

Warszawa, dnia 22 lutego 1951 r.

URZĄD PATENTOWY



C09c 1/22

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 34019

Kl. 22 f, ~~12~~

Spolek pro chemickou a hutni výrobu, národní podnik

1/22

(Praga, Czechosłowacja)

Sposób wytwarzania z barwników zasadowych pigmentów odpornych na światło

Udzielono z mocą od dnia 14 października 1947 r.

Pierwszeństwo: 25 września 1946 r. (Czechosłowacja)

W niemieckich patentach nr 657740 i nr 687913 podany jest sposób wytwarzania odpornych na światło pigmentów przez reakcję roztworów barwników zasadowych z roztworami żelazocyjanków i soli miedzi, ewentualnie z dodatkiem nośnika, w wyniku której wytrąca się osad, zawierający miedź w postaci dwuwartościowej i nie stanowiący jeszcze pigmentu. Otrzymany osad redukuje się na zimno roztworem siarczynu metalu alkalicznego, po czym dodaje się jeszcze dalszych ilości miedzi. Powstaje wtedy żywo zabarwiony pigment, w którym miedź znajduje się w postaci jednowartościowej, a barwnik jako leukozasada w postaci związku międzycząsteczkowego z żelazocyjankiem miedzi.

Sposób ten zmieniono następnie tak, że na-przód wytwarzano osad przez reakcję roztwo-rów zasadowego barwnika, żelazocyjanku, soli miedzi i środka redukującego, ewentualnie jesz-cze z dodatkiem nośnika, następnie zaś ogrzewa-no ten osad w obecności rozpuszczalnych soli kwasów oksykarbonowych, tworzących związki

zespolone z solami żelaza i miedzi. Na tej drodze otrzymywano żywo zabarwiony i stosunkowo od-porny na światło pigment.

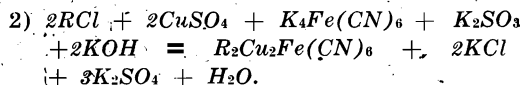
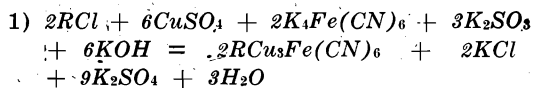
Oba wspomniane sposoby wykazują wady, po-legające na tym, że pierwotny osad, zawierają-cy żelazocyjanek miedzi lub żelazocyjanek mie-dziowo-potasowy, redukuje się bardzo trudno i tylko przy zastosowaniu dużego nadmiaru siar-czynu. Uwalniający się przy pracy w środowis-ku kwaśnym kwas siarkawy wpływa szkodliwie na barwnik. Zatraca się wskutek tego siła bar-wienia pigmentu i obniża się jego wydajność. Poza tym ten sposób wytwarzania jest skompli-kowany i wymaga dłuższego czasu, ponieważ przeprowadza się go w dwóch lub więcej eta-pach.

Przy dalszym badaniu tych procesów znale-ziono nowy sposób wytwarzania odpornych na światło pigmentów przez reakcję organicznych roztworów zasadowych barwników, żelazocyjan-ku, soli miedzi, środka redukującego, zwłaszcza siarczynu, oraz ługu. Istota procesu polega na

tym, że wszystkie wspomniane składniki reakcji wprowadza się równocześnie do procesu w dokładnym stechiometrycznym stosunku.

Stwierdzono, że pigment, który ma być odporny na działanie światła i powietrza, musi przedstawiać dokładnie zdefiniowany związek żelazocyjanku miedzi i reszty barwnika zasadowego. W cząsteczce pigmentu może znajdować się jedna lub więcej całych reszt barwnika zasadowego. W tym przypadku otrzymuje się zatem prawdziwy związek, a nie związek międzycząsteczkowy, dzięki czemu organiczny barwnik nie daje się wyekstrahować z pigmentu.

Reakcja przy wytwarzaniu pigmentu sposobem według wynalazku przebiega w myśl następujących równań, w których R oznacza jednowartościową resztę barwnika zasadowego.



