

URZĄD PATENTOWY
w WARSZAWIE
C09b 47/08
OPIS PATENTOWY

Nr 30823

Kl. 22 ^{a, 47/08}
_{e, 6}

„Montecatini“ Società Generale per l'Industria Mineraria ed Agricola,
Mediolan

Sposób wytwarzania barwników szeregu ftalocyjaniny

Zgłoszono 8 września 1937

Udzielono 4 sierpnia 1942

Pierwszeństwo: 3 lipca 1937 (Włochy)

Barwniki ftalocyjaninowe, otrzymywane według znanych patentów, wymagają na ogół w celu zastosowania ich w praktyce, jako barwników pigmentowych, uprzedniego miążkiego rozdrobnienia. Proponowano też miążkie mielenie ich w obecności rozcieńczalników, np. siarczanu barowego, albo też rozpuszczanie czystych krystalicznych barwników w stężonym kwasie siarkowym i strącenie ich w stanie bezpostaciowym przez wylanie do wody z lodem roztworu barwnika w kwasie siarkowym. W tym ostatnio podanym przypadku po przemyciu do odczynu obojętnego i ewentualnie po dodaniu środków rozpuszczających i utwardzających otrzymu-

je się na sączkach placki barwnika, który nadaje się do użytku bezpośrednio po wysuszeniu i zmieleniu na proszek.

Obecnie wykryto, że otrzymuje się barwniki pigmentowe o dużej zdolności barwienia, wybitnej połyskliwości i czystości odcienia, jeżeli ftalocyjaniny, wytworzone w znany sposób, potraktuje się rozcieńczonym kwasem siarkowym o stężeniu 75 — 85%, przy którym barwniki te są nierozpuszczalne w temperaturze zwykłej lub niższej, w każdym bądź razie nie przekraczającej 40 — 50° C, i tworzą zawiesinę w kwasie. Początkowo ciemnobłękitna i rzadko-płynna zawiesina barwnika gęstnieje przy tym stopniowo, a barwnik prze-

kształca się w gęste ciasto zielonego siarczanu ftalocyjaniny.

Podczas dokonywanej potem hydrolizy przez wylanie otrzymanej mieszaniny do wody z lodem, ewentualnie po uprzednim oddzieleniu kryształów siarczanu przy pomocy kwasoodpornego sączka i wprowadzeniu do wody z lodem z 40 — 50%-owym kwasem siarkowym kryształów siarczanu, zebranych na sączku, wydziela się barwnik w postaci połyskliwobłękitnych mikrokryształów. Tak otrzymany mikrokryształiczny barwnik pigmentowy wykazuje doskonałe właściwości fizyczne i optyczne i znacznie przewyższa produkt bezpostaciowy, jeśli chodzi o intensywność barwy i czystość odcienia barwnego.

Chociaż nawet wytwarzanie siarczanu barwnika z mocnymi kwasami było do przewidzenia na podstawie nienasyconego charakteru zawartych w cząsteczce barwnika atomów azotu, to jednakże w żaden sposób nie można było przewidzieć szczególnego zachowania się ftalocyjaniny wobec kwasu siarkowego o stężeniu 75 — 85%, a zwłaszcza 60° Bé, co odpowiada stężeniu 78%. Ta reakcja swoista, wyróżniająca się energicznymi procesami pęcznienia i wiodąca do otrzymywania mikrokryształicznej postaci barwnika, różnej od wszystkich dotychczas znanych jego postaci, nie była jeszcze dotychczas zaobserwowana, ani opisana. A zatem wynalazek niniejszy stanowi ważną nowość o dużym znaczeniu technicznym przy wytwarzaniu barwników pigmentowych szeregu ftalocyjaniny, wyróżniających się dodatnio właściwościami fizycznymi i optycznymi w porównaniu z barwnikami bezpostaciowymi, otrzymywanymi przez strącanie z roztworu w stężonym kwasie siarkowym.

Do barwników ciastowatych, otrzymanych według wynalazku niniejszego, można przed wysuszeniem dodawać środków utrwalających i rozpraszających, np. żywiczanów metali i wielu innych, dzięki cze-

mu otrzymuje się bardzo miękkie i lekkie proszki o dużej połyskliwości i dużej zdolności barwienia.

Przykład I. Do 1 000 — 1 500 części wagowych kwasu siarkowego o stężeniu 60° Bé stale mieszając wprowadza się stopniowo w zwykłej temperaturze 100 części wagowych mialko zmielonej miedzio-ftalocyjaniny otrzymanej w zwykły sposób. Początkowo ciemnobłękitna rzadko-płynna zawiesina gęstnieje stopniowo, przy czym barwnik zamienia się w ciemnozielony siarczan. Po mieszaniu, trwającym od 2 do 4 godzin, otrzymuje się ciągliwo-płynne ciasto, które powoli wprowadza się do takiej ilości zimnej wody, ewentualnie z lodem, żeby ostatecznie otrzymać stężenie kwasu siarkowego, wynoszące 5 — 10%. Podczas wprowadzania zawiesiny zielonego siarczanu barwnika do wody oziębionej lodem siarczan barwnika ulega hydrolizie, przy czym wydziela się barwnik w postaci mikrokryształicznej o połyskliwobłękitnym zabarwieniu, a w świetle przechodzącym — o zielonkawym zabarwieniu. Następnie zawiesinę barwnika za pomocą wielokrotnej dekantacji przemycza się wodą do odczynu obojętnego.

