

Warszawa, 7 marca 1938 r.

URZĄD PATENTOWY



6098 49/04

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 25998.

Kl. 22 ^{α, 47/04} ~~6, 6~~

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

Sposób wytwarzania barwników ftalo-cyjaninowych.

Zgłoszono 22 października 1936 r.

Udzielono 29 grudnia 1937 r.

Pierwszeństwo: 23 października 1935 r. dla zastrz. 1, 2; 17 grudnia 1935 r. dla zastrz. 3, 4 (Niemcy).

Jak wiadomo, ftalo - cyjaniny można wytwarzać za pomocą rozmaitych sposobów, np. przez ogrzewanie o - dwuchlorowco - benzenów względnie związków o - chlorowco - cyjano - benzenowych z cyjankiem miedziawym, albo przez reakcję aromatycznych związków o - dwucyjanowych z miedzią lub solami miedzi albo innymi metalami lub związkami metali. Ftalocyjaniny zasadniczo wykazują kolor błękitny, a co najwyżej błękitny z odcieniem zielonkawym. Dotychczas jednakże nie udało się jeszcze w tej grupie związków otrzymać barwników wyraźnie zielonych o dobrej czystości i dostatecznej trwałości.

Wynalazek niniejszy opiera się na spo-

strzeżeniu, że ftalo - cyjaniny, podstawione w rdzeniach aromatycznych grupami fenylowymi, wykazują czyste zielone odcienie i dzięki temu nadają się doskonale do celów barwienia, np. jako barwniki pigmentowe. Przedmiotem niniejszego wynalazku jest zatem sposób wytwarzania barwników ftalo - cyjaninowych z ftalo - nityrłów podstawionych grupami fenylowymi. Ponadto wynalazek opiera się na spostrzeżeniu, że dobre właściwości barwarskie wykazują również takie ftalo - cyjaniny poprzednio wspomnianego typu, w których grupy fenylowe są połączone z rdzeniami aromatycznymi ponadto za pomocą człona mostkowego. A więc sposób stanowiący odmia-

nię poprzednio wspomnianego sposobu polega na tym, że jako materiały początkowe stosuje się takie ftalo - nitryle, podstawione grupami fenyłowymi, które są z tymi grupami związane ponadto za pomocą człona mostkowego. Przykładami ftalo - nitrylów podstawionych grupami fenyłowymi i połączonych z tymi grupami za pomocą człona mostkowego są o - dwunitryle tlenku dwufenylenu albo fluorenonu. Odpowiednimi metalami są: miedź, kobalt, nikiel i żelazo; przy użyciu metali tych otrzymuje się barwniki, zawierające metal związany kompleksowo; natomiast przy zastosowaniu metali potasowców, np. w postaci alkoholatów, powstają w wyniku reakcji przypuszczalnie barwniki wolne od metali. Zakres wynalazku niniejszego obejmuje oczywiście również sposoby wykonania, polegające na tym, że się stosuje takie materiały wyjściowe, które dopiero w ciągu reakcji przekształcają się przejściowo we ftalo - nitryle podstawione grupami fenyłowymi w rdzeniu aromatycznym. Jako przykład takiego sposobu wykonywania wynalazku może służyć ogrzewanie odpowiednich związków o - dwuchlorowców względnie o - chlorowco - cyjanowych z cyjankiem miedziawym.

Ftalo - cyjaniny, które można otrzymać według wynalazku, można za pomocą odpowiedniej obróbki przeprowadzić w postać miazgę rozdrobnioną. Można to np. uskutecznić przez rozpuszczenie ftalo - cyjanin w chinolinie, po czym tak otrzymany roztwór wlewa się do rozcieńczonego kwasu solnego, albo też przez rozpuszczanie ftalo - cyjanin w kwasie etylo - siarkowym, po czym tak otrzymany roztwór wlewa się do wody, albo też przez zmieszanie albo zmielenie ftalo - cyjanin w obecności środka rozpraszającego rozpuszczającego się w wodzie. W przypadku, gdy grupy fenyłowe zawierają podstawniki, uniemożliwiające sulfonowanie, można przeprowadzenie ftalo - cyjanin w stan miazgę roz-

