



(19)

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
 Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

(12) PATENTSCHRIFT A5

(11)

644 623

<p>(21) Gesuchsnummer: 562/81</p> <p>(22) Anmeldungsdatum: 28.01.1981</p> <p>(30) Priorität(en): 31.01.1980 JP 55-10474</p> <p>(24) Patent erteilt: 15.08.1984</p> <p>(45) Patentschrift veröffentlicht: 15.08.1984</p>	<p>(73) Inhaber: Kawasaki Kasei Chemicals Ltd., Tokyo (JP)</p> <p>(72) Erfinder: Tomio Segawa, Yokohama-shi/Kanagawa-ken (JP) Sakae Kuramoto, Yokohama-shi/Kanagawa-ken (JP)</p> <p>(74) Vertreter: A. Braun, Braun, Héritier, Eschmann AG, Patentanwälte, Basel</p>
---	--

(54) Verfahren zur Herstellung von hochchloriertem Kupferphthalocyanin.

(57) Es wird ein hochchlorisiertes Kupferphthalocyanin hergestellt, indem man ein Kupferphthalocyanin in Gegenwart eines Chlorierungskatalysators in einem Lösungsmittel chloriert, und zwar durch Einleitung von Chlor unter erhöhtem Druck. Die Chlorierung wird in einem inerten organischen Lösungsmittel durchgeführt, dem Chlorsulfonsäure und/oder Pyrosulfurylchlorid mit einem Verhältnis von 1 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das inerte organische Lösungsmittel, einverleibt sind. Auf diese Weise wird erreicht, dass die Dispergierbarkeit des resultierenden, hochchlorierten Kupferphthalocyanins erhalten bleibt.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung eines hochchlorierten Kupferphthalocyanins durch Chlorierung eines Kupferphthalocyanins in Gegenwart eines Chlorierungskatalysators in einem Lösungsmittel unter Einleitung von Chlor unter einem erhöhten Druck, dadurch gekennzeichnet, dass die Chlorierung in einem inerten organischen Lösungsmittel durchgeführt wird, dem Chlorsulfonsäure und/oder Pyrosulfurylchlorid mit einem Verhältnis von 1 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das inerte organische Lösungsmittel, zur Aufrechterhaltung der Dispergierbarkeit des resultierenden, hochchlorierten Kupferphthalocyanins einverleibt ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das inerte organische Lösungsmittel gegenüber Chlorsulfonsäure und Pyrosulfurylchlorid inert und mit diesen mischbar ist und die Mischung unter den Bedingungen der Chlorierung wenigstens einen Teil des Kupferphthalocyanins löst und die Dispergierbarkeit des resultierenden, hochchlorierten Kupferphthalocyanins aufrechterhält.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Mischung um ein Gemisch von Chlorsulfonsäure und/oder Pyrosulfurylchlorid und dem inerten organischen Lösungsmittel handelt, wobei dieses ausgewählt ist unter halogensubstituierten, aliphatischen, gesättigten Kohlenwasserstoffen und halogen- oder nitrosubstituierten, aromatischen Kohlenwasserstoffen.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man Schwefelchlorid und/oder Schwefel als Chlorierungskatalysator mit einem Verhältnis von mehr als 0,1 Gew.-% als Schwefel, bezogen auf das inerte organische Lösungsmittel, einverleibt.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man als Chlorierungskatalysator Schwefelchlorid und/oder Schwefel mit einem Verhältnis von mehr als 0,1 Gew.-% als Schwefel, bezogen auf das inerte organische Lösungsmittel, sowie Jod und/oder Jodchlorid mit einem Verhältnis von mehr als 0,05 Gew.-% als Jod, bezogen auf das inerte organische Lösungsmittel, einverleibt.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines hochchlorierten Kupferphthalocyanins durch Chlorierung eines Kupferphthalocyanins. Die Erfindung betrifft insbesondere ein derartiges Verfahren, das industriell in vorteilhafter Weise durchgeführt werden kann.

Bei einem Kupferphthalocyanin handelt es sich um einen blauen Pigmentfarbstoff. Ein grünes Pigment wird erhalten, indem man ein Kupferphthalocyanin chloriert, und zwar unter Substitution von 12 oder mehr der Wasserstoffatome der Benzolkerne mit Chloratomen. Verzugsweise werden von den insgesamt 16 Reaktionsstellen 13 oder mehr durch Chloratome substituiert. Durch Substituieren mit 14 oder mehr Chloratomen gelangt man zu einem leuchtendgelblich-grünen Pigment.

Das hochchlorierte Kupferphthalocyanin-Pigment wird als Kupferphthalocyanin-grün oder Phthalocyanin-grün bezeichnet. Es handelt sich dabei um ein Pigment mit ausgezeichneter Lichtechtheit und Lösungsmittelbeständigkeit.

Es sind verschiedene Verfahren zur Herstellung eines hochchlorierten Kupferphthalocyanins durch Chlorierung eines Kupferphthalocyanins bekannt. Bei einem industriell durchgeführten Verfahren wird ein Kupferphthalocyanin zur Chlorierung in einer geschmolzenen Mischung von wasserfreiem Aluminiumchlorid und Natriumchlorid aufgelöst und bei 160 - 200°C mit Chlorgas kontaktiert. Das Reaktionsgemisch wird in eine grosse Menge Eis-Wasser gegossen und das chlorierte Kupferphthalocyanin wird abgetrennt. Da auf diese Weise ein leuchtendgelblich-grünes Pigment auf einfache Weise erhalten wird, ist dieses

Verfahren als industrielles Verfahren weitverbreitet. Es weist jedoch die folgenden Nachteile auf.

