

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

204072
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 09 B 47/073

(22) Přihlášeno 29 06 79
(21) (PV 4545-79)

(40) Zveřejněno 30 05 80

(45) Vydáno 15 10 83

(75)

Autor vynálezu

THOROVSKÝ ZDENEK ing., ÚSTÍ NAD LABEM,
SMÍŠEK JIŘÍ ing., DĚČÍN, VÍCHOVÁ IVA, ČESKÁ LÍPA a
JENIŠTA PETR ing., ÚSTÍ NAD LABEM

(54) Způsob přípravy ftalocyaninů kovů

1

Vynález se týká způsobu přípravy ftalocyaninů kovů z 1-amino-3-imino-isoindoleninu.

Ftalocyaniny kovů Cu, Ni, Co, jsou barevné sloučeniny hlubokých odstínů, stálé na světle a při vyšších teplotách. Pro tyto svoje vlastnosti zaujímají v barvářské chemii dlouhodobě přední místo jednak jako pigmenty, jednak jako výchozí suroviny pro výrobu vodorozpusťných ftalocyaninových barviv.

Při jejich výrobě se jako hlavní suroviny používá kyselina ftalová, ftalanhydrid, ftalimid, ftalodinitril, amoxidační produkty 1,2-disubstituovaných derivátů benzenu a 1-amino-3-imino-isoindoleninu (AIII).

Je známo, že například syntéza ftalocyaninu mědi z AIII se provádí reakcí AIII s kovovou mědí, nebo její soli, případně organickým komplexem, nejčastěji za přítomnosti katalyzátoru ze skupiny N-alkanolaminu, N-alkylaminoalkoholu nebo močoviny v rozpouštědle typu: alkoholy, di- až polyglykoly, glykolétery, formamid, aromatické sloučeniny nesubstituované nebo substituované hydroxy-, alkyl-, alkoxy-, halogen-, alkylamino-funkčními skupinami. Tímto způsobem lze dosáhnout až 80 % teorie výtěžku. Při teplotách do 100 °C je doba reakce řádově hodiny. Při vyšších teplotách do

2

200 °C, proběhne reakce i do 5 minut, avšak na úkor čistoty produktu a výtěžnosti reakce. Po skončení reakce se žádaný produkt nejčastěji přímo odfiltruje od reakčního rozpouštědla a rafinuje extrakcí rozpouštědly nebo ředěnými kyselinami a louhy.

Při používání dosud známých postupů vzniká vedle žádaného produktu řada vedlejších látek nežádoucími konkurenčními reakcemi. Vedlejší látky, které tvoří lineární polyiminoisoindoleniny, oxoiminoisoindolenin, ftalimid a další neidentifikovatelné kondenzáty AIII, potom zůstávají v produktu a částečně, po jeho izolaci odfiltrováním, v reakčním rozpouštědle. To má negativní vliv na výtěžek a čistotu produktu a znemožňuje opětovné použití reakčního rozpouštědla ve výrobě, které se proto musí buď nákladně regenerovat, nebo odchází z výroby jako odpad, což má závažný dopad na ekologii výroby.

Nyní bylo zjištěno, že uvedené nedostatky přípravy ftalocyaninů kovů obecného vzorce

Me—Fcy ,

kde Fcy je ftalocyaninový skelet a Me je Cu, Co, Ni, reakcí AIII s kationty příslušné-

ho kovu za přítomnosti katalyzátoru, výhodně N-substituovaného aminu, v prostředí organických rozpouštědel výhodně obsahujících hydroxylové funkční skupiny, při teplotě 20 až 200 °C, lze podstatně snížit způsobem podle vynálezu, který spočívá v tom, že se reakce provádí za přítomnosti látky zvolené ze skupiny alkoholických cukrů, polyhydroxyaldehydů, polyhydroxyketonů, polyhydroxykyselin a jejich směsí, s počtem uhlíkových atomů C₃ až C₁₂ v množství minimálně 0,5 s výhodou 1 elektrochemický ekvivalent na 2 moly AIII. Tyto látky jsou v předmětném systému redukujícími činidly.

