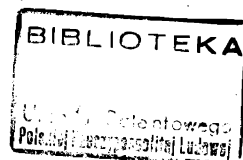


URZĄD PATENTOWY



W99 b 47/08



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 27229.

Kl. 22 ^{a, 47/08} ~~6~~

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

Sposób wytwarzania barwników szeregu ftalocyjaninowego.

Zgłoszono 5 lutego 1937 r.

Udzielono 13 września 1938 r.

Pierwszeństwo: 19 lutego 1936 r. (Niemcy).

Stwierdzono, że otrzymuje się cenne barwniki przez ogrzewanie barwników szeregu ftalocyjaninowego, zawierających chlorowec, z organicznymi związkami wodorotlenowymi, stosowanymi w razie potrzeby w postaci ich związków z metalami.

Jako związki wodorotlenowe, nadające się do tej przemiany, należy wymienić np. jedno- i wielowartościowe alkohole alifatyczne i aromatyczne oraz oksywiązki szeregu benzenowego, naftalenowego i antracenowego. Wymienione związki wodorotlenowe można również stosować w mieszaninie, dzięki czemu przy użyciu wielochlorowco-ftalocyjanin uzyskuje się barwniki, które zawierają reszty organiczne, przyłączone w rozmaity sposób do rdzenia

ftalocyjaninowego za pośrednictwem tlenu. Jako materiały wyjściowe można również stosować pochodne wyżej wymienionych związków wodorotlenowych, np. ich związki nitrowe, aminowe lub chlorowcowe.

Wspomniane związki wodorotlenowe stosuje się na ogół pod postacią ich związków z metalami, najkorzystniej jako związki metali grupy potasowców. Przemiana następuje często już po zwykłym ogrzaniu mieszaniny wyjściowej. Można ją również przeprowadzać w obecności środków rozcieńczających. Do tego celu można stosować bądź nadmiar wolnych związków wodorotlenowych, bądź też związki, które nie biorą udziału w przemianie, np. naftalen, alkylonaftaleny, aromatyczne nitro - węgło-

wodory albo zasady trzeciorzędowe, np. dwualkylaniliny, pirydynę lub chinolinę. Przede wszystkim przy stosowaniu lotnych materiałów wyjściowych lub środków rozcieńczających korzystnie jest przeprowadzać przemianę w naczyniu zamkniętym, do którego w razie potrzeby można wprowadzać pod ciśnieniem gazy, nie biorące udziału w przemianie. Można również jednocześnie stosować metale, które sprzyjają odszczepianiu chlorowca. Korzystny sposób postępowania polega np. na tym, że w alkoholu rozpuszcza się metal grupy potasowców w ilości, która ma później ulec przemianie, po czym dodaje się obliczoną ilość ftalocyjaniny, zawierającej chlorowiec, w razie potrzeby w obecności metalu, takiego jak sproszkowana miedź lub srebro, a następnie mieszaninę reakcyjną ogrzewa się w ciągu pewnego czasu w naczyniu zamkniętym. Jeśli się stosuje jako materiał wyjściowy ftalocyjaniny, zawierające chlorowiec, lecz wolne od metalu, wówczas przy jednoczesnym użyciu metali, tworzących związki zespolone, lub związków tych metali można przeprowadzać proces zastąpienia chlorowca oraz wprowadzanie metalu do cząsteczki barwnika w jednym zabiegu roboczym.

Odcień otrzymywanych w ten sposób barwników jest na ogół przesunięty ku zieleni w porównaniu z odcieniem materiałów wyjściowych. Otrzymuje się je z wydajnością na ogół bardzo dobrą. Barwniki te można oczyszczać np. przez strącenie z kwasu siarkowego i jednocześnie przeprowadzać je w stan znacznego rozdrobnienia, w razie potrzeby z zastosowaniem środków rozpraszających. Są one szczególnie cenne jako barwniki pigmentowe.