(1) Die Kosten einer Rückgewinnung von Aluminiumchlorid und Natriumchlorid sind zu hoch, um die Rückgewinnung für industrielle Zwecke durchzuführen. Die Kosten zur Behandlung von Aluminiumchlorid im Abwasser sind bemerkenswert hoch, da nach Gewicht pro Kupferphthalocyanin das 5- bis 8fache an wasserfreiem Aluminiumchlorid verwendet wird und das Reaktionsgemisch in Wasser gegossen wird.

(2) Die Chlorierung wird bei einer hohen Temperatur von 160 bis 200°C durchgeführt. Dabei bilden sich unter Verminderung der Ausbeute verschiedene Nebenprodukte.

Es ist andererseits bekannt, ein hochchloriertes Kupferphthalocyanin herzustellen, indem man ein Kupferphthalocyanin in Chlorsulfonsäure auflöst und in die Lösung in Gegenwart eines Katalysators Chlor einleitet (US-PS 2 662 085). Dieses Verfahren hat verschiedene Vorzüge:

(1) Im Vergleich mit dem Aluminiumchlorid-Natriumchlorid-Verfahren beträgt die Reaktionstemperatur nur bis zu 115°C. Die Verfahrensführung ist einfacher und bei der Reaktionsapparatur tritt ein geringeres Ausmass an Korrosion auf.

(2) Chlorsulfonsäure ist billiger als wasserfreies Aluminiumchlorid.

Dieses Verfahren ist jedoch aus folgenden Gründen nicht als industrielles Verfahren durchgeführt worden.

(1) Es wird eine bemerkenswert geringere Ausbeute als bei dem Aluminiumchlorid-Natriumchlorid-Verfahren erzielt.

(2) Das resultierende Pigment hat einen bläulichen und damit unerwünschten Farbton. Man erhält kein leuchtendgelbliches Grün.

Ein weiteres Verfahren zur Herstellung eines hochchlorierten Kupferphthalocyanins ist aus der JA-AS 15790/1962 bekannt. Dabei wird ein Kupferphthalocyanin in einem Lösungsmittel aus Pyrosulfurylchlorid mit Thionylchlorid chloriert. Dieses Verfahren ist als industrielles Verfahren nicht geeignet, da eine grosse Menge an Thionylchlorid eingesetzt wird.

Von den Erfindern wurden verschiedene Verfahren zur Herstellung eines hochchlorierten Kupferphthalocyanins mit dem Ziel untersucht, die Nachteile der herkömmlichen Verfahren zu vermeiden. In der JA-PA 148081/1977 (JA-OS 81334/1979) ist beispielsweise ein Verfahren zur Herstellung eines hochchlorierten Kupferphthalocyanins mit leuchtendgelblichem Grün vorgeschlagen worden, bei dem dieses in hoher Ausbeute und wirtschaftlich vorteilhaft in einem Lösungsmittel von Chlorsulfonsäure oder Pyrosulfurylchlorid erhalten wird. Dabei werden die bei den herkömmlichen Verfahren unter Verwendung eines derartigen Lösungsmittels auftretenden Nachteile verringert. Bei diesem früheren Verfahren wird jedoch als Lösungsmittel eine grosse Menge anorganischer, stark saurer Verbindungen, wie z.B. Sulfuryloxysäurechlorid, eingesetzt. Dadurch treten verschiedene industrielle Nachteile auf. Beispielsweise wird bei der Abtrennung und Rückgewinnung eines Rückstands mit einem Gehalt des angestrebten Produkts durch Destillieren und Rückgewinnen der Lösungsmittelkomponenten aus dem Reaktionsgemisch eine Korrosion der Apparatur verursacht.

Es ist andererseits bekannt, zur Chlorierung eines Kupferphthalocyanins Chlorgas bei einer Temperatur von über 150°C in Gegenwart eines geeigneten Katalysators, wie Aluminiumchlorid, Zinkchlorid, Kupfer (II)-chlorid, Antimontrisulfid, Jod und Schwefelchlorid, in ein organisches Lösungsmittel einzuspeisen, das gegenüber Chlor inert ist. Als derartige Reaktionslösungsmittel kommen beispielsweise Tetrachlorkohlenstoff, Trichloressigsäure, Nitrobenzol, Trichlorbenzol, Tetrachloräthan, Chlorindan und Phthalochlorid in Frage. Unterhalb von 150°C wird in keinem Fall eine ausreichende Chlorierung erzielt. Das angestrebte, gelblich-grüne Produkt konnte nicht erhalten werden. Es wird lediglich ein bläulich-grünes

Produkt erhalten. Beispielsweise werden bei einer Reaktionstemperatur von 120°C lediglich 12 der Wasserstoffatome unter den 16 Wasserstoffatomen an den Benzolkernen des Kupferphthalocyanins durch Chloratome substituiert.

