

URZĄD PATENTOWY w WARSZAWIE OPIS PATENTOWY

Nr 29456.

Kl. .

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Frankfurt n. M.

22a, 47/04

CO9b, 47/04

Sposób wytwarzania barwników szeregu ftalocyjaninowego.

Zgłoszono 14 stycznia 1938 r.

Udzielono 9 grudnia 1940 r.

Pierwszeństwo: 19 stycznia 1937 r. (Niemcy).

Stwierdzono, że otrzymuje się cenne barwniki szeregu ftalocyjaninowego ogrzewając pochodne orto - dwuchlorobenzenu z cyjankiem miedziawym w obecności substancyj, które umożliwiają rozpuszczenie się cyjanku metalu w mieszaninie reakcyjnej.

Jako materiały wyjściowe wspomnianego rodzaju można wymienić tytułem przykładu orto - dwuchloroanilinę, orto - dwuchlorofenole, jak również orto - dwuchlorozwiązki szeregu naftalenowego, antracenowego, antrachinonowego, pirenowego, perylenowego, chinolinowego, azafenantrenowego, benzoksazynowego i benzo-
tiazynowego. Wymienione orto - dwuchlorozwiązki mogą zawierać ponadto w dowolnym położeniu atomy chloru lub

bromu, jodu lub fluoru, albo grupy cyjanowe, rodanowe, nitrowe, alkyłowe, aryłowe, acylowe, aminowe oraz pochodne grup aminowych np. grupy alkylo-, arylo- lub acyloaminowe, poza tym pochodne grup oksy, grup eterowych, estrowych, merkaptowych, tioeterowych, następnie wolne lub podstawione grupy karboksylowe, (karbonoamidowe lub estrowe kwasów karbonowych), grupy kwasów sulfonowych, amidów kwasów sulfonowych, alkyloamidowe lub aryloamidowe kwasów sulfonowych albo inne atomy lub grupy atomów, które mogą być związane np. poprzez mostek azowy.

Zamiast stosować jako materiał wyjściowy gotowy cyjanek miedziawy można również użyć takich substancji, które w

warunkach przemiany przechodzą w ten związek. Na przykład zamiast stosowania wyłącznie cyjanku miedziawego można część jego zastąpić cyjankiem potasowca i solami miedzi, przy czym powstaje cyjanek miedziawy.

Wyżej opisaną przemianę przeprowadza się w obecności co najmniej jednej substancji, która umożliwia rozpuszczenie się cyjanku metalu w mieszaninie reakcyjnej. Do tego celu nadają się związki zasadowe, np. wyżej wrzące alkyloaminy, dwualkyloaminy, oksyalkyloaminy, dwuoksyalkyloaminy, alkyloaryloaminy, zasady pierścieniowe, jak pirydyny lub chinoliny. Szczególnie dobre wyniki uzyskuje się stosując te związki zasadowe razem z bardzo rozdrobnioną miedzią lub z solami miedzi, jak np. z chlorkiem miedziawym lub bromkiem miedziawym. Przebieg reakcji jest tym równomierniejszy, im mniej cyjanku miedziawego pozostaje podczas przemiany w stanie nierozpuszczonym. W niektórych przypadkach korzystnie jest stosować jednocześnie środek rozcieńczający. Jako taki środek mogą służyć same substancje, które czynią cyjanek miedziawy rozpuszczalnym w mieszaninie reakcyjnej. Można jednak stosować do tego celu również nadmiar orto - dwuchlorozwiązku, następnie benzen i jego pochodne, np. alkylobenzeny (ksyleny, trójmetylobenzeny), estry kwasu benzoesowego, alkohole o dużym ciężarze cząsteczkowym, fenole, nitrobenzen, dwufenyl, benzofenon, eter fenolowy, następnie naftalen, alkylonaftaleny i antracen.

