Warszawa, 18 lutego 1939 r.

URZĄD PATENTOWY C09b 47/06

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 27746. Kl. 22 ~~c, 6.~~ a, 47/06

Imperial Chemical Industries Limited
(Londyn, Wielka Brytania).

Sposób wytwarzania barwników ftalocyjaninowych.

Zgłoszono 27 sierpnia 1936 r.
Udzielono 17 grudnia 1938 r.

W patencie angielskim nr 322 169 opisano sposób wprowadzania w reakcję amoniaku albo niektórych amin pierwszorzędowych, np. aniliny, *p* - toluidyny i podobnych, z bezwodnikiem ftalowym, ftalo - imidem albo jedno- lub dwuamidem kwasu ftalowego w obecności żelaza, niklu albo miedzi, użytych w postaci metali lub związków metali, w celu otrzymywania barwników.

Związki, otrzymywane w ten sposób, należą do grupy związków zwanych ftalocyjaninami (Linstead i inni, Journal of the Chemical Society 1934, 1016 — 1039), a poszczególne związki, otrzymywane według patentu angielskiego nr 322 169, należy odpowiednio nazwać żelazo-, niklo- i miedzio - ftalocyjaninami.

Sama ftalocyjanina o wzorze $(C_8H_4N_2)_4 . H_2$ oraz niektóre inne metalo - - ftalocyjaniny o wzorze ogólnym $(C_8H_4N_2)_4 . Me$ (w którym *Me* oznacza metal) są użyteczne jako barwniki i zostały opisane (patrz Linstead i inni, locum cito).

Przedmiotem wynalazku niniejszego jest sposób wytwarzania metalo - ftalocyjanin, będących dobrymi barwnikami, z łatwo dostępnych materiałów wyjściowych.

Wynalazek niniejszy ma na celu przede wszystkim uniknięcie niedogodności

dawnych procesów, związanych z otrzymywaniem materiałów wyjściowych.

Sposób ten opiera się na spostrzeżeniu, że miedzio - ftalocyjaniny można łatwo wytwarzać ogrzewając bezwodnik ftalowy z mocznikiem oraz substancją, oddającą miedź.

Rozumie się zresztą, że związki pośrednie, niezbędne do wytwarzania niektórych ftalocyjanin, mogą być łatwiej dostępne niż potrzebne poszczególne bezwodniki ftalowe. Wobec tego też zakres wynalazku nie jest ograniczony do stosowania bezwodników ftalowych, jako materiałów wyjściowych. Wynalazek posiada również szczególne zalety techniczne, związane z jego wykonywaniem.

Zgodnie z wynalazkiem wytwarza się metalo - ftalocyjaniny, a mianowicie: glino-, chromo-, kobalto-, miedzio-, żelazo- i niklo - ftalocyjaniny, ogrzewając bezwodnik ftalowy (nazwa ta obejmuje również bezwodniki kwasów *1,2-* i *2,3* - naftaleno - - dwukarbonowych) lub odpowiedni wolny kwas względnie jego sól amonową z mocznikiem i z danym metalem albo z substancją zawierającą dany metal, najlepiej jednak z wolnym metalem albo jego solą.

Podczas ogrzewania substancji tych ze sobą powstaje stopiona masa, która w temperaturze około 200°C zaczyna zielenieć wskutek wytwarzania się metalo - - ftalocyjaniny. Masę tę należy mieszać, aby zapewnić jej jednorodność. Użyty metal albo związek metalu może się oczywiście nie rozpuszczać. Temperaturę około 200 — 220°C utrzymuje się dopóty, aż przestanie się wytwarzać barwnik, a masa staje się wówczas coraz bardziej pastowata lub ewentualnie zestala się. Dobrze jest, a nawet jest rzeczą konieczną, stosować pewien nadmiar mocznika. Podczas reakcji może się wydzielać nieco amoniaku. Należy zaznaczyć, że wywiązywanie się amoniaku nie jest prawdopodobnie bezpośrednio związane z wytwarzaniem pigmentu, gdyż wydajność nie wzrasta, jeśli przez mieszaninę stopioną przepuszcza się amoniak gazowy albo jeśli do mieszaniny reakcyjnej wprowadza się węglan amonu.