drobnioną uskutecznić również przez rozpuszczenie tych ftalo - cyjanin w kwasie siarkowym, a następnie wylanie tak otrzymanego roztworu do wody. Jeśli grupy fenyłowe nie zawierają żadnych takich podstawników uniemożliwiających sulfonowanie, można otrzymywane ftalo - cyjaniny sulfonować za pomocą oleum albo jednowodzianu kwasu siarkowego. Otrzymywane w ten sposób kwasy sulfonowe barwników ftalo - cyjaninowych wytwarzanych nowym tym sposobem są w postaci ich laków metalicznych również cennymi barwnikami pigmentowymi.

Przykład I. 0,46 części wagowych sodu metalicznego rozpuszcza się w 41 częściach objętościowych alkoholu amyłowego. Do roztworu, ogrzanego do 70°C, wprowadza się następnie 8,16 części wagowych 4 - fenylo - ftalo - nitrylu. Następnie mieszaninę ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną do wrzenia w ciągu pół godziny. Otrzymany barwnik odsącza się, przemywa alkoholem, a następnie oczyszcza przez wylugowanie gorącym alkoholem. Barwnik, powstający z dobrą wydajnością, rozpuszcza się w kwasie etylo - siarkowym, a następnie wytrąca się go przez wylanie do rozcieńczonego kwasu octowego o stężeniu 80% przy jednoczesnym mieszanii. Powstały osad odsącza się, przemywa wodą i suszy. Otrzymany barwnik wykazuje czysty odcień jaskrawozielony. Jest to prawdopodobnie barwnik wolny od metalu, który jest szczególnie odpowiedni, jako barwnik pigmentowy. Przez rozpuszczenie go w jednowodzianie kwasu siarkowego albo w oleum można go sulfonować, a następnie stosować w postaci laków również jako barwnik pigmentowy.

Przykład II. 10 części wagowych 3,4 - dwucyjano - dwufenylu (4 - fenylo - ftalo - nitrylu) i 40 części wagowych chlorku miedziawego ogrzewa się w obecności małych ilości pirydyny w ciągu 20 — 25 minut do temperatury 200 — 210°C. Po osty-

gnięciu otrzymany stop rozdrabnia się, a następnie wygotowuje z alkoholem i kwasem solnym. Jako pozostałość otrzymuje się ftalo - cyjaninę, wytworzoną z dobrą wydajnością, jako bezpostaciowy ciemno - zielony proszek, który jako barwnik pigmentowy wyróżnia się czystym zielonym odcieniem i wybitną odpornością na działanie światła. W celu przeprowadzenia go w stan miazgi rozdrobniony rozpuszcza się go np. w chinolinie i wytrąca przez wylanie otrzymanego roztworu opisanej ftalo - cyjaniny do kwasu solnego.

3,4 - dwucyjano - dwufenyl, służący jako materiał wyjściowy, otrzymuje się znanymi metodami z 3 - nitro - 4 - amino - dwufenylu, przy czym najpierw grupę aminową przeprowadza się metodą Sandmeyera w grupę cyjanową, następnie grupę nitrową redukuje się do grupy aminowej i tę grupę również przeprowadza się w grupę cyjanową.

Przykład III. 10 części wagowych 3,4 - dwucyjano - dwufenylu i 5 części wagowych chlorku miedziawego miesza się dokładnie z 40 częściami wagowymi bezwodnego siarczynu sodowego i ogrzewa w ciągu godziny do 180°C, przy czym otrzymuje się ten sam produkt, jak opisano w przykładzie II. Wytworzony produkt przerabia się w zwykły sposób, t. j. miesza się go z wodą i wygotowuje z rozcieńczonym kwasem solnym oraz rozcieńczonym ługiem sodowym. Otrzymana przy tym pozostałość, nierozpuszczająca się ani w kwasie solnym, ani w ługu sodowym, jest czystym związkiem miedziowym.

