

URZĄD PATENTOWY w WARSZAWIE OPIS PATENTOWY

Nr 29353.

Kl. ~~22 a, 47/04~~
~~22 a, 47/04~~
C 096, 47/04
H

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Frankfurt n. M.

Sposób otrzymywania ftalocyjaninowych barwników miedziowych.

Zgłoszono 11 stycznia 1938 r.

Udzielono 28 października 1940 r.

Pierwszeństwo: 19 stycznia 1937 r. (Niemcy).

Stwierdzono, że ftalocyjaninowe barwniki miedziowe można otrzymywać w ten sposób, że orto-dwuchlorobenzen ogrzewa się z cyjankiem miedziawym w obecności substancji, która powoduje rozpuszczanie się cyjanku miedziawego w mieszaninie reakcyjnej, przy czym substancję tę stosuje się w ilości nie większej niż dwa mole na jeden mol cyjanku miedziawego.

Jako substancje, umożliwiające rozpuszczanie się cyjanku miedziawego w mieszaninie reakcyjnej, należy wymienić przede wszystkim związki zasadowe, np. wyżej wrzące alkyloaminy, dwualkyloaminy, oksyalkylo-, dwuoksyalkyloaminy, alkyloaryloaminy, zasady pierścieniowe, jak np. pirydyny lub chinoliny. Szczególnie korzystne jest stosowanie tych związków ra-

zem z bardzo rozdrobnionymi ciężkimi metalami lub ich związkami, zwłaszcza z miedzią lub bromkiem miedzi. Przebieg reakcji jest tym bardziej równomierny, im mniej cyjanku miedziawego pozostaje w stanie nierozpuszczonym podczas reakcji. W niektórych przypadkach korzystnie jest jednocześnie stosować środki rozcieńczające. Na przykład można stosować nadmiar orto-dwuchlorobenzenu, następnie benzen i jego pochodne, np. alkylobenzeny (ksyleny, trójmetrylobenzeny), estry kwasu benzoowego, alkohole o dużym ciężarze cząsteczkowym, fenole, nitrobenzen, dwufenyl, benzofenon, eter fenolowy, następnie naftalen, alkylonaftaleny i antracen.

W pewnych przypadkach można wy-

tworząc opisane substancje dodatkowe w samej mieszaninie reakcyjnej. Na przykład podczas przemiany orto-dwuchlorobenzenu z cyjankiem miedziawym można dodać do mieszaniny reakcyjnej małą ilość orto-dwubromobenzenu oraz odpowiadającą mu dodatkową ilość cyjanku miedziawego otrzymując w ten sposób bromek miedziawy.

Zamiast cyjanku miedziawego można również stosować takie substancje, które w warunkach przeprowadzanej reakcji przechodzą w ten związek. Zamiast 2 moli cyjanku miedziawego można stosować np. mieszaninę 1 mola cyjanku miedziawego z 1 molem cyjanku sodowego. Chlorek miedziawy, powstający na skutek reakcji z cyjanku miedziawego, reaguje ze swej strony z cyjankiem sodowym znów wytwarzając cyjanek miedziawy, który następnie reaguje z orto-dwuchlorobenzenem.

W większości przypadków można dobrać rodzaj i ilość materiałów wyjściowych tak, aby pracę pod ciśnieniem uczynić zbędną. Opisaną reakcję można także przeprowadzać w naczyniu zamkniętym. Korzystny jest również sposób przeprowadzania reakcji, polegający na tym, że stapia się razem cyjanek miedziawy, bromek miedziawy i jedną z substancji wyżej wymienionych, ułatwiających rozpuszczanie się cyjanku miedziawego, i do tego stopu wkrapla się orto-dwuchlorobenzen w temperaturze niezbędnej do reakcji, to jest w granicach 150 — 250°C.

W większości przypadków wytwarzany barwnik otrzymuje się z bardzo dobrymi wydajnościami, w wielu zaś przypadkach otrzymuje się go w przybliżeniu z wydajnościami oczekiwanymi, przy czym otrzymuje się go na ogół w bardzo czystym stanie. Wytworzony barwnik można przeprowadzić w zwykły sposób w postaci najkorzystniejszą do stosowania go. W razie potrzeby można go również uwolnić od zanieczyszczeń w ogólnie stosowany sposób.

Sole metali, pozostające po reakcji, można na ogół przeprowadzać bezpośrednio po oddzieleniu od barwnika w cyjanek miedziawy, służący za produkt wyjściowy.