Způsobem podle vynálezu se překvapivě zvýší reakční rychlost hlavní reakce tvorby ftalocyaninů kovů a její selektivita. To má za následek sníženou tvorbu vedlejších látek a tím zvýšení výtěžku a čistoty produktu. Zároveň je tím umožněna recirkulace rozpouštědla ve výrobě. Postup podle vynálezu umožňuje provádět reakci i při teplotách do 80 °C s celkovou reakční dobou do 60 minut. Jako látky s redukčním účinkem lze například použít alkoholické cukry (adonit, sorbit, manit), glukózu, disacharidy (maltózu, celobiózu), kyselinu askorbovou apod.

Příklad 1

Do 300 g 1,2-propandiolu v 500 ml tříhrdlé skleněné baňce bylo vneseno 29 g {0,2 mol} 1-amino-3-iminoizindoleninu, 6,5 g chloridu nikelnatého bezvodého, 4,45 g 2-dimethyl-2-hydroxyethyl-aminu a reakční směs byla míchána 2 hodiny při teplotě 80 °C. Potom bylo k reakční směsi přidáno 8,8 g {0,05 mol = 0,1 elektrochem. ekvivalentu} kyseliny askorbové a reakční směs ještě míchána 1 hodinu. Vyloučený produkt

byl odfiltrován a po promytí vodou usušen. Bylo získáno 28,5 g 94% ftalocyaninu niklu s výtěžkem 91 % teorie vztaženo na 1-amino-3-iminoizindolenin. Rozpouštědlo po odfiltrování produktu bylo bez úprav použito pro další přípravu ftalocyaninů kovů.

Příklad 2

Do 240 g etylenglykolu bylo vneseno 29 g {0,2 mol} AIII, 4,45 g chloridu mědného, 7,64 g triethanolaminu a reakční směs byla míchána 2 hodiny při 80 °C. Potom bylo k reakční směsi přidáno 3,52 g {0,02 mol = 0,04 elektrochemického ekvivalentu} kyseliny askorbové a 3,65 g {0,02 mol} D-sorbitu, reakční směs vyhřáta na 160 °C a při této teplotě míchána 15 minut. Vyloučený produkt byl odfiltrován a po promytí vodou usušen. Bylo získáno 28,8 g 96% ftalocyaninu mědi s výtěžkem 93 % teorie, vztaženo na AIII.

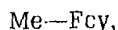
Rozpouštědlo po odfiltrování produktu bylo bez úprav použito pro další přípravu ftalocyaninů kovů.

Příklad 3

Do 45 g formamidu, 150 g rozpouštědla po odfiltrování produktu z příkladu 1 a 120 g rozpouštědla po odfiltrování produktu z příkladu 2, bylo vneseno 29 g {0,2 mol} AIII, 6,48 g chloridu kobaltnatého bezvodého, 9,6 g triizopropanolaminu a reakční směs míchána 1 hodinu při teplotě 100 °C. Potom bylo k reakční směsi přidáno 13,5 g {0,075 mol} D-glukózy, reakční směs vyhřáta na 180 °C a při této teplotě míchána 1 hodinu. Vyloučený produkt byl odfiltrován a po promytí vodou usušen. Bylo získáno 28,2 g 89% ftalocyaninu kobaltu s výtěžkem 85 % teorie, vztaženo na AIII.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob přípravy ftalocyaninů kovů obecného vzorce



kde Fcy je ftalocyaninový skelet a Me je Cu, Co, Ni, reakcí 1-amino-3-imino-izindoleninu s kationty příslušného kovu za přítomnosti katalyzátoru, výhodně N-substituovaného aminu, v prostředí organických roz-

pouštědel, výhodně obsahujících hydroxylové funkční skupiny, při teplotách v rozmezí 20 až 200 °C, vyznačený tím, že se reakce provádí za přítomnosti látky zvolené ze skupiny alkoholických cukrů, polyhydroxyaldehydů, polyhydroxyketonů, polyhydroxykyselin a jejich směsí, s počtem uhlíkových atomů C₃ až C₁₂ v množství minimálně 0,5, s výhodou 1 elektrochemický ekvivalent za 2 moly 1-amino-3-imino-izindoleninu.