

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

Zveřejněná podle §31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

2015-3

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.:

C07D 487/22 (2006.01)

C09B 47/04 (2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **07.01.2015**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **27.07.2016**
(Věstník č. 30/2016)

(71) Přihlašovatel:
Centrum organické chemie s.r.o., Rybitví, CZ
Západočeská univerzita v Plzni, Plzeň, CZ

(72) Původce:
Ing. Jan Rakušan, CSc., Přelouč, CZ
Ing. Marie Karásková, Pardubice, CZ
Ing. Aleš Hamáček, Ph.D., Rokycany, CZ
Ing. Jan Řeboun, Ph.D., Rokycany, CZ
prof. RNDr. Stanislav Nešpůrek, DrSc., Praha 5 -
Stodůlky, CZ
Ing. Lubomír Kubáč, Ph.D., Pardubice - Rybitví,
CZ

(74) Zástupce:
PatentCentrum Sedlák a Partners s.r.o., Husova 5,
370 01 České Budějovice

(54) Název přihlášky vynálezu:
**Způsob přípravy sulfátu kovového nebo
nekovového ftalocyaninu a ftalocyaninu
připraveného z tohoto sulfátu**

(57) Anotace:
Způsob přípravy sulfátu kovového nebo nekovového
ftalocyaninu zahrnující v prvním kroku přípravu
surového ftalocyaninu, ve druhém kroku přípravu
rafinovaného ftalocyaninu extrakcí ve zředěné kyselině
sírové a následně ve zředěném vodném roztoku NaOH, a
ve třetím kroku přípravu roztoku sulfátu ftalocyaninu
rozpuštěním rafinovaného ftalocyaninu v koncentrované
kyselině sírové s koncentrací 96 až 100 %. Ve čtvrtém
kroku se roztok sulfátu ftalocyaninu za chlazení smíchá
s aprotickým organickým rozpouštědlem mísitelným
s kyselinou sírovou za vzniku vysráženého krystalického
sulfátu ftalocyaninu, v pátém kroku se sraženina sulfátu
ftalocyaninu odfiltruje a promývá aprotickým
organickým rozpouštědlem. Promytý čistý sulfát
ftalocyaninu se vodnou alkalickou hydrolyzou následně
převede na vysoce čistý ftalocyanin, který se běžným
způsobem izoluje a usuší.

CZ 2015 - 3 A3

Způsob přípravy sulfátu kovového nebo nekovového ftalocyaninu a ftalocyaninu připraveného z tohoto sulfátu

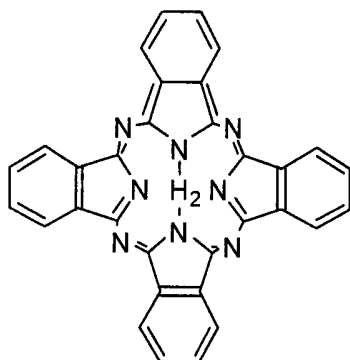
Oblast techniky

Vynález se týká oblasti přípravy sulfátů kovových a nekovových ftalocyaninů a ftalocyaninů připravených z těchto sulfátů.

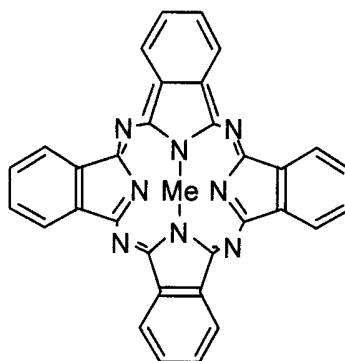
Dosavadní stav techniky

Ftalocyaniny a jejich sloučeniny se běžně používají pro výrobu pigmentů a barviv. Deriváty ftalocyaninů nacházejí uplatnění zejména jako katalyzátory, dále v mikroelektronice a v terapeutických aplikacích, např. jako fotosensitizátory při fotodynamické terapii.

