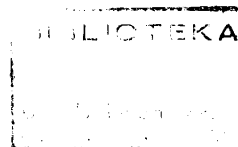


URZĄD PATENTOWY



609 b 47/10



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 27125.

Kl. 22 ^{a, 47/10} ~~e, 6~~

Imperial Chemical Industries Limited
(Londyn, Wielka Brytania).

Sposób wytwarzania barwników szeregu ftalo - cyjaninowego.

Zgłoszono 5 sierpnia 1936 r.

Udzielono 24 sierpnia 1938 r.

Pierwszeństwo: 14 sierpnia 1935 r. (Wielka Brytania).

Wynalazek niniejszy dotyczy sposobu wytwarzania błękitnawozielonych do zielonych barwników szeregu ftalo - cyjaninowego.

Zgodnie z wynalazkiem związku, znane obecnie jako ftalocyjaniny, traktuje się środkami chlorującymi albo bromującymi, dzięki czemu związki te zostają schlorowane względnie zbromowane.

Rozumie się, że nazwa „ftalo - cyjanina” jest nazwą grupy związków, której najprostszym członem jest sama ftalo-cyjanina, zwana również „ftalo - cyjaniną wolną od metalu”. Związek ten można określić wzorem $(C_8H_4N_2)_4H_2$ patrz Linstead i inni „Journal of the Chemical Society” 1934, str. 1016 — 1039), w którym 2 atomy wo-

doru, umieszczone osobno, zostały w ten sposób oddzielone wskutek tego, iż ulegają one podstawieniu metalem przy wytwarzaniu metalo - ftalo - cyjanin. Do celów niniejszego wynalazku lepiej jest wzór ten napisać: $(C_6H_4C_2N_2)_4 \cdot H_2$, gdyż wykazuje on istnienie grup o - fenylenowych, w których może nastąpić schlorowcowanie przez podstawienie.

Znane są rozmaite schlorowcowane ftalo - cyjaniny.

Tak więc można otrzymywać miedzio - jednochloro - ftalo - cyjaninę przeprowadzając jednocześnie wytwarzanie chromoforu i chlorowanie wytwarzanego związku (patrz patent angielski nr 410 814 przykład III); opisano także miedzio - tetra -

Wykryto, że jeśli w jakiegokolwiek ftalo - cyjaninie o barwie zielonkawobłękitnej do błękitnej zastąpi się wodór bezpośrednio chlorowcem, wówczas odcień stopniowo, lecz nie równomiernie staje się zieleńszy w miarę wzrostu liczby atomów chlorowca w

W celu schlorowcowania ftalo - cyjani-
nę można rozpuścić lub zawiesić w rozpu-
szczalniku albo w środowisku ciekłym. Po-
niważ jednak okazało się, że chlorowanie
lub bromowanie w żądanym stopniu nie
następuje łatwo, jeśli nie zastosuje się wy-

sokiej temperatury i stosunkowo dużej ilości odczynnika albo tylko stosunkowo dużej ilości odczynnika, więc można pominąć te środki pomocnicze.

Okazało się, że metalo - ftalo - cyjaniny chlorowcuja się trudniej, niż związki wolne od metalu, i wskutek tego może okazać się koniecznym stosowanie bardziej stężonego odczynnika i wyższej temperatury, aby posunąć proces chlorowcowania do takiego samego stopnia, t. j. do wprowadzenia tej samej liczby atomów chlorowca do cząsteczki. Może być również pożądane przeprowadzanie reakcji tej w niezbyt surowych warunkach, ponieważ w przeciwnym razie mogło by się zdarzyć, że wytworzony produkt nie byłby już żadaną schlorowcowaną metalo - ftalo - cyjaniną, lecz odpowiednim związkiem wolnym od metalu, gdyż metal zostałby usunięty podczas procesu. Z drugiej strony może być rzeczą technicznie korzystną usunięcie metalu w ten sposób, gdyż przy tym można taniej wytworzyć substancje o odcieniu bardziej zielonym, ponieważ niektóre metalo - ftalo - cyjaniny są bardziej błękitne niż odpowiednie związki wolne od metalu.

Należy zaznaczyć, że z doświadczeń okazało się, iż jeśli np. ftalo - cyjaninę, t. j. wolną od metalu ftalo - cyjaninę o wzorze $(C_5H_4N_2)_4 \cdot H_2$ potraktuje się bromem, to zachodzi: 1) początkowe połączenie bromu z ftalo - cyjaniną, przy czym powstają brunatne związki nietrwałe, 2) jednocześnie albo kolejno, zależnie od warunków, nieco chlorowca zostaje związane bardziej trwale przez podstawienie cząsteczki ftalo - cyjaniny w rdzeniach benzenowych. Ta druga reakcja zachodzi szybko w wysokiej temperaturze i pod ciśnieniem, lecz może wymagać długiego czasu, np. 3 — 4 tygodni w temperaturze pokojowej i nawet wówczas zdaje się nie osiągać punktu, w którym ewentualnie otrzymane produkty można było by uważać za wyczerpująco schlorowcowane. Tak więc, zależnie od warunków,

wytwarza się związki, zawierające nieco bromu trwale związanego i nieco bromu luźno związanego. Brom luźno związany można usunąć przez traktowanie wodnymi roztworami wodorotlenków potasowców albo przez ogrzewanie.

