

URZĄD PATENTOWY w WARSZAWIE OPIS PATENTOWY

Nr 29427.

Kl.

22a, 47/04

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

CO96, 47/04

Sposób wytwarzania barwników ftalocyjaninowych.

Zgłoszono 27 listopada 1937 r.

Udzielono 4 grudnia 1940 r.

Pierwszeństwo: 22 grudnia 1936 r. (Niemcy).

Wiadomo, że przez ogrzewanie o - dwunitrylów szeregu benzenowego albo naftalenowego, zwłaszcza w obecności amoniaku lub amin, metali albo związków metali, otrzymuje się barwniki pigmentowe szeregu ftalocyjaninowego. Barwniki te dzięki swym czystym odcieniom oraz wybitnej odporności na działanie światła, wpływy atmosferyczne, działanie kwasów, zasad lub rozpuszczalników są bardzo odpowiednie jako barwniki pigmentowe. Wiadomo, że przy wytwarzaniu tych barwników można, jako produkty wyjściowe, stosować również takie związki, które podczas reakcji przechodzą w o -

- dwunitryle szeregu benzenowego albo naftalenowego. Tak więc np. można, jako produkty wyjściowe, stosować odpowiednie związki dwuchlorowcowe i ogrzewać je z cyjankiem miedziawym. W podobny sposób można, jako materiały wyjściowe, stosować również związki o - chlorowco-cyanowe względnie o - cyjanokarbono-amidy. Dotychczas znane barwniki szeregu ftalocyjaninowego wykazują zabarwienia błękitne do błękitnozielonych, a co najwyżej zielone z błękitnawym odcieniem.

Przedmiotem niniejszego wynalazku jest sposób wytwarzania barwników ftalocyjaninowych przy zastosowaniu, jako

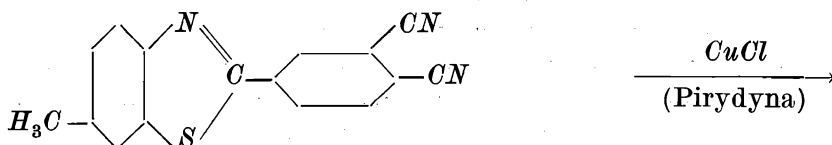
materiałów wyjściowych, o - arylenodwucyjanków, zawierających pierścienie: oksazolowy, tiazolowy albo imidazolowy. Ftalocyjaniny, które można otrzymywać w ten sposób, wykazują dotychczas nieosiągniętą jeszcze w tej klasie barwników zieloną barwę z żółtawym odcieniem. Wytwarzanie ich można przeprowadzać w zwykły sposób. Jeśli więc o - arylenodwucyjanki, zawierające pierścienie: oksazolowy, tiazolowy albo imidazolowy, będzie się ogrzewało z metalami albo związkami metali, jak np. z miedzią, niklem, kobaltem, żelazem albo ich solami, otrzymuje się ftalocyjaniny według wynalazku niniejszego. W tych przypadkach powstające związki zawierają użyty metal związany kompleksowo. Można poza tym wspomniane produkty wyjściowe wprowadzać w reakcję z potasowcami w obecności alkoholu, jak np. alkoholu amyłowego, przy czym w wyniku ostatecznym otrzymuje się produkty wolne od metali. Ponadto można, tak samo jak w przypadku już dawniej znanych ftalocyjanin, stosować jako produkty wyjściowe takie związki, które podczas reakcji przechodzą w o - arylenodwucyjanki zawierające pierścienie: oksazolowy, tiazolowy albo imidazolowy. Tak więc można np. stosować, jako produkty wyjściowe, odpowiednie o - dwuchlorowcoaryleny, które w jednym zabiegu roboczym za pomocą cyjanku miedziowego przeprowadza się bezpośrednio w odpowiednią miedzioftalocyjaninę. Reakcję tę przeprowadza się celowo w obecności rozcieńczalników stałych albo ciekłych. Jako rozcieńczalniki stałe można stosować chlorek sodowy albo siarczan sodowy, a jako rozcieńczalniki ciekłe — pirydynę