W pewnych przypadkach można opisać materiały dodatkowe wytwarzać w mieszaninie reakcyjnej. Na przykład podczas reakcji orto - dwuchloroaniliny z cyjankiem miedziawym można do mieszaniny reakcyjnej dodawać nieco orto - dwubromoaniliny oraz odpowiadającą jej dodatkową ilość cyjanku miedziawego otrzymując w ten sposób bromek miedziawy.

W większości przypadków można dobierać materiały wyjściowe zależnie od rodzaju i ilości tak, że przeprowadzanie wspomnianej reakcji pod ciśnieniem staje się zbędne. Reakcję opisaną można również przeprowadzać w naczyniu zamkniętym. Niekiedy korzystne jest również wkraplanie powoli orto - dwuchlorozwiązku jako takiego lub w postaci jego roztworu do stopu, składającego się z cyjanku miedziawego i produktu umożliwiającego rozpuszczanie, dopiero w temperaturze reakcji. Temperatura reakcji zależy od materiałów wyjściowych i znajduje się na ogół powyżej 120°C; w większości przypadków znajduje się ona w granicach 150—250°C.

Wytwarzane barwniki otrzymuje się przeważnie z bardzo dobrymi wydajnościami, przy czym wytwarzane barwniki otrzymuje się na ogół w bardzo czystym stanie. Można je w zwykły sposób przeprowadzić w postać najkorzystniejszą do ich stosowania. W razie potrzeby można je również w ogólnie stosowany sposób uwolnić od zanieczyszczeń albo oddzielić od izomerów. Sole miedzi, pozostające po skończonej reakcji, można na ogół w połączeniu z procesem wydzielania barwnika ponownie przeprowadzić bezpośrednio w cyjanek, służący za materiał wyjściowy.

Barwniki wytwarzane sposobem niniejszym można stosować jako barwniki pigmentowe do najrozmaitszych celów, jak również do barwienia rozmaitych materiałów włóknistych.

Przykład I. Mieszaninę, składającą się z 50 części wagowych 1,2 - dwuchloroantrachinonu, 33 części wagowych cyjanku miedziawego, 29 części wagowych pirydyny i 250 części wagowych nitrobenzenu, ogrzewa się do wrzenia mieszając w ciągu około 6 godzin. Po ochłodzeniu odsysa się powstały barwnik i przemywa go alkoholem, następnie stężonym kwasem solnym i wreszcie wodą. Powstały barwnik stanowi cenny proszek, dający ciemną zielono-

niebieską kresę. Jest on rozpuszczalny w stężonym kwasie siarkowym z zielonym zabarwieniem i tworzy oliwkowobrazową kadt.

Przykład II. Mieszaninę, składającą się z 700 części wagowych amidu kwasu 3,4 - dwuchloro - 1 - benzoowego, 300 części wagowych amidu kwasu 3,4 - dwubromo - 1 - benzoowego, 860 części wagowych cyjanku miedziawego i 700 części wagowych pirydyny, ogrzewa się mieszając w ciągu paru godzin do temperatury 160 — 170°C. Następnie oddziela się barwnik przez wygotowanie stopu w stężonym kwasie solnym i wymycie wodą. Wytworzony barwnik stanowi ciemny niebieskawozielony proszek, rozpuszczalny w mocnym kwasie siarkowym z zielonym zabarwieniem. Otrzymuje się go z wydajnością wynoszącą 94% wydajności obliczonej.

Stosując jako produkt wyjściowy metyloamid kwasu 3,4 - dwuchlorobenzoowego otrzymuje się niebieskawozielony barwnik, rozpuszczający się w mocnym kwasie siarkowym z zielonym zabarwieniem o żółtym odcieniu.

Przykład III. Mieszaninę, składającą się z 500 części wagowych technicznego tróchlorobenzenu, 493 części wagowych cyjanku miedziawego, 390 części wagowych bromku miedziawego i 1200 części wagowych chinoliny, ogrzewa się mieszając w ciągu paru godzin do temperatury 230 — 240°C. Następnie mieszaninę reakcyjną przerabia się w sposób, opisany w przykładzie I, otrzymując przy tym 37 części wagowych ciemnego barwnika niebieskawozielonego, rozpuszczającego się w mocnym kwasie siarkowym z żółtawozielonym zabarwieniem. Ta wydajność odpowiada ilości orto - związków, zawartych w materiale wyjściowym.