Es ist somit Aufgabe der vorliegenden Erfindung, die Nachteile der herkömmlichen Chlorierung eines Kupferphthalocyanins zu vermeiden. Es ist weiter Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung eines hochchlorierten Kupferphthalocyanins zu schaffen, bei dem dieses mit leuchtendgelblich-grüner Farbe in hoher Ausbeute und auf industriell vorteilhafte Weise erhalten wird, und zwar durch Chlorierung eines Kupferphthalocyanins in einem spezifischen Lösungsmittel auf wirtschaftliche Weise unter Verringerung der Korrosion der Apparatur und unter Verringerung des Anhaftens eines Rückstands.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäss gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung eines hochchlorierten Kupferphthalocyanins durch Chlorierung eines Kupferphthalocyanins. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass man Chlor unter erhöhtem Druck in Gegenwart eines Chlorierungskatalysators in ein inertes organisches Lösungsmittel einleitet, dem Chlorsulfonsäure und/oder Pyrosulfurylchlorid mit einem Verhältnis von 1 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das inerte organische Lösungsmittel, zur Aufrechterhaltung der Dispergierbarkeit des resultierenden, hochchlorierten Kupferphthalocyanins einverleibt sind.

Die vorliegende Erfindung beruht auf der Beobachtung, dass von den 16 Wasserstoffatomen der Benzolkerne des Kupferphthalocyanins 13 oder mehr stöchiometrisch durch Chloratome substituiert werden können, indem man Chlorgas bei einer relativ niedrigen Temperatur von 150°C oder weniger und bei einem erhöhten Druck von 1 bis 20 g/cm² (Überdruck) in eine Suspension von Kupferphthalocyanin einleitet, und zwar in Gegenwart eines Chlorierungskatalysators (Schwefelchlorid und Jod) in einem inerten organischen Lösungsmittel, wie Dichloräthan, Trichloräthan, Tetrachloräthan, Trichlorbenzol und Nitrobenzol, wobei man Pyrosulfurylchlorid und/oder Chlorsulfonsäure als dessen Vorläufer mit einem Verhältnis von etwa 3 Gew.-%, bezogen auf das inerte organische Lösungsmittel, einverleibt.

Bei dem erfindungsgemässen Verfahren sollte die dem inerten organischen Lösungsmittel einverleibte Menge an Chlorsulfonsäure und/oder Pyrosulfurylchlorid in einem Bereich von 1 bis 30 Gew.-% und vorzugsweise 2 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das inerte organische Lösungsmittel, liegen. Das hat folgende Gründe. Wenn das Verhältnis kleiner ist als 1 Gew.-%, ist die Anzahl der Chloratome, die bei den Benzolkernen des Kupferphthalocyanins durch Substitution eingeführt werden, kleiner als 13. Dadurch wird eine bläuliche, nichtleuchtende Farbe bewirkt. Falls das Verhältnis andererseits grösser ist als 30 Gew.-%, werden die Kristalle des resultierenden rohen, hochchlorierten Kupferphthalocyanins zu gross. Beispielsweise werden Kristalle mit einem Durchmesser von 2 bis 5 μm und einer Länge von 10 bis 20 μm erhalten. Das führt dazu, dass der Farbton des rohen Pigment eine nicht ausreichende Brillanz aufweist. Ausserdem tritt bei der durch Destillation unter vermindertem Druck erfolgenden Rückgewinnung des Lösungsmittels aus dem Reaktionsgemisch der Chlorierung ein Anhaften des Rückstands an die Innenwand der Destillationsapparatur auf. Die Ablösung dieses Rückstands bereitet Schwierigkeiten, wodurch die industrielle Durchführung des Verfahrens in bemerkenswerter Weise beeinträchtigt wird.

Bei dem früheren Verfahren zur weitgehenden Chlorierung eines Kupferphthalocyanins werden Chlorsulfonsäure und Pyrosulfurylchlorid als Hauptlösungsmittel für die Umsetzung eingesetzt. Die das Hauptlösungsmittel bildenden Chlorsulfonsäure und Pyrosulfurylchlorid werden teilweise in Polypyrosulfurylchlorid (S₃O₈Cl₂ und S₄O₁₁Cl₂) überführt. Dabei handelt es

sich um hochsiedende Produkte. Um mehr als 70% des Lösungsmittels einschliesslich der hochsiedenden Produkte zurückzugewinnen, ist es erforderlich, die Temperatur eines Heizmantels auf über 150°C zu erhöhen und den Druck um mehr als 50 Torr weiter abzusenken. Obwohl die Temperatur des Heizmantels erhöht und das Ausmass des Vakuums weiter gesteigert werden, nimmt trotzdem das Rückgewinnungsverhältnis des Lösungsmittels nicht wesentlich zu. Der maximale Wert des Rückgewinnungsverhältnisses kann 75% betragen. Das Reaktionsgemisch, das bei derartigen Bedingungen bezüglich der Destillation des Lösungsmittels unter vermindertem Druck erhalten wird, übt auf Metalle eine ausgesprochen hohe korrodierende Wirkung aus. Auch Metalle mit hoher Korrosionsbeständigkeit, wie Edelstähle, die herkömmlicherweise verwendet werden, werden in hohem Ausmass korrodiert. Sogar hochgradig korrosionsbeständige Metalle, wie Hastelloy, sind unter diesen Bedingungen nicht vollständig korrosionsbeständig.

