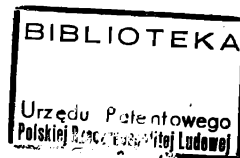


Warszawa, dnia 28 grudnia 1951 r.



C09 47/04



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 34385

American Cyanamid Company
(New York, N. Y., Stany Zjednoczone Ameryki)

Kl. 22 ~~1, 12~~

a, 47/04

Sposób wytwarzania pigmentu miedzioftalocyjaninowego

Patent dodatkowy do patentu nr 34384

Udzielono z mocą od dnia 29 lipca 1947 r.

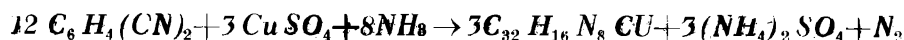
Pierwszeństwo: 28 lutego 1941 r. (Stany Zjednoczone Ameryki)

Najdłuższy czas trwania patentu do dnia 17 lipca 1962 r.

W patencie nr 34384 opisano sposób, według którego ftalonitryl albo pochodne aromatycznego o-dwunitrylu wprowadza się w reakcję z chlorkiem miedziowym w obojętnym rozpuszczalniku organicznym i w obecności amoniaku wziętego w ilości dostatecznej do wiązania chloru uwalniającego się podczas reakcji, przy czym część amoniaku ulega utlenieniu do azotu, redukując równocześnie chlor do chlorowodoru, który reaguje wtedy z pozostałym amoniakiem, tworząc chlorek amonu. Był to pierwszy skuteczny sposób stosowania haloidków miedziowych do wytwarzania pigmentów miedzioftalocyjaninowych wolnych od chlorowca. Pomimo doskonałych wydajności z ftalonitrylu oraz całkowitego zużycowania miedzi, proces ten posiada jednak wiele wad technicznych. Mieszanina reakcyjna wykazuje dużą zdolność korozji naczyń reakcyjnych, co powodowało konieczność używania naczyń emaliowanych, a zatem zwiększało koszt urządzenia.

Wynalazek dotyczy ulepszonych sposobu wytwarzania pigmentów miedzioftalocyjaninowych z aromatycznych o-dwunitrylów.

Stwierdzono, że aromatyczne o-dwunitryle w odpowiednim rozcieńczalniku albo rozpuszczalniku, np. w nitrobenzenie, można wprowadzać w reakcję z siarczanem miedzi i amoniakiem. Wydajności pigmentu nieschlorowanego są wysokie, a mieszanina reakcyjna nie oznacza się zbyt wielką zdolnością do korozji, tak iż do budowy urządzeń można zastosować znacznie tańsze materiały konstrukcyjne, np. zwykłą stal nierdzewną. Trudno teoretycznie stwierdzić, jakie reakcje następują w toku procesu, przypuszczalnie amoniak ulega utlenieniu przez jony siarczanowe do azotu, a reszta amoniaku reaguje z uwalnianym się kwasem siarkowym, dając siarczan amonu. Można uważać, że reakcja przebiega następująco:



W sposobie według wynalazku stosuje się amoniak, który po pierwsze działa jako środek redukujący, a po drugie reaguje jako zasada ze zredukowanym anionem uwolnionym w reakcji. Tego przebiegu reakcji amoniaku nie należy łączyć z dawnymi procesami wytwarzania pigmentów ftalocyjaninowych, gdy amoniak stosowano jako źródło azotu, wchodzącego do cząsteczki samego pigmentu. Na przykład przy użyciu bezwodnika, amidu, albo imidu aromatycznego kwasu *o*-dwukarboksylowego, zamiast *o*-dwunitrylu, amoniak bierze udział w reakcji i przynajmniej część jego daje atomy azotu potrzebne do wytworzenia samej cząsteczki ftalocyjaniny. Te procesy nie są technicznie opłacalne z powodu małej wydajności i amoniak nie zachowuje się tak, jak w procesie według wynalazku.

Proponowano również wytwarzanie wolnych od metalu pigmentów ftalocyjaninowych przez ogrzewanie *o*-dwunitrylu w obecności amoniaku, lecz w nieobecności jakiegokolwiek związku miedzi. W tym przypadku amoniak nie działa i nie może nawet działać jednocześnie jako środek redukujący i jako akceptor anionu, jak to ma miejsce w procesie według wynalazku, gdy w reakcję wstępuje również siarczan miedzi.

