

Warszawa, 7 stycznia 1939 r.

URZĄD PATENTOWY

C096 47/08



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 27545.

Kl. 22 ^{a, 47/08} ~~6~~

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

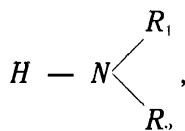
Sposób wytwarzania niebieskozielonych do zielonych barwników szeregu ftalocyjaninowego.

Zgłoszono 28 stycznia 1937 r.

Udzielono 12 listopada 1938 r.

Pierwszeństwo: 13 lutego 1936 r. (Niemcy).

Stwierdzono, że otrzymuje się cenne niebieskozielone do zielonych barwniki szeregu ftalocyjaninowego poddając dowolne barwniki tego szeregu, zawierające chlorowiec, przemianie za pomocą związków o wzorze



w którym litery R_1 i R_2 oznaczają wodór lub jednakowe albo rozmaite grupy alkylo-
we, aralkylo- lub cykloalkylo- lub też reszty heterocykliczne, albo w którym jedna z reszt, oznaczonych literą R_1 i R_2 , może być grupą oksy-, aminową, alkyloamino-

wą lub aryloaminową, a druga może posiadać jedno z poprzednich znaczeń, albo wreszcie litery R_1 i R_2 mogą stanowić człony dowolnego związku pierścieniowego.

Jako barwniki szeregu ftalocyjaninowego, zawierające chlorowce i nadające się z korzyścią do wykonywania sposobu niniejszego, należy tytułem przykładu wymienić barwniki, zawierające metal lub nie zawierające go, otrzymywane według patentów nr 27 385 i 26 945. Barwniki te poddaje się przemianie za pomocą związków o wymienionej powyżej budowie lub za pomocą mieszanin tych związków bądź bezpośrednio, bądź też w obecności rozpuszczalnika albo środka rozcieńczającego. Tytułem przykładu należy wymienić am-

niak, hydrazynę, alkylo- i arylohydrazyny; alkyloaminy pierwszorzędowe i drugorzędowe, jak metyloaminę, dwumetyloaminę, butyloaminę, etanoloaminy, bytylo-etanoloaminy, etyleno-dwuaminę, wieloetyleno-wieloaminy, dodecylo-aminę, metylo-dodecylo-aminę, oktodecylo-aminę, oktodecenylo-aminę, dwuokto-decyloaminę; następnie aralkyloaminy, jak cykloheksyloaminę i metylo-cykloheksylo-aminę; aminy aromatyczne, jak anilinę; toluidyny i ksylidyny oraz ich alkoksy-związki, jak amino-metoksy-benzeny i amino-metoksy-metylobenzeny, amino-oksybenzeny, amino-naftaleny; tlenki i siarczki amino-dwufenylenowe; kwasy amino-benzeno-karbonowe, kwasy amino-oksybenzeno-karbonowe; fenylene-dwuaminy; aminokwasy alifatyczne, jak kwas aminooctowy i kwas metylo-aminooctowy; aminy heterocykliczne, jak aminopirydynę, aminochinoliny, aminokolidynę, piperidynę, lupetydynę i wreszcie związki aminowe związków pierścieniowych o większym ciężarze cząsteczkowym, np. związki aminowe antracenów, antrachinonów, karbazoli, azantrachinonów, benzantronów, dwubenzantronów i izodwubenzantronów, azabenzantronów, chryzenów, pirenów, antrapirymidyn, antradwupirymidyn, antrapirydonów, antrachinono-benzakrydonów, pirroloantronów, pirydino-antrachinonów i pirydino-benzantronów.

Jako środki rozcieńczające należy w pierwszym rzędzie wymienić węglowodory aromatyczne, nitro-węglowodory aromatyczne oraz aminy trzeciorzędowe. W pewnych przypadkach na przebieg przemiany korzystnie wpływa dodatek metali, które polepszają proces wymiany chlorowca. Tak np. można stosować cynk, miedź, sproszkowane srebro lub sól i amalgamat sodowy. Jeśli jako produkty wyjściowe będzie się stosowało barwniki, zawierające kilka rozmaitych lub jednakowych atomów chlorowca, i poddawało je przemianie za pomocą mieszanin wymienionych związków ami-

nowych, wówczas otrzymuje się związki, zawierające w cząsteczce reszty rozmaitych związków aminowych. Zastosowane związki aminowe mogą zawierać jeszcze inne dowolne atomy lub grupy atomów.