Gemäss der vorliegenden Erfindung wird das inerte organische Lösungsmittel, das gegenüber Chlor inert ist, als Hauptlösungsmittel verwendet, und es wird lediglich eine geringe Menge an Chlorsulfonsäure und/oder Pyrosulfurylchlorid mit einem Verhältnis von 1 bis 30 Ge.-% einverleibt. Das führt dazu, dass die für die Reaktion verwendeten Lösungsmittel durch die Destillation unter vermindertem Druck aus dem Reaktionsgemisch mit einem Verhältnis von 95% oder mehr zurückgewonnen werden können. Die zurückgewonnenen Lösungsmittel können als Lösungsmittel für die nächste Chlorierung wiederverwendet werden. Darüberhinaus weist das rohe, hochchlorierte Kupferphthalocyanin, das durch Waschen des das hochchlorierte Kupferphthalocyanin enthaltenden Rückstandes mit einer Säure und mit einer Base nach der Abtrennung und Rückgewinnung der Lösungsmittel durch die Destillation unter vermindertem Druck erhalten wird, die gleichen Eigenschaften hinsichtlich Brillanz und Anfärbekraft auf wie das Pigment, das nach dem herkömmlichen Pigmentierungsverfahren erhalten wurde, und zwar aus dem rohen, hochchlorierten Kupferphthalocyanin, das nach dem herkömmlichen Verfahren (dem Aluminiumchlorid-Natriumchlorid-Verfahren) erhalten wurde und das wegen seiner groben und harten Teilchen keine Brillanz und geringe Anfärbekraft aufweist und daher mittels eines Säureanpastverfahrens, einer Säureaufschlammungsmethode oder einer Salzmahlmethode pigmentisiert werden muss.

Ausserdem weist das resultierende, rohe, hochchlorierte Kupferphthalocyanin im Vergleich mit dem Produkt, das ohne die Einverleibung der Chlorsulfonsäure und/oder des Pyrosulfurylchlorids in das organische Lösungsmittel erhalten wurde, die folgenden Vorzüge auf.

(1) Die rohen Kristalle (Teilchen) sind weich und der Farbton ist gelblich-grün und leuchtend (brillant).

(2) Das Produkt ist anderen hinsichtlich Brillanzeigenschaft und Anfärbekraft überlegen, wenn es mittels der Salzmahlmethode oder der Säureaufschlammungsmethode pigmentiert wird.

Ausserdem kann der Rückstand mit einem Gehalt des hochchlorierten Kupferphthalocyanins, der erhalten wird, indem man das Lösungsmittel, umfassend hauptsächlich das inerte organische Lösungsmittel, aus dem Reaktionsgemisch mittels der Destillation unter vermindertem Druck abtrennt, in pulvriger Form gewonnen werden, ohne dass ein Anhaften an der Innenwand der Destillationsapparatur auftritt. Der Rückstand kann somit leicht aus der Destillationsapparatur entfernt werden, was für eine industrielle Durchführung des Verfahrens bemerkenswert vorteilhaft ist. Im Gegensatz dazu haftet der Rückstand mit einem Gehalt des hochchlorierten Kupferphthalocyanins, der unter Verwendung von Chlorsulfonsäure und/oder Pyrosulfurylchlorid als Hauptlösungsmittel für die Chlorierung erhalten wird, an der Innenwand der Destillations-

apparatur, und das Ablösen des Rückstands von der Innenwand bereitet Schwierigkeiten.

Darüberhinaus ist die Korrosionseigenschaft gegenüber Metallen in bemerkenswerter Weise kleiner als bei dem Verfahren unter Verwendung von Chlorsulfonsäure und/oder Pyrosulfurylchlorid als Hauptlösungsmittel. Das hat seine Ursache darin, dass die Konzentration an Chlorsulfonsäure und/oder Pyrosulfurylchlorid bei dem erfindungsgemässen Verfahren bemerkenswert klein ist, beispielsweise kleiner als 30 Gew.-%.

Aufgrund der grossen korrodierenden Wirkung kann bei dem Verfahren, bei dem als Hauptlösungsmittel Chlorsulfonsäure und/oder Pyrosulfurylchlorid verwendet wird, ein Edelstahl nicht als Substrat der mit einem Rührer ausgerüsteten Destillationsapparatur verwendet werden, die für die Rückgewinnung des Lösungsmittels aus dem Reaktionsgemisch mittels der Destillation unter vermindertem Druck benutzt wird. Andererseits kann bei dem erfindungsgemässen Verfahren als Substrat ein normaler Edelstahl verwendet werden. Das ist für industrielle Zwecke bemerkenswert vorteilhaft.

Die organischen Lösungsmittel, die gegenüber Chlorierung inert sind und als Hauptlösungsmittel bei der erfindungsgemässen Chlorierung verwendet werden, weisen vorzugsweise die folgenden Eigenschaften auf.

(1) Die organischen Lösungsmittel sollten in Gegenwart von Chlor unterhalb von 150°C gegenüber Pyrosulfurylchlorid und dem Chlorierungskatalysator, wie Schwefelchlorid und Jod, die dem organischen Lösungsmittel zugesetzt werden, nicht reaktiv sein.

(2) Der Siedepunkt der organischen Lösungsmittel liegt vorzugsweise unter 220°C.

Geeignete organische Lösungsmittel umfassen aliphatische, gesättigte, halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Tetrachlorkohlenstoff, 1,2-Dichloräthan, 1,1,2-Trichloräthan, 1,1,1,2-Tetrachloräthan, 1,1,2,2-Tetrachloräthan, Pentachloräthan, 1,2-Dichlorpropan, 1,2,3-Trichlorpropan, 1-Chlorpentan, Bromoform, 1,2-Dibromäthan, 1,1,2,2-Tetrabromäthan, 1-Brom-2-chloräthan und 1,1,2,2-Tetrachlor-1,2-difluoräthan; und aromatische, halogenierte oder nitrierte Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzol, o-Dichlorbenzol, m-Dichlorbenzol, 1,2,4-Trichlorbenzol, o-Chlortoluol, p-Chlortoluol, Brombenzol, o-Dibrombenzol, Benzotrifluorid; Hexafluorbenzol und Nitrobenzol.