Według wynalazku barwnik zasadowy wytrąca się w postaci związku z żelazocyjankiem miedziowym, tworząc pigment o pożądanych właściwościach. Gotowy, nawet świeżo sporządzony żelazocyjanek miedziawy lub żelazocyjanek miedziowo-potasowy nie reaguje z barwnikami zasadowymi, znajdującymi się w roztworze, nie tworzy się zatem barwny pigment. Osad jest w tym przypadku bezbarwny, a barwnik pozostaje w roztworze.

Aby otrzymać czysty pigment, nie można pozostawić w nim wolnego żelazocyjanku miedziowo-potasowego $KCu_3Fe(CN)_6$. Ten żelazocyjanek miedziowo-potasowy jest biały, szybko utlenia się i brunatnieje. Natomiast reszta barwnika zasadowego, wprowadzona do związku zespolonego $KCu_3Fe(CN)_6$ zamiast potasu, chroni pigment przed utlenieniem. Barwnik zasadowy znajduje się w cząsteczce pigmentu jako jedna lub więcej całych reszt. Im więcej reszt barwnika wprowadzi się do pigmentu, tym większa jest jego wydajność i wyższa odporność na działanie powietrza i światła.

Na tej zasadzie znaleziono nowy sposób wytwarzania, polegający na tym, że wszystkie skład-

niki potrzebne do utworzenia osadu pigmentu, mianowicie barwnik zasadowy, żelazocyjanek potasu, siarczan miedzi, siarczyny metalu alkalicznego i wodorotlenek metalu alkalicznego wprowadza się do wodnego roztworu równocześnie i w stechiometrycznych ilościach; środowisko reakcji musi pozostać obojętne, zaś cząsteczka pigmentu może zawierać jedną lub więcej całych reszt barwnika zasadowego.

Przykład I. 2 mole rodaminy 6G Extra ($C_{26}H_{27}N_2O_3Cl$) rozpuszcza się w wodzie na jednoprocentowy roztwór, ogrzewa do temperatury $70^\circ C$ i wytrąca osad; wprowadzając równocześnie roztwory 2 moli żelazocyjanku potasowego (1 : 10), 6 moli siarczanu miedzi (1 : 10), 3 moli siarczyny potasu (1 : 10) i 6 moli wodorotlenku potasu. Wprowadzenie tych roztworów musi odbywać się pod stałą kontrolą w sposób równomierny, środowisko zaś reakcji musi pozostać obojętne. Wydajność pigmentu jest ilościowa, barwa żywa czerwona, a skład odpowiada wzorowi $C_{26}H_{27}N_2O_3/Cu_3Fe(CN)_6$.

Przykład II. 2 mole fioleto metylowego B Extra ($C_{24}H_{28}N_3Cl$) rozpuszcza się w wodzie na jednoprocentowy roztwór i wytrąca osad przez równoczesne wprowadzenie roztworów 1 mola żelazocyjanku potasu (1 : 10), 2 moli siarczanu miedzi (1 : 10), 1 mola siarczyny potasu (1 : 10) i 2 moli wodorotlenku sodu. Odczyn roztworu po wytrąceniu musi być obojętny. Wydajność pigmentu jest ilościowa, barwa żywa fioletowa, skład zaś odpowiada wzorowi $(C_{24}H_{28}N_3/2Cu_2Fe(CN)_6$.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania z barwników zasadowych pigmentów odpornych na światło, z co najmniej jedną organiczną resztą w cząsteczce przez reakcję roztworów barwnika zasadowego, żelazocyjanku, soli miedzi, środka redukującego, zwłaszcza siarczyny alkalicznego i ługu, znamienny tym, że wszystkie składniki wprowadza się równocześnie do reakcji w postaci roztworów, dokładnie w stechiometrycznym stosunku.

Spolek pro chemickou
a hutni výrobu,
národní podnik

Zastępca: inž. Leon Skaržeňski
rzecznik patentowy