Przykład IV. Mieszaninę 5,6 części wagowych bezwodnego chlorku niklu, 20 części wagowych 3,4 - dwucyjano - dwufenylu i 60 części wagowych chinoliny ogrzewa się w ciągu godziny do 200°C. Po ostygnięciu mieszając wylewa się mieszaninę reakcyjną do nadmiaru kwasu solnego i wyciąga surowy barwnik alkoholem na gorąco. W ten sposób otrzymuje się z wydaj-

nością 15,3 części wagowych (= 71,3% ilości teoretycznej) zielony barwnik o odcieniu błękitnawym.

Przykład V. 8 części wagowych 3,4 - dwucyjano - dwufenylu i 4 części wagowe chlorku kobaltowego rozciera się dokładnie z 32 częściami wagowymi siarczynu sodowego i ogrzewa w ciągu pół godziny do 230°C. Po wygotowaniu z rozcieńczonym kwasem solnym i ługiem sodowym otrzymuje się 6,5 części wagowych błękitnozielonego barwnika z wydajnością około 75,5% wydajności teoretycznej.

Przykład VI. 60 części wagowych chinoliny i 20 części wagowych 3,4 - dwucyjano - dwufenylu ogrzewa się z 20 częściami wagowymi bezwodnego chlorku cynowego w ciągu godziny w temperaturze 180° — 200°C. Podwójny związek barwnika z chinoliną krystalizuje się z dobrą wydajnością w postaci małych igieł; otrzymuje się go w postaci czystej przez odessanie i przemycie pirydyną i alkoholem. Przez rozpuszczenie w kwasie etylo - siarkowym i wylanie do wody uzyskuje się czysty zielony barwnik wolny od chinoliny.

Barwnik, zawierający cynę, który można otrzymać według sposobu wyżej opisanego, można przez działanie oleum łatwo przeprowadzić w kwas cztero - sulfonowy; kwas ten jest bardzo czystym lakowym barwnikiem zielonym z odcieniem żółtawym o bardzo dobrej odporności na działanie światła.

Przykład VII. 40 części wagowych benzofenonu i 20 części wagowych 3,4 - dwucyjano - dwufenylu ogrzewa się z 10 częściami wagowymi pyłku cynkowego w ciągu około godziny w temperaturze 230 — 250°C. Następnie benzofenon odpędza się z parą wodną, pozostałość wygotowuje się z rozcieńczonym kwasem solnym i ługiem sodowym i wyciąga gorącym alkoholem w aparacie do wylugowywania. Otrzymuje się w ten sposób z dobrą wydajnością zielony

barwnik, który za pomocą kwasu etylo - siarkowego można przerobić na pastę.

Przykład VIII. Roztwór 41 części wagowych 3,4 - dwucyjano - dwufenylu w 205 częściach wagowych chinoliny mieszając zadaje się powoli 20,5 części wagowych bezwodnego chlorku glinowego i w ciągu około 2 godzin ogrzewa do 200°C, a następnie w ciągu około 2 godzin — do 220°C.

Zielono zabarwioną mieszaninę reakcyjną przerabia się, jak opisano w przykładzie IX.

Barwnik pigmentowy, otrzymywany w ten sposób i zawierający glin, można łatwo przez działanie środkami sulfonującymi przeprowadzić w kwasy sulfonowe, rozpuszczalne w wodzie.

Przykład IX. 205 części wagowych chinoliny, 41 części wagowych 3,4 - dwucyjano - dwufenylu i 23 części wagowe bezwodnego chlorku żelazawego mieszając ogrzewa się w ciągu około 2 godzin w temperaturze 230 — 235°C.

Zielono zabarwioną mieszaninę reakcyjną, jeszcze ciepłą, mieszając wlewa się do nadmiaru rozcieńczonego kwasu solnego, odsąca wytrącony barwnik, przemycza go i w celu dalszego oczyszczania wygotowuje, aż do wyczerpania, z rozcieńczonym ługiem sodowym i alkoholem.