Opisaną reakcję można przeprowadzić również stosując mniejsze ilości chinoliny i bromku miedziawego. Stosując jako pro-

dukt wyjściowy 2,4,5 - tróchlorotoluen otrzymuje się w taki sam sposób niebieskawozielony barwnik.

Przykład IV. Mieszaninę, składającą się z 20 części wagowych 3,4 - dwuchloroacetanilidu, 18 części wagowych cyjanku miedziawego, 14 części wagowych bromku miedziawego i 15 części wagowych pirydyny, ogrzewa się mieszając w ciągu paru godzin do temperatury 215 — 220°C. Do gorącej mieszaniny dodaje się mieszając 45 części wagowych dwuchlorobenzenu, a utworzony barwnik odsysa się. Po przemyciu metanolem, następnie mocnym kwasem solnym i wreszcie wodą otrzymuje się go w zupełnie czystym stanie. Wytworzony barwnik stanowi ciemnozielony proszek, rozpuszczający się w mocnym kwasie siarkowym z żółtawozielonym zabarwieniem.

W taki sam sposób z 3,4 - dwuchlorobenzanilidu i z 5,6-dwuchloro-2-acetotoluidydu otrzymuje się zielone barwniki. Stosując jako produkt wyjściowy 1,2 - dwubenzoylodwuamino - 3,4 - dwuchlorobenzon otrzymuje się również zielony barwnik, rozpuszczający się w mocnym kwasie siarkowym z brązowym zabarwieniem.

Przykład V. Mieszaninę, składającą się z 20 części wagowych 3,4 - dwuchloro - 4' - metylobenzofenonu, 14 części wagowych cyjanku miedziawego, 11 części wagowych bromku miedziawego i 20 części wagowych chinoliny, ogrzewa się mieszając w ciągu paru godzin do temperatury 220 — 230°C. Wytworzony stop miesza się następnie z mocnym kwasem solnym, a utworzony barwnik odsysa się. Po przemyciu kwasem solnym, następnie wodą i wreszcie metanolem, otrzymuje się go w stanie zupełnie czystym. Stanowi on niebieskawozielony proszek, rozpuszczający się w mocnym kwasie siarkowym z żółtawozielonym zabarwieniem, a w pirydynie — z jaskrawym niebieskawozielonym zabarwieniem.

Podobne barwniki otrzymuje się stosując jako produkt wyjściowy 3,4 - dwuchlorobenzofenon lub 3,4 - dwuchloro-2',5' - dwumetylobenzofenon albo metylodwuchlorobenzofenon, otrzymywany z 3,4 - dwuchlorotoluenu, chlorku benzoylu i chlorku glinu.

Przykład VI. Mieszaninę, składającą się z 25 części wagowych 3,4 - dwuchloroanizolu, 26 części wagowych cyjanku miedziawego, 20 części wagowych bromku miedziawego i 38 części wagowych chinoliny, ogrzewa się mieszając w ciągu paru godzin do temperatury 225 — 235°C. Po przerobieniu w sposób podany w przykładzie I otrzymuje się z dobrą wydajnością ciemnozielony barwnik, rozpuszczający się w mocnym kwasie siarkowym z czerwona-wobrazowym zabarwieniem, a w pirydynie — z zielonym zabarwieniem. W alkoholu etylowym barwnik ten rozpuszcza się z mocną żółtawozieloną fluorescencją.

Barwnik o podobnych właściwościach otrzymuje się stosując jako produkt wyjściowy 3,4 - dwuchlorofenetol.

