

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

50650

Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 30.XI.1963 (P 103 108)

Pierwszeństwo: 7.XII.1962 Rumunia

Opublikowano: 30.I.1966

Kl.

22, 47/10

MKP C 09 b

47/10

UKD



Właściciel patentu: Ministerul Industriei Petrolului si Chimiei, Bukareszt (Rumunia)

Sposób wytwarzania zielonego pigmentu ftalocyjaninowego

1

Znane są liczne sposoby otrzymywania zielonego pigmentu ftalocyjaninowego. Sposoby te można podzielić na dwie główne grupy, przy czym do pierwszej z nich należą te, które wymagają stosowania wysokiego ciśnienia, a do drugiej te, w których proces przebiega pod ciśnieniem atmosferycznym.

W pierwszym przypadku jako czynnik chlorujący stosuje się chlor lub związki zawierające chlor, na przykład SO_2Cl_2 , SOCl_2 , SCl_2 i tym podobne, w obecności katalizatorów, na przykład SbCl_3 , SbCl_5 , FeCl_3 , AlCl_3 , a reakcja przebiega w temperaturze 175—300°C w ciągu długiego czasu, sięgającego nawet 48 godzin. Liczba atomów chloru wprowadzonych do cząsteczki waha się od 12 do 15.

Syntezę pod normalnym ciśnieniem prowadzi się w stopie nieorganicznym lub organicznym, względnie w rozpuszczalniku albo w fazie pseudofluidalnej.

W stopie nieorganicznym, zazwyczaj utworzonym z chłorku glinowego, zmieszanego z chlorkiem sodowym lub z chlorkami żelaza, niklu, miedzi albo antymonu, względnie z innymi chlorkami czy siarczanami, jak również z tlenkami lub halogenkami siarki, chlorowcowanie prowadzi się przy użyciu gazowego chloru w temperaturze do 200°C, a czas reakcji waha się od 3 do 50 godzin. I tak, jak podano w szwajcarskim opisie patentowym nr 361.070, chlorowcowanie prowadzi się przy użyciu gazowego chloru w stopie AlCl_3 w obecności SO_2 i (albo) związków stanowiących tlenohalogenki

2

siarki, przy czym chlor wprowadzany jest w kilku etapach w ciągu długiego okresu czasu, a czas reakcji wynosi co najmniej 1½ godziny.

Inny sposób podany w opisie patentowym NRF nr 1.059.595, polega na tym, że chlorowcowanie prowadzi się w nieorganicznym stopie mieszaniny AlCl_3 , NaCl , HSO_3Cl i NaF w ciągu 3 godzin, przy czym płynność masy reakcyjnej nie zawsze jest zapewniona.

Zgodnie z wynalazkiem zielony pigment ftalocyjaninowy otrzymuje się przez chlorowanie błękitu miedziowo-ftalocyjaninowego w płynnej masie z chłorku glinowego i chłorku tynylu, do której po dodaniu błękitu ftalocyjaninowego wprowadza się kwas chlorosulfonowy. Masę reakcyjną miesza się w temperaturze 165—175°C w ciągu 15 minut do 1 godziny, przy czym zależnie od molowego stosunku błękitu ftalocyjaninowego do kwasu chlorosulfonowego oraz w zależności od czasu trwania reakcji otrzymuje się chlorowaną ftalocyjaninę o 14—16 atomach chloru w cząsteczce.

Sposób według wynalazku jest bliżej opisany w poniższych przykładach.

Przykład I. W kolbie czterosztykowej, zaopatrzonej w mieszało, termometr, chłodnicę zwrotną i otwór załadowniczy, ogrzewano na łaźni olejowej 100 g bezwodnego AlCl_3 i 85 g SOCl_2 i w temperaturze 45—50°C, przy ciągłym mieszaniu, dodawano 15 g błękitu miedziowo-ftalocyjanino-

wego, a następnie ogrzewano dalej do 130—140°C. Po osiągnięciu tej temperatury do płynnej masy reakcyjnej dodawano w ciągu 40 minut 50 HSO₃Cl, po czym ogrzano do 165—175°C, to jest do temperatury rośnienia i utrzymywano ją przez 15 minut, a następnie zawartość kolby wylano do 3 litrów wody, zawierającej 20 ml stężonego kwasu solnego. Po dobrym wymieszaniu osad odsączono, przemyto wodą, wysuszono i zmielono. Otrzymano zielony pigment miedziowo-ftalocyjaninowy o 14 otomach chloru w cząsteczce.

Przykład II. Postępując jak w przykładzie I, ale utrzymując temperaturę reakcji przez godzinę po dodaniu kwasu chlorosulfonowego, otrzymano zielony pigment ftalocyjaninowy o 15 atomach chloru w cząsteczce.

Przykład III. 10 g błękitu miedziowo-ftalocyjaninowego wprowadzono do mieszaniny 100 g AlCl₃ i 85 g SOCl₂, a po ogrzaniu do temperatury 130—140°C dodano 50 g HSO₃Cl. Zawartość kolby mieszano przez 15 minut w temperaturze rośnienia, a następnie wylano do 3 litrów wody. Postępując dalej, jak w przykładzie I, otrzymano zielen ftalocyjaninową z 15 atomami chloru w cząsteczce.

Przykład IV. Prowadzono proces, jak w przykładzie III, ale utrzymywano temperaturę 175—180°C w ciągu 1 godziny. Po wysuszeniu otrzymano 19 g pigmentu ftalocyjaninowego o 16 atomach chloru w cząsteczce.

Sposób według wynalazku umożliwia bezpośrednie otrzymywanie zielonego pigmentu ftalocyjaninowego o żądanym stopniu schlorowania, aż do 16 atomów chloru w cząsteczce, przy czym produkt jest czysty, wydajność procesu pod ciśnieniem atmosferycznym wysoka, a czas trwania reakcji nie przekracza dwóch godzin.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania zielonego pigmentu ftalocyjaninowego o dużej zawartości chloru w cząsteczce przez chlorowanie błękitu miedziowo-ftalocyjaninowego kwasem chlorosulfonowym w stopie pod ciśnieniem atmosferycznym i w temperaturze poniżej 180°C, **znamienny tym**, że błękit miedziowo-ftalocyjaninowy rozpuszcza się w ciekłej mieszaninie chlorku glinowego i chlorku tionylu, a następnie chloruje kwasem chlorosulfonowym.