Barwnik, w ten sposób otrzymywany i zawierający żelazo, jest ciemnozielonym proszkiem, rozpuszczającym się w pirydynie z zabarwieniem zielonym o odcieniu błękitnawym. Barwnik ten przez potraktowanie jednowodnianem kwasu siarkowego można łatwo sulfonować; otrzymany kwas sulfonowy daje z rozcieńczonym ługiem sodowym oraz hydro - siarczynem brunatno - czerwona kadejkę.

Przykład X. 41 części wagowych 3,4 - dwucyjano - dwufenylu i 22 części wagowe gleyty ołowianej mieszając ogrzewa się początkowo do 200 — 210°C, a po zestaleniu się stopu utrzymuje się w ciągu 3 — 4 godzin temperaturę około 210°C. Po osty-

gnięciu kruchą stopioną masę rozdrabnia się i wygotowuje z rozcieńczonym kwasem octowym oraz rozcieńczonym ługiem sodowym. Wreszcie w celu dalszego oczyszczenia surowy barwnik wyciąga się gorącą pirydyną. Otrzymuje się w ten sposób jaskrawozielony barwnik pigmentowy o odcieniu żółtawym.

Przykład XI. 4 części wagowe cztero - fenylu - 4 - miedzio - ftalo - cyjaniny w zamkniętym naczyniu w zwykłej temperaturze poddaje się działaniu par 4 części wagowych bromu. Po kilku godzinach brom zostaje prawie całkowicie związany przez barwnik. Wytworzony ciemno zabarwiony produkt przyłączenia ogrzewa się w zamkniętym naczyniu w ciągu 2 godzin do 200°C, przy czym przy jednoczesnym uwalnianiu się bromo - wodoru brom wchodzi do cząsteczki barwnika, jako podstawnik. Z wydajnością prawie ilościową otrzymuje się przy tym nadzwyczaj czysty zielony barwnik pigmentowy, zawierający brom; odcień barwy tego barwnika w porównaniu z odcieniem materiału wyjściowego jest nieco przesunięty ku barwie żółtej.

Przykład XII. 107 części wagowych suchego nitrobenzenu, 17,7 części wagowych 4' - nitro - 3,4 - dwucyjano - dwufenylu (otrzymanego przez znitrowanie 3,4 - dwucyjano - dwufenylu i oddzielenie trudno rozpuszczalnego produktu głównego od łatwiej rozpuszczalnych izomerów; punkt topnienia 231°C), 4,2 części wagowych chlorku miedziawego i 0,9 części wagowych czystej pirydyny mieszając ogrzewa się w ciągu 2 godzin w temperaturze 180 — 185°C. Następnie nitro - benzen odpędza się z parą wodną i wygotowuje pozostałość z kwasem solnym i ługiem sodowym.

Pozostałość, nierozpuszczona w kwasie solnym i ługu sodowym, jest czystym barwnikiem, zawierającym miedź. Otrzymuje się go z wydajnością 15,5 części wagowych (= 81,0% wydajności teoretycznej), jest on zabarwiony zielono z odcieniem żółta-

wym. W rozpuszczalnikach nie rozpuszcza się, natomiast rozpuszcza się w jednowodzianie kwasu siarkowego z zabarwieniem czerwono-brunatnym.

Przykład XIII. Mieszaninę 96 części wagowych suchego nitro - benzenu, 12,2 części wagowych 4' - acetylo - amino - 3,4 - dwucyjano - dwufenylu (otrzymanego ze związku nitrowego przez redukcję i zacetylowanie), 2,8 części wagowych chlorku miedziawego i 0,6 części wagowych czystej pirydyny ogrzewa się w ciągu około 2 godzin do temperatury 180 — 185°C. Po odsączeniu pozostałość przemywa się alkoholem i wyciąga kwasem solnym. Otrzymuje się zielony barwnik, nierozpuszczający się w rozpuszczalnikach, z wydajnością 7,9 części wagowych (= 61% wydajności teoretycznej).