Stwierdzono również, że korzystne jest przeprowadzanie przemiany pod zwiększonym ciśnieniem. Mieszaninę, poddawaną przemianie, można np. ogrzewać w zamkniętym naczyniu powyżej punktu wrzenia aminy, co stosuje się przede wszystkim w przypadku stosowania lotnych amin o niskim punkcie wrzenia. W przypadkach, gdy punkt wrzenia aminy jest stosunkowo wysoki, do mieszanin, poddawanych przemianie, można dodawać środków rozcieńczających wyżej wymienionego rodzaju o niższym punkcie wrzenia względnie wprowadzać do nich pod ciśnieniem gazy, które nie szkodzą przemianie. Przez dobór odpowiednich warunków przemiany, zwłaszcza zaś w przypadku stosowania materiałów wyjściowych o większej zawartości chlorowca, można chlorowiec wymieniać stopniowo. Niekiedy można z korzyścią przemianę chlorowco-ftalocyjaniny, nie zawierającej metalu, za pomocą związku aminowego o wspomnianej budowie oraz przeprowadzenie jej w barwnik, zawierający metal, dokonywać w jednym procesie roboczym z jednoczesnym zastosowaniem niezbędnej ilości metalu, tworzącego związki zespolone, lub też związku metalu.

Wszystkie związki, otrzymywane w ten sposób, są zabarwione i po większej części dają się stosować jako barwniki pigmentowe. Ich odcień w porównaniu z odcieniem materiału wyjściowego jest na ogół znacznie przesunięty ku zieleni. Związki te można również stosować jako materiały wyjściowe do otrzymywania innych barwników.

Przykład I. W zamkniętym naczyniu ogrzewa się mieszaninę, składającą się z 3,5 części wagowych czterochloro-ftalocyjaniny miedziowej, 15 części wagowych 1 -

-amino - 4 - metylobenzenu, 2 części wagowych węglanu potasu i 0,2 części wagowej proszku miedziowego, w ciągu dłuższego czasu do 240 — 300°C. Po ochłodzeniu wyciąga się nadmiar aminy metanolem, traktuje barwnik gorącym rozcieńczonym kwasem solnym z dodatkiem niewielkiej ilości chloranu potasu, odsysa go na filtrze oraz przemywa gorącą wodą i alkoholem lub acetonem. Po wysuszeniu otrzymuje się 4,5 części wagowych zielonego barwnika, który można przeprowadzić w stan znacznego rozdrobnienia przez rozpuszczenie w stężonym kwasie siarkowym i wylanie roztworu na lód.

Zamiast 1 - amino - 4 - metylobenzenu można również stosować i inne aminy aromatyczne, np. anilinę lub inne amino-metylo - benzeny, amino - dwumetylo - benzeny, amino - metoksy - benzeny, amino - dwumetoksy - benzeny lub amino - etoksy - benzeny. Zamiast węglanu potasu można również stosować bezwodny octan sodu.

Przykład II. W zamkniętym naczyniu ogrzewa się dokładnie sporządzoną mieszaninę, składającą się z 7 części wagowych czterochloro - ftalocyjaniny miedziowej, 15 części wagowych 2 - aminonaftalenu, 5 części wagowych naftalenu, 4 części wagowych węglanu potasu i 0,2 części wagowej proszku miedziowego, w ciągu kilku godzin do 300°C. Otrzymaną masę po ochłodzeniu proszkuje się, następnie rozpuszcza w stężonym kwasie siarkowym, odsącza od nierozpuszczonej miedzi, po czym roztwór wylewa się na lód. Otrzymany zielony barwnik wytrąca się przy tym w postaci drobnego proszku. W celu usunięcia z niego nadmiaru aminy gotuje się go w rozcieńczonym kwasie, odsysa na filtrze i przemywa acetonem. W ten sposób otrzymuje się około 11 części wagowych czystego, mocno zielonego barwnika.

W podobny sposób można również podawać przemianie ftalocyjaniny miedziowej bardziej lub mniej schlorowcowane. Jako

materiał wyjściowy można również stosować ftalocyjaniny cynkowe, glinowe, niklowe lub kobaltowe, zawierające chlorowec, albo też chlorowco-ftalocyjaniny, nie zawierające metalu.

