



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU 215 594

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 02 04 80
(21) PV 2278-80

(11) (B 1)

(51) Int. Cl.³ C 09 B 47/32

(40) Zveřejněno 30 11 81
(45) Vydáno 15 04 1984

(75)
Autor vynálezu

VRÁNA MILAN dr. LOUKOTA OLDŘICH, PARDUBICE
PŘIDAL JIŘÍ ing. CSc., HRADEC KRÁLOVÉ

(54)

Způsob přípravy ftalocyaninů kovů

Vynález se týká způsobu přípravy ftalocyaninů kovů kondenzací ftalanhydridu nebo ftalimidu s močovinou, chloridem příslušného kovu, za katalytického účinku molybdenanu amonného, jehož podstata spočívá v tom, že kondenzace se provádí za přítomnosti dusičnanu amonného nebo dusičnanu alkalického kovu, nebo jejich směsí v množství 2 až 60 % hmotnostních na nasazený ftalanhydrid nebo ftalimid, s výhodou za ekvimolárního množství v poměru k nasazenému chloridu mědnému.

Vynález se týká způsobu přípravy ftalocyaninů kovů kondenzací ftalanhydridu nebo ftalimidu s močovinou, chloridem příslušného kovu za přítomnosti katalyzátoru.

Ftalocyaniny kovů, zejména ftalocyanin mědi s ftalocyanin niklu jsou důležitou komponentou v syntéze reaktivních barviv a ftalocyanin mědi samotný, případně ve formě svých chlorovaných derivátů, v pigmentové formě je velmi žádaným a ve velkých množstvích vyráběným organickým barvivem, vyznačujícím se vysokou barevnou vydatností, dobrou stálostí a širokým použitím. Přestože je známo několik postupů přípravy ftalocyaninů kovů, nejrozšířenějším stále zůstává příprava kondenzací ftalanhydridu nebo ftalimidu s močovinou, s vhodnou sloučeninou mědi nebo niklu nebo některého dalšího kovu nejčastěji v přítomnosti molybdenu amonného jako katalyzátoru. Reakce se provádí buď ve vysokotlakovém rozpouštědle, umožňujícím dosažení reakční teploty 190 až 210 °C a dosažení výtěžků reakce v rozmezí 85 až 93 %, počítáno na nasazený ftalanhydrid nebo ftalimid, nebo bezrozpouštědlovým způsobem. Většina výrobců ftalocyaninů používá jako reakční prostředí trichlorebenzen nebo nitrobenzen.

Toxicita používaných rozpouštědel nebo produktů jejich tepelnou expozicí vznikajících, zvláště v případě trichlorbenzenu, požadavek vyřešení ekologických problémů a snížení energetických nákladů nutí hledat vhodná rozpouštědla, dostupná v dostatečném množství a za přijatelnou cenu, snadněji oddělitelná z reakční směsi a nezanechávající v produktu toxické látky své chemické přeměny nebo svého tepelného rozkladu. Jedním z rozpouštědel, které vyhovují z tohoto hlediska je dichlorbenzen, používaný buď jako kapalný o-dichlorbenzen nebo jako kapalná směs všech 3 isomerů dichlorbenzenu, odpadající například z krystalizace p-dichlorbenzenu.

Maximální dosažitelné teploty při kondenzaci provedené v dichlorbenzenu za normálního tlaku jsou 175 až 180 °C. Za těchto teplot i při reakčních dobách 10 a více hodin se nedaří dosáhnout vyšších výtěžků ftalocyaninu než 80 %. Řešením tohoto problému je zvýšení reakční teploty pomocí zvýšení tlaku v aparatuře regulovaným odpouštěním velkého množství plynných reakčních zplodin (čpavek, oxid uhličitý) z reakční nádoby. Takový postup uvádí japonský patent 7360126. Podle jiného japonského patentu 7752927 je možné reakci ukončit za 4 až 8 hodin při teplotách 110 až 160 °C s výtěžkem vyšším než 80 %, jestliže je do reakční směsi s dichlorbenzenem přidán louh sodný.

Uvedené nedostatky řeší způsob přípravy ftalocyaninů kovů, například mědi nebo niklu kondenzací ftalanhydridu nebo ftalimidu s močovinou, chloridem příslušného kovu, za katalytického účinku molybdenu amonného podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že kondenzace se provádí za přítomnosti dusičnanu amonného nebo dusičnanu alkalického kovu, nebo jejich směsi v množství hmotnostně 2 až 60 % na nasazený ftalanhydrid nebo ftalimid, s výhodou za ekvimolárního množství v poměru k nasazenému chloridu mědnému.