Przykład VII. Mieszaninę, składającą się z 50 części wagowych 3,4 - dwuchlorotoluenu, 56 części wagowych cyjanku miedziawego, 45 części wagowych bromku miedziawego i 121 części wagowych chinoliny, ogrzewa się mieszając w ciągu paru godzin do temperatury 235 — 240°C. Po przerobieniu w sposób podany w przykładzie V otrzymuje się z bardzo dobrą wydajnością niebieski barwnik, rozpuszczający się w mocnym kwasie siarkowym z brązowożółtym zabarwieniem.

Przykład VIII. Mieszaninę, składającą się z 250 części wagowych 2, 4, 5, 2', 4', 5' - sześciochlorodwufenylometanu, 130 części wagowych cyjanku miedziawego, 104 części wagowych bromku miedziawego i 280 części wagowych chinoliny, ogrzewa się mieszając w ciągu paru godzin do temperatury 230 — 240°C. Po przerobieniu w sposób opisany w przykładzie V

otrzymuje się ciemnozielony barwnik, rozpuszczający się w mocnym kwasie siarkowym z brązowożółtym zabarwieniem, a w pirydynie — z zielonym zabarwieniem.

Przykład IX. Mieszaninę, składającą się z 100 części wagowych 3,4 - dwuchlorobenzeno-para-anizydydu, 63 części wagowych cyjanku miedziawego, 50 części wagowych bromku miedziawego i 135 części wagowych chinoliny, ogrzewa się w ciągu paru godzin do temperatury 220 — 225°C. Wytworzony produkt reakcji przeobraża się następnie w sposób opisany w przykładzie V otrzymując z dobrą wydajnością barwnik zielony, rozpuszczający się w mocnym kwasie siarkowym z zielonym zabarwieniem, a w pirydynie — z niebieskawozielonym.

Przykład X. Mieszaninę, składającą się z 50 części wagowych 6,7 - dwuchlorochinoliny, 46 części wagowych cyjanku miedziawego, 37 części wagowych bromku miedziawego i 66 części wagowych chinoliny, ogrzewa się w ciągu paru godzin do temperatury 225 — 230°C. Po przerobieniu w sposób podany w przykładzie V otrzymuje się z dobrą wydajnością ciemnoniebieski barwnik, rozpuszczający się w mocnym kwasie siarkowym z zielonym zabarwieniem. Po wylaniu roztworu w kwasie siarkowym na lód otrzymuje się połyskujący niebieski barwnik. Stosując jako produkt wyjściowy 1,4 - dwuazo - 2,3 - dwuchloronaftalen otrzymuje się ciemnozielony barwnik. Z 5,6,7,8 - dwubenzeno - 2,3 - dwuchlorofenazyny, otrzymanej z fenantrenochinonu i 1,2 - dwuamino - 3,4 - dwuchlorobenzenu, powstaje również ciemnozielony barwnik; jest on rozpuszczalny w mocnym kwasie siarkowym z czerwonym zabarwieniem.

Przykład XI. Mieszaninę, składającą się z 300 części wagowych 3,4,3',4' - czterochlorobenzofenonu, 180 części wagowych cyjanku miedziawego, 145 części wagowych bromku miedziawego i 340 części

wagowych chinoliny, ogrzewa się mieszając w ciągu paru godzin do temperatury 230 — 235°C. Po przerobieniu w sposób podany w przykładzie V otrzymuje się niebieskawozielony barwnik, rozpuszczający się w mocnym kwasie siarkowym z zielonym zabarwieniem, a w pirydynie z niebieskawozielonym zabarwieniem.

Przykład XII. Mieszaninę, składającą się z 50 części wagowych 3,4 - dwuchlorobenzeno - 1 - sulfonoamidu, 40 części wagowych cyjanku miedziawego, 32 części wagowych bromku miedziawego i 86 części wagowych chinoliny ogrzewa się mieszając w ciągu dłuższego czasu do temperatury 230°C. Otrzymuje się z bardzo dobrą wydajnością błyszczący zielony barwnik o odcieniu niebieskim.

Podobne barwniki otrzymuje się stosując zamiast 3,4 - dwuchlorobenzenosulfonoamidu 3,4 - dwuchlorobenzenosulfonofenylamid albo 3,4 - dwuchlorobenzenosulfometylofenylamid.