Przy użyciu wolnego metalu temperatura reakcji jest nieraz wyższa od 200 — 220°C i może dosięgać 290°C.

Najkorzystniejszy sposób wykonywania wynalazku polega na ogrzewaniu bezwodnika ftalowego z nadmiarem mocznika i solą metalu, zdolną do wytworzenia trwałej metalo - ftalocyjaniny.

Sposób według wynalazku przeprowadza się tak, że miesza się razem składniki reakcji, ogrzewa je, mieszając, gdy mieszanina stanie się ciekła, a następnie podnosi się temperaturę, aż zacznie wytwarzać się barwnik. Wówczas ogrzewa się mieszaninę reakcyjną w dalszym ciągu, aż ustanie wytwarzanie się barwnika. Następnie masę tę oziębia się, rozciera, odpowiednio przemywa w celu usunięcia ewentualnego nadmiaru składników, oczyszcza i obrabia dalej, jak opisano poniżej.

Należy zaznaczyć, że otrzymywana wydajność nie jest równa na ogół wydajności teoretycznej w stosunku do któregokolwiek z organicznych składników reakcji. Wydajność otrzymywanego związku może zależeć od kolejności, w jakiej wprowadza się w reakcję poszczególne substancje, i zwykle jest większa, jeśli najpierw stopi się bezwodnik ftalowy, następnie doda soli metalu, a wreszcie — mocznika.

Jest rzeczą korzystną, lecz nie zawsze konieczną dodawanie soli metalu w postaci bezwodnej; tak więc zarówno uwodniony chlorek miedzi *($CuCl_2 . 2H_2O$)*, jak sól bezwodna (Bödker, Zeitschrift für physikalische Chemie 1897, 22 506), daje równie dobre wyniki.

Wydajność można polepszyć dodając do mieszaniny składników kwasu borowe-

go. W obecności tego kwasu mieszanina reakcyjna pieni się tylko w słabym stopniu. Kwasu borowego nie trzeba stosować w ilości dostatecznej do wytworzenia znanego ftalanu boru (patrz Berichte der deutschen Chem. Gesellschaft 36, 2225).

Jako podstawione związki ftalowe (oprócz wspomnianych kwasów naftaleno - - dwukarbonowych) należy wymienić: kwasy jedno-, dwu- i trójchlorowcoftalowe oraz ich pochodne, kwasy nitro - ftalowe i ich pochodne, kwasy benzeno - trój- i -czterokarbonowe, np. kwas hemimelitowy, trójmelitowy i piromelitowy. W związku z tym należy zaznaczyć, że sposób według wynalazku niniejszego umożliwia otrzymywanie ftalocyjanin ze związków, które nie łatwo jest przeprowadzić w związki pośrednie, odpowiednie do użycia w dawniejszych sposobach. Przy użyciu kwasu trójmelitowego do wytwarzania miedzio - - ftalocyjaniny według wynalazku niniejszego powstaje prawdopodobnie związek czterokarbonowy.

Oczywiście, w razie potrzeby, w celu otrzymania specjalnych odcieni barwnych można stosować mieszaniny różnych pochodnych ftalowych. Można np. zastosować mieszaninę bezwodnika ftalowego i *3,6* - dwuchloro- albo *4,5* - dwuchloroftalowego. W ten sposób można otrzymywać miedzio - ftalocyjaniny o pożądanym zielonym odcieniu.

Jako substancje dostarczające miedzi przy wytwarzaniu miedzio - ftalocyjanin najlepiej jest stosować sole miedzi, a zwłaszcza haloidki. Również i te haloidki wykazują różnice w zachowaniu się; w podobnych warunkach chlorek miedziowy daje lepsze wyniki niż chlorek miedziawy.

Dotyczy to również wyboru substancji dostarczających innych metali. Najlepiej jest stosować haloidki, a zwłaszcza chlorki tych metali.

