

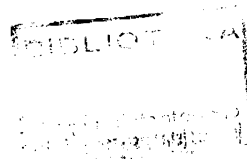
Warszawa, 29 sierpnia 1938 r.

URZĄD PATENTOWY



6096 47/04

2



## RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 26705.

Kl. 22 <sup>α, 47/04</sup>  
~~α, 6~~

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

### Sposób wytwarzania barwników ftalo-cyjaninowych.

Zgłoszono 16 grudnia 1936 r.

Udzielono 27 maja 1938 r.

Pierwszeństwo: 17 grudnia 1935 r. (Niemcy).

Wiadomo, że przez ogrzewanie aromatycznych *o* - dwunitrylów szeregu benzenowego lub naftalenowego, jako takich albo w obecności metali względnie związków metali, ewentualnie przy użyciu rozpuszczalników, jak pirydyny lub chinoliny, powstają z reguły barwniki *o* czystym mocno błękitnym odcieniu. Podobne barwniki wytwarza się np. przez ogrzewanie aromatycznych związków *o* - dwuchlorowcowych względnie aromatycznych związków *o* - chlorowco - cyjanowych z cyjankiem miedziawym. Barwniki, które można otrzy-

mywać w ten sposób, nazwano w literaturze ftalo - cyjaninami.

Obecnie wykryto, że otrzymuje się barwniki błękitne z odcieniem zielonkawym do zielonych z odcieniem błękitnawym, jeśli *o* - aryleno - dwunitryle, zawierające w rdzeniu aromatycznym grupy *RCO* (*R* = alkyl albo aryl), podda się reakcji w warunkach, prowadzących do wytwarzania ftalo - cyjanin. W tym celu materiały wyjściowe, ewentualnie w obecności metali, jak miedzi, niklu, kobaltu, żelaza, cyny, względnie ich związków, ogrzewa się, aż do

wytworzenia barwnika. W niektórych przypadkach zaleca się stosowanie rozpuszczalnika, jak np. pirydyny, chinoliny, benzofenonu. Przy użyciu rozpuszczalników zasadowych, jak pirydyny albo chinoliny, nowe te barwniki otrzymuje się przeważnie w postaci mocno zielono zabarwionych połączeń addycyjnych, które w rozpuszczalnikach organicznych mniej lub bardziej rozpuszczają się. Wyżej opisany sposób obejmuje również stosowanie materiałów wyjściowych, które dopiero w ciągu reakcji przechodzą w aromatyczne o - dwunitryle opisanego typu.

Ftalo - cyjaniny, które można w ten sposób otrzymywać, są, jak już wspomniano, barwnikami błękitnymi z odcieniem zielonkawym aż do zielonych z odcieniem błękitnawym o doskonałej odporności na działanie światła i czystości odcieni. Dzięki temu związki te nadają się doskonale jako barwniki pigmentowe. Do zastosowania w tym celu można je przetworzyć na pastę rozpuszczając je najpierw w stężonym kwasie siarkowym, a następnie wytrącając przez wylanie do wody. Aby osiągnąć szczególnie miłą rozproszenie, można otrzymaną pastę zemleć ze środkami emulgującymi względnie zwilżającymi.

Jeśli barwniki te będzie się ogrzewało z oleum, to zachodzi sulfonowanie. Kwasy sulfonowe, które można przy tym otrzymywać, można np. po przeprowadzeniu w laki barwne stosować również jako barwniki pigmentowe. Wykazują one znaczną skłonność do wytwarzania zielonych związków addycyjnych z zasadami, jak np. z pirydyną albo chinoliną. Poza tym można z nich tak samo, jak z ich kwasów sulfonowych, łatwiej lub trudniej wytwarzać kąpiel kaziową o barwie błękitnoczerwonej.