S přídavkem dusičnanu do nádrže je kondenzace v dichlorbenzenu ukončena již po 5 až 7 hodinách při konečné teplotě reakce 175 až 180 °C s výtěžky v rozmezí 85 až 90 %, počítáno na nasazený ftalanhydrid nebo ftalimid. Obsah ftalocyaninu mědi 100 % byl při tom stanoven spektrofotometrickou analýzou. Stejně dobrého výsledku je dosaženo i při přípravě ftalocyaninu niklu za analogických podmínek a za použití bezvodého chloridu nikelnatého pro kondenzaci. Výhodou námi navrženého postupu jsou úspory energií na vyhřívání reakčního kotle, na izolaci a regeneraci rozpouštědla, dostupnost rozpouštědla v dostatečném množství

a za nízkou cenu. Významně se sníží obsah zbytků rozpouštědla v produktu. Rovněž při aplikaci u dosud používaných rozpouštědel, například trichlorbenzenu se dosáhne vysokých výtěžků, je možno snížit množství vstupujících látek, zvláště katalyzátoru molybdenanu amonného a hlavně se dosáhne vysoké čistoty ftalocyaninu mědi, která je základním předpokladem pro dosažení brilantních odstínů pigmentů i ostatních ftalocyaninových barviv.

Předností vynálezu jsou popsány v následujících příkladech provedení, jimiž však není vyčerpán ani omezen.

Příklad 1

Násada 100 g ftalanhydridu, 150 g močoviny, 16 g chloridu mědného, 0,37 g molybdenanu amonného a 13,5 g dusičnanu amonného ve 300 ml o-dichlorbenzenu se postupně zahřívá za dobrého míchání až na teplotu 175 °C a na této teplotě je 1 hodinu udržována. Rozpouštědlo z reakční směsi odděleno destilací za sníženého tlaku. Surový ftalocyanin mědi čistěn mícháním s 10-tinásobným množstvím 5 % kyseliny sírové při teplotě 90 až 95 °C. Produkt oddělen filtrací za horka, promyt horkou vodou do neutrality a vysušen. Získáno 91,7 g produktu, obsahujícího 94,0 % ftalocyaninu mědi, zjištěno spektrofotometrickou analýzou. Výtěžek 88,6 %, počítáno na ftalanhydrid nasazený do reakce. Paralelní pokus provedený bez přídavku dusičnanu amonného nejvýhodnějším postupem s postupným dávkováním močoviny poskytl 81,6 g produktu, obsahujícího 95,4 % ftalocyaninu mědi. Výtěžek 80,1 %.

Příklad 2

Postup podle příkladu 1. s přídavkem 14 g dusičnanu sodného místo dusičnanu amonného byl zakončen s výtěžkem produktu 90,3 g, obsahujícího 95,8 % ftalocyaninu mědi. Odpovídá to výtěžku 88,9 % teorie.

Příklad 3

Násada 100 g ftalanhydridu, 150 g močoviny, 25 g bezvodého chloridu nikelnatého, 0,37 g molybdenanu amonného a 14 g dusičnanu amonného ve 300 ml směsi dichlorbenzenů je zahřívána za dobrého míchání až na konečnou teplotu 178 °C. Reakční doba 6 hodin. Ftalodyanin niklu z reakční směsi izolován stejným postupem jako v příkladu 1. Získán produkt obsahující 84,2 % ftalocyaninu niklu ve výtěžku 86,4 % počítáno na nasazený ftalanhydrid.

Příklad 4

Postup podle příkladu 1 s použitím 100 g ftalimidu místo ftalanhydridu a 10 g dusičnanu amonného ukončen po 5,5 hodinách a po izolaci poskytl 90,3 g produktu s obsahem 95,8 % ftalocyaninu mědi. Výtěžek 88,9 % na nasazený ftalimid.

Příklad 5

Postup podle příkladu 1 s přídavkem 7 g dusičnanu sodného a 7 g dusičnanu amonného ukončen se ziskem 89 g produktu s obsahem 95,2 % ftalocyaninu mědi. Výtěžek 87,2 % teorie.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob přípravy ftalocyaninu kovů, například mědi nebo niklu kondenzací ftalanhydridu nebo ftalimidu s močovinou, chloridem příslušného kovu a za katalytického účinku molybdenanu amonného, vyznačující se tím, že kondenzace se provádí za přítomnosti dusičnanu amonného nebo dusičnanu alkalického kovu nebo jejich směsí, v množství 2 až 60 % hmotnostních na nasazený ftalanhydrid nebo ftalimid, s výhodou za ekvimolárního množství v poměru k nasazenému chloridu mědnému.