Pro účely přihlášky vynálezu budou popisovány následující ftalocyaniny:



H₂Pc – bezkovový ftalocyanin



MePc – kovový ftalocyanin, kde Me značí centrální kov, např. zinek, měď, nikl, kobalt, železo)

Ftalocyanin	Zkratky uvedených chemických vzorců
bezkovový	H ₂ Pc
Hydroxyhlinitý	(HOAl)Pc
Zinku	ZnPc
Mědi	CuPc
Niklu	NiPc
Kobaltu	CoPc
Železa	FePc

Tyto ftalocyaniny se vyrábějí v zásadě dvěma známými způsoby:

(a) Kondenzací o-ftalodinitrilu za přítomnosti vhodných solí kovů kdy vznikají ftalocyaniny s centrálním kovem (kovové ftalocyaniny MePc). Pokud nejsou soli kovů přítomny, vzniká ftalocyanin bez centrálního kovu (bezkovový ftalocyanin H_2Pc).

(b) Kondenzací anhydridu kyseliny ftalové a močoviny za přítomnosti vhodných solí kovů. Tímto procesem se vyrábějí pouze ftalocyaniny s centrálním kovem (kovové ftalocyaniny MePc).

Oba způsoby kondenzace mohou být vedeny za přítomnosti vhodného organického rozpouštědla, či bez jeho přítomnosti, jak násoadovým, tak kontinuálním způsobem.

Uvedenými způsoby se získají surové ftalocyaniny, ve většině případů s čistotou 70% až 90%, které musí být před dalším technologickým zpracováním dále rafinovány extrakcí ve zředěné, např. 5%, kyselině sírové a po té extrakcí ve zředěném vodném roztoku hydroxidu sodného při hodnotě pH 11. Po této rafinaci jsou získány takzvané vysokoprocenční, rafinované ftalocyaniny o čistotě až 96%, které jsou výchozími surovinami pro výrobu ftalocyninových pigmentů a barviv. Jejich čistota je pro technologické zpracování na tyto komodity plně vyhovující.

Vyššího stupně čistoty nad 98 % lze docílit rozpuštěním předmětného ftalocyaninu v koncentrované kyselině sírové o koncentraci 96 až 100%. Tím vznikne roztok sulfátu ftalocyaninu v kyselině sírové. Následně se vysráží ftalocyanin zředěním tohoto roztoku vodou na výslednou koncentraci kyseliny sírové cca 20%. V průběhu ředění roztoku dojde současně vedle ředění kyseliny sírové také k postupnému hydrolytickému štěpení sulfátu ftalocyaninu, za současného vysrážení rafinovaného ftalocyaninu. Čistota takto připraveného rafinovaného ftalocyaninu po jeho izolaci, promytí vodou a dokonalém vysušení se pohybuje v rozmezí 98 až 100 %. Produkt však ještě obsahuje stopová množství nečistot, většinou nezcyklizovaných prekurzorů ftalocyaninu, pocházejících z procesu syntézy, které jsou ve vodě nerozpustné a jsou proto během procesu srážení zachyceny v krystalové mřížce či na povrchu krystalů vyloučeného ftalocyaninu. Analyticky je možné sledovat tyto

nečistoty v acetonickém extraktu ze suchého přesráženého ftalocyaninu metodou tenkovrstvé chromatografie (TLC) na alufolii potažené silikagelem C-60, jako žlutě fluoreskující skvrny při osvětlení UV světlem. Tyto uvedené stopové nečistoty však představují problém při výrobě ftalocyaninových sloučenin vhodných pro některé aplikace v mikroelektronice a medicíně.

Úkolem vynálezu je vytvoření způsobu výroby sulfátů ftalocyaninů, které by byly dlouhodobě stabilní, snadno skladovatelné a transportovatelné a z nich následně ftalocyaninů, které by dosahovaly prakticky 100% čistoty a byly zbaveny stopových nečistot, čímž by byly vhodné pro použití v mikroelektronice a mimo to k dalším medicínským a terapeutickým využitím.