Przykład I. Do roztworu 2,5 części wagowych sodu w 300 częściach wagowych alkoholu amylowego wprowadza się w tem-

peraturze 70 — 80°C 49,5 części wagowych 3,4 - dwucyjano - benzofenonu i następnie ogrzewa w ciągu 1 — 2 godzin do wrzenia. Wydzielony barwnik odsysa się i oczyszcza przez wyciągnięcie alkoholem etylowym. Otrzymuje się czysty zielony barwnik pigmentowy (z odcieniem błękitnawym); barwnik ten rozpuszcza się w stężonym kwasie siarkowym z zielonym zabarwieniem i przez wylanie roztworu tego do wody otrzymuje się go w postaci miążka rozdrobnionego.

4 - benzoylo - ftalo - nitryl (3,4 - dwucyjano - benzofenon), służący jako materiał wyjściowy, można otrzymać z 4 - amino - benzofenonu przez o - sulfonowanie (np. w nitrobenzenie kwasami chloro - sulfonowymi) oraz zastąpienie grupy aminowej cyjanem metodą Sandmeyera i zastąpienie grupy sulfonowej przez sublimowanie soli sodowej ponad suchym żelazocyjankiem potasowym w próżni. Przez przekrystalizowanie produktu sublimacji otrzymuje się go w postaci blaszek o punkcie topnienia 130°C.

Przykład II.

6 części wagowych 4 - benzoylo - ftalo - nitrylu i

24 części wagowych chlorku miedziawego

rozciera się dokładnie razem i ogrzewa w temperaturze 200 — 210°C w ciągu ¼ do ½ godz. Produkt reakcji rozdrabnia się, wygotowuje z 10% - owym kwasem solnym i wyciąga alkoholem w przyrządzie do wylugowywania, pracującym na gorąco. Otrzymuje się proszek o połysku brązu; proszek ten w miążkim rozdrobnieniu tworzy czysty zielony barwnik pigmentowy (z odcieniem błękitnawym) o doskonałej odporności na działanie światła.

Przy użyciu chlorku niklu, chlorku kobaltu, chlorku cyny, chlorku żelazawego zamiast chlorku miedziawego zaleca się opi-

sana reakcję przeprowadzać w obecności chinoliny. Barwniki, które można w ten sposób otrzymać, wykazują odcień przesunięty przeważnie ku zieleni.

Przykład III. Mieszaninę składającą się z

420 części wagowych nitrobenzenu

35 części wagowych 4 - chloro - 3'4' - dwucyjano - benzofenonu (o punkcie topnienia 175 — 178°C, wytworzonego przez sublimację soli sodowej kwasu 4 - chloro - 4' - cyjano - benzofenonu - 3' - sulfonowego ponad żelazocyjankiem potasu)

3,5 części wagowych pirydyny i

8,5 części wagowych chlorku miedziowego,

mieszając ogrzewa się w ciągu 3 godzin do 180°C. Następnie odpędza się nitrobenzen z parą wodną, a pozostałość oczyszcza przez wygotowanie z kwasem solnym i ługiem sodowym. Otrzymuje się bardzo czysty zielonobłękitny barwnik pigmentowy, który w stężonym kwasie siarkowym oraz jednowodzianie kwasu siarkowego rozpuszcza się z zielonym zabarwieniem.

Przykład IV. Mieszaninę, zawierającą

1 część wagową 4 - metylo - 3'4' - dwucyjano - benzofenonu (o punkcie topnienia 182 — 184°C, wytworzonego przez sublimację soli sodowej kwasu 4 - metylo - 4' - cyjano - benzofenono - 3' - sulfonowego ponad żelazocyjankiem potasu)

0,5 części wagowych chlorku miedziowego i

4 części wagowych bezwodnego siarczanu sodowego,

ogrzewa się w ciągu  $\frac{1}{2}$  — 1 godziny w temperaturze 200 — 210°C. Następnie mieszaninę reakcyjną rozdrabnia się i powstały barwnik wyosabnia przez wygotowanie z rozcieńczonym kwasem solnym i rozcieńczonym ługiem sodowym. Otrzymany barw-

nik rozpuszcza się w stężonym kwasie siarkowym z zielonym zabarwieniem i posiada odcień podobny, jak barwnik opisany w przykładzie III.