Przykład XIV. Mieszaninę 24 części wagowych benzofenonu, 4,8 części wagowych chlorku miedziawego, 2,4 części wagowych 3,4,4' - trójcyjano - dwufenylu (wytworzonego z 4,4' - dwucyjano - 3 - sulfonianu sodowego przez sublimację z bezwodnym żelazycyjankiem potasu w próżni wysokiego stopnia; punkt topnienia 250 — 253°C) i 0,5 części wagowych czystej pirydyny ogrzewa się w ciągu godziny mniej więcej do 250°C. Następnie wytworzony barwnik odsącza się, przemywa pirydyną i wyciąga zimnym kwasem solnym. Otrzymuje się zielony barwnik o odcieniu żółtawym z wydajnością 1,2 części wagowych (= 45,0% wydajności teoretycznej).

Podobny barwnik otrzymuje się, jeśli jako materiał wyjściowy zastosuje się sól sodową kwasu 4,4' - dwucyjano - dwufenylu - 3,3' - dwusulfonowego.

Przykład XV. 21 części wagowych chinoliny, 7 części wagowych trójbromo - dwufenylu, otrzymanego przez zbromowanie 2 - amino - dwufenylu i zastąpienie grupy aminowej bromem według Sandmeyera, 5 części wagowych cyjanku miedziawego i 2,5 części wagowych bromku miedziawego

ogrzewa się w ciągu 5 — 6 godzin w temperaturze 245 — 250°C. Mieszaninę reakcyjną rozcieńcza się pirydyną, odsącza wydzielony barwnik, przemywa pirydyną i wygotowuje z rozcieńczonym kwasem solnym. Otrzymuje się czysty zielony barwnik pigmentowy z odcieniem błękitnym; barwnik ten rozpuszcza się w jednowodzianie kwasu siarkowego (ulegając sulfonowaniu) z zabarwieniem ziemistobrunatnym i zawiera reszty fenyłowe w położeniu 3 względem pierścienia ftalo - cyjaniny. Przy użyciu jako materiału wyjściowego 4 - amino - dwufenylu otrzymuje się taki sam barwnik z resztami fenyłowymi w położeniu 4.

Przykład XVI. 2,6 części wagowych ftalo - nitrylu, 4,1 części wagowych 3,4 - dwucyjano - dwufenylu, 2 części wagowe chlorku miedziawego i 16 części wagowych bezwodnego siarczanu sodowego rozciera się dokładnie i ogrzewa w ciągu około godziny do 180 — 185°C. Po wygotowaniu z kwasem solnym i ługiem sodowym otrzymuje się barwnik z wydajnością 6,7 części wagowych (= 91,2% wydajności teoretycznej).

Otrzymany produkt jest błękitno-zielonym barwnikiem pigmentowym o doskonałej odporności na działanie światła. Z jego zachowania się podczas sulfonowania wynika, że nie jest on mechaniczną mieszaniną ftalocyjaniny, wytworzonej z ftalo - nitrylu, oraz ftalocyjaniny, wytworzonej z 3,4 - dwucyjano - dwufenylu. Miedzio - ftalo - cyjanina wytworzona z ftalo - nitrylu zostaje bowiem zupełnie nienaruszona przez jednowodzian kwasu siarkowego, natomiast miedzio - ftalo - cyjanina, otrzymana z 3,4 - dwucyjano - dwufenylu, w tych warunkach daje łatwo rozpuszczający się kwas cztero - sulfonowy. Natomiast produkt, który można otrzymać według danych, zawartych w ustępie 1 tego przykładu, daje podczas rozpuszczania w jednowodzianie kwasu siarkowego kwas dwu - sulfonowy, który trudno, lecz całkowicie

rozpuszcza się w wodzie. Produkt, który można otrzymać przez mocne sulfonowanie, jest odpowiedni do wytwarzania barwników lakowych.

Przykład XVII. 5 części wagowych tlenku 2,3 - dwucyjano - dwufenylenu ogrzewa się z 1,5 częściami wagowymi chloru miedziawego w obecności 30 części wagowych benzofenonu z dodatkiem 0,5 części wagowych pirydyny w ciągu 2 godzin w temperaturze 180 — 190°C. Po ostudzeniu i rozcieńczeniu alkoholem otrzymany barwnik odsąca się, przemywa go alkoholem, a pozostałe resztki benzofenonu usuwa się za pomocą pary wodnej. Następnie pozostałość wygotowuje się z kwasem solnym, odsąca i przemywa wodą, a następnie alkoholem. Barwnik ten ma postać małych zielonych blaszek i może być bezpośrednio stosowany do druku graficznego. Jest on nierozpuszczalny w stężonym kwasie siarkowym (95 %-owym), natomiast łatwo rozpuszcza się z zabarwieniem fioletowym w kwasie etylosiarkowym. Podczas rozpuszczania w jednowodzianie zachodzi sulfonowanie, przy czym początkowo błękitny barwnik przybiera barwę bordoczerwoną.