Zamiast 2 - aminonaftalenu można również stosować 1 - aminonaftalen lub aminochinoliny.

Przykład III. W zamkniętym naczyniu ogrzewa się mieszaninę, składającą się z 50 części wagowych ftalocyjaniny miedziowej, zawierającej około 25% chloru, 80 części wagowych naftalenu, 42 części wagowych aniliny, 25 części wagowych węglanu potasu i 1 części wagowej pyłu miedziowego, w ciągu około 10 godzin do 350°C. Otrzymany produkt reakcji gotuje się w alkoholu, a następnie w rozcieńczonym kwasie solnym i przemywa dokładnie wodą. Otrzymuje się przy tym 39 części wagowych niebieskozielonego barwnika; przez rozpuszczenie go w mocnym kwasie siarkowym i wylanie roztworu na lód otrzymuje się barwnik ten w stanie bardzo rozdrobnionym.

Przykład IV. W zamkniętym naczyniu emaliowanym, zaopatrzonym w mieszadło, ogrzewa się mieszaninę, składającą się z 50 części wagowych mniej więcej 5-cioкратно schlorowanej ftalocyjaniny miedziowej, 50 części wagowych *p* - toluidyny, 25 części wagowych węglanu potasu, 1 części wagowej pyłu miedziowego i 75 części wagowych naftalenu, w ciągu około 10 godzin do 350°C. Z powstałej masy usuwa się naftalen za pomocą alkoholu, po czym gotuje się ją w rozcieńczonym kwasie solnym i przemywa wodą. Otrzymuje się przy tym 43 części wagowe niebieskawo-czarnej mączki, która daje zieloną kresę i rozpuszcza się słabo w gorącym trójchlo-robenzenie.

Przykład V. Mieszaninę, składającą się z 350 części wagowych schlorowanej ftalocyjaniny miedziowej, zawierającej mniej więcej 25% chloru, 350 części wago-

wych 1 - aminonaftalenu, 180 części wagowych węglanu potasu, 7 części wagowych pyłu miedziowego i 500 części wagowych naftalenu, ogrzewa się w ciągu około 10 godzin do 350°C, po czym mieszaninę tę przerabia się w wyżej podany sposób. Otrzymuje się przy tym 34 części wagowych ciemnozielonej mączki, która daje zieloną kresę i rozpuszcza się słabo w gorących rozpuszczalnikach organicznych.

Zamiast naftalenu można jako środek rozcieńczający również z korzyścią stosować ksylen.

Przykład VI. Przez ogrzewanie w zamkniętym naczyniu mieszaniny, składającej się z 35 części wagowych schlorowanej ftalocyjaniny miedziowej o zawartości 25% chloru, 45 części wagowych benzydyny, 17,5 części wagowych węglanu potasu, 0,6 części wagowej pyłu miedziowego i 35 części wagowych naftalenu, w ciągu około 10 godzin do temperatury około 350°C otrzymuje się po oczyszczeniu w sposób opisany w poprzednich przykładach 30 części wagowych zielonego barwnika.

Przykład VII. W zamkniętym naczyniu, zaopatrzonym w mieszałło, ogrzewa się mieszaninę, składającą się z 35 części wagowych schlorowanej ftalocyjaniny miedziowej o zawartości 25% chloru, 38 części wagowych *p* - fenylenodwuaminy, 17,5 części wagowych węglanu potasu, 0,6 części wagowej pyłu miedziowego i 50 części wagowych naftalenu, w ciągu około 5 godzin do około 350°C; po oczyszczeniu surowego związku otrzymuje się 45,5 części wagowych ciemnozielonego barwnika.

Przykład VIII. Zielony barwnik otrzymuje się z wydajnością 47 części wagowych przez ogrzewanie mieszaniny, składającej się z 50 części wagowych mniej więcej 5-ciokrotnie schlorowanej ftalocyjaniny miedziowej, 40 części wagowych benzyloaminy, 20 części wagowych wodorotlenku potasu, 1 części wagowej pyłu miedziowego i 50 części wagowych nafta-

lenu, w ciągu około 8 — 10 godzin do 350°C w zamkniętym, pomiedziowanym naczyniu obrotowym.