Przykład V. Jeśli w przykładzie IV 4 - metylo - 3'4' - dwucyjano - benzofenon zastąpi się wytworzonym w taki sam sposób 4 - fenylo - 3'4' - dwucyjano - benzofenonem (o punkcie topnienia 170 — 172°C), to otrzymuje się odpowiedni barwnik, który zamiast grup metylowych zawiera reszty fenyłowe i wykazuje podobne zabarwienie. Jednakże w jednowodzianie kwasu siarkowego rozpuszcza się on z żółtobrunatnym zabarwieniem, przy czym w resztach fenyłowych następuje sulfonowanie.

Przykład VI. Jeśli jako materiał wyjściowy zastosuje się 3,4 - dwucyjano - fenylo -  $\alpha$  - naftylo - keton (o punkcie topnienia 163 — 165°C), wytworzony przez sublimację soli sodowej kwasu 4 - cyjano -  $\alpha$  - nafto - fenono - 3 - sulfonowego ponad żelazocyjankiem potasowym), to otrzymuje się miedzio - ftalo - cyjaninę według przykładu IV, wywodzącą się od  $\alpha$  - naftylo - fenylo - ketonu. Barwnik ten rozpuszcza się w stężonym kwasie siarkowym z żółtobrunatnym zabarwieniem i przez wylanie do wody daje się wydzielić w postaci bardzo miążko rozdrobnionej. W porównaniu z barwnikami, opisanymi w przykładach od III — V, barwnik ten wykazuje odcień jeszcze bardziej przesunięty ku zieleni, tak iż ta miedzio - ftalo - cyjanina stanowi bardzo czysty zielony barwnik pigmentowy z odcieniem błękitnawym.

Przykład VII. Sposób wytwarzania i właściwości barwnika otrzymanego według tego przykładu odpowiadają sposobowi wytwarzania oraz właściwościom  $\alpha$  - związku, opisanego w przykładzie VI. 3,4 - dwucyjano - fenylo -  $\beta$  - naftylo - keton, wytworzony w odpowiedni sposób i stosowany jako materiał wyjściowy, topnieje w temperaturze

182 — 184°C. Barwa miedzio - ftalo - cyjaniny, wywodzącej się od związku  $\beta$ -, ma odcień nieco bardziej żółtawy niż barwa związku  $\alpha$ -, opisanego w przykładzie VI.

Przykład VIII. Do roztworu 1,52 części wagowej sodu w 222 częściach wagowych alkoholu amyloвого wprowadza się w temperaturze 60 — 70°C 44 części wagowe 4 - fenylo - 3', 4' - dwucyjano - benzofenu i następnie mieszając ogrzewa się w ciągu 2 godzin aż do wrzenia. Wytworzony barwnik odsysa się i w celu oczyszczenia wyciąga alkoholem. Jest on czystym zielonym barwnikiem pigmentowym, który łatwo daje się przeprowadzić w odpowiedni kwas sulfonowy, który może być stosowany jako barwnik lakowy.

## Zastrzeżenie patentowe.

Sposób wytwarzania barwników ftalo - cyjaninowych, znamienny tym, że *o* - aryleno - dwunitryle, zawierające w rdzeniu aromatycznym grupy *RCO* (*R* = alkyl albo aryl), ogrzewa się w obecności metali lub związków metali, ewentualnie z dodatkiem rozpuszczalników, aż do wytworzenia barwnika i otrzymany barwnik ewentualnie sulfonuje się.

I. G. Farbenindustrie  
Aktiengesellschaft.  
Zastępca: M. Skrzypkowski,  
rzecznik patentowy.