Podstata vynálezu

Tento úkol je vyřešen vytvořením způsobu přípravy čistého, stabilního sulfátu kovového nebo nekovového ftalocyaninu podle vynálezu. Způsob zahrnuje v prvním kroku přípravu surového ftalocyaninu, ve druhém kroku přípravu rafinovaného ftalocyaninu extrakcí ve zředěné kyselině sírové a následně ve zředěném vodném roztoku NaOH, a ve třetím kroku přípravu roztoku sulfátu ftalocyaninu rozpuštěním rafinovaného ftalocyaninu v koncentrované kyselině sírové s koncentrací 96 až 100[†]%. Podstata vynálezu spočívá v tom, že ve čtvrtém kroku se roztok sulfátu ftalocyaninu za chlazení nasadově či kontinuálně smíchá s aprotickým organickým rozpouštědlem, např. acetonem, mísitelným s kyselinou sírovou za vzniku vysráženého krystalického sulfátu ftalocyaninu, v pátém kroku se sraženina sulfátu ftalocyaninu odfiltruje a promývá aprotickým organickým rozpouštědlem. Vysrážený krystalický sulfát ftalocyaninu neobsahuje stopové nečistoty, které se při jeho krystalizaci v acetonu kvantitativně rozpustí a nekontaminují ani povrch, ani krystalovou mřížku vyloučeného sulfátu ftalocyaninu. Připravený čistý stabilní sulfát ftalocyaninu je možné podrobit elementární analýze a z obsahu síry vypočíst stupeň sulfatace, který se může, dle podmínek reakce, pohybovat v rozmezí od 1 do 4 na jedné molekule.

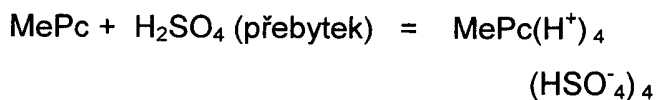
Aprotické organické rozpouštědlo je s výhodou aceton, který je možné ředit vodou, čímž lze dále ovlivnit podmínky sulfatace ftalocyaninu.

Během promývání vysráženého krystalického sulfátu ftalocyaninu aprotickým organickým rozpouštědlem se provádí testování zbytkového obsahu síranových aniontů SO_4^{2-} v aprotickém organickém rozpouštědle, které promylo filtrační koláč krystalického sulfátu. Testování se provádí všeobecně známým postupem, reakcí vodným roztokem BaCl_2 do vymizení pozitivní reakce se síranovými anionty SO_4^{2-} .

Odfiltrovaný, čistý sulfát ftalocyaninu se usuší. Je výhodné, že sušení sulfátu ftalocyaninu se provádí ve vakuové rotační sušárně, čímž se zajistí dokonalé vysušení sulfátu ftalocyaninu a zároveň se zabrání jeho kontaminaci. Takto vyrobený sulfát ftalocyaninu má prakticky nulovou vlhkost, neboť byl po promytí aprotickým organickým rozpouštědlem tohoto rozpouštědla kvantitativně zbaven sušením ve vakuu, je prakticky 100% produktem a jeho stabilita, pokud je uložen při laboratorní teplotě v suché, uzavřené nádobě, je prakticky neomezená.

Hlavní výhodou vynálezu je skutečnost, že při mísení roztoku ftalocyaninu v kyselině sírové s acetonem, vykristaluje čistý sulfát ftalocyaninu, bez přítomnosti stopových nečistot, které za těchto podmínek zůstávají rozpuštěny v acetonu. Vyloučený sulfát je možné izolovat jako suchý, stabilní produkt a následně jej řízenou hydrolýzou ve vodném alkalickém prostředí rozložit na vysoce čistý ftalocyanin, bez stopových nečistot analyticky prokazatelných TLC metodou.

Vznik sulfátu ftalocyaninu při jeho rozpuštění v přebytku kyseliny sírové probíhá dle následujícího schématu:



sulfát ftalocyaninu

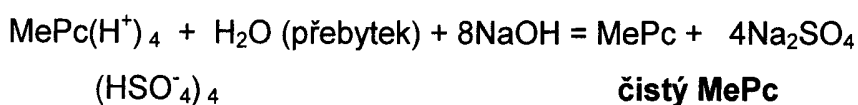
rozpuštěný v kyselině sírové

Vhodným smísením tohoto roztoku s acetonem se vyloučí krystalický sulfát ftalocyaninu, který je možné izolovat filtrací a po promytí acetonem usušit na stabilní, suchý, čistý sulfát ftalocyaninu, dokonale zbavený kyseliny sírové a nečistot.