Poniższe przykłady służą do wyjaśnienia wynalazku. Części oznaczają części wagowe.

Przykład I. Miesza się i ogrzewa 74 części bezwodnika ftalowego, 74 części mocznika i 16,7 części chlorku glinowego. Po stopieniu mieszaniny miesza się ją. Skoro temperatura osiągnie 210°C, stop nagle się zabarwia.

Sproszkowany stop wyciąga się gorącym rozcieńczonym wodnym roztworem wodorotlenku sodowego, a następnie gorącym rozcieńczonym wodnym roztworem kwasu solnego. Otrzymuje się 40 części zielonego drobno-krystalicznego proszku, który jest glino-ftalocyjaniną i po rozpuszczeniu w kwasie siarkowym, strąceniu wodą, odsączeniu, przemyciu i, w razie potrzeby, wysuszeniu znajduje się w stanie dość miałko rozdrobnionym do użycia go, jako barwnika pigmentowego. Daje on bardzo jaskrawe błękitnawozielone odcienie.

Zamiast 16,7 części chlorku glinowego można zastosować 20,3 części bezwodnego chlorku żelazowego, aby otrzymać związek — żelazo-ftalocyjaninę — podaną niżej w przykładzie IV.

Przykład II. 74 części bezwodnika ftalowego, 74 części mocznika i 13,6 części fluorku chromowego (CrF_3) traktuje się, jak opisano w przykładzie I. Otrzymuje się 35 części proszku zabarwionego oliwkowo, który barwi na oliwkowy odcień. Jest to chromo-ftalocyjanina.

Zamiast fluorku chromowego można stosować chlorek chromowy ($CrCl_3$) w postaci wodzianu znajdującego się w handlu.

Przykłady III i IV podano w następującej tabeli. W przykładach tych ilości bezwodnika ftalowego, mocznika, temperatura oraz czas ogrzewania są takie same, jak podano w przykładzie I, różnią się od siebie jedynie użyte sole, ich zaś ilości są sobie równoważne w odniesieniu do metalu.

Przykład	Użyta sól	Barwa otrzymanego produktu
III	Chlorek kobaltawy	Błękitna
IV	„ żelazawy	Ciemnozielona

Te dwa związki są to kobalto- i żelazo--ftalocyjaniny.

Przykład V. 18 części bezwodnika ftalowego, 18 części mocznika i 4 części bezwodnego chlorku miedziowego mieszając ogrzewa się razem w temperaturze około 200 — 220°C w ciągu około 1 godz. Po oziębieniu stop rozciera się, wyciąga wrzącą wodą i odsącza. Otrzymany produkt jest surową miedzio-ftalo-cyjaniną. Wydajność dobra.

Przykład VI. 140 części ftalanu dwuamonowego, 100 części mocznika i 20 części bezwodnego chlorku miedziowego miesza się razem i ogrzewa na łaźni olejowej w temperaturze 160 — 220°C w ciągu 4 godz w otwartym naczyniu, zaopatrzonym w mieszadło. Wywiązuje się amoniak i początkowo pastowata masa staje się ciemnobłękitna i zestala się. Masę tę oziębia się, rozciera i przemywa gorącym rozcieńczonym wodnym ługiem sodowym, następnie gorącym rozcieńczonym wodnym roztworem kwasu solnego. Tak otrzymana miedzio-ftalocyjanina nie jest dość miałko rozdrobniona w celu użycia jej jako barwnika, wskutek czego rozpuszcza się ją w około 8-krotnej ilości wagowej kwasu siarkowego (o ciężarze właściwym 1,84). Powstały roztwór wylewa się do wody (użytej w przybliżeniu w ilości dostatecznej do wytworzenia 5%-owego roztworu kwasu siarkowego). Rozcieńczoną zawiesinę odsącza się, a powstałą pastę przemywa wodą. Pastę tę przechowuje się do użytku lub suszy, zależnie od tego, czy pożądana jest wodna pasta pigmentowa, czy też suchy proszek odpowiedni do zmieszania z olejami lub pokostami w celu wytworzenia farby.

