

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

59068

Patent dodatkowy
do patentu

Kl. 22 ^{a 47/08} ~~5 7702~~ 07

Zgłoszono: 03.X.1966 (P 116 713)

Pierwszeństwo: _____

MKP C 09 b 47106

Opublikowano: 28.II.1970

UKD

Współtwórcy wynalazku: inż. Maria Haładaj, mgr inż. Tadeusz Katarasiński, inż. Mirosław Smolis

Właściciel patentu: Wolskie Zakłady Przemysłu Barwników, Wola Krzysztoporska (Polska)

Sposób otrzymywania beta-formy ftalocyjaniny miedzi

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania beta-formy ftalocyjaniny miedzi z surowej ftalocyjaniny miedzi, otrzymywanej w procesie suchej kondensacji (stapiania) bezwodnika kwasu ftalowego i mocznika.

Beta-forma ftalocyjaniny miedzi jako odporna odmiana na działanie rozpuszczalników aromatycznych znajduje zastosowanie w produkcji farb i lakierów i farb graficznych, opartych na tych rozpuszczalnikach.

Dotychczas znane były sposoby otrzymywania beta-formy ftalocyjaniny metodą syntezy rozpuszczalnikowej oraz na drodze obróbki fizycznej w stężonych kwasach szczególnie chlorowodorowym, bromowodorowym, siarkowym, benzenosulfonowym w obecności cieczy hydrofobowych jak ksylen, toluen, tróchlorobenzen. Pod wpływem działania tych kwasów ftalocyjanina przechodziła w sól, którą następnie hydrolizowano w wodzie, alkoholach, lub zasadach aromatycznych.

Opis patentowy duński nr. 85237 przewiduje obróbkę surowej ftalocyjaniny miedzi z małą ilością stężonego kwasu siarkowego (70%), lub oleum. Powstający w czasie tej obróbki siarczany ftalocyjaniny poddany zostaje hydrolizie w wodzie. Produkt hydrolizy traktowany jest w środowisku wodnym w temperaturze 50°C związkami aromatycznymi w ciągu pół godziny, w wyniku czego otrzymuje się gotowy handlowy pigment, głównie w formie be-

2

ta. Istotą tego sposobu jest stosowanie 70% kwasu siarkowego, lub 20% oleum i przeprowadzenie procesu w specjalnym typie ugniataki. Sposób ten nie gwarantuje otrzymania wyłącznie formy beta, dając jedynie pigment o wysokim stopniu dyspersji.

Wadą znanych sposobów jest brak możliwości usunięcia zanieczyszczeń występujących w surowej ftalocyjaninie, niebezpieczeństwo zatrucia i poparzenia pracowników spowodowane stosowaniem stężonych kwasów szczególnie chlorowodorowego i bromowodorowego, a także otrzymywanie nie czystej beta-formy ftalocyjaniny, ale mieszaniny form alfa i beta.

Sposób według wynalazku polega na gotowaniu surowej ftalocyjaniny miedzi w rozcieńczonym kwasie siarkowym o stężeniu 5—10% wagowych, a następnie po odsączeniu i przemyciu wodą, gotowaniu w rozcieńczonym wodnym roztworze wodorotlenku sodowego o stężeniu 3—5% wagowych. Najkorzystniejsze okazało się gotowanie zarówno w kwasie siarkowym jak i następnie w roztworze wodorotlenku sodowego w ciągu 4 godzin.

Czynności te mają na celu odmycie zawartych w ftalocyjaninie zanieczyszczeń, powstałych w wyniku niecałkowitej kondensacji bezwodnika kwasu ftalowego i mocznika. Następnie ftalocyjaninę odsącza się przemywa i suszy, po czym wysuszoną traktuje się ksylenem w temperaturze 130—140°C w ciągu 3—5 godzin. Ilość ksyleny dobiera się tak,

aby stosunek wagowy ftalocyjaniny do ksylenu wynosił 1:5—1:10.

Traktowanie ksylenem w podanych wyżej warunkach powoduje całkowitą zmianę formy krystalicznej alfa surowej ftalocyjaniny w formę beta.

Obecność wody w tym stadium procesu nie pozwala na osiągnięcie podanych wyżej temperatur, a proces zmiany formy krystalicznej w temperaturze niższej zachodzi bardzo wolno, lub nie zachodzi wcale.

Sposób według wynalazku pozwala na otrzymanie czystej beta formy krystalicznej ftalocyjaniny z surowej ftalocyjaniny miedzi, a dodatkową jego zaletą jest pominięcie uciążliwego stosowania stężonych kwasów.

Przykład. Do 1500 części wagowych wody dodaje się stopniowo mieszając 150 części wagowych kwasu siarkowego, a następnie 200 części wagowych surowej zmielonej ftalocyjaniny miedzi. Mieszaninę gotuje się w ciągu 4 godzin, po czym odsącza i przemywa wodą. Otrzymaną pastę ładuje się do roztworu wodorotlenku sodowego, sporządzonego z 1500 części wagowych wody i 75 części wagowych wodorotlenku sodowego. Mieszaninę gotuje się mieszając w ciągu 4 godzin. Zawiesinę odsącza się i przemywa osad wodą do reakcji obojętnej. Pastę barwnika suszy się w temperaturze 100°C.

Wysuszoną i zmieloną ftalocyjaninę w ilości 140 części wagowych ładuje się porcjami do aparatu zawierającego 1400 części wagowych ksylenu. Zawartość aparatu mieszając utrzymuje się w temperaturze 130—140°C w ciągu około 4 godzin pod chłodnicą zwrotną. Po analitycznym stwierdzeniu

zakończenia przemiany formy alfa w beta odsącza się ksylen, a jego resztki z osadu usuwa się przy pomocy destylacji z parą wodną. Odsączony osad ftalocyjaniny jako pastę wodną suszy się w temperaturze do 85°C. Wysuszoną i zmieloną grubokrystaliczną beta formę ftalocyjaniny miedzi, rozdrabnia się do wielkości ziaren rzędu 0,05 mikrona znanymi sposobami na przykład przez ucieranie z pulweryzowanym chlorkiem sodowym i dwumetyloaniliną, lub aniliną.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania beta-formy ftalocyjaniny miedzi z surowej ftalocyjaniny miedzi, otrzymanej przez stapianie bezwodnika kwasu ftalowego i mocznika przy zastosowaniu obróbki w ksylenie, **znamienny tym**, że surową ftalocyjaninę miedzi poddaje się gotowaniu w roztworze kwasu siarkowego o stężeniu 5—10% wagowych, a następnie po odsączeniu i przemyciu wodą, poddaje gotowaniu w wodnym roztworze wodorotlenku sodowego o stężeniu 3—5% wagowych, przy czym zachodzi jej oczyszczenie, następnie odsączoną, przemytą i wysuszoną ftalocyjaninę poddaje się działaniu ksylenu w temperaturze 130—140°C w ciągu 3—5 godzin, przy czym ilość ksylenu dobiera się tak, aby stosunek wagowy ftalocyjaniny do ksylenu wynosił 1:5—1:10.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że surową ftalocyjaninę miedzi gotuje się w kwasie siarkowym w ciągu 4 godzin, a następnie w wodnym roztworze wodorotlenku sodowego w ciągu 4 godzin.