Man kann auch Lösungsmittel verwenden, die unter den Bedingungen der Chlorierung in die genannten chlorierten Lösungsmittel überführt werden, z.B. ungesättigte Kohlenwasserstoffe und Halogenkohlenwasserstoffe, wie 1,2-Dichloräthylen, und aromatische Kohlenwasserstoffe, z.B. Benzol und Toluol. Die Menge an inertem organischem Lösungsmittel kann im Prinzip in dem gesamten Bereich liegen, in dem gewährleistet ist, dass das als Ausgangsmaterial verwendete Kupferphthalocyanin sich ausreichend auflöst oder in ausreichendem Masse suspendiert wird, um mit Chlorgas in befriedigender Weise kontaktiert zu werden. Die Menge beträgt gewöhnlich etwa das 3-bis 20fache nach Gewicht des als Ausgangsmaterial eingesetzten Kupferphthalocyanins und beträgt bei der industriellen Durchführung des Verfahrens vorzugsweise etwa das 4- bis 10fache der Gewichtsmenge des Kupferphthalocyanins.

Bei der erfindungsgemässen Chlorierung werden Schwefelchlorid und/oder Schwefel als Chlorierungskatalysator (im folgenden als «A-Katalysator» bezeichnet) einverleibt, und zwar mit einem Verhältnis von mehr als 0,1 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das inerte organische Lösungsmittel; die Einverleibung erfolgt zusammen mit oder ohne Jod und/oder Jodchlorid als dem anderen Chlorierungskatalysator (im folgenden als «B-Katalysator» bezeichnet).

Falls man den A-Katalysator und den B-Katalysator nicht einverleibt, muss die Reaktionstemperatur höher sein. Anderenfalls ist das resultierende, hochchlorierte Kupferphthalocyanin

ein bläuliches Pigment, wenn auch die Ausbeute im wesentlichen stöchiometrisch ist und ein brillanter Farbton erhalten wird. Die Erhöhung der Reaktionstemperatur ist deshalb unvorteilhaft, da aufgrund einer Nebenreaktion selbst bei relativ niedriger Reaktionsstemperatur, wie bei 120°C oder höher, eine geringfügige Verringerung der Ausbeute bewirkt wird. Verwendet man andererseits lediglich den A-Katalysator, so ist das resultierende, hochchlorierte Kupferphthalocyanin ein bläuliches Pigment, wenn auch die Ausbeute des resultierenden, hochchlorierten Kupferphthalocyanins bei einer relativ hohen Reaktionsstemperatur, wie etwa 150°C, stöchiometrisch ist und ein brillanter Farbton erhalten wird. Wird schliesslich lediglich der B-Katalysator verwendet, so tritt selbst bei einer niedrigen Reaktionstemperatur, wie etwa 100°C, eine Ausbeuteverminderung auf, wenn auch das resultierende, hochchlorierte Kupferphthalocyanin einen brillanten Farbton aufweist. Es wird daher bevorzugt, sowohl den A-Katalysator als auch den B-Katalysator zusammen mit Chlorsulfonsäure und/oder Pyrosulfurylchlorid dem organischen Lösungsmittel einzuverleiben. Der B-Katalysator wird gewöhnlich mit einem Verhältnis von mehr als 0,05 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das organische Lösungsmittel, zusammen mit dem A-Katalysator einverleibt. Dadurch kann das hochchlorierte Kupferphthalocyanin mit der angestrebten leuchtendgelblich-grünen Farbe in hoher Ausbeute bei einer Reaktionstemperatur von unter 150°C erhalten werden. Geeignete B-Katalysatoren, die zusammen mit dem A-Katalysator verwendet werden können, umfassen Jod, Jodchloride, wie Jodmonochlorid und Jodtrichlorid, sowie Metallchloride, wie wasserfreies Aluminiumchlorid, wasserfreies Eisen (III)-chlorid, Antimontrichlorid und Kupfer (II)-chlorid.

Der erhöhte Druck stellt bei dem erfindungsgemässen Verfahren einen wichtigen Faktor für die Bildung eines leuchtendgelblich-grünen Pigments in hoher Ausbeute dar. Der Druck liegt gewöhnlich in einem Bereich von 1 bis 20 kg/cm² (Überdruck), vorzugsweise in einem Bereich von 2 bis 8 und speziell in einem Bereich von 3 bis 7 kg/cm² (Überdruck). Bei einem Überdruck von 1 bis 2 kg/cm² kann zwar ein rohes, hochchloriertes Kupferphthalocyanin-Pigment mit der angestrebten Brillanz in einer Ausbeute von mehr als 95% (des theoretischen Wertes) erhalten werden. Die Farbe ist jedoch bläulich-grün. Bei einem Überdruck von 2 kg/cm², insbesondere bei einem grösseren Überdruck als 3 kg/cm², kann das rohe, hochchlorierte Kupferphthalocyanin als ein brillantgelblich-grünes Pigment in hoher Ausbeute erhalten werden.

Chlor kann in flüssiger Form oder gasförmig eingesetzt werden. Vorzugsweise wird das Chlor gasförmig eingespeist.

Bei einer industriellen Verfahrensführung ist es unvorteilhaft, die Chlorierung unter einem grösseren Druck als 20 kg/cm² (Überdruck) durchzuführen. Im allgemeinen wird es bevorzugt, dass der Druck kleiner als 10 kg/cm² (Überdruck) und insbesondere kleiner als 8 kg/cm² (Überdruck) ist, da in diesem Fall eine Verflüssigung von Chlorgas bei Zimmertemperatur nicht auftritt. Der optimale Druck ist kleiner als 7 kg/cm² (Überdruck).