Znane jest otrzymywanie niebieskiego barwnika przez ogrzewanie orto-dwubromobenzenu z cyjankiem miedziawym w obecności nadmiaru pirydyny w naczyniu zamkniętym, jednakże za pomocą znanych sposobów otrzymuje się tylko około 20% niebieskiego barwnika, który opisano jako związek złożony ftalodwunitrylu, zawierający 2 cząsteczki pirydyny na 1 cząsteczkę ftalodwunitrylu. To też jest rzeczą nieoczekiwaną fakt, że poddając przemianie orto-dwuchlorobenzen z cyjankiem miedziawym przy zastosowaniu najwyżej 2 moli produktu, ułatwiającego rozpuszczanie cyjanku miedziawego w mieszaninie reakcyjnej, otrzymuje się barwnik z doskonałą wydajnością, chociaż wiadomo, że chlor w aromatycznych związkach chloru jest znacznie mocniej związany niż brom.

Otrzymany barwnik jest niebieskim proszkiem błyszczącym. Służy on jako barwnik pigmentowy do wytwarzania lakierów i jako barwnik przy przedzeniu włókien sztucznych.

Przykład I. Mieszaninę, składającą się z 50 części wagowych technicznego orto-dwuchlorobenzenu (zawierającego około 75% orto-związku), 61 części wagowych cyjanku miedziawego, 49 części wagowych bromku miedziawego i 130 części wagowych chinoliny, mieszając ogrzewa się do wrzenia. Temperatura wrzenia wzrasta przy tym w ciągu około 4 godzin z 205° do 240°C. Do gorącej mieszaniny mieszając dodaje się 35 — 40 części gorącego dwuchlorobenzenu i odsysa się utworzony ftalocyjaninowy barwnik miedziowy. Otrzymuje się go w stanie zupełnie czystym, przemysławając niewielką ilością metanolu, następnie gorącym stężonym kwasem solnym i wreszcie wodą. Wytworzony barwnik otrzymuje się z wydajnością wynoszą-

cą 35 części wagowych, co odpowiada prawie całkowitemu przeprowadzeniu w produkt reakcji tej ilości orto-dwuchlorobenzenu, która jest zawarta w materiale wyjściowym. Otrzymany barwnik jest błyszczącym niebieskim proszkiem o punkcie topnienia powyżej 360°C. Nie rozpuszcza się on w większości rozpuszczalników organicznych, a w stężonym kwasie siarkowym rozpuszcza się z oliwkowozielonym zabarwieniem. Po wylaniu takiego roztworu na lód otrzymuje się barwnik w postaci szczególnie wartościowej pod względem kolorystycznym. Barwnik ten jest wysoce odporny na działanie światła.

Przykład II. Mieszaninę, składającą się z 50 części wagowych technicznego orto-dwuchlorobenzenu, 46 części wagowych cyjanku miedziawego, 25 części wagowych chlorku miedziawego i 30 części wagowych pirydyny, ogrzewa się dopóty, aż temperatura wrzenia tej mieszaniny wzrośnie do 190°C. Następnie pirydynę odparowuje się dopóty, aż powstały stop osiągnie temperaturę 220°C, po czym w tej temperaturze miesza się go w ciągu paru godzin; po przerobieniu wytworzonego produktu w sposób opisany w przykładzie I otrzymuje się ftalocyjaninowy barwnik miedziowy o takich samych właściwościach jak barwnik otrzymywany według przykładu I.

Przykład III. Do mieszaniny, składającej się z 1050 części wagowych chinoliny, 245 części wagowych bromku miedziawego, 610 części wagowych cyjanku miedziawego i 150 części wagowych technicz-

negu orto-dwuchlorobenzenu, wkrapla się powoli w temperaturze 230°C mieszając 350 części wagowych technicznego orto-dwuchlorobenzenu i ogrzewa się w ciągu dłuższego czasu w temperaturze 230°C, po czym wytworzony stop chłodzi się, rozdrabnia go i uciera ze stężonym kwasem solnym. Następnie odsysa się powstały ftalocyjaninowy barwnik miedziowy i przemawia go kwasem solnym, a następnie wodą i metanolem. Właściwości tego barwnika są takie same jak właściwości barwnika, otrzymywanego według przykładu I.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania ftalocyjaninowych barwników miedziowych, znamienny tym, że orto-dwuchlorobenzen ogrzewa się z cyjankiem miedziawym w obecności substancji, która powoduje rozpuszczanie się cyjanku miedziawego w mieszaninie reakcyjnej, przy czym substancję tę stosuje się w ilości najwyżej dwóch moli na jeden mol cyjanku miedziawego.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako produkt, umożliwiający rozpuszczanie się cyjanku miedziawego, stosuje się zasadę organiczną, jak np. pirydynę lub chinolinę, i przeprowadza reakcję w obecności bromku metalu, jak np. bromku miedziawego.

I. G. Farbenindustrie
Aktiengesellschaft.

Zastępca: inż. J. Wyganowski,
rzecznik patentowy.