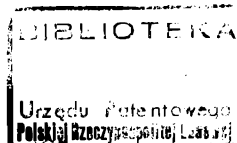


Warszawa, 24 marca 1937 r.

URZĄD PATENTOWY



CO96 63/00<sup>2</sup>

## RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 24480.

a, 63/00  
Kl. 22 ~~f, 12~~

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

### Sposób wytwarzania barwników lakowych.

Zgłoszono 18 kwietnia 1936 r.

Udzielono 26 stycznia 1937 r.

Pierwszeństwo: 20 kwietnia 1935 r. (Niemcy).

Przez ogrzewanie pochodnych aromatycznych kwasów o - dwukarbonowych, powstałych przez związanie azotu z atomami węgla obu sąsiednich grup karboksylowych, lub też przez ogrzewanie produktów podstawienia takich kwasów, np. dwunitrylu ftalowego, o - cyjanobenzoamidu, dwunitryli kwasu naftaleno - o - dwukarbonowego jako takich lub łącznie z metalami, związkami metali lub innymi substancjami otrzymuje się cenne produkty barwne, tak zwane ftalocyjaniny, które, o ile nie zawierają jeszcze grup sulfonowych, można następnie sulfonować.

Stwierdzono, że można otrzymywać cenne barwniki lakowe, jeżeli kwasy sulfonowe otrzymywane w powyżej podany sposób traktuje się w roztworze wodnym związkami metali odpowiednimi do two-

żenia lak, zwłaszcza rozpuszczalnymi solami metali, tlenkami metali lub ich wodorotlenkami. Kwasy sulfonowe w postaci ich soli potasowcowych rozpuszczają się w wodzie z zabarwieniem ciemnoniebieskim i są stosowane celowo jako takie w sposobie według wynalazku niniejszego. Jako związki metali nadające się do wytwarzania lak należy wymienić np. rozpuszczalne sole, tlenki lub wodorotlenki wapnia, strontu, baru, magnezu, glinu, żelaza, kobaltu, cynku, manganu i niklu. Częstokroć jest rzeczą korzystną przeprowadzać wytwarzanie się lak w obecności ciał dodatkowych, np. mydeł żywicznych, rozpuszczalnych żywic sztucznych i środków rozpraszających. Proces wytwarzania lak uskutecznić można w środowisku obojętnym, kwaśnym lub też zasadowym.

Przykład I. 7 części wagowych soli sodowej kwasu sulfonowego substancji błękitnej, otrzymywanej przez ogrzewanie dwunitrylu ftalowego w obecności chlorku miedziawego i pirydyny (sól tę otrzymuje się przez sulfonowanie substancji błękitnej pięciokrotną ilością 30%-owego oleum i ogrzewanie w ciągu godziny do 80°C, przez wylewanie na lód i zobojętnianie sodą oraz następujące po tym wysalanie), rozpuszcza się w 100 częściach wagowych wody, ogrzewa i przez dodanie 9 części wagowych chlorku baru strąca się. Otrzymuje się błyszczący zielonkawo-błękitny barwnik lakowy.

Zamiast chlorku baru można również stosować odpowiednią ilość chlorku wapnia lub chlorku cynku. W podobny sposób postępuje się przy stosowaniu soli magnezowych lub manganowych w celu otrzymania lak.

Przykład II. 10 części wagowych soli sodowej, wymienionej w przykładzie I, dodaje się do zawiesiny 200 części wagowych wodzianu gliny. Błyszczącą niebieską laskę glinową oddziela się w zwykły sposób i suszy.

Przykład III. Z 20 części wagowych szpatu ciężkiego wytwarza się zawiesinę w roztworze 10 części wagowych siarczanu glinu i 5 części wagowych sody w 135 częściach wagowych wody i zadaje roztworem 12 części wagowych chlorku baru w 88 częściach wagowych wody. Osad przemywa się wielokrotnie zalewając go wodą oraz dekantując i następnie wytwarza się zeń zawiesinę w roztworze z 1,5 części wagowych kwasu sulfonowego ftalocyjaniny miedzi według przykładu I i z 1,5 części wagowych barwnika azowego, wytworzonego z dwuazowanego kwasu 1, 2, 5 - anilnodwusulfonowego i kwasu 1 - (2' 5' - dwusulfofenylo) - 5 - pyrazolono - 3 - karboнового w 300 częściach wagowych wody. Przez dodanie roztworu 3 części wagowych chlorku baru w 30 częściach wagowych wo-

dy strąca się barwnik. Barwnik otrzymany po odsączeniu w postaci masy ciastowatej nakłada się pędzlem na tapety wraz z klejem roślinnym, przy czym otrzymuje się trwałe zabarwienie zielone z połyskiem.

Jeszcze bardziej zielony odcień otrzymuje się, jeżeli zamiast kwasu miedzi-ftalocyjaninosulfonowego stosuje się kwas sulfonowy ftalocyjaniny nie zawierającej metalu.