Przykład XIII. Mieszaninę, składającą się z 100 części wagowych estru izobutyloвого kwasu 3,4 - dwuchlorobenzoowego, 75 części wagowych cyjanku miedziawego, 60 części wagowych bromku miedziawego i 160 części wagowych chinoliny, ogrzewa się w ciągu paru godzin do temperatury 225 — 230°C i przerabia w zwykły sposób według przykładu V. Otrzymuje się niebieskawozielony barwnik, rozpuszczający się z niebieskawozielonym zabarwieniem w większości rozpuszczalników organicznych, takich jak np. metanol, etanol, aceton, chloroform, benzen lub toluen.

Zamiast estru izobutylowego kwasu 3,4 - dwuchlorobenzoowego można jako produkt wyjściowy stosować również i inne estry kwasu 3,4 - dwuchlorobenzoowego, np. estry amyłowe, cykloheksylowe lub oktodecyłowe. Barwniki otrzymywane w ten sposób rozpuszczają się dobrze w rozpuszczalnikach organicznych i nadają

się do otrzymywania lakierów z estrów i eterów celulozy.

Przykład XIV. Stop, otrzymany z 500 części wagowych 3,4 - dwuchlorofenolanu benzoowego, 336 części wagowych cyjanku miedziawego, 270 części wagowych bromku miedziawego i 728 części wagowych chinoliny, ogrzewa się mieszając w ciągu około 5 — 6 godzin do temperatury 230 — 240°C i przerabia w zwykły sposób według przykładu V. Otrzymuje się zielony barwnik.

Niebieskawozielony barwnik otrzymuje się stosując jako produkt wyjściowy fenolan 3,4 - dwuchlorobenzoowy.

Przykład XV. Mieszaninę, składającą się z 500 części wagowych benzenosulfonilo - 3,4 - dwuchloroaniliny, 327 części wagowych cyjanku miedziawego, 262 części wagowych bromku miedziawego i 705 części wagowych chinoliny, ogrzewa się mieszając w ciągu 5 — 6 godzin do temperatury 230 — 235°C. Po zwykłym przerobieniu otrzymuje się barwnik rozpuszczający się w rozcieńczonym ługu potasowcowym z zielonym zabarwieniem i strącający się po zakwaszeniu tego roztworu w postaci błyszczących zielonych kłaczek.

Przykład XVI. Mieszaninę, składającą się z 300 części wagowych 3,4 - dwuchlorodwufenylosulfonu, 300 części wagowych chinoliny, 150 części wagowych bromku miedziawego i 206 części wagowych cyjanku miedziawego, ogrzewa się w ciągu dłuższego czasu do temperatury 230 — 235°C. Po przerobieniu w sposób podany w przykładzie V otrzymuje się błyszczący niebieski barwnik.

Z 3,4,3',4' - czterochlorodwufenylosulfotlenku otrzymuje się ciemnozielony barwnik. Zielony barwnik otrzymuje się również z metyldwuchlorodwufenylosulfonu, wytwarzanego z 3,4 - dwuchlorotoluenu, benzenosulfochlorku i chlorku glinu.

Przykład XVII. Stop, otrzymany z 500 części dwufenyloamidu kwasu 3,4 - dwu-

chlorobenzoesowego, 620 części wagowych chinoliny, 230 części wagowych bromku miedziawego i 288 części wagowych cyjanku miedziawego, ogrzewa się w ciągu około 5 godzin do temperatury 230 — 235°C i przerabia w sposób podany w przykładzie V. Otrzymuje się przy tym z dobrą wydajnością niebieskawozielony barwnik, rozpuszczający się w mocnym kwasie siarkowym z zielonym zabarwieniem.