Barwnik otrzymuje się z wydajnością wynoszącą około 50% ilości teoretycznej w stosunku do użytego ftalanu dwuamonowego.

Przykład VII. Sposób według tego przykładu przeprowadza się w naczyniu zamkniętym. 109 części ftaloimidu, 67 części mocznika, 25 części bezwodnego chlorku miedziowego miesza się i ogrzewa w temperaturze około 200 — 220°C w autoklawie. Wytworzony produkt przerabia się, jak opisano w przykładzie V. Barwnik otrzymuje się z wydajnością wynoszącą 70% w stosunku do użytego ftaloimidu.

W poniżej umieszczonej tabeli podano przykłady wytwarzania miedzio-ftalocyjanin, przy czym ilości stosowanych substancji oraz sposób otrzymywania ich są takie same, jak w przykładzie I, z wyjątkiem odpowiednich ilości rozmaitych podstawionych bezwodników ftalowych.

Przykład nr	Związek wyjściowy	Barwa otrzymanego produktu
VIII	bezwodnik *4* - chloroftalowy	zielonkawobłękitna
IX	bezwodnik *3,6* - dwuchloroftalowy	błękitnozielona
X	bezwodnik *4,5* - dwuchloroftalowy	błękitnozielona

Przykład XI. W tym przykładzie wykazano zwiększenie wydajności, osiągnięte przy użyciu sulfamanu amonowego, jako środka pomocniczego. 60 części mocznik-

ka i 120 części sulfamanu amonowego miesza się ze sobą i ogrzewa do 100°C; do tej stopionej gorącej masy mieszając dodaje się mieszaninę 100 części bezwodnika ftalowego i 20 części bezwodnego chlorku miedziowego. Po dodaniu wszystkiego podnosi się stopniowo temperaturę do 220°C i utrzymuje ją na tym poziomie dopóty, aż miedzio-ftalocyjanina przestanie się już tworzyć. Następnie oziębioną mieszaninę rozdrabnia się, przemywa itd., jak opisano w przykładzie I. Miedzio-ftalocyjaninę otrzymuje się z wydajnością wynoszącą 80% ilości teoretycznej w stosunku do bezwodnika ftalowego.

Przykład XII. Mieszaninę 5,7 części bezwodnego chlorku miedziowego i 27,5 części mocznika ogrzewa się do 160°C. Do stopionej masy, którą się miesza, wprowadza się mieszaninę 18,5 części bezwodnika ftalowego i 9 części bezwodnika 3,6 - dwuchloro-ftalowego. Dodawanie tych składników trwa 15 minut i w ciągu tego czasu temperatura wzrasta do 220°C. Następnie zwiększa się ją do 220 — 240°C i utrzymuje na tym poziomie w ciągu 2 godzin. Wówczas mieszaninę reakcyjną oziębia się, rozciera i zagotowuje z wodą. Następnie odsącza się, przemywa stosując najpierw gotowanie z rozcieńczonym wodnym roztworem wodorotlenku sodowego, po czym — z rozcieńczonym wodnym roztworem kwasu solnego. Wreszcie znowu przemywa się wodą i suszy.

Przy zastosowaniu otrzymanego związku jako barwnika pigmentowego w atramencie litograficznym otrzymuje się atrament ten o odcieniu zielonym.

Przykład XIII. 50 części kwasu hemimelitowego, 100 części mocznika, 5 części kwasu borowego i 8 części bezwodnego chlorku miedziowego rozciera się i ogrzewa stopniowo mieszaninę do 240°C, po czym powstały stop usuwa się z naczynia, rozciera i spieka w temperaturze 300°C dopóty, aż ilość powstającego pigmentu przestanie wzrastać. Spieczony produkt rozciera się i wyciąga 100 częściami wody, zawierającej ilość wodorotlenku sodowego dostateczną do zalkalizowania mieszaniny; substancję stałą odsącza się, suszy i rozpuszcza w 10-krotnej (w stosunku do jego wagi) ilości stężonego kwasu siarkowego, następnie roztwór ten wylewa się do wody, odsącza, przemywa wodą do zobojętnienia i suszy. Suchy produkt jest błękitnawozielonym krystalicznym proszkiem, trudno rozpuszczającym się w słabym roztworze amoniaku.