Przykład IV. Do roztworu 2 części soli sodowej kwasu nikloftalocyjanino-sulfonowego (utworzonego przez działanie w ciągu 2 godzin 300 częściami wagowymi 33%-owego dymiącego kwasu siarkowego na 30 części wagowych nikloftalocyjaniny w temperaturze 25°C; nikloftalocyjaninę zaś otrzymuje się przez ogrzewanie w ciągu dłuższego czasu dwunitrylu ftalowego i chlorku (2) - niklu w obecności chinoliny w temperaturze 200 — 210°C) w 1000 częściach wagowych wody, dodaje się osad, który został świeżo utworzony w ten sposób, że 10 części wagowych siarczanu glinowego, 5 części wagowych węglanu sodu i 12 części wagowych chlorku baru rozpuszczono w wodzie, każdy związek oddzielnie, poczem roztwory te zlano razem i do tego dodano 20 części siarczanu baru. Z otrzymanej w ten sposób mieszaniny strąca się barwnik lakowy przez dodanie do niej 3 części wagowych chlorku baru. Barwnik otrzymany w postaci masy ciastowatej daje przy nałożeniu go pędzlem zielonkawoniebieskie zabarwienie z połyskiem.

W ten sam sposób można wytworzyć laskę z kwasu cynko-ftalocyjaninosulfonowego, który otrzymuje się przez działanie na 30 części wagowych cynkoftalocyjaniny 300 częściami wagowymi 33%-owego dymiącego kwasu siarkowego w ciągu 35 minut w temperaturze 50°C (cynkoftalocyjaninę można otrzymać np. przez ogrzewanie dwunitrylu ftalowego z tlenkiem cynku i formamidem). Otrzymuje się błyszczący zielony barwnik lakowy.

Przykład V. Do mieszaniny 500 części wagowych jednowodzianu kwasu siarkowego i 500 części wagowych 65%-owego dymiącego kwasu siarkowego dodaje się 100 części wagowych miedzi-ftalocyjaniny, ogrzewa się mieszaninę w ciągu 24 godzin w temperaturze 25°C, po czym wylewa się ją na lód i otrzymany kwas miedzio-ftalocyjanino-jednosulfonowy przeprowadza w zwykły sposób w sól sodową. Tak otrzymaną ilość barwnika dodaje się do 20 000 części wagowych wody, dodając do tej mieszaniny następnie 100 części wagowych 10%-owego roztworu mydła żywicznego, i wytrąca barwnik lakowy 280 częściami wagowymi 10%-owego roztworu chlorku baru. Po odstaniu się odlewa się wodę i lakę się suszy. Otrzymuje się błyszczący niebieski barwnik lakowy.

Przykład VI. 2,3 - dwucyjanonaftalen przeprowadza się ogrzewając w mieszaninie nitrobenzenu, pirydyny i chlorku (1) - miedzi we ftalocyjaninę i sulfonuje powstały barwnik przez poddawanie go działaniu 30%-owego dymiącego kwasu siarkowego. Sól sodową kwasu sulfonowego, łatwo rozpuszczalną w wodzie, przeprowadza się następnie w barwnik lakowy w sposób podobny do opisanego w przykładzie IV. Barwnik ten jest błyszczący, zielony i nadaje się szczególnie do barwienia tapet.

Przykład VII. Miesza się 100 części wagowych 2%-owego roztworu wodnego soli sodowej wolnego od metalu kwasu ftalocyjaninosulfonowego (wytworzonego przez sulfonowanie wolnej od metalu ftalocyjaniny 30%-owym dymiącym kwasem siarkowym w temperaturze około 70°C) z 5 częściami wagowymi 10%-owego roztworu mydła żywicznego i wytrąca błyszczący zielonkawo-błękitny barwnik lakowy 5-cioma częściami wagowymi 10%-owego roztworu chlorku baru.

Przykład VIII. Zarabia się na masę ciastowatą 30 części wagowych siarczanu

baru ze 100 częściami wagowymi 10%-owego roztworu siarczanu glinu, dodaje 50 części wagowych 10%-owego roztworu bezwodnego węglanu sodu i mieszaninę tę zadaje się roztworem 12 części wagowych chlorku baru w dziesięciokrotnej ilości wody. Otrzymaną masę starannie się przemycza i dodaje do niej 3 części wagowych kwasu miedzio-ftalocyjanino-sulfonowego oraz roztworu 4 części wagowych chlorku baru w dziesięciokrotnej ilości wody. Otrzymuje się błyszczący niebieski barwnik lakowy.

Zamiast chlorku baru można również stosować odpowiednią ilość chlorku wapnia, siarczanu glinu lub chlorku cynku. Poza tym można zamiast wymienionej powyżej masy nośnikowej stosować inne materiały zwykle stosowane w przemyśle barwników lakowych, np. biel cynkową, szpat wapienny lub też litopony.

#### Zastrzeżenie patentowe.

Sposób wytwarzania barwników lakowych, znamienny tym, że kwasy sulfonowe produktów, otrzymywanych przez ogrzewanie pochodnych aromatycznych kwasów o - dwukarbonowych wytworzonych przez związanie azotu z atomami węgla obydwóch sąsiednich grup karboksylowych, lub też przez ogrzewanie produktów podstawienia wymienionych kwasów aromatycznych jako takich lub w obecności metali, związków metali lub substancji, zwłaszcza stałych, które w przeciwieństwie do metali lub związków metali nie biorą udziału w wymianie jako takiej, np. amidów kwasowych, traktuje się w celu otrzymania lak odpowiednimi związkami metali.

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