Przykład I. Mieszaninę, składającą się z 7 części wagowych czterochloro - ftalocyjaniny miedziowej, 20 części wagowych 1 - oksy - 4 - metylobenzenu, 1,7 części wagowych drobno sproszkowanego wodorotlenku sodu i 0,2 części wagowej sproszko-

wanej miedzi, ogrzewa się w zamkniętym naczyniu w ciągu paru godzin do 250 — 300°C. Po ochłodzeniu wymywa się alkoholem nadmiar 1 - oksy - 4 - metylobenzenu i powstały barwnik suszy się. W celu dalszego oczyszczenia go i przeprowadzenia w stan znacznego rozdrobnienia rozpuszcza się go w stężonym kwasie siarkowym, odsącza od składników nierozpuszczalnych, następnie roztwór wylewa na lód, odsysa barwnik na filtrze, przemywa go, traktuje w razie potrzeby środkami rozpraszającymi i suszy. Odcień barwnika, otrzymanego z dobrą wydajnością, jest w porównaniu z odcieniem materiału wyjściowego przesunięty ku zieleni.

Zamiast 1 - oksy - 4 - metylo - benzeny można stosować również i inne oksy - związki szeregu benzenowego, np. fenol, inne oksymetylo - benzeny lub oksydwumetylo - benzeny.

Przykład II. Dokładnie sporządzoną mieszaninę, składającą się z 7 części wagowych czterochloro - ftalocyjaniny miedziowej, 6 części wagowych 2 - oksynaftalenu, 2,5 części wagowych wodorotlenku potasu, 0,5 części wagowej sproszkowanej miedzi i 10 części wagowych naftalenu, ogrzewa się w zamkniętym naczyniu w ciągu kilku godzin do 300°C. Następnie otrzymaną masę proszkuje się, rozpuszcza ją w stężonym kwasie siarkowym, odsącza od nadmiaru miedzi i roztwór wylewa na lód, przy czym barwnik wytrąca się w postaci mocno zielonego proszku. Barwnik ten przemywa się gorącą wodą oraz acetonem lub alkoholem i suszy. Wydajność wynosi około 10 części wagowych.

Zamiast 2 - oksynaftalenu można również stosować 1 - oksynaftalen.

Przykład III. Do roztworu 1 części wagowej metalicznego sodu (albo 1,7 części wagowych metalicznego potasu lub 2,7 części wagowych wodorotlenku potasu) w 15 częściach wagowych alkoholu amyłowego wprowadza się 7 części wagowych czte-

rochloro - ftalocyjaniny miedziowej i 0,5 części wagowej sproszkowanej miedzi. Mieszaninę tę ogrzewa się w zamkniętym naczyniu w ciągu wielu godzin do 250 — 300°C. Po ochłodzeniu rozcieńcza się ją alkoholem, powstały barwnik odsysa na filtrze, przemywa go gorącą wodą i suszy. Jego odcień w porównaniu z odcieniem materiału wyjściowego jest wyraźnie przesunięty ku zieleni. Barwnik ten można przeprowadzić w stan znacznego rozdrobnienia przez rozpuszczenie go w stężonym kwasie siarkowym i wylanie na lód.

Zamiast alkoholu amylowego można stosować i inne alkohole alifatyczne, np. alkohol butylowy lub alkohol heksylowy. Przemianę tę można również przeprowadzać i w ten sposób, że obliczoną ilość alkoholu potasowca stosuje się w obecności środka rozcieńczającego, nie biorącego udziału w przemianie; do tego celu stosuje się np. naftalen lub alkylonaftaleny.

Przykład IV. Dokładnie sporządzoną mieszaninę, składającą się z 7 części wagowych czterochloro - ftalocyjaniny miedziowej, 5 części wagowych 1,3 - dwuoksybenzen, 5 części wagowych wodorotlenku potasu, 10 części wagowych naftalenu i 0,5 części wagowej sproszkowanej miedzi, ogrzewa się w zamkniętym naczyniu w ciągu wielu godzin do około 300°C. Następnie po ochłodzeniu rozciera się zakrzepłą masę, gotuje ją w benzenie, toluenie lub innym węglowodorze aromatycznym, pozostałość przemywa alkoholem lub acetonem, a wreszcie gorącą wodą. Następnie usuwa się domieszkę miedzi przez zagotowanie surowego barwnika w rozcieńczonym kwasie solnym, do którego dodano nieco chloranu potasu, po czym barwnik, oczyszczony w ten sposób, odsysa się na filtrze i przemywa dokładnie. Można go również przeprowadzić w stan znacznego rozdrobnienia przez rozpuszczenie w stężonym kwasie siarkowym lub kwasie chloro - sulfonowym i wylanie roztworu na lód albo też przez zmie-

lenie w obecności soli i wprowadzenie tego drobnego proszku do wody. Otrzymany barwnik jest zielony i posiada połysk.