Kwasy sulfonowe otrzymane przez sulfonowanie barwnika zawierającego miedź, który można otrzymać według poprzedniego ustępu za pomocą jednowodzianu, są w postaci swych laków barwnych cennymi zielonymi barwnikami pigmentowymi.

Tlenek 2,3 - dwucyjano - dwufenylenu daje z chlorkiem niklu względnie chlorkiem kobaltu przy użyciu chinoliny jako rozpuszczalnika, podobne barwniki. Kompleks nikłowy wykazuje odcień podobny jak wyżej opisany kompleks miedziowy. Kompleks kobaltowy wykazuje odcień nieco bardziej żółtawy. Sulfo - kwasy wytworzone z tego kompleksu kobaltowego dają brunatnoczerwoną kadt.

Jeśli tlenek 2,3 - dwucyjano - fenylenowy ogrzewa się z amylanem sodowym w

obecności alkoholu amylowego i o - dwuchloro - benzenu, to otrzymuje się kompleks, zawierający sól, który przez potraktowanie rozcieńczonymi kwasami przechodzi w barwnik wolny od metalu. Barwnik ten rozpuszcza się w jednowodzianie z zabarwieniem błękitnym. Jednakże przy tym łatwo, a jeszcze prędzej przy ogrzewaniu, następuje sulfonowanie barwnika, przy czym barwa zmienia się na czerwono-brunatną; podczas wylewania do wody kwas sulfonowy wydziela się w postaci zielonych kłaczek o odcieniu żółtawym.

Tlenek 2,3 - dwucyjano - dwufenylenowy, służący jako materiał wyjściowy, można otrzymać z tlenku 3 - amino - dwufenylenowego przez sulfonowanie (np. w nitro - benzenie za pomocą kwasu chloro - sulfonowego), następnie przez zastąpienie grupy aminowej cyanem według reakcji Sandmeyera i następującą po tym sublimację soli sodowej w próżni ponad suchym żelazo - cyjankiem potasowym. Po przekrystalizowaniu z o - dwuchloro - benzenu wykazuje on punkt topnienia 277 — 278°C.

Przykład XVIII. 1 część wagową 2,3 - dwucyjano - fluorenonu ogrzewa się do mniej więcej 250°C z 1 częścią wagową bromku miedziawego w 3 częściach wagowych chinoliny, aż do całkowitego zakończenia procesu wytwarzania barwnika. Po skończonej reakcji powstały barwnik odsąca się i przemywa pirydyną i alkoholem. Otrzymany barwnik po przerobieniu na pastę z jednowodzianem tworzy zieleń o odcieniu żółtawym.

2,3 - dwucyjano - fluorenon, stosowany jako materiał wyjściowy, otrzymuje się w sposób opisany w przykładzie XVII z 2 - amino - fluorenonu. Jest on żółtym proszkiem, który nie topnieje jeszcze w temperaturze 300°C.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania barwników fta-

lo - cyjaninowych, znamienny tym, że ftalo - nitryle podstawione grupami fenyłowymi ogrzewa się z metalami lub związkami metali.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że stosuje się miedź względnie związki miedzi.

3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako materiały wyjściowe stosuje się takie ftalo - nitryle, podstawione grupami fenyłowymi, które są z grupami

tymi połączone za pomocą członów mostkowego.

4. Sposób według zastrz. 3, znamienny tym, że stosuje się miedź względnie związki miedzi.

I. G. Farbenindustrie
Aktiengesellschaft.

Zastępca: K. Czempiński,
rzecznik patentowy.