Podobne barwniki otrzymuje się stosując jako produkt wyjściowy fenyloamid kwasu 3,4 - dwuchlorobenzoesowego, cykloheksyloamid kwasu 3,4 - dwuchlorobenzoesowego albo też dwucykloheksyloamid tegoż kwasu. W tym ostatnio podanym przypadku otrzymuje się barwnik rozpuszczalny w benzenie i innych rozpuszczalnikach organicznych. Z 3,4 - dwuchlorobenzodehydrotiotoluidyny otrzymuje się zielony barwnik, rozpuszczający się w pirydynie z jaskrawym zielonym zabarwieniem.

Przykład XVIII. Mieszaninę, składającą się z 400 części wagowych estru etylowego kwasu 3,4 - dwuchlorobenzenosulfonowego, 663 części wagowych chinoliny, 247 części wagowych bromku miedziawego i 308 części wagowych cyjanku miedziawego, ogrzewa się mieszając w ciągu około 6 — 7 godzin do temperatury 230 — 235°C. Po ochłodzeniu wytworzony stop rozdrabnia się, wygotowuje w wodzie i odsącza od części nierozpuszczonej. Po odparowaniu wodnego roztworu do sucha otrzymuje się niebieski barwnik rozpuszczający się w wodzie z niebieskim zabarwieniem. Wodny roztwór tego barwnika zadany zasadami potasowcowymi zmienia nieznacznie odcień barwy w kierunku barwy niebieskiej o czerwonym odcieniu.

Przykład XIX. Mieszaninę, składającą się z 600 części metyloamidu kwasu 3,4 - dwuchlorobenzenosulfonowego, 1100 części wagowych chinoliny, 460 części wagowych bromku miedziawego i 480 części wagowych cyjanku miedziawego, ogrzewa

się mieszając w ciągu około 8 godzin do temperatury 220 — 230°C. Po przerobieniu w sposób podany w przykładzie V otrzymuje się ciemnozielony barwnik, rozpuszczający się w mocnym kwasie siarkowym z żółtawozielonym zabarwieniem; w rozcieńczonym ługu potasowcowym barwnik ten rozpuszcza się z zabarwieniem niebieskim o zielonym odcieniu, a po zakwaszeniu roztworu strąca się on ponownie bez zmiany. Z solami baru lub glinu barwnik ten daje barwne laki.

Niebieski barwnik dający niebieskawozieloną kresę otrzymuje się stosując jako produkt wyjściowy dwumetyloamid kwasu 3,4 - dwuchlorobenzenosulfonowego. Barwnik ten w przeciwieństwie do powyżej opisanego nie rozpuszcza się w ługu potasowcowym, a jego roztwór w mocnym kwasie siarkowym posiada żółtawozieloną barwę.

Przykład XX. Mieszaninę, składającą się z 150 części wagowych 4' - oksy - 3,4 - dwuchlorobenzofenonu (otrzymanego z chlorku 3,4 - dwuchlorobenzoylu, fenolu i chlorku glinu), 240 części wagowych chinoliny, 89 części wagowych bromku miedziawego i 111 części wagowych cyjanku miedziawego, ogrzewa się mieszając w ciągu około 6 — 8 godzin do temperatury 230°C. Po przerobieniu w sposób podany w przykładzie V otrzymuje się z bardzo dobrą wydajnością zielony barwnik, rozpuszczający się w mocnym kwasie siarkowym z żółtawobrazowym zabarwieniem; po wylaniu roztworu w kwasie siarkowym na lód otrzymuje się z powrotem barwnik nie zmieniony pod względem chemicznym, lecz w stanie rozdrobnienia, pożądanym ze względów kolorystycznych; w bardzo rozcieńczonym ługu potasowcowym rozpuszcza się on z zabarwieniem zielonym o żółtym odcieniu. Z solami wapniowców otrzymany barwnik tworzy zielone laki o żółtym odcieniu.

Przykład XXI. Mieszaninę, składającą

ca się z 200 części 3,4 - dwuchlorobenzenosulfometyloamidu, 222 części wagowych benzoylo - 3,4 - dwuchloroaniliny, 704 części wagowych chinoliny, 260 części wagowych bromku miedziawego i 326 części wagowych cyjanku miedziawego, ogrzewa się mieszając w ciągu około 6 — 8 godzin do temperatury 225 — 230°C. Po przerobieniu w sposób podany w przykładzie V otrzymuje się zielony barwnik, rozpuszczający się w mocnym kwasie siarkowym z żółtawozielonym zabarwieniem.