Podobny produkt otrzymuje się, jeśli zamiast kwasu hemimelitowego zastosuje się kwas trójmelitowy.

Przykład XIV. 130 części mocznika, 5 części kwasu borowego mieszając stapia się razem. Gdy temperatura stopu osiągnie 150°C, wprowadza się mieszaninę 100 części bezwodnika ftalowego i 20 części chlorku miedziowego (bezwodnego). Następnie ogrzewa się masę reakcyjną do 200°C, aż do zakończenia wytwarzania się barwnika. Wówczas masę reakcyjną oziębia się i przerabia, jak opisano w przykładzie VI. Miedzio-ftalocyjaninę otrzymuje się z wydajnością wynoszącą 65 części.

Przykład XV. Mieszaninę 59 części mocznika i 13 części bezwodnego chlorku niklawego mieszając ogrzewa się do 170°C. Do stopionej masy mieszając dodaje się porcjami w ciągu ½ godziny 59 części bezwodnika ftalowego. Podczas dodawania temperatura wzrasta do 210°C, po czym podnosi się ją do 220 — 230°C i utrzymuje na tym poziomie w ciągu 3 godz. Następnie masę reakcyjną oziębia się, rozciera i przemywa kolejno gorącą wodą, gorącym rozcieńczonym wodnym roztworem kwasu solnego i gorącym rozcieńczonym wodnym roztworem wodorotlenku sodowego. Wreszcie znów przemywa się wodą i suszy. Otrzymuje się niklo-ftalo-cyjaninę z dobrą wydajnością.

Przykład XVI. Mieszaninę 15 części

bezwodnika *3,6* - dwu - chloroftalowego i 15 części mocznika mieszając ogrzewa się do 150°C. Następnie do masy tej w ciągu 10 min wprowadza się mieszając mieszaninę 3,5 części bezwodnego chlorku niklu i 15 części mocznika. W ciągu tego okresu czasu temperatura wzrasta do 210°C. Po skończonym dodawaniu podnosi się temperaturę do 240 — 250°C i utrzymuje ją na tym poziomie w ciągu 5 godz.

Następnie masę reakcyjną oziębia się, rozciera i gotuje z rozcieńczonym wodnym roztworem kwasu solnego, a potem — z rozcieńczonym wodnym roztworem wodorotlenku sodowego. Otrzymany barwnik suszy się następnie w temperaturze 100°C. Jest to niklo-okta-chloroftalocyjanina, posiadająca błękitnawozielone zabarwienie.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania barwników ftalocyjaninowych, znamienny tym, że bezwodnik ftalowy lub bezwodnik kwasu *1,2*- albo *2,3* - naftalenodwukarbonowego albo odpowiednie wolne kwasy lub też jednoester tych kwasów względnie ich sól amonową albo podstawione związki ftalowe ogrzewa się z mocznikiem oraz z metalem lub substancją zawierającą metal, zdolny do wytworzenia trwałej metalo-ftalocyjaniny.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako substancję zawierającą metal stosuje się sól glinu, chromu, kobaltu, miedzi, żelaza albo niklu.

3. Sposób według zastrz. 1 lub 2, znamienny tym, że jako substancję, zawierającą metal, stosuje się haloidek (a najlepiej chlorek) metalu.

4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamienny tym, że jako pochodną ftalową stosuje się pochodną chloro-ftalową.

5. Sposób według zastrz. 1 — 4, znamienny tym, że reakcję przeprowadza się w temperaturze 200 — 300°C.

6. Sposób według zastrz. 1 — 5, znamienny tym, że do mieszaniny składników reakcji dodaje się kwasu borowego.

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

Druk L. Bogusławskiego i Ski, Warszawa.