Do usuwania luźno związanego chlorowca można także stosować substancje inne niż wodne roztwory wodorotlenków potasowców. Bardzo skuteczna jest np. pirydyna, a obróbka pirydyny służy również do oczyszczania otrzymanych produktów.

Związki, otrzymywane według wynalazku niniejszego, po wyosobnieniu z mieszaniny reakcyjnej stanowią twarde kryształy. W tym stanie substancje te zwykle nie są odpowiednie do użycia jako barwniki i należy je poddać obróbce, mającej na celu rozdrobnienie ich. Z tego powodu rozpuszcza się je w kwasie siarkowym, a następnie strąca wylewając wytworzony roztwór do wody. Strącony produkt otrzymuje się w postaci mialko rozdrobnionej.

Poniżej podane przykłady służą do wyjaśnienia sposobu wytwarzania barwników według wynalazku. Podane części są częściami wagowymi.

Przykład I. Miesza się 2 części ftalo - cyjaniny wolnej od metalu (patrz patent angielski nr 389 842) i 3,4 części bromu. Mieszaninę ogrzewa się do $300^{\circ}C$ w szczelnym naczyniu i utrzymuje w tej temperaturze w ciągu około 2 i pół godzin. Następnie naczynie to się otwiera, po czym uchodzi bromowodór a pozostaje 4 części żółtawo-brunatnego proszku o mocnej woni bromu. Proszek ten ogrzewa się w temperaturze około $250^{\circ}C$ dopóty, aż brom i bromowodór przestaną się wydzielać. Pozostałość stanowi jasnozielony proszek.

Otrzymana substancja bardzo trudno rozpuszcza się w rozpuszczalnikach organicznych, lecz może być wykrystalizowana z wrzącego α - chloro - naftalenu. Tworzy ona wtedy mikrokryształiczny proszek (zawartość bromu = 63%, co odpowiada około

11 atomom bromu w 1 cząsteczce produktu o przybliżonym wzorze empirycznym: $C_{32}H_7N_8Br_{11}$).

Substancja ta w odpowiednim stanie rozproszenia jest dobrym zielonym barwnikiem bardzo odpornym na działanie światła.

Przykład II. 5 części ftalo - cyjaniny wolnej od metalu ogrzewa się w zamkniętym naczyniu w temperaturze $250^{\circ}C$ w ciągu 6 godzin z 15 częściami chloru (ciekłego). Następnie naczynie to otwiera się, wypuszcza się nadmiar chloru oraz wytworzony chlorowódor i stałą pozostałość ogrzewa się do temperatury $250^{\circ}C$ dopóty, aż chlor przestanie się wydzielać. W ten sposób otrzymuje się barwnik w postaci zielonego proszku, który zawiera 45,7% chloru, co odpowiada 12,2 atomów chloru w 1 cząsteczce. Posiada on w przybliżeniu wzór sumaryczny $C_{32}H_6N_8Cl_{12}$.

Przykład III. 10 części miedzio - ftalo - cyjaniny (patrz patent angielski nr 410 814, przykład II) i 96 części bromu ogrzewa się razem w szczelnie zamkniętym naczyniu w temperaturze $210^{\circ}C$ w ciągu 2 i pół godzin. Następnie wypuszcza się nadmiar bromu oraz wytworzony bromowódor i ogrzewa powstały produkt reakcji w temperaturze $260^{\circ}C$ dopóty, aż brom i bromowódor przestaną się wydzielać. Wówczas otrzymany związek o barwie zielonkawobłękitnej zawiera 42,5% bromu czyli około 5,3 atomów bromu w jednej cząsteczce. Otrzymaną substancję miesza się ponownie z 64 częściami bromu i ogrzewa mieszaninę, jak poprzednio, lecz w temperaturze $290^{\circ}C$ w ciągu 5 godzin. Po usunięciu nadmiaru bromu i bromowodoru, jak poprzednio, pozostaje brunatny proszek. Podczas ogrzewania go do $260^{\circ}C$ uchodzą brom oraz bromowódor i pozostaje proszek o barwie zielonej.