Zamiast 1,3 - dwuoksybenzen można również stosować i inne oksy - związki szeregu benzenowego, np. 1,4 - dwuoksybenzen. W podobny sposób można również poddawać przemianie ftalocyjaniny cynkowe lub glinowe, zawierające chlorowec, albo też inne ftalocyjaniny metalowe, zawierające chlorowec.

Następnie w ten sposób można również przeprowadzać ftalocyjaniny, zawierające chlorowec, lecz wolne od metalu, w związku o charakterze eterów. Przy tej przemianie korzystnie (ewentualnie pożądane) jest skutecznie w jednym procesie roboczym wprowadzanie metalu do cząsteczki za pomocą metalu, tworzącego związek zespólny, lub też związku takiego metalu.

Wreszcie jako materiały wyjściowe można również stosować bardziej lub mniej schlorowcowane barwniki szeregu ftalocyjaninowego, przy czym w razie zastosowania mieszanin rozmaitych alkoholów potasowców i bardziej schlorowcowanych barwników wyjściowych można otrzymywać etery mieszane.

Przykład V. Mieszaninę, składającą się z 32,5 części wagowych czterochloro - ftalocyjaniny miedziowej, 30 części wagowych α - naftolu, 12 części wagowych wodorotlenku potasu, 50 części wagowych naftalenu i 0,5 części wagowej pyłu miedziowego, ogrzewa się w zamkniętym naczyniu w ciągu 10 godzin do 350°C mieszając masę reakcyjną. Po ochłodzeniu powstałą masę miele się, uwalnia ją od naftalenu za pomocą gorącego toluenu lub alkoholu, następnie barwnik gotuje się w rozcieńczonym kwasie solnym, przemywa go wodą i suszy. W ten sposób otrzymuje się 45 części wagowych zielonego barwnika, który się częściowo rozpuszcza w gorącym nitrobenzenie lub trójchlorobenzenie z ciemnozielonym zabarwieniem. Aby barwnik ten przeprowa-

dzić w stan znacznego rozdrobnienia, rozpuszcza się go w mocnym kwasie siarkowym i strąca przez wlanie roztworu tego do wody. Po sulfonowaniu otrzymany barwnik tworzy zielony kwas sulfonowy.

Przykład VI. Mieszaninę, składającą się z 20 części wagowych czterochloro-ftalocyjaniny, wolnej od metalu, 22 części wagowych α - naftolu, 9 części wagowych wodorotlenku potasu, 0,5 części wagowej pyłu miedziowego i 50 części wagowych naftalenu, ogrzewa się w zamkniętej pomiedzowanej rurze obrotowej w ciągu 10 godzin do 320°C. Z otrzymanej masy usuwa się naftalen za pomocą alkoholu, po czym gotuje się ją w rozcieńczonym kwasie solnym i przemywa. W ten sposób otrzymuje się 17 części wagowych zielonego barwnika, nieco rozpuszczalnego w rozpuszczalnikach o wysokiej temperaturze wrzenia, takich jak tróchlorobenzen lub nitrobenzen. Otrzymany barwnik zawiera miedź.

Przy użyciu innych metali, takich jak żelazo lub cynk, otrzymuje się odpowiednie związki, zawierające metal.

Przykład VII. Mieszaninę, składającą się z 50 części wagowych schlorowanej ftalocyjaniny miedziowej o zawartości 25% chloru, 36 części wagowych hydrochinonu, 16 części wagowych wodorotlenku potasu, 1 części wagowej pyłu miedziowego i 75 części naftalenu, ogrzewa się w zamkniętym naczyniu w ciągu 10 godzin do 320°C. Po oczyszczeniu w sposób, opisany w jednym z poprzednich przykładów, otrzymuje się 67 części wagowych barwnika o zielonym zabarwieniu z połyskiem.

Przykład VIII. Mieszaninę, składającą się z 50 części ftalocyjaniny miedziowej o zawartości 25% chloru, 42 części floroglucyny, 20 części wodorotlenku potasu, 1 części pyłu miedziowego i 75 części naftalenu, ogrzewa się w zamkniętym naczyniu w ciągu 10 godzin do 320°. Po usunięciu naftalenu gorącym alkoholem, wygotowaniu w rozcieńczonym kwasie solnym i przemy-

ciu otrzymuje się 56 części wagowych zielonego barwnika.