Przykład XXII. Mieszaninę, składającą się z 300 części wagowych 3',4' - dwuchlorofenylobenzoimidoazolu, 487 części wagowych chinoliny, 180 części wagowych bromku miedziawego i 225 części wagowych cyjanku miedziawego, ogrzewa się mieszając w ciągu dłuższego czasu do temperatury 225 — 230°C. Otrzymuje się z dobrą wydajnością zielony barwnik, rozpuszczający się w mocnym kwasie siarkowym z czerwonawobrazowym zabarwieniem, w wrzącej chinolinie zaś — z zabarwieniem zielonym o żółtym odcieniu.

Przykład XXIII. Mieszaninę, składającą się z 223 części wagowych 3,4 - dwuchlorobenzofenonosulfonianu sodowego, otrzymanego z 3,4 - dwuchlorobenzofenonu i 23%-owego oleum w temperaturze 90°C, 530 części wagowych chinoliny, 98 części wagowych bromku miedziawego i 123 części wagowych cyjanku miedziawego, ogrzewa się mieszając w ciągu około 6 godzin do temperatury 230 — 235°C. Otrzymany stop po ochłodzeniu miele się i wyciąga ciepłą wodą dotąd, aż zacznie spływać bezbarwna woda. Po odparowaniu wodnego roztworu otrzymuje się ciemnozielony barwnik, rozpuszczający się w wodzie z zielonym zabarwieniem o niebieskim odcieniu; roztwór wodny otrzymanego barwnika podczas czynienia go zasadowym zaledwie nieznacznie zmienia barwę ku błękitowi.

Przykład XXIV. Mieszaninę, składającą

się z 250 części wagowych benzoylo - 3,4 - dwuchloroaniliny, 250 części wagowych 3,4 - dwuchlorobenzoyloaniliny, 870 części wagowych chinoliny, 272 części wagowych bromku miedziawego i 340 części wagowych cyjanku miedziawego, ogrzewa się mieszając w ciągu dłuższego czasu do temperatury 230 — 235°C. Po przerobieniu w sposób podany w przykładzie V otrzymuje się z dobrą wydajnością zielony barwnik rozpuszczający się w chinolinie z jaskrawym niebieskawozielonym zabarwieniem.

Przykład XXV. Mieszaninę, składającą się z 204 części wagowych metyloamidu kwasu 3,4 - dwuchlorobenzoesowego, 191 części wagowych kwasu 3,4 - dwuchlorobenzoesowego, 851 części wagowych chinoliny, 314 części wagowych bromku miedziawego i 393 części wagowych cyjanku miedziawego, ogrzewa się mieszając w ciągu około 6 godzin do temperatury 230°C i przerabia w zwykły sposób. Otrzymuje się ciemnoniebieskozielony barwnik, rozpuszczający się w rozcieńczonym ługu potasowcowym z niebieskawozielonym zabarwieniem i dający niebieską kadź.

Jeżeli zamiast metyloamidu kwasu 3,4 - dwuchlorobenzoesowego użyje się 240 części wagowych metyloamidu kwasu 3,4 - dwuchlorobenzenosulfonowego, wówczas otrzymuje się niebieski barwnik o zielonym odcieniu, którego roztwór w ługu potasowcowym jest zabarwiony niebiesko; jeżeli zaś w powyższej mieszaninie zastąpi się metyloamid kwasu 3,4 - dwuchlorobenzoesowego równocząsteczkową ilością 3,4 - dwuchlorobenzoyloaniliny, to otrzymuje się również błyszczący niebieskawozielony barwnik.