Do analizy krystalizuje się otrzymaną substancję z chloronaftalenu; zawiera ona wtedy 66,2% bromu, czyli około 12,6 ato-

mów w jednej cząsteczce, i odpowiada w przybliżeniu wzorowi sumarycznemu $C_{32}H_5N_8Br_{13}$. Stosunek atomowy pierwiastków, wchodzących w skład związku, jest oparty na założeniu, że związek ten jest ftalo - cyjaniną zasadniczo wolną od metalu; materiał oczyszczony do analizy nie zawiera miedzi, która została usunięta, jak wyjaśniono powyżej.

Otrzymany zielony proszek po odpowiednim rozdrobnieniu, jak opisano w przykładzie IV, jest jasnozielonym barwnikiem.

Przykład IV. 1 część ftalo - cyjaniny wolnej od metalu ogrzewa się w autoklawie z 8 częściami chlorku siarczyny w ciągu 4,5 godzin w temperaturze $230^{\circ}C$. Jeszcze ciepłe naczynie reakcyjne otwiera się i wypuszcza nadmiar chlorku siarczyny, chlorowódor i dwutlenek siarki. Pozostałość stanowi zielonkawobrunatny proszek. Miesza się go z nadmiarem ciepłego rozcieńczonego roztworu sodowego usuwając w ten sposób luźno związany chlor. Otrzymany związek odsącza się, przemywa wodą i suszy.

Związek ten zawiera 46% chloru, czyli ma wzór empiryczny $C_{32}H_6N_8Cl_{12}$.

W celu przeprowadzenia go w stan odpowiednio miążkiego rozdrobnienia i zastosowania jako barwnika, rozpuszcza się go mniej więcej w dziesięciokrotnej ilości wagowej stężonego kwasu siarkowego. Otrzymuje się czerwonawobrunatny roztwór. Roztwór ten wylewa się do zimnej wody otrzymując w ten sposób związek strącony w postaci miążko-rozdrobnionej. Odsącza się go, przemywa wodą i suszy albo przechowuje w postaci pasty.

Produkt ten, użyty jako barwnik, np. do atramentu litograficznego, daje czysty jasnozielony odcień.

Przykład V. Dwie części ftalo-cyjaniny wolnej od metalu, 16 części chlorku siarczyny i 9 części bezwodnego chlorku glinowego ogrzewa się w zamkniętym naczyniu w temperaturze $200 - 210^{\circ}C$ w ciągu pół

godziny. Nadmiar chlorku siarczyny oddestylowuje się i otrzymuje substancję stałą o barwie czerwonej. Rozrabia się ten produkt na pastę z zimną wodą. Produkt stały, który zielenieje, odsącza się i przemycwa. Następnie dodaje się dostateczną ilość wodnego ługu potasowcowego (aby usunąć luźno związany chlor), np. wodorotlenku sodowego. Mieszaninę tę przesącza się i otrzymamy osad przemycwa i suszy.

Otrzymana substancja ropuszcza się w kwasie siarkowym dając roztwór brunatny, z którego po wylaniu do wody strąca się zielony osad. Osad ten odsącza się, przemycwa i w razie potrzeby suszy. Tak otrzymany zielony barwnik jest podobny z odcienia do produktu, otrzymanego sposobem według przykładu IV, i zawiera glin. Jest on bardziej zielony, niż związek otrzymywany sposobem według przykładu V patentu angielskiego nr 410 814.

Przykład VI. 15 części ftalo - cyjaniny wolnej od metalu, 490 części chlorku tionylu i 120 części chlorku siarczyny ogrzewa się do wrzenia w naczyniu, zaopatrzonym w chłodnicę zwrotną. Mieszaninę gotuje się w ciągu 48 godzin. Następnie oddestylowuje się nadmiar odczynnika. Pozostałość obrabia się, jak opisano w przykładzie IV.

Otrzymany związek o barwie jasnozielonej zawiera 36,8% chloru, czyli średnio około 8,3 atomu w cząsteczce. Otrzymany barwnik jest nieco bardziej błękitny, niż produkt otrzymywany sposobem według przykładu IV.

Przykład VII. 15 części ftalo - cyjaniny wolnej od metalu, 490 części chlorku tionylu i 72 części chlorku siarki miesza się ze sobą i ogrzewa do wrzenia w naczyniu, zaopatrzonym w chłodnicę zwrotną. Do wrzącej mieszaniny w ciągu 50 godzin wprowadza się powoli suchy chlor gazowy. Próbkę, brane pod koniec tego okresu czasu, nie wykazują dalszej zmiany odcienia, co świadczy, iż schlorowanie jest już wy-

czepujące w danych warunkach. Otrzymany produkt wyosabia się, oczyszcza i rozprasza, jak opisano w przykładzie IV. Związek ten jest zielony i zawiera 41,8% chloru, czyli średnio około 10,2 atomów chloru w cząsteczce.