Sposób według wynalazku najlepiej wykonywać w obecności obojętnego organicznego rozcieńczalnika, przy czym można stosować każdy obojętny lub zasadniczo obojętny rozcieńczalnik albo rozpuszczalnik organiczny. Stanowi to zaletę, ponieważ rozcieńczalnik można dobrać odpowiednio do warunków ekonomicznych i nie jest rzeczą konieczną stosowanie bardziej kosztownych rozcieńczalników albo rozpuszczalników, np. zasady heterocyklicznej. Dzięki powyższej zalecie poleca się stosowanie tanich rozpuszczalników organicznych, z pośród których bardzo użyteczny jest nitrobenzen, nie tylko ze względu na tanią cenę, lecz także ze względu na jego temperaturę wrzenia zbliżoną do optymalnej temperatury reakcji. Można również posługiwać się innymi organicznymi rozpuszczalnikami, np. dwu- albo trójchlorobenzenem. Rozpuszczalniki te można z łatwością odzyskiwać, ponieważ po zakończonej reakcji wytworzony pigment odsacza się i przemywa użytym rozpuszczalnikiem. Rozpuszczalnik odzyskuje się z ługu macierzystego przez odpędzenie go z parą wodną albo w jakikolwiek inny sposób.

Sposób według wynalazku można stosować ogólnie do wytwarzania związków miedzi-ftalocyjaninowych z aromatycznych *o*-dwunitryli i związków karbocyklicznych lub heterocyklicz-

nych takich, jak ftalonitryl, 3,4-dwumetyloftalonitryl, 4-fenylftalonitryl, 4-chloroftalonitryl, 4,5-dwuchloroftalonitryl, 3-nitroftalonitryl, 4-etoksyftalonitryl, 4-acetaminoftalonitryl, 3,4-dwucyjanobenzofenon, 2,3-dwucyjanopirazyne, tlenek 2,3-dwucyjanodwufenylenu, 1,2-dwucyjanonaftalen, 6-metylo-2,3-dwucyjanochinoksalina, 3,4-dwucyjanodwufenyl-2,3,4'-dwucyjanofenyl-*o*-benzotiazol, dwucyjanofenylpirydylna.

Według wynalazku masę reakcyjną ogrzewa się do temperatury około 200°C, korzystnie w granicach 180—220°C. Reakcja przebiega również w niższej temperaturze, nawet w 120°C, i może też być prowadzona w temperaturach wyższych, np. w 300°C, jednak w obu przypadkach wydajności są gorsze.

Środowisko reakcyjne powinno być zasadniczo bezwodne. Osiąga się to z łatwością nawet przy użyciu zwykłego siarczanu miedzi zawierającego 1 cząsteczkę wody krystalizacyjnej, jeżeli przez mieszaninę reakcyjną przepuszczać strumień amoniaku o temperaturze 100 — 110°C, zanim temperatura zostanie podniesiona do żadanego poziomu temperatury reakcji. W tych warunkach następuje odwodnienie siarczanu, a temperatura jest dość niska i nie powoduje znaczniejszej hydrolizy *o*-dwunitrylu.

Wprowadzenie amoniaku można wykonywać, przepuszczając amoniak przez mieszaninę reakcyjną i odzyskując go, albo prowadząc amoniak w obiegu kołowym przez mieszaninę reakcyjną, albo też prowadząc reakcję w atmosferze amoniaku w autoklawie. Wszystkie te sposoby dają równie dobre wyniki i wybór jednego z nich zależy jedynie od warunków ekonomicznych.

Okazało się, że dodatek małej ilości ftaloimidu wywiera korzystny wpływ na rozrzedzenie masy reakcyjnej ułatwiając tym samym mieszanie. Pozwala to stosować mniej rozcieńczalnika i zwiększa skuteczność procesu. Ilość imidu potrzebna do spowodowania tego wyniku nie jest duża i przy wytwarzaniu miedzi-ftalocyjaniny wystarczy stosować surowy ftalonitryl, zawierający drobne ilości ftaloimidu.

Wydajności otrzymane w procesie według wynalazku są duże i zbliżone do teoretycznych, nawet jeżeli produkt reakcji zostanie oczyszczony przez rozpuszczenie pigmentu w kwasie siarkowym i ponowne strącenie wodą.

Sposób według wynalazku wykazuje liczne zalety, a mianowicie, umożliwia kontrolę temperatury, masa reakcyjna posiada dostateczną ciekłość umożliwiającą właściwe mieszanie, nie

tworzą się przy tym pigmenty chlorowane, praktycznie ilościowo zużytkowuje się całą ilość miedzi wprowadzonej do mieszaniny reakcyjnej, przy czym siarczan miedzi jest bardzo tani, a poza tym masa reakcyjna nie działa na ścianki naczynia nadżerając, tak, iż reakcje można prowadzić w naczyniach ze zwykłej stali nierdzewnej.

W niżej podanych przykładach części oznaczają części wagowe.

Przykład I. 411 części surowego ftalonitrylu (zawierającego 385 części ftalonitrylu i 26 części ftaloimidu), 146 części $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ i 30 części siarczanu amonu dodaje się do 1000 części nitrobenzenu i ogrzewa wytworzoną papkę do temperatury 100 — 105°C. Powietrze nad masą reakcyjną zastępuje się gazowym amoniakiem i mieszaninę reakcyjną nasycą się amoniakiem, stosując energiczne mieszanie. Temperaturę kąpeli podnosi się do 225 — 230°C w ciągu pół godziny i utrzymuje na tym poziomie w ciągu 5 godzin w słabym strumieniu amoniaku gazowego. Produkt reakcji odsącza się na gorąco, przemywa alkoholem metylowym i gorącą wodą. Następnie surowy pigment rozpuszcza się w stężonym kwasie siarkowym i strąca przez wylanie do zimnej wody. Oczyszczony pigment otrzymuje się z wydajnością praktycznie teoretyczną. Nitrobenzen można również usunąć z produktu reakcji przez odpędzenie z parą wodną zamiast przez wymycie alkoholem.

