ostatecznie przemywa się wodą i suszy.

Albo też jeszcze stopioną masę wylewa się do dużej ilości ciepłej wody, oziębia mieszaninę i przesącza. Pozostałość przemywa się gorącą wodą, aż do całkowitego usunięcia bezwodnika kwasu ftało-

wego. Następnie wytworzony produkt się suszy.

Tak otrzymany produkt ma postać jaszkrawo zielonego proszku o składzie zbliżonym do wzoru  $C_{32} H_7 N_8 Cl_{11}$ . Można go otrzymać w postaci mialko rozdrobnionej przez rozpuszczenie w stężonym kwasie siarkowym albo lepiej chloro - sulfonowym (w którym rozpuszcza się on tworząc czerwony roztwór) i wylanie roztworu do wody. Zielony barwnik strącony odsącza się, przemywa i suszy.

Pracując w taki sam sposób z tą różnicą, że do mieszaniny reakcyjnej dodaje się 2 części pięciochloru antymonu, otrzymuje się produkt o bardziej żółtym odcieniu. Produkt ten zawiera około 45% chloru, to znaczy że wykazuje prawdopodobnie wzór  $C_{32} H_6 N_8 Cl_{12}$ .

Przykład II. 10 części miedzio - ftalocyaniny o wzorze  $C_{32} H_{16} N_8 Cu$  ogrzewa się ze 100 częściami bezwodnika kwasu ftalowego i 4,6 częściami pięciochloru antymonu na kąpeli olejowej w naczyniu, zaopatrzonym w odpowiednią chłodnicę zwrotną i mieszadło. Temperaturę reakcji podnosi się do 260 — 270°C i poprzez stopioną masę przepuszcza się strumień chloru w ciągu 6 godzin. Mieszaninę reakcyjną miesza się bez przerwy.

Następnie masę oziębia się i przerabia, jak opisano w przykładzie I. W ten sposób otrzymuje się substancję mialko rozdrobnioną odpowiednią do użycia jako barwnik. Tak otrzymana substancja zawiera 49,5% chloru oraz 5,9% miedzi i jest prawdopodobnie mieszaniną związków o wzorze  $C_{32} NH_8 Cl_{15} Cu$  i  $C_{32} N_8 Cl_{16} Cu$ . Stanowi ona barwnik dający jaskrawe zielone odcienie.

Zamiast pięciochloru antymonu można stosować pięciochlorek fosforu albo chlorek żelazowy.

Przykład III. 10 części ftalo - cyjaniny wolnej od metalu miesza się ze 100 częściami bezwodnika kwasu cztero - chloro-

ftalowego oraz 2 częściami pięciochloru antymonu. Proces chlorowania zachodzi dokładnie w taki sam sposób, jak opisano w przykładzie I, z tą różnicą, że temperatura reakcji wynosi 290 — 300°C. Stopioną masę wylewa się do gorącego rozcieńczonego wodnego roztworu wodorotlenku sodowego. Pozostałość odsącza się, starannie przemywa rozcieńczonym wodnym roztworem wodorotlenku sodowego, następnie wodą i suszy. Wytworzony produkt można otrzymać w postaci mialko rozdrobnionej postępując jak w przykładzie I. Zawiera on około 48% chloru. Daje on zabarwienia o jaskrawym żółtawozielonym odcieniu.

Miedzio - ftalo - cyjanina, potraktowana podobnie, daje produkt podobny do opisanego w przykładzie II.

Przykład IV. 10 części miedzio-ftalocyaniny miesza się ze 100 częściami bezwodnika kwasu ftalowego i 2 częściami pięciochloru fosforu w naczyniu zaopatrzonym w mieszadło. Mieszaninę tę ogrzewa się do 250 — 260°C i wprowadza do niej strumień bromu zmieszanego z azotem. Tę mieszaninę gazową otrzymuje się przepuszczając gazowy azot przez rozgrzany brom. W ten sposób przyłącza się 48 części bromu. Stopioną masę przerabia się, jak opisano w przykładzie I. Tak otrzymany zielony proszek, użyty jako barwnik, daje jaskrawe błękitnawozielone odcienie.

Przykład V. 10 części glino - ftalocyaniny miesza się ze 100 częściami bezwodnika kwasu ftalowego i 2 częściami pięciochloru antymonu. Chlorowcowanie i przeróbkę produktu wykonywa się, jak opisano w przykładzie I.

Tak otrzymana chlorowcowana glino-ftalo-cyanina (zawierająca około 42% chloru) jako taka ma szczególnie jaskrawo żółtawozielony odcień.

Przykład VI. 10 części niklo - ftalocyaniny miesza się ze 100 częściami bez-

wodnika kwasu ftalowego i 2 częściami pięćchlorku antymonu. Chlorowcowanie oraz przeróbkę produktu wykonywa się jak w przykładzie I.

Tak otrzymana schlorowcowana niklo-ftalo-cyjanina (zawierająca około 45,5% chloru) jako taka ma jasnozielony odcień.

Zastrzeżenie patentowe.

Sposób wytwarzania chlorowanych al-

bo bromowanych ftalo - cyjanin, przy użyciu elementarnego chloru lub bromu z zastosowaniem lub bez zastosowania znanych przenośników chlorowca, znamieny tym, że jako środowisko, w którym przeprowadza się reakcję, stosuje się gorący stopiony bezwodnik kwasu ftalowego.

Imperial Chemical  
Industries Limited.  
Zastępca: M. Skrzypkowski,  
rzecznik patentowy.