Suchý sulfát ftalocyaninu má prakticky nulovou vlhkost, neboť byl po promytí aprotickým organickým rozpouštědlem tohoto rozpouštědla (acetonu) kvantitativně zbaven sušením ve vakuu, je prakticky 100% produktem a jeho stabilita, pokud je uložen při laboratorní teplotě v suché, uzavřené nádobě, je prakticky neomezená. Ve vodném alkalickém prostředí_x za pH 8 až 14 se rozštěpí na prakticky 100% ftalocyanin_x bez stopových nečistot, který je v uvedeném prostředí nerozpustný a který z něj lze izolovat filtrací, promytím destilovanou vodou a následným sušením promytého filtračního koláče do konstantní váhy.

Předmětem vynálezu dále je způsob přípravy vysoce čistého ftalocyaninu ze sulfátu kovového nebo nekovového ftalocyaninu. Způsob zahrnuje v prvním kroku přípravu surového ftalocyaninu, ve druhém kroku přípravu rafinovaného ftalocyaninu extrakcí ve zředěné kyselině sírové a následně ve zředěném vodném roztoku NaOH, a ve třetím kroku přípravu roztoku sulfátu ftalocyaninu rozpuštěním rafinovaného ftalocyaninu v koncentrované kyselině sírové s koncentrací 96 až 100%. Podstata vynálezu spočívá v tom, že roztok sulfátu ftalocyaninu se za chlazení smíchá s aprotickým organickým rozpouštědlem mísitelným s kyselinou sírovou za vzniku vysráženého krystalického sulfátu ftalocyaninu, následně se sraženina sulfátu ftalocyaninu odfiltruje a promývá aprotickým organickým rozpouštědlem. Čistý sulfát ftalocyaninu se bezprostředně po odfiltrování a promytí zpracuje na čistý ftalocyanin. Nebo se čistý sulfát ftalocyaninu usuší a následně převede do vody a míchá se při teplotě 80 až 100°C a při pH 8 až 14, přičemž se sulfát ftalocyaninu rozloží a následně se filtrací izoluje a usuší čistý ftalocyanin. Čistý 100% ftalocyanin, prostý stopových nečistot, tak vzniká alkalickou hydrolýzou připraveného suchého, čistého a stabilního sulfátu ftalocyaninu.

Rozklad izolovaného, suchého, čistého sulfátu ftalocyaninu_x na čistý ftalocyanin vodou v alkalickém prostředí_x probíhá dle následujícího schématu:



Suchý sulfát ftalocyaninu

Výhody způsobu výroby sulfátů kovových a nekovových ftalocyaninů podle vynálezu spočívají v získání suchých čistých stabilních sulfátů ftalocyaninů, které neobsahují stopové nečistoty ani ve své krystalové mřížce ani na svém povrchu, a jejich následnou hydrolýzou lze připravit 100% čisté ftalocyaniny pro využití v mikroelektronice a k medicínským a terapeutickým využitím. Sulfáty v suchém a stabilním stavu lze snadno skladovat i transportovat.

Příklady uskutečnění vynálezu

Příklad 1

4 g ^hHydroxyhlinitého ftalocyaninu [(HOAl)Pc] o čistotě (96%) se za dokonalého míchání rozpustí v 45 g 97% kyseliny sírové. Vzniklý roztok se pozvolna za dokonalého míchání nakape do 100 ml acetonu, jehož teplota je zevním chlazením udržována na hodnotě okolo 0°C. Modrozelená sraženina, která se během popsaného procesu vyloučí, se rychle odfiltruje a promyje acetonem do vymizení pozitivní reakce s vodným roztokem BaCl₂ na síranový aniont SO₄⁻² a usuší se v rotační vakuové sušárně. Tím se získá 3,5 g suchého modrozeleného produktu sulfátu ftalocyaninu, který dle elementární analýzy obsahuje 13,44 % síry, což odpovídá přítomnosti čtyř protonů a čtyř HSO₄⁻ skupin v molekule sulfátu.

