



POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

197 357

(11) (B1)

(61)
(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 31 10 78
(21) PV 7092-78

(51) Int. Cl.³ C 09 B 47/32

ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

(40) Zveřejněno 31 07 79
(45) Vydáno 01 6 82

(75)
Autor vynálezu PŘIDAL JIŘÍ ing., HRADEC KRÁLOVÉ
TAMCHYNOVÁ DAGMAR, PARDUBICE

(54) Způsob přípravy chlorovaných ftalocyaninů mědi

1

Vynález se týká způsobu přípravy chlorovaných ftalocyaninů mědi uváděním plynného chlóru do reakční směsi obsahující ftalocyanin mědi v prostředí kyseliny sírové.

Substitucí 1 až 2 vodíkových atomů v molekule ftalocyaninu mědi chlórem se dosahuje stability koloristických vlastností ftalocyaninového pigmentu v prostředí organických rozpouštědel.

Chlórované ftalocyaniny mědi se připravují buď syntézou z příslušných chlórovaných polotovarů, nebo přímou chlorací nesubstituovaného ftalocyaninu. Přímá chlorace se s výhodou provádí v přítomnosti rozpouštědel, a to buď inertních, například halogenovaných uhlovodíků, v nichž chlorace pigmentu probíhá zpravidla v suspenzi, nebo polárních, např. v kyselině sírové, chlór-sulfonové, v taveninách chloridu hlinitého nebo jiných kyselinách Lewisova typu, v nichž je ftalocyanin zčásti nebo úplně rozpuštěn v iontové formě.

Chlorace ftalocyaninů v polárních rozpouštědlech se katalyzují buď vlastním reakčním prostředím, nebo dalšími přísadami silných kyselin Lewisova typu, například chloridu hlinitého, chloridu železitého, chloridy a oxychloridy síry, fosforu, antimonu, titanu, mědi, elementárním bromem a jódem nebo jejich chloridy.

Vzhledem k dalšímu zpracování na pigmentovou jemnou formu, do které se ftalocyaniny běžně převádějí přesrážením surových produktů z kyseliny sírové, jeví se výhodné použít kyselinu sírovou i jako rozpouštědla pro chloraci. Umožní to spojit oba technologické

197 357

pochody, tj. chloraci a přesražování do jedné operace. Chlorace v prostředí kyseliny sírové je však citlivá na vedlejší reakce, jako jsou oxidace a sulfonace. Oxidací dochází k rozkladu ftalocyaninového skeletu a k ztrátám na výtěžku. Sulfonace je v omezené míře, cca 0,1 % hmot. síry v produktu, žádoucí, protože zajišťuje stabilitu pigmentu proti flokulaci. Vyšší stupeň sulfonace výrazně zhoršuje koloristické vlastnosti pigmentu.

Z těchto důvodů se chlorace vede při úzce definované koncentraci kyseliny sírové, zpravidla olea do 5 % hmot. SO_3 , a nízkých teplotách 0 až 15 °C. O reakční rychlosti chlorace i vedlejších reakcí, a tím o ekonomice procesu rozhoduje potom účinnost použitého halogenačního katalyzátoru.

Vhodným katalyzátorem v prostředí kyseliny sírové je elementární jód. Zásadním problémem při použití jódu je jeho nízká rozpustnost v kyselině sírové o koncentraci, která je vhodná k provedení chlorace. Je proto nutná zvláštní příprava jódového katalyzátoru v aktivní formě, pro vedení chlorace se doporučuje zvýšení tlaku.

Nyní bylo nalezeno, že tyto problémy lze snadno vyřešit způsobem přípravy chlorovaných ftalocyaninů mědi uváděním plynného chlóru do reakční směsi obsahující ftalocyanin mědi v prostředí kyseliny sírové, který je předmětem vynálezu, a jehož podstata spočívá v tom, že se chlorace provádí v přítomnosti katalyzátoru, sestávajícího ze sloučenin obsahujících jodidové anionty, jako jodidů alkalických kovů, za teploty 0 až 40 °C, výhodně 20 až 30 °C, přičemž množství katalyzátoru je 0,0025 až 0,025 molu vztaženo na 1 mol ftalocyaninu mědi v zásadě.

Jodidové anionty jsou oxidačním reakčním prostředím oxidovány na elementární jód, který je v aktivní formě v dostatečné koncentraci pro chloraci plynným chlórem.

Vhodné množství katalyzátoru je 0,0025 až 0,025 molu vztaženo na 1 mol ftalocyaninu mědi. Uvedené množství je výhodné z hlediska technologického. Nižší přídatky katalyzátoru by se mohly vzhledem k velkému hmotnostnímu nepoměru katalyzátoru a reakční směsi při neopatrném dávkování nezúčastnit reakce. Vyšší přídatky se jeví jako zbytečné, protože nemají úměrný efekt.