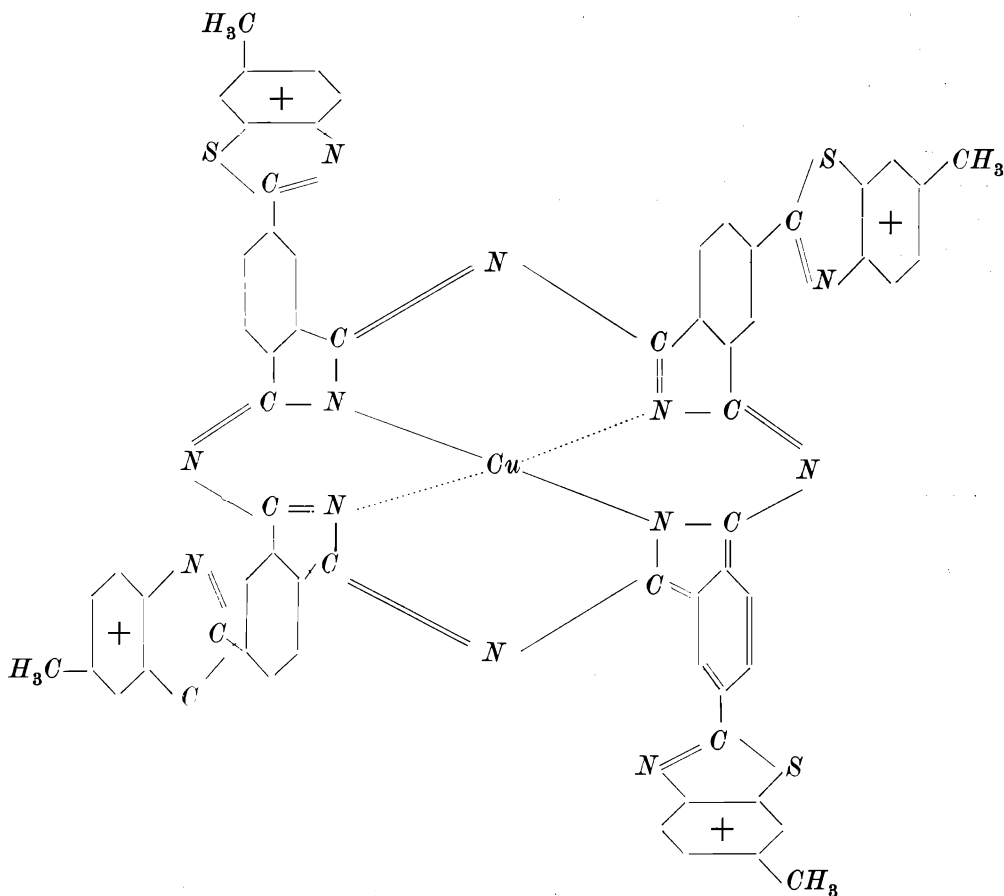
albo chinolinę, ewentualnie w mieszaninie z nitrobenzenem albo benzofenonem. Oczywiście materiały wyjściowe mogą również zawierać jeszcze inne podstawniki, jak np. grupy aryłowe albo atomy chlorowca.

Barwniki, otrzymane według wynalazku niniejszego, wykazują, jak już wspomniano, czyste zielone kolory z żółtawym odcieniem. Wyróżniają się one wybitną odpornością na działanie światła, kwasów, zasad i rozpuszczalników. W jednowodzianie kwasu siarkowego nowe te związki rozpuszczają się z żółtobrunatnym zabarwieniem i można je z tych roztworów wytrącić z powrotem w ten sposób, iż roztwory te wlewa się do wody. Gdy pożądanе jest przeprowadzenie tych barwników w stan jeszcze bardziej miałki, korzystnie jest poddać je następnie obróbce środkami rozpraszającymi. Dzięki swej wybitnej odporności na działanie światła, kwasów, zasad i wszelkich rozpuszczalników nowe te ftalocyjaniny są cennymi barwnikami pigmentowymi.

Przez traktowanie nowych ftalocyjanin dymiącym kwasem siarkowym (oleum) można je sulfonować, dzięki czemu zależnie od liczby wprowadzonych do nich grup sulfonowych stają się one mniej lub bardziej rozpuszczalne w wodzie. Tak otrzymane kwasy sulfonowe można stosować np. do barwienia materiałów włókienniczych; można z nich również wytwarzać laki, a tym samym przeprowadzać w nowe cenne barwniki pigmentowe.

Przykład I. Wytwarzanie miedzioftalocyjaniny z 3',4' - dwucyjanofenylo - (C) - 6 - metylobenzotiazolu przebiega według następującego schematu reakcji:





Mieszaninę, składającą się z
 57,5 części wagowych nitro - benzenu,
 8 części wagowych 3',4' - dwucyjano-
 fenylo - (C) - 6 - metylobenzotia-
 zolu,
 4,35 części wagowych chlorku mie-
 dziawego oraz