Příklad 2

40 g ^hHydroxyhlinitého ftalocyaninu [(HOAl)Pc] o čistotě (96%) se za dokonalého míchání rozpustí v 450 g 97% kyseliny sírové. Vzniklý roztok se za dokonalého míchání kontinuálně dává do zevně chlazeného průtočného reaktoru, do kterého je současně kontinuálně přiváděn aceton předchlazený na teplotu okolo 0°C v takovém množství, aby byl poměr roztoku sulfátu ftalocyaninu v kyselině sírové ke kontinuálně přiváděnému acetonu udržován na hodnotě blízké podmínkám uvedeným v příkladu 1. Vzniklá suspenze sulfátu ftalocyaninu v acetonu je z průtočného reaktoru postupně kontinuálně odebírána a dále zpracována na suchý sulfát ftalocyaninu způsobem popsaným v příkladu 1.

Příklad 3

Následující ftalocyaniny: bezkovový ftalocyanin (H₂Pc), ftacyanin mědi (CuPc), ftalocyanin zinku (ZnPc), ftalocyanin niklu (NiPc), ftalocyanin železa (FePc) a

ftalocyanin kobaltu (CoPc) se zpracují na jejich suché sulfáty dle postupů uvedených v příkladech 1 a 2.

Příklad 4

Následující ftalocyaniny: bezkovový ftalocyanin (H_2Pc), ftacyanin mědi (CuPc), ftalocyanin zinku (ZnPc), ftalocyanin niklu (NiPc), ftalocyanin železa (FePc) a ftalocyanin kobaltu (CoPc) se zpracují na jejich suché sulfáty dle postupů uvedených v příkladech 1 a 2 s tím rozdílem, že místo acetonu se použije dimetylsulfoxid, či jiné s kyselinou sírovou mísitelné aprotické rozpouštědlo.

Příklad 5

3 g suchého sulfátu hydroxyhlinitého ftalocyaninu [(HOAl)Pc], připraveného postupy uvedenými v příkladech 1 a 2, se hydrolyzuje mícháním při $80^\circ C$ ve 100 ml destilované vody za současného udržování hodnoty pH míchané suspenze na hodnotě 11 postupnými přidávkami 2,5 molárního vodného roztoku NaOH. Proces hydrolyzy je ukončen, když pH suspenze trvale dosahuje hodnoty 11 bez dalších přidávek roztoku NaOH. Vyloučený produkt, hydroxyhlinitý ftalocyanin, se odfiltruje, promyje destilovanou vodou do neutrální reakce a suší při $105^\circ C$ do konstantní hmotnosti. Získá se tak vysoce rafinovaný 100% [(HOAl)Pc], který po extrakci acetonem nevykazuje v acetonickém extraktu při TLC chromatografii na Alufolii potažené silikagelem C-60, v soustavě složené z 90 ml metanolu, 10 ml vody a 0,5 ml 2,5 molární HCl, přítomnost v UV světle žlutě fluoreskujících skvrn stopových nečistot, na rozdíl od výchozího 96% HOAlPc, ve kterém jsou při srovnávací analýze dle stejného analytického postupu v UV světle fluoreskující skvrny nečistot velmi výrazně patrné.

Příklad 6

Následující suché sulfáty ftalocyaninů: bezkovového ftalocyaninu (H_2Pc), ftacyaninu mědi (CuPc), ftalocyaninu zinku (ZnPc), ftalocyaninu niklu (NiPc), ftalocyaninu železa (FePc) a ftalocyaninu kobaltu (CoPc), připravené postupy uvedenými v příkladech 3 a 4, se zpracují na vysoce rafinované ftalocyaniny dle postupu, uvedeného v příkladu 5.