Przykład XXVI. Mieszaninę, składającą się z 50 części wagowych 2,3 - dwuchlorotoluenu, 131 części wagowych chinoliny, 61 części wagowych cyjanku miedziawego i 49 części wagowych bromku miedziawego, ogrzewa się mieszając w ciągu

około 6 — 8 godzin do temperatury 225 — 230°C, po czym przerabia w sposób podany w przykładzie V. Otrzymuje się zielononiebieski barwnik, rozpuszczający się w mocnym kwasie siarkowym z żółtobrazowym zabarwieniem, który po rozcieńczeniu roztworu w kwasie siarkowym wodą ponownie się strąca w stanie niezmienionym.

Przykład XXVII. Mieszaninę, składającą się z 70 części wagowych 3,4 - dwuchlorodwufenyloeteru (otrzymanego z 3,4 - dwuchlorofenolu, bromobenzenu i stałego wodorotlenku potasowego), 60 części wagowych cyjanku miedziawego, 45 części wagowych bromku miedziawego i 260 części wagowych chinoliny ogrzewa się mieszając w ciągu dłuższego czasu do temperatury 230°C. Po przerobieniu w sposób podany w przykładzie V otrzymuje się zielony barwnik, rozpuszczający się w mocnym kwasie siarkowym z fioletowym zabarwieniem, a w wrzącej chinolinie — z jaskrawym zielonym zabarwieniem.

Przykład XXVIII. Mieszaninę, składającą się z 250 części wagowych 2,3 - dwuchlorobenzamidu, 280 części wagowych cyjanku miedziawego, 224 części wagowych bromku miedziawego i 600 części wagowych chinoliny, ogrzewa się mieszając w ciągu około 6 godzin do temperatury 225 — 230°C, po czym masę reakcyjną przerabia się w sposób podany w przykładzie V. Otrzymany barwnik stanowi niebieskawozielony proszek, rozpuszczający się w mocnym kwasie siarkowym z zabarwieniem zielonym o żółtym odcieniu.

Przykład XXIX. Mieszaninę, składającą się z 1000 części wagowych kwasu 3,4 - dwuchlorobenzoesowego, 1034 części wagowych cyjanku miedziawego, 414 części wagowych bromku miedziawego i 1862 części wagowych chinoliny, ogrzewa się mieszając w ciągu dłuższego czasu do temperatury 220 — 225°C. Po przerobieniu w sposób podany w przykładzie V otrzy-

muje się niebieski barwnik, rozpuszczający się w rozcieńczonym ługu potasowcowym z niebieskawozielonym zabarwieniem.

Stosując jako produkt wyjściowy kwas 2,4,5 - trójchlorobenzoesowy otrzymuje się zielony barwnik, rozpuszczający się w mocnym kwasie siarkowym z żółtawozielonym zabarwieniem, a w ługu potasowcowym z niebieskawozielonym zabarwieniem.

Przykład XXX. Mieszaninę, składającą się z 800 części wagowych 3,4 - dwuchlorobenzotrójfluorku, 737 części wagowych cyjanku miedziawego, 500 części wagowych bromku miedziawego i 110 części wagowych chinoliny, ogrzewa się mieszając w ciągu około 6 — 8 godzin do temperatury 225°C, po czym przerabia w zwykły sposób. Otrzymuje się niebieski barwnik o czerwonym odcieniu, rozpuszczający się w mocnym kwasie siarkowym z zielonym zabarwieniem.

Jeżeli jako produkt wyjściowy użyje się 3,4 - dwuchloronitrobenzen, to w podobny sposób otrzymuje się zielony barwnik.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania barwników szeregu ftalocyjaninowego, znamienny tym, że pochodne orto - dwuchlorobenzenu ogrzewa się z cyjankiem miedziawym w obecności zasady organicznej, np. pirydyny lub chinoliny, która powoduje rozpuszczanie się cyjanku miedziawego w mieszaninie reakcyjnej.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że pochodne orto - dwuchlorobenzenu ogrzewa się z cyjankiem miedziawym w obecności wyżej wspomnianej zasady organicznej i bromku miedziawego.

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