Przykład IX. 50 części wagowych schlorowanej ftalocyjaniny miedziowej o zawartości 25% chloru, 125 części wagowych alkoholu benzylowego, 16 części wagowych wodorotlenku potasu i 1 część wagową pyłu miedziowego ogrzewa się w zamkniętym naczyniu w ciągu 10 godzin do 320°C. Otrzymuje się przy tym 48 części wagowych barwnika o czystym zielonym zabarwieniu.

Przykład X. Mieszaninę, składającą się z 50 części schlorowanej ftalocyjaniny miedziowej o zawartości 25% chloru, 40 części wagowych *p* - oksybenzaldehydu, 16 części wagowych wodorotlenku potasu, 1 części wagowej pyłu miedziowego i 75 części wagowych naftalenu, ogrzewa się w zamkniętym naczyniu w ciągu 10 godzin do 320°C. Po oczyszczeniu metanolem i kwasem solnym otrzymuje się 76 części wagowych błyszczącego zielonego barwnika, który się słabo rozpuszcza w rozpuszczalnikach aromatycznych o wysokiej temperaturze wrzenia.

Przykład XI. Mieszaninę, składającą się z 29 części wagowych 8 - oksychinoliny, 30 części wagowych schlorowanej ftalocyjaniny miedziowej o zawartości 25% chloru, 10 części wagowych wodorotlenku potasu, 0,6 części wagowych pyłu miedziowego i 45 części wagowych naftalenu, ogrzewa się w ciągu 10 godzin do 350°C. Otrzymaną masę gotuje się najpierw w alkoholu, następnie w rozcieńczonym kwasie solnym, a pozostałość dobrze przemywa. W ten sposób otrzymuje się 39 części wagowych pięknego zielonego barwnika.

Przykład XII. 25 części wagowych schlorowanej ftalocyjaniny miedziowej o zawartości 25% chloru miesza się z 38 częściami wagowymi 1 - oksyantrachinonu, 9 częściami wagowymi wodorotlenku potasu, 0,5 części wagowej pyłu miedziowego i 38 częściami wagowymi naftalenu, po czym

mieszaninę ogrzewa się w zamkniętym naczyniu w ciągu około 10 godzin do 350°C. Otrzymaną masę gotuje się następnie w tróchlorobenzenie, przemywa alkoholem, następnie traktuje rozcieńczonym kwasem solnym i po wysuszeniu rozpuszcza w mocnym kwasie siarkowym oraz strąca. W ten sposób otrzymuje się 55 części wagowych ciemnozielonego barwnika.

Przykład XIII. Mieszaninę, składającą się z 30 części 5-ciokrotnie schlorowanej ftalocyjaniny miedziowej, 35 części wagowych wodorotlenku potasu i 0,6 części wagowych pyłu miedziowego, ogrzewa się w ciągu 10 godzin do 350°C w naczyniu zamkniętym. W ten sposób otrzymuje się zielony barwnik, który w sposób, opisany w jednym z poprzednich przykładów, można oczyścić i przeprowadzić w stan znacznego rozdrobnienia.

Przykład XIV. Mieszaninę, składającą się z 30 części wagowych mniej więcej 4 — 5-ciokrotnie schlorowanej ftalocyjaniny miedziowej, 37 części wagowych alkoholu dodecylowego, 10 części wagowych wodorotlenku potasu, 0,6 części wagowych pyłu miedziowego i 45 części wagowych naftalenu, ogrzewa się w zamkniętym naczyniu w ciągu około 8 — 10 godzin do 350°C. Otrzymaną masę gotuje się najpierw w alkoholu, przemywa, następnie traktuje rozcieńczonym kwasem solnym i powtórnie przemywa. Barwnik, otrzymany z wydajnością 25 części wagowych, jest pulchną zielononiebieską masą, która się łatwo rozpuszcza w benzenie, toluenie, ksylenie, nitrobenzenie, tróchlorobenzenie, alkoholu benzylovym, pirydynie i chinolinie z błyszczącym zielonym zabarwieniem i nadaje się np. do barwienia wosków. Barwnik, rozpuszczony w mocnym kwasie siarkowym i wlany w tym roztworze do wody, strąca się w postaci błyszczących zielonych płatków.