Katalyzátor je možno přidávat přímo do reakční směsi před započítím chlorace, není nutná jeho oddělená příprava. Chlórovat je možno při běžných teplotách při vysokém výtěžku. To přináší technologické výhody, například ve zkrácení reakční doby a zjednodušení nároků na chlazení, pro něž je možno použít říční vodu místo solanky.

Zlepšení ekonomiky při způsobu chlorace podle vynálezu nastává také tím, že jodidy alkalických kovů jsou podstatně levnější než elementární jód a jejich spotřeba je vzhledem k lepšímu využití nižší.

Způsobem podle vynálezu se reprodukovatelně připraví chlorované ftalocyaniny mědi s obsahem do 8 % hmotnostních chlóru. Chlorace je skončena, jakmile je uvedeno potřebné množství chlóru.

Spotřeba chlóru činí nejvýše 110 % teoreticky vypočteného množství chlóru.

Přímým vysrážením reakční směsi vodou se získají chlorované ftalocyaniny mědi v pigmentové formě vynikající brilance a vydatnosti, stabilní proti krystalizaci v aromatických rozpouštědlech. Jejich dispergovatelnost při aplikaci v barvených prostředích lze

dále libovolně upravit přídavky vhodných pojiv, například pryskyřice, olejů apod.

Pro bližší objasnění podstaty vynálezu jsou dále uvedeny příklady provedení, v nichž uváděná množství jsou díly a % hmotnostní.

Příklad 1

230 dílů ftalocyaninu mědi (246 dílů surového ftalocyaninu o koncentraci 93,5 %) se rozpustí v 1285 dílech kyseliny sírové 100 % při teplotě do 40 °C. Směs se ochladí a přidá se rovnoměrně 320 dílů olea s 20 % SO_3 tak, aby teplota nepřestoupila 30 °C. Za stálého míchání se přidá 0,35 dílu jemně rozetřeného práškového jodidu draselného a do směsi se uvádí chlór rychlostí 8 dílů za hodinu po dobu 3 hodin při teplotě 30 °C. Celkem se přivede 24 dílů chlóru. Reakční směs se vysráží nalitím do 3200 dílů vody, pigment se odfiltruje, promyje vodou do ztráty kyselosti. Filtrační koláč se zneutralizuje čpavkem, promyje na filtru do ztráty reakce na síranové anionty a usuší. Získá se 224 dílů pigmentu s obsahem 4,7 % chlóru, výtěžek je 92,8 % teorie, počítáno na molekulovou hmotnost, odpovídající obsahu chlóru.

Odplyn z chlorační aparatury se zachycuje v roztoku hydroxidu sodného.

Po skončení reakce bylo nalezeno 0,7 dílu chlóru, který nezreagoval.

Příklad 2

Postupuje se stejně jako v příkladu 1 pouze s tím rozdílem, že teplota se během dávkování olea s chlórem udržuje na hodnotě 20 °C a chlór se dává rychlostí 11,4 dílů za hodinu po dobu 2 hodiny 30 minut; celkem se uvede 28,5 dílů chlóru. Získá se 229 dílů chlorovaného ftalocyaninu mědi s obsahem 5,2 % chlóru ve výtěžku 94,6 % teorie.

V odplynu odchází 3 díly chlóru, který nezreagoval v chlorátoru.

Příklad 3

Postupuje se jako v příkladu 1 s tím rozdílem, že teplota se během dávkování olea a chlorace udržuje na 20 °C a jako katalyzátor se přidá 0,175 dílu jodidu draselného. Chlór se dává rychlostí 8 dílů za hodinu po dobu 4 hodiny 50 minut; celkem se přivede 38 dílů chlóru. Získá se 224 dílů chlorovaného ftalocyaninu mědi s obsahem 7,1 % chlóru. Výtěžek je 90,6 % teorie.

V odplynu odchází 3,5 dílů chlóru, který nezreagoval v chlorátoru.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob přípravy chlorovaných ftalocyaninů mědi uváděním plynného chlóru do reakční směsi, obsahující ftalocyanin mědi v prostředí kyseliny sírové, vyznačující se tím, že se chlorace provádí v přítomnosti katalyzátoru, sestávajícího ze sloučenin obsahujících jodidové anionty, jako jodidů alkalických kovů, za teploty 0 až 40 °C, výhodně 20 až 30 °C, přičemž množství katalyzátoru je 0,0025 až 0,025 molu vztaženo na 1 mol ftalocyaninu mědi v zásadě.