Przykład IX. Traktując 35 części wagowych mniej więcej 5-ciokrotnie schlorowanej ftalocyjaniny miedziowej 50 częściami wagowymi dodecyloaminy w obecności 14 części wagowych wodorotlenku potasu, 0,6 części wagowej pyłu miedziowego i 35 części wagowych naftalenu w ciągu około 10 godzin w zamkniętym naczyniu do temperatury około 350°C otrzymuje się po oczyszczeniu 20 części wagowych zielonego barwnika.

Przykład X. Ogrzewając w naczyniu zamkniętym mieszaninę, składającą się z 50 części wagowych 5-ciokrotnie schlorowanej ftalocyjaniny miedziowej, 46 części wagowych *p* - fenetydyny, 20 części wagowych wodorotlenku potasu, 1 części wagowej pyłu miedziowego i 50 części wagowych naftalenu, w ciągu około 10 godzin do 300 — 350°C otrzymuje się 37 części wagowych zielonego barwnika.

Zamiast naftalenu można stosować i inne środki rozcieńczające, np. ksylen, chynolinę lub metylnaftalen.

Przykład XI. Ogrzewając w zamkniętym naczyniu, zaopatrzonym w mieszałło, mieszaninę, składającą się z 30 części wagowych piperydyny, 20 części wagowych wodorotlenku potasu, 1 części wagowej pyłu miedziowego, 50 części wagowych naftalenu i 50 części wagowych chloro - ftalocyjaniny miedziowej, zawierającej około 25% chloru, w ciągu około 8 — 10 godzin do 350°C otrzymuje się 34 części wagowe zielonego barwnika.

Przykład XII. W zamkniętym naczyniu ogrzewa się mieszaninę, składającą się z 35 części wagowych 5 — 6-ciokrotnie schlorowanej ftalocyjaniny miedziowej, 35 części wagowych taurynianu sodu, 14 części wagowych wodorotlenku potasu, 0,6 części wagowej pyłu miedziowego i 35 części wagowych naftalenu, w ciągu około 10

godzin do 350°C. Otrzymany zielony barwnik uwalnia się od zanieczyszczeń przez wygotowanie go w alkoholu i kwasie solnym oraz dokładne przemycie wodą, po czym suszy się go i przeprowadza w postać rozdrobnioną przez rozpuszczenie w dziesięciokrotnej ilości wagowej mocnego kwasu siarkowego i wlanie roztworu do wody. Wytworzony barwnik otrzymuje się z wydajnością wynoszącą 46,5 części wagowych.

Przykład XIII. W zamkniętym naczyniu ogrzewa się mieszaninę, składającą się z 35 części wagowych mniej więcej 5-cioкратно schlorowanej ftalocyjaniny miedziowej, 25 części wagowych 1 - aminoantrachinonu, 10 części wagowych wodorotlenku potasu, 0,6 części wagowej pyłu miedziowego i 35 części wagowych naftalenu, w ciągu około 10 godzin do 350°C. Po oczyszczeniu alkoholem, kwasem solnym i wodą otrzymuje się 35,5 części wagowych zielonego barwnika.

Bardziej niebieskozielony barwnik otrzymuje się ogrzewając mieszaninę, składającą się z 50 części wagowych schlorowanej ftalocyjaniny miedziowej, 16,5 części wagowych 1 - aminoantrachinonu, 4 części wagowych wodorotlenku potasu, 4 części wagowych węglanu potasu, 1 części wagowej pyłu miedziowego i 50 części wagowych naftalenu, w ciągu kilku godzin do 320 — 350°C.

Przykład XIV. W zamkniętym naczyniu ogrzewa się mieszaninę, składającą się z 40 części wagowych mniej więcej 5-cioкратно schlorowanej ftalocyjaniny miedziowej, 27 części wagowych 1,4 - dwuaminoantrachinonu, 6,5 części wagowych wodorotlenku potasu, 5 części wagowych węglanu potasu, 1 części wagowej pyłu miedziowego i 40 części wagowych naftalenu, w ciągu 8 — 10 godzin do 350°C. Otrzymuje się przy tym zielony barwnik z wydajnością 47,4 części wagowych.

Przykład XV. W zamkniętym naczyniu

ogrzewa się 32 części wagowe czterochloro-ftalocyjaniny, nie zawierającej metalu, ze 150 częściami wagowymi benzyloaminy w ciągu dłuższego czasu do 300 — 350°C. Powstający przy tym zielony barwnik przemywa się alkoholem, gotuje w rozcieńczonym kwasie solnym, a następnie przemywa wodą.