Tak otrzymany barwnik można stosować bezpośrednio albo też po dodaniu ewentualnie środków utrwalających i rozcieńczających i po wysuszeniu i zmieleniu na proszek.

Przykład II. 100 części wagowych niko-ftalocyjaniny traktuje się 1 500 częściami wagowymi kwasu siarkowego o stężeniu 60° Bé w sposób opisany w przykładzie powyższym. Otrzymuje się zielonobłękitny pigment o wybitnej czystości i intensywności odcienia barwnego.

Przykład III. 100 części wagowych bezpostaciowej miedzio-ftalocyjaniny traktuje się 1 500 częściami wagowymi kwasu siarkowego o stężeniu 60° Bé w temperaturze 0 — 20° C sposobem opisanym w przykładzie I. Ciasto barwnika, przemyte do

odczynu obojętnego, rozcieńcza się następnie wodą do 4 000 części objętościowych i mieszając ogrzewa się do 50° C. Do tego dodaje się wrzący roztwór 20 części wagowych kalafonii w 20 częściach wagowych ługu sodowego o stężeniu 36° Bé i 200 — 500 części wody i ogrzewa mieszaninę do 70 — 80° C. Następnie dodaje się pewną ilość 10%-owego roztworu siarczanu glinowego, wystarczającą do słabego zaczerwienienia błękitnego papierka lakmusowego, ogrzewa się całość do wrzenia i utrzymuje przy słabym wrzeniu w ciągu 20 min. Po skończonym gotowaniu sączy się, ewentualnie po uprzednim rozcieńczeniu wodą zimną do podwójnej objętości, przemywa zimną wodą, aż do wypłukania rozpuszczalnych siarczanów, suszy w temperaturze 70 — 80° C, miele i przesiewa. Ilość dodawanego żywiczany można dowolnie zmieniać, a także można stosować inne środki rozcieńczające, np. olej czerwień tureckiej.

Otrzymane barwniki są miękkimi proszkami o małym ciężarze właściwym, o dużej wydajności i połyskliwości odcienia barwnego.

Przykład IV. 100 części wagowych sproszkowanej surowej ftalocyjaniny, otrzymanej np. przez stopienie bezwodnika ftalowego albo jego pochodnych z mocz-nikiem w obecności miedzi albo związków miedzi i następujące potem wygotowanie z rozcieńczonymi kwasami i alkali-ami, wprowadza się mieszając do 1 500 części wagowych kwasu siarkowego o stężeniu 60° Bé w temperaturze 0 — 20° C. Po czterogodzinnym mieszaniu gęstą miesza-ninę powoli i nie podnosząc temperatury rozcieńcza się za pomocą wody z lodem, aż do zawartości kwasu wynoszącej 40 — 50% kwasu siarkowego, i następnie sączy się przez sączek kamionkowy. Odsączoną pozostałość przemywa się około 1 000 częściami wagowymi 40 — 50%-owego kwasu

siarkowego, wprowadza się kwaśną pastę do 10 — 15 000 części wody, przemywa za pomocą wielokrotnej dekantacji zimną wodą aż do odczynu obojętnego i obojętną pastę barwnika traktuje się żywiczany-mi w sposób opisany w poprzednich przykła-dach. Otrzymuje się przy tym barwnik pigmentowy w postaci bardzo miękkiego połyskliwego proszku o dużej zdolności barwienia.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania barwników szeregu ftalocyjaniny, znamienny tym, że barwniki ftalocyjaninowe, otrzymane zwykłymi sposobami, traktuje się rozcieńczonym kwasem siarkowym o stężeniu 75 — 85%, a zwłaszcza 78%, po czym wytworzoną zawiesinę w kwasie wlewa się do wody, dekantuje i przemywa wodą aż do odczynu słabo kwaśnego.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że traktowanie kwasem wykonywa się w temperaturze nie przekraczającej 50° C.

3. Sposób według zastrz. 1 — 2, znamienny tym, że powstałe ciasto siarczanu barwnika, po uprzednim rozcieńczeniu wodą, sączy się aż do zawartości kwasu wynoszącej 40 — 50% H_2SO_4 i przemywa kwasem o takim samym stężeniu.

4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamienny tym, że do otrzymanych ciastowa-tych barwników dodaje się rozcieńczal-ników, np. żywiczany metali, po czym mie-szaninę suszy się, miele i przesiewa.

„Montecatini”
Società Generale
per l'Industria Mineraria
ed Agricola
Zastępca: inż. B. Müller
rzecznik patentowy