1,15 części wagowych czystej pirydyny,
 mieszając ogrzewa się w ciągu 4 — 5 go-
 dzin do 180 — 190°C. Wytworzony barw-
 nik odsącza się i przemywa pirydyną. W
 celu dalszego oczyszczania wygotowuje się
 go z rozcieńczonym kwasem solnym i roz-
 cieńczonym ługiem sodowym. Otrzymuje
 się z dobrą wydajnością miedzioftalocyja-
 ninę, która w jednowodzianie kwasu
 siarkowego rozpuszcza się z brunatnożół-

tym zabarwieniem i podczas wylewania do
 wody wytrąca się w postaci zielonych
 kłaczków o żółtawym odcieniu. Przez po-
 traktowanie środkami rozpraszającymi
 albo zwilżającymi, jak np. pocelulozowy-
 mi ługami siarczynowymi lub produktami
 kondensacji aldehydu mrówkowego z kwa-
 sem naftalenosulfonowym, otrzymany
 związek można przeprowadzić w stan
 mialko rozproszony; wówczas jest on
 czystym zielonym barwnikiem pigmento-
 wym z odcieniem żółtawym o wybitnej
 odporności.

Ten sam barwnik można również
 otrzymać, jeżeli zamiast nitrobenzenu bę-
 dzie się stosowało benzofenon, jako roz-
 puszczalnik.

Przykład II. Do roztworu 0,25 części wagowych sodu metalicznego w 8,15 części wagowych alkoholu amyłowego mieszając w temperaturze 80 — 85°C wprowadza się 5,5 części wagowych 3',4' - dwucyjano-fenilo - (C) - 6 - metylobenzotiazolu. Następnie do mieszaniny reakcyjnej dodaje się 55,2 części wagowych o - dwuchlorobenzenu i mieszając ogrzewa powoli do wrzenia (156°C), przy czym już podczas ogrzewania do wysokiej temperatury barwnik zaczyna się wydzielać. Po upływie około 1 godziny powstały barwnik odsącza się, przemywa o - dwuchlorobenzem oraz alkoholem i po rozpuszczeniu surowego barwnika w jednowodzianie kwasu siarkowego (brunatnożółta barwa roztworu) przez wlanie do wody otrzymuje się wolną od metalu 4',4'',4''',4'''' - cztero - [C - (6 - metylobenzotiazolylo -)] - ftalocyjaninę, która ma jeszcze nieco bardziej

żółty odcień, niż związek kompleksowy z miedzią.

Przykład III. Mieszaninę, składającą się z

28 części wagowych chinoliny,
5,5 „ „ 3',4' - dwucyjano-fenilo - (C) - 6 - metylobenzotiazolu oraz

2,75 części wagowych bezwodnego chloru niklu, ogrzewa się w ciągu około godziny do temperatury 175 — 180°C. Wytworzoną mieszaninę reakcyjną zadaje się pirydyną, po czym powstałą nikloftalocyjaninę odsącza się, starannie przemywa pirydyną i gorącą wodą; ten związek kompleksowy dorównywa właściwościami miedziowemu związkowi kompleksowemu.

Przykład IV. 4', 4'', 4''', 4'''' - cztero - [C - (benzoksazolylo)] miedzioftalocyjanina. Mieszaninę, składającą się z

15 części wagowych chinoliny,

5,1 „ „ 3',4' - dwubromofenilo - (C) - benzoksazolu (wytworzonego z chlorku 3,4 - dwubromobenzoyłowego oraz o - aminofenolu),

2,7 „ „ cyjanku miedziawego oraz

5 „ „ bromku miedziawego,

ogrzewa się w ciągu około godziny do 220 — 230°C. Następnie utworzoną mieszaninę reakcyjną zadaje się pirydyną i utworzoną miedzioftalocyjaninę odsącza się, przemywa dokładnie pirydyną, a następnie wygotowuje w rozcieńczonym kwasie solnym.

Tak otrzymana 4', 4'', 4''', 4'''' - cztero - [C(- benzoksazolylo)] - miedzioftalocyjanina rozpuszcza się w jednowodzianie kwasu siarkowego z żółtobrunatnym zabarwieniem i strąca się podczas wlewania do wody w postaci zielonych kłaczków o żółtawym odcieniu.

Przykład V. W taki sam sposób, jak opisano w przykładzie IV, można również wytworzyć 4', 4'', 4''', 4'''' - cztero - [C - (benzimidazolylo -)] - miedzioftalocyjaninę, jeżeli jako materiał wyjściowy będzie się stosowało 3',4' - dwubromofenilo - (C) - benzimidazol, który można wytwarzać przez kondensację chlorku 3,4 - dwubromobenzoyłowego z o - fenylenodwuaminą. Otrzymany barwnik wykazuje w praktyce tę samą odporność, jak i barwnik przytoczony w przykładzie I; odcień jego jest nieco bardziej niebieski i mniej jaskrawy.

Zastrzeżenie patentowe.

przeprowadza się metodą znaną we ftalocyjaniny.

Sposób wytwarzania barwników ftalocyjaninowych, znamienny tym, że o - arylenodwucyjanki, zawierające pierścień izoksazolowy, tiazolowy albo imidazolowy,

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