Zamiast benzylo - aminy można również stosować i inne aminy, przy czym otrzymuje się podobne zielone barwniki.

Przykład XVI. W zamkniętym naczyniu, zaopatrzonym w mieszkadło, ogrzewa się mieszaninę, składającą się z 32 części wagowych czterochloro - ftalocyjaniny, nie zawierającej metalu, 100 części wagowych metylonaftalenu, 5 części wagowych pyłu miedziowego, 12 części wagowych wodorotlenku potasu i 29 części wagowych 1 - aminonaftalenu, w ciągu dłuższego czasu do 350°C. Otrzymuje się przy tym zielony barwnik, zawierający miedź.

Jeśli zastosuje się inne metale lub ich związki, np. cynk lub żelazo, wówczas otrzymuje się odpowiednie związki metali. Prócz tego zamiast 1 - aminonaftalenu można poddawać przemianie i inne dowolne aminy.

Przykład XVII. W zamkniętym naczyniu, zaopatrzonym w mieszkadło, ogrzewa się mieszaninę, składającą się z 50 części wagowych mniej więcej 14-krotnie schlorowanej ftalocyjaniny miedziowej, 250 części wagowych cykloheksyloaminy, 25 części wagowych węglanu potasu i 2 części wagowych pyłu miedziowego, w ciągu około 10 godzin do 200 — 210°C. Otrzymaną masę gotuje się w alkoholu, barwnik odsysa na filtrze, przemywa acetonem, traktuje rozcieńczonym gorącym kwasem solnym i przemywa gorącą wodą. Po wysuszeniu otrzymuje się 51 części wagowych ciemnoniebieskiej mączki. Wytworzony barwnik rozpuszcza się z niebieskim zabarwieniem w alkoholach aromatycznych, np. w alkoholu benzylovym, ponadto w czterochlor-

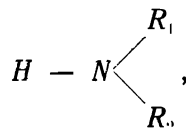
ku węgla, czterochloro - etanie, siarczku węgla, pirydynie, dwumetylo - anilinie, chlorowcobenzenach i ksylenie.

W mocnym kwasie siarkowym i kwasie chloro - sulfonowym barwnik ten rozpuszcza się z zabarwieniem szmaragdowozielonym, a w tlenochlorku fosforu — z niebieskozielonym. Według analizy zawiera on jeszcze 7 — 8 atomów chloru, inne zaś, uprzednio istniejące atomy chloru, są zastąpione resztami cykloheksylo - aminowymi.

Przykład XVIII. 50 części wagowych materiału wyjściowego, stosowanego w przykładzie XVII, mieszając ogrzewa się do 220 — 230°C w ciągu około 15 godzin ze 150 częściami wagowymi dodecyloaminy w obecności 25 części wagowych węgla - nu potasu. Początkowo zielony barwnik przechodzi przy tym powoli w niebieski. Następnie nadmiar dodecyloaminy odparowuje się pod znacznie zmniejszonym ciśnieniem i pozostałość gotuje w kwasie solnym. Barwnik, otrzymany w ten sposób, rozpuszcza się łatwo z niebieskim zabarwieniem w benzenie i innych węglodorach benzenowych. Wytworzony barwnik otrzymuje się z wydajnością, wynoszącą 36 części wagowych.

Zastrzeżenie patentowe.

Sposób wytwarzania niebieskozielonych do zielonych barwników szeregu ftalocyjaninowego, znamienny tym, że barwniki szeregu ftalocyjaninowego, zawierające chlorowiec, poddaje się przemianie za pomocą związków o wzorze



w którym litery R_1 i R_2 oznaczają wodór lub jednakowe albo rozmaite grupy alkylo - we, aralkylo - we lub cykloalkylo - we lub też reszty heterocykliczne, albo w którym jedna z reszt, oznaczonych literą R_1 i R_2 , może być grupą oksy, aminową, alkyloami - nową lub aryloaminową, a druga może po - siadać jedno z poprzednich znaczeń, albo wreszcie litery R_1 i R_2 oznaczają człony dowolnego związku pierścieniowego.

I. G. Farbenindustrie
Aktiengesellschaft.

Zastępca: Inż. J. Wyganowski,
rzecznik patentowy.