Průmyslová využitelnost

Způsob přípravy sulfátu kovového nebo nekovového ftalocyaninu, sulfát kovového nebo nekovového ftalocyaninu, způsob přípravy ftalocyaninu z tohoto sulfátu a čistý 100% ftalocyanin dle vynálezu lze využít v elektronice nebo ve zdravotnictví.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob přípravy sulfátu kovového nebo nekovového ftalocyaninu zahrnující v prvním kroku přípravu surového ftalocyaninu, ve druhém kroku přípravu rafinovaného ftalocyaninu extrakcí ve zředěné kyselině sírové a následně ve zředěném vodném roztoku NaOH, a ve třetím kroku přípravu roztoku sulfátu ftalocyaninu rozpuštěním rafinovaného ftalocyaninu v koncentrované kyselině sírové o koncentraci 96 až 100%, **vyznačující se tím, že** ve čtvrtém kroku se roztok sulfátu ftalocyaninu za chlazení smíchá násadově nebo kontinuálně s aprotickým organickým rozpouštědlem, mísitelným s kyselinou sírovou, za vzniku vysráženého krystalického sulfátu ftalocyaninu, v pátém kroku se sraženina sulfátu ftalocyaninu odfiltruje a promývá aprotickým organickým rozpouštědlem.
2. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím, že** aprotické organické rozpouštědlo je na bázi acetonu.
3. Způsob podle nároku 2, **vyznačující se tím, že** aprotické organické rozpouštědlo je aceton ředěný vodou.
4. Způsob podle některého z nároků 1 až 3, **vyznačující se tím, že** během promývání vysráženého krystalického sulfátu aprotickým organickým rozpouštědlem se provádí testování zbytkového obsahu síranových aniontů SO_4^{-2} v rozpouštědle vodným roztokem BaCl_2 do vymizení pozitivní reakce se síranovými anionty SO_4^{-2} .
5. Způsob podle některého z nároků 1 až 4, **vyznačující se tím, že** promytý a čistý sulfát ftalocyaninu se usuší.
6. Způsob podle některého z nároků 1 až 5, **vyznačující se tím, že** sušení sulfátu ftalocyaninu se provádí ve vakuové rotační sušárně.
7. Způsob přípravy ftalocyaninu ze sulfátu kovového nebo nekovového ftalocyaninu zahrnující v prvním kroku přípravu surového ftalocyaninu, ve druhém kroku

přípravu rafinovaného ftalocyaninu extrakcí ve zředěné kyselině sírové a následně ve zředěném vodném roztoku NaOH, a ve třetím kroku přípravu roztoku sulfátu ftalocyaninu rozpuštěním rafinovaného ftalocyaninu v koncentrované kyselině sírové s koncentrací 96 až 100%, **vyznačující se tím, že** ve čtvrtém kroku se roztok sulfátu ftalocyaninu za chlazení smíchá s aprotickým organickým rozpouštědlem mísitelným s kyselinou sírovou za vzniku vysráženého krystalického sulfátu ftalocyaninu, v pátém kroku se sraženina sulfátu ftalocyaninu odfiltruje a promývá aprotickým organickým rozpouštědlem, v šestém kroku se sulfát ftalocyaninu převede do vody a míchá při teplotě 80 až 100°C a při pH 8 až 14, přičemž se sulfát ftalocyaninu rozloží a v sedmém kroku se izoluje a usuší čistý, stopových nečistot prostý ftalocyanin.

8. Způsob podle nároku 7, **vyznačující se tím, že** aprotické organické rozpouštědlo na bázi acetonu.
9. Způsob podle nároku 8, **vyznačující se tím, že** aprotické organické rozpouštědlo je aceton ředěný vodou.
10. Způsob podle některého z nároků 7 až 9, **vyznačující se tím, že** během promývání vysráženého krystalického sulfátu aprotickým organickým rozpouštědlem se provádí testování zbytkového obsahu síranových aniontů SO_4^{-2} v rozpouštědle vodným roztokem BaCl_2 do vymizení pozitivní reakce se síranovými anionty SO_4^{-2} .
11. Způsob podle některého z nároků 7 až 9, **vyznačující se tím, že** čistý sulfát ftalocyaninu se před provedením ~~sedmého~~ ^{čtvrtého} kroku usuší.
12. Způsob podle některého z nároků 7 až 10, **vyznačující se tím, že** sušení sulfátu ftalocyaninu se provádí ve vakuové rotační sušárně.