Allgemein kann, abhängig von der Erhöhung des Reaktionsdrucks, vorteilhafterweise die Reaktionszeit verkürzt werden, die Menge an Chlor verringert werden und der Verlust an Lösungsmittel bei der Umsetzung kleiner gehalten werden. Die Reaktionstemperatur liegt bei dem erfindungsgemässen Verfahren während des anfänglichen Reaktionsstadiums gewöhnlich tiefer. Beispielsweise wird die Temperatur während der Umsetzung von Zimmertemperatur auf 100 bis 150°C erhöht. Es ist vorteilhaft, den Druck bei der maximalen Reaktionstemperatur auf ein höheres Niveau zu bringen. Falls die Reaktionstemperatur über 150°C liegt, ist zwar die Farbe des Pigments ein leuchtendgelbliches Grün. Die Ausbeute ist jedoch bemerkenswert gering. Im allgemeinen beträgt die maximale Temperatur 120 - 150°C.

Bei einer ersten Ausführungsform der erfindungsgemässen Chlorierung wird 1,1,2,2-Tetrachloräthan als inertes organisches Lösungsmittel verwendet. Chlorsulfonsäure und/oder Pyrosulfurylchlorid und ein Chlorierungskatalysator, der beispielsweise einen A-Katalysator, wie Schwefelchlorid und/oder Schwefel, und einen B-Katalysator, wie Jod, umfasst, sowie das Kupferphthalocyanin werden in gewünschten Mengen zugesetzt. Chlorgas wird unter einem angestrebten, erhöhten Druck unter den Bedingungen eines Temperaturanstiegs von Zimmertemperatur bis auf 120 bis 150°C zur Kontaktierung mit dem Reaktionsgemisch eingeleitet und die Temperatur wird während 1 bis 4 h auf dem oberen Wert gehalten, um die Reaktion vollständig ablaufen zu lassen. Das Lösungsmittel wird aus dem Reaktionsgemisch durch Destillation zurückgewonnen. Der Rückstand hängt nicht an der Innenwand des Destillationsapparats an und kann leicht in einer pulverigen Form entnommen werden. Der entnommene Rückstand wird mit einer Säure und mit einer Base gewaschen und nach herkömmlichen Verfahren getrocknet. Man erhält das rohe, hochchlorierte Kupferphthalocyanin mit brillanter gelblich-grüner Farbe in hoher Ausbeute.

Mittels des erfindungsgemässen Verfahrens kann der grösste Teil des Lösungsmittels aus dem bei der Chlorierung erhaltenen Reaktionsgemisch leicht durch Destillation zurückgewonnen werden. Die Destillation kann beispielsweise unter atmosphärischem Druck oder unter vermindertem Druck durchgeführt werden. Das durch die Destillation zurückgewonnene Lösungsmittel enthält Chlorsulfonsäure und/oder Pyrosulfurylchlorid sowie A-Katalysator (in einigen Fällen B-Katalysator). Es ist möglich, die Chlorierung zu wiederholen, indem man dem Destillat ohne neuerlichen Zusatz an Chlorsulfonsäure und/oder Pyrosulfurylchlorid, A-Katalysator und B-Katalysator das Kupferphthalocyanin in einer zweckentsprechenden Menge zusetzt und Chlorgas unter den angegebenen Bedingungen bezüglich des Drucks und der Temperatur einspeist. Es ist weiterhin möglich, die Chlorierung zu wiederholen, indem man das aus dem Reaktionsgemisch erhaltene Destillat verwendet, und das Kupferphthalocyanin zusetzt. Auf diese Weise kann das hochchlorierte Kupferphthalocyanin mit ausgezeichneten Eigenschaften in hoher Ausbeute erhalten werden. Es wird ebenfalls bevorzugt, das Destillat mit den Lösungsmitteln und dem Katalysator entsprechend den bei der Umsetzung und bei der Rückgewinnung des Lösungsmittels auftretenden Verlusten zu versetzen und auf diese Weise das Destillat als Lösungsmittel bei dem erfindungsgemässen Verfahren wiederzuverwenden.

Im folgenden wird die Erfindung anhand von Beispielen und Vergleichsbeispielen näher erläutert. In den Beispielen bedeuten die Ausdrücke «Teile» und «%» jeweils «Gew. Teil» und «Gew.-%».

Beispiel 1

In einen Reaktor gibt man 150 Teile 1,1,2,2-Tetrachloräthan, 4,5 Teile Chlorsulfonsäure, 1,0 Teile Schwefelmonochlorid und 0,3 Teile Jod. Es werden 17 Teile rohes Kupferphthalocyanin (Reinheit 93%) zugesetzt und in der Lösung unter Rühren suspendiert. In die Suspension wird Chlorgas während 7 h unter allmählicher Temperaturerhöhung von Zimmertemperatur bis auf 140°C eingeleitet. Während der Umsetzung wird das Steuerventil des Reaktors am Auslass abhängig von dem Einspeisen des Chlorgases in der Weise gesteuert, dass ein Druck im Reaktor bei 5,0 kg/cm² (Überdruck) aufrechterhalten wird. Nach der Chlorierung werden 142 Teile des Lösungsmittels aus dem Reaktionsgemisch durch Destillation unter vermindertem Druck mittels eines Rotationsverdampfers zurückgewonnen. Der das hochchlorierte Kupferphthalocyanin enthaltende Rückstand haftet nicht an der Innenwand des Verdampfers und kann leicht entnommen werden. In den entnommenen Rückstand gibt man 300 Teile einer 2%igen wässrigen Lösung von Schwefelsäure und rührt 1 h bei 90°C. Das Gemisch wird fil-

triert und der Filterkuchen wird in 300 Teile einer 2%igen wässrigen Lösung von Natriumhydroxid gegeben. Die Mischung wird 1 bei 90°C gerührt, filtriert und getrocknet. Man erhält 30,7 Teile eines gelblich-grünen, rohen, hochchlorierten Kupferphthalocyanins. Die resultierenden Kristalle sind azikulare Kristalle mit im wesentlichen einheitlicher Korngrösse [hauptsächlich (0,2-0,3 µm Ø) × (2-3 µm)].