Przykład II. 385 części oczyszczonego ftalonitrylu, 146 części $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 30 części siarczanu amonu i 26 części ftaloimidu dodaje się do 1000 części nitrobenzenu, i mieszaninę przerabia według przykładu I. Oczyszczony pigment otrzymuje się również z doskonałą wydajnością.

Jeżeli w przykładzie tym nie stosuje się ftaloimidu, to otrzymuje się masę reakcyjną bardziej lepłą, lecz wydajność oczyszczonego produktu reakcji jest taka sama.

Jeżeli przykład II powtórzyć bez dodatku gazowego amoniaku, otrzymuje się pigment znacznie czystszy. Po oczyszczeniu wydajność wynosi zaledwie 1/3 wydajności teoretycznej.

Przykład III. 302 części surowego ftalonitrylu, (zawierającego 288 części ftalonitrylu i 14 części ftaloimidu), 75 części ftaloimidu i 91 części bezwodnego siarczanu miedzi dodaje się do 1000 części nitrobenzenu w autoklawie. W autoklawie najpierw wytwarza się próżnię, a następnie dodaje 65 części suchego amoniaku. Mieszaninę reakcyjną szybko ogrzewa się, mieszając, do temperatury 210 — 125°C i utrzymu-

je w tej temperaturze w ciągu 2 godzin. Maksymalne ciśnienie wytworzone wynosi 32 kg/cm² w temperaturze 210°C, a ciśnienie końcowe wynosi 27,5 kg/cm². Po zanalizowaniu gazów z autoklawu okazało się, że zawierają one w przybliżeniu teoretyczne ilości azotu, a amoniak w nadmiarze.

Zawartość autoklawna odsącza się następnie na gorąco i odzyskuje nitrobenzen z placka filtrowego przez destylację z parą wodną. Pigment ponownie odsącza się i przemywa wodą gorącą. Przesącz zawiera siarczan amonu i drobne ilości soli miedzi. Surowy pigment oczyszcza się następnie, jak zwykle, przez rozpuszczenie w stężonym kwasie siarkowym i strącenie wodą. Wydajność pigmentu oczyszczonego jest praktycznie równa teoretycznej.

Jeżeli zamiast 91 części bezwodnego siarczanu miedzi zastosować w powyższym przykładzie 166 części bezwodnej podwójnej soli miedziowej $\text{CuSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, to w przybliżeniu z tą samą wydajnością powstaje pigment o równej jakości.

Przykład IV. Z 53 części 1,2-dwucyjanonaftalenu, 13 części bezwodnego siarczanu miedziowego i 2 części ftaloimidu wytwarza się zawiesinę w 100 częściach nitrobenzenu i nasycą ją gazowym amoniakiem. Następnie mieszaninę reakcyjną ogrzewa się szybko w atmosferze amoniaku do temperatury 210°C stosując mieszanie i utrzymuje się w tej temperaturze w ciągu 5 godzin. Produkt reakcji odsącza się na gorąco i przemywa alkoholem metylowym i gorącą wodą. Suchy pigment oczyszcza się przez rozpuszczenie w stężonym kwasie siarkowym i strącenie wodą. Otrzymuje się oliwkowo-zielony pigment z dobrą wydajnością.

Przykład V. W procesie według przykładu IV stosuje się 59 części 6-metylo-2,5-dwucyjanochinoksaliny zamiast 53 części 1,2-dwucyjanonaftalenu. Produkt przerabia się, jak w przykładzie IV, otrzymując z dobrą wydajnością pigment ciemno-zielony.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania pigmentu miedzioftalcyaninowego według patentu nr 34384, znamienny tym, że aromatyczny o-dwunitryl ogrzewa się w nieobecności wody z siarczanem miedziowym w organicznym rozpuszczalniku lub rozcieńczalniku w obecności amoniaku wziętego w ilości dostatecznej do związania uwolnionego wskutek reakcji anionu siarczanowego, z wytworzeniem siarczanu amonu i azotu.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym,

że jako aromatyczny o-dwunitryl stosuje się ftalonitryl.

3. Sposób według zastrz. 1, 2, znamienny tym, że reakcję przeprowadza się w temperaturze 180°C — 220°C.
4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamienny

tym, że do mieszaniny reakcyjnej dodaje się ftaloimidu.

American Cyanamid Company

Zastępca: inż. W. Zakrzewski
rzecznik patentowy