Przykład VIII. 7 części miedzio - okta - (3,6) - chloro - ftalo - cyjaniny, wytworzonej przez reakcję bezwodnika kwasu 3,6 - dwuchloro - ftalowego, chlorku miedziowego i mocznika, oraz 35 części bromu ogrzewa się w zamkniętym naczyniu w ciągu 15 godzin w temperaturze 270°C. Wytworzony produkt przerabia się, jak opisano poniżej w przykładzie IX. Otrzymany zielony proszek rozpuszcza się w stężonym kwasie siarkowym wytwarzając czerwony roztwór, z którego po wylaniu do wody strąca się zielonkawożółty barwnik. Przemycwa się go i suszy. Jak wykazała analiza, substancja ta jest mieszaniną miedzio - ftalo - cyjaniny z ftalo - cyjaniną wolną od metalu.

Przykład IX. 7 części niklo - ftalo - cyjaniny (patrz patent angielski nr 322 169, przykład III) ogrzewa się z 35 częściami bromu w szczelnie zamkniętym naczyniu w ciągu 15 godzin w temperaturze 250°C. Następnie usuwa się nadmiar bromu i wytworzony bromowodór. Brunatną pozostałość ogrzewa się do 260°C dopóty, aż ustanie wydzielanie się bromu i bromowodoru. Pozostałość jest błękitnawozielonym związkiem, który rozpuszcza się w kwasie siarkowym wytwarzając czerwono-brunatny roztwór. Po wylaniu do wody z roztworu tego strąca się jasny, błękitnawozielony, mialko rozdrobniony osad. Przemycwa się go i suszy.

Substancja ta zawiera 2,6% niklu i 57,6% bromu, to jest około 9,7 atomów bromu w cząsteczce. Związek ten, użyty jako barwnik do atramentu litograficznego, daje błękitnawozielone odcienie.

Przykład X. 2 części cynko - ftalo - cyjaniny (patrz patent angielski nr

410 814, przykład IV) obrabia się w taki sam sposób jak niko - ftalo - cyjaninę według przykładu IX.

Otrzymana substancja zawiera 2,2% cynku i 63,1% bromu, to jest około 12,3 atomów bromu w cząsteczce, i stanowi żółtawozielony związek.

Nowy ten barwnik zawiera 10 — 12 atomów chlorowca w cząsteczce. Okazało się, że drogą bezpośredniego chlorowcowania trudno jest, a nawet zupełnie nie można wprowadzić więcej, jak 12 atomów chlorowca do cząsteczki tego związku. Ponieważ podstawienie chlorowcem może nastąpić w 16 możliwych położeniach, więc jest rzeczą jasną, że nie można oczekiwać wytworzenia się trwałego związku, któryby zawierał więcej chlorowca niż heksadeka - chlorowco - ftalo - cyjanina. Przy bezpośrednim chlorowcowaniu ftalo - cyjanin wolnych od chlorowca, jak już powiedziano, granica możliwego schlorowcowania zdaje się być osiągnięta po wprowadzeniu do cząsteczki 12 atomów chlorowca. Lecz przy traktowaniu odpowiednio podstawionej chlorowco - ftalo - cyjaniny, np. tetra - (3) - chloro- albo okta - (3,6) - chloro - ftalo - cyjaniny, przypuszczalnie obecne już atomy chloru nie przeszkadzają wprowadzeniu następnych i wtedy otrzymuje się trideka- albo tetradeka- i wyższe chlorowco - ftalo - cyjaniny.

Związki, wytworzone według wynalazku niniejszego, różnią się od odpowiednich

związków macierzystych rozpuszczalnością w chloro - naftalenie.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania barwników szeregu ftalo - cyjaninowego, znamienny tym, że ftalo - cyjaninę poddaje się obróbce taką ilością czynnika chlorującego lub bromującego, że liczba atomów chloru lub bromu, obecnych w cząsteczce uzyskanego produktu, wynosi co najmniej 8.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że reakcję chlorowania albo bromowania uskutecznia się w temperaturze 200°C lub wyższej.

3. Sposób według zastrz. 1, 2, znamienny tym, że jako środek chlorowcujący stosuje się chlor albo brom.

4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamienny tym, że ftalo - cyjaninę podczas chlorowania albo bromowania zawiesza się albo rozpuszcza w odpowiednim środowisku lub rozpuszczalniku.

5. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że stosuje się ftalo - cyjaninę wolną od metalu o wzorze $(C_8H_4N_2)_4 \cdot H_2$.

6. Sposób według zastrz. 1 — 5, znamienny tym, że stosuje się przENOŚNIK chlorowca w postaci np. chlorku antymonu.

Imperial Chemical
Industries Limited.
Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.