Das Produkt weist als Durchschnitt in Kupferphthalocyanin-Molekül 14,8 substituierte Chloratome auf und hat eine Reinheit von 97%. Die Ausbeute beträgt 100% (bezogen auf den theoretischen Wert). Das Produkt wird mit einem Pigment verglichen, das durch Pigmentierung mittels des herkömmlichen Salzmahlverfahrens aus dem rohen, hochchlorierten Kupferphthalocyanin erhalten wurde, welches nach dem herkömmlichen Aluminiumchlorid-Natriumchlorid-Verfahren hergestellt wurde. Man beobachtet im wesentlichen die gleiche Anfärbekraft und Leuchtkraft.

Vergleichsbeispiel 1

Das Verfahren des Beispiels 1 wird wiederholt. Der Druck in dem Reaktor wird jedoch geändert, und zwar auf atmosphärischen Druck. Das Verfahren wird durchgeführt, und man erhält 27,6 Teile eines bläulich-grünen, rohen, hochchlorierten Kupferphthalocyanins. Das Produkt weist in Durchschnitt 12,5 substituierte Chloratome im Kupferphthalocyanin-Molekül auf und hat eine Reinheit von 97%. Die Ausbeute beträgt 97% (des theoretischen Werts).

Vergleichsbeispiel 2

Das Verfahren von Beispiel 1 wird wiederholt. Es wird jedoch Chlorsulfonsäure nicht zugesetzt. Man erhält 26,4 Teile dunkles, bläulich-grünes bis schwarzes, rohes, hochchloriertes Kupferphthalocyanin. Das Produkt weist im Durchschnitt 11,5 substituierte Chloratome im Kupferphthalocyanin-Molekül auf. Es hat eine Reinheit von 97% und die Ausbeute beträgt 96% (theoretischer Wert).

Beispiel 2

Das Verfahren von Beispiel 1 wird wiederholt. Es wird jedoch kein Jod zugesetzt und die Endreaktionstemperatur beträgt 150°C. Man erhält 28,9 Teile eines bläulich-grünen, rohen, hochchlorierten Kupferphthalocyanins. Das Produkt weist als Durchschnitt 13,5 substituierte Chloratome im Kupferphthalocyanin-Molekül auf. Es hat eine Reinheit von 97% und die Ausbeute beträgt 98% (theoretischer Wert).

Das Produkt wird mit einem Pigment verglichen, das durch Pigmentierung mittels des herkömmlichen Salzmahlverfahrens aus dem rohen, hochchlorierten Kupferphthalocyanin erhalten wurde, das nach dem herkömmlichen Aluminiumchlorid-Natriumchlorid-Verfahren hergestellt wurde. Die Anfärbekraft und die Leuchtkraft sind im wesentlichen gleich.

Vergleichsbeispiel 3

Das Verfahren des Beispiels 1 wird wiederholt. Es wird jedoch kein Schwefel-monochlorid zugesetzt. Man erhält 27,4 Teile eines bläulich-grünen, rohen, hochchlorierten Kupferphthalocyanins. Das Produkt weist durchschnittlich 12,0 substituierte Chloratome im Kupferphthalocyanin-Molekül auf. Es hat eine Reinheit von 97% und die Ausbeute beträgt 98% (als theoretischer Wert).

Vergleichsbeispiel 4

Das Verfahren von Beispiel 1 wird wiederholt. Es wird jedoch Chlorsulfonsäure anstelle von 1,1,2,2-Tetrachloräthan eingesetzt und es werden 49 Teile Schwefelmonochlorid verwendet. Das resultierende Reaktionsgemisch wird mittels des Rotationsverdampfers unter einem verminderten Druck behandelt, um das Lösungsmittel durch Destillation abzutrennen und zu-

rückzugewinnen. Der Rückstand haftet an der Innenwandung des Verdampfers und kann nicht leicht abgelöst werden.

Vergleichsbeispiel 5

Das Verfahren von Beispiel 1 wird wiederholt. Es werden jedoch 52,5 Teile (35%, bezogen auf Tetrachloräthan) Chlorsulfonsäure verwendet. Man erhält 29,8 Teile eines matten, gelblich-grünen, rohen, hochchlorierten Kupferphthalocyanins. Das Produkt weist durchschnittlich 14,5 substituierte Chloratome in dem Kupferphthalocyanin-Molekül auf. Es hat eine Reinheit von 97% und die Ausbeute beträgt 98% (als theoretischer Wert). Die resultierenden Kristalle des rohen, hochchlorierten Kupferphthalocyanins haben eine uneinheitliche grosse Korngrösse [hauptsächlich (2-3 μm \emptyset) \times (20-50 μm)]. Der Rückstand haftet an der Innenwand des Verdampfers und kann nicht leicht abgelöst werden.