Przykład XV. Mieszaninę, składającą się z 30 części wagowych ftalocyjaniny

miedziowej o zawartości około 25% chloru, 50 części wagowych alkoholu cetylowego, 10 części wagowych wodorotlenku potasu, 0,6 części wagowych pyłu miedziowego i 45 części wagowych naftalenu, ogrzewa się w zamkniętym naczyniu w ciągu wielu godzin do 350°C. Barwnik oczyszcza się w sposób, opisany w przykładzie XIV, przy czym otrzymuje się 31 części wagowych pulchnej masy, która się rozpuszcza w rozpuszczalnikach organicznych jeszcze lepiej niż barwnik, otrzymywany sposobem według przykładu XIV. Posiada on zielone zabarwienie z połyskiem.

Podobne barwniki otrzymuje się w przypadku, gdy zamiast alkoholu cetylowego będzie się stosowało alkohol z tłuszczu kokosowego, alkohol z oleju olbrzotowego, alkohole zawarte w wosku, alkohole z tłuszczu ziarn palmowych lub alkohol oleinowy.

Przykład XVI. 5 części wagowych sodu rozpuszcza się w 150 częściach objętościowych alkoholu amylovogo, po czym dodaje się 50 części wagowych 14-krotnie schlorowanej ftalocyjaniny miedziowej i ogrzewa mieszaninę w ciągu około 10 godzin w zamkniętym naczyniu do 300 — 350°C. Barwnik oczyszcza się alkoholem i kwasem solnym. Jest to ciemnozielona masa, którą można przeprowadzić w stan znacznego rozdrobnienia przez rozpuszczenie i strącenie z kwasu siarkowego.

Przykład XVII. Mieszaninę, składającą się z 50 części wagowych schlorowanej ftalocyjaniny miedziowej o zawartości dokładnie 45 — 47% chloru, 150 części wagowych fenolu lub *p* - krezolu, 39 części wagowych wodorotlenku potasu i 1 części wagowej pyłu miedziowego, ogrzewa się w ciągu wielu godzin do 300°C. Wytworzony barwnik oczyszcza się alkoholem, amoniakiem, kwasem solnym i wodą. W ten sposób otrzymuje się 24 części wagowe oliwkowo-zielonego barwnika.

Przykład XVIII. Mieszaninę, składa-

jącą się z 50 części wagowych chloroftalocyjaniny miedziowej o zawartości około 45% chloru, 16 części wagowych wodorotlenku potasu i 0,5 części wagowej pyłu miedziowego, ogrzewa się do 300°C ze 150 częściami objętościowymi cykloheksanolu w ciągu około 10 godzin. Po przerobieniu w sposób, opisany w jednym z poprzednich przykładów, otrzymuje się około 25 części wagowych oliwkowozielonego barwnika.

Przykład XIX. Mieszaninę, składającą się z 50 części wagowych materiału wyjściowego, użytego w przykładzie XVIII, 45 części wagowych α - naftolu, 35 części wagowych wodorotlenku potasu, 0,5 części wagowej pyłu miedziowego i 75 części wagowych naftalenu, ogrzewa się w ciągu dłuższego czasu do 350°C. Po oczyszczeniu trójchlorobenzenem, alkoholem, kwasem solnym i wodą otrzymuje się 93 części wagowe zielonego barwnika.

Przykład XX. Mieszaninę, składającą się z 50 części wagowych ftalocyjaniny miedziowej o zawartości około 45% chloru, 31 części wagowych rezorcyny, 16 części

wagowych wodorotlenku potasu, 0,5 części wagowej pyłu miedziowego i 75 części wagowych naftalenu ogrzewa się w naczyniu zamkniętym do 320°C w ciągu 10 godzin. Otrzymany barwnik oczyszcza się przez wygotowanie go w trójchlorobenzenie, wymycie alkoholem i dodatkowe potraktowanie rozcieńczonym kwasem solnym i wodą. W ten sposób otrzymuje się 58 części wagowych oliwkowozielonego barwnika.

Zastrzeżenie patentowe.

Sposób wytwarzania barwników szeregu ftalocyjaninowego, znamienny tym, że barwniki szeregu ftalocyjaninowego, zawierające chlorowiec, ogrzewa się z organicznymi związkami wodorotlenowymi, stosowanymi w razie potrzeby w postaci ich związków z metalami.

I. G. Farbenindustrie
Aktiengesellschaft.

Zastępca: Inż. J. Wyganowski,
rzecznik patentowy.