Beispiel 3

Das Verfahren des Beispiels 1 wird wiederholt; es wird jedoch Pyrosulfurylchlorid anstelle von Chlorsulfonsäure verwendet. Man erhält das gleiche Ergebnis wie in Beispiel 1.

Beispiel 4

Das Verfahren des Beispiels 1 wird jeweils wiederholt. Es wird jedoch als inertes Lösungsmittel anstelle von 1,1,2,2-Tetrachloräthan jeweils Tetrachlorkohlenstoff, 1,2-Dichloräthan, 1,1,2-Trichloräthan, 1,1,1,2-Tetrachloräthan, Pentachloräthan, 1,2-Dichlorpropan, 1,2,3-Trichlorpropan, 1-Chlorpentan, 1,2-Dibromäthan, 1,1,2,2-Tetrabromäthan, 1-Brom-2-chloräthan, 1,1,2,2-Tetrachlor-1,2-difluoräthan, Chlorbenzol, o-Dichlorbenzol, m-Dichlorbenzol, 1,2,4-Trichlorbenzol, o-Chlortoluol, p-Chlortoluol, Brombenzol, o-Dibrombenzol, Benzotrifluorid, Hexafluorbenzol, Nitrobenzol, 1,2-Dichloräthylen oder Benzol eingesetzt. Der Reaktionsdruck wird, abhängig von der Art des Lösungsmittels, in einem Bereich von 5 bis 7 kg/cm^2 (Überdruck) variiert. Es wird jeweils eine Chlorierung durchgeführt. Die Ergebnisse sind im wesentlichen die gleichen wie in Beispiel 1.

Beispiel 5

Das Verfahren von Beispiel 1 wird wiederholt. Es werden jedoch 45 Teile (30%, bezogen auf das Lösungsmittel) Schwefelmonochlorid eingesetzt. Man erhält das gleiche Ergebnis wie in Beispiel 1.

Beispiel 6

Das Verfahren von Beispiel 1 wird wiederholt. Es werden jedoch 155 Teile des Lösungsmittels eingesetzt, das durch die Destillation unter vermindertem Druck aus dem bei der Chlorierung gemäss Beispiel 1 erhaltenen Reaktionsgemisch zurückgewonnen wurde. Es werden 17 Teile rohes Kupferphthalocyanin

(Reinheit 93%) zugemischt, ohne die anderen Komponenten zuzusetzen. Unter Einspeisung von Chlorgas wird die Chlorierung durchgeführt. Die chlorierte Reaktionsmischung wird der Destillation unter vermindertem Druck gemäss Beispiel 1 unterworfen, um das Lösungsmittel abzutrennen und zurückzugewinnen. Der Rückstand, der sich leicht aus dem Verdampfer entfernen lässt, wird mit einer Säure gewaschen, filtriert und mit einer alkalischen Lösung gewaschen, filtriert und getrocknet. Man erhält 30,4 Teile leuchtendgelblich-grünes, rohes, hochchloriertes Kupferphthalocyanin. Das Produkt weist durchschnittlich 14,8 substituierte Chloratome im Kupferphthalocyanin-Molekül auf. Es hat eine Reinheit von 97%. Die Ausbeute beträgt 99% des theoretischen Werts.

Das Produkt wird mit einem Pigment verglichen, das durch Pigmentierung mittels des herkömmlichen Salzmahlverfahrens aus dem rohen, hochchlorierten Kupferphthalocyanin erhalten wurde, das nach dem herkömmlichen Aluminiumchlorid-Natriumchlorid-Verfahren hergestellt war. Die Anfärbekraft und die Leuchtkraft sind im wesentlichen gleich.

Das zurückgewonnene Lösungsmittel wird wiederum verwendet, das rohe Kupferphthalocyanin wird in der gleichen Menge zugesetzt und die Chlorierung wird nach dem gleichen Verfahren wiederholt. Das Lösungsmittel wird durch Destillation unter vermindertem Druck abgetrennt und zurückgewonnen. Der aus dem Verdampfer entnommene Rückstand mit einem Gehalt des resultierenden, rohen, hochchlorierten Kupferphthalocyanins wird einer Nachbehandlung unterworfen. Man erhält das gleiche Ergebnis wie bei dem zuvor erwähnten Verfahren.

Das Verfahren von Beispiel 1 wird wiederholt, wobei jedoch Tetrachloräthan, Chlorsulfonsäure, Schwefelmonochlorid und Jod dem zurückgewonnenen Lösungsmittel von Beispiel 1 entsprechend den Verlustmengen dieser Komponenten zugesetzt werden. Man erhält das gleiche Ergebnis wie bei dem oben erwähnten Verfahren.

Beispiel 7

Gemäss dem Verfahren von Beispiel 1 wird die Chlorierung des rohen Kupferphthalocyanins durchgeführt. In das Reaktionsgemisch wird bei 120°C unter einem Druck von 5 kg/cm^2 (Überdruck) ein Teststück aus SUS 316L eingetaucht, um die Korrosion zu testen. Der Korrosionsgrad beträgt 0,11 mm/Jahr. Andererseits wird gemäss dem Verfahren von Vergleichsbeispiel 4 die Chlorierung des Kupferphthalocyanins unter Verwendung von Chlorsulfonsäure als Hauptlösungsmittel durchgeführt. Zur Untersuchung der Korrosionswirkung wird wiederum ein Teststück aus SUS 316L bei 120° unter einem Druck von 5 kg/cm^2 (Überdruck) in das Reaktionsgemisch eingetaucht. Der Korrosionsgrad beträgt 2,8 mm/Jahr.