



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

247750

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.⁴
C 09 B 47/24

(22) Přihlášeno 23 08 84

(21) (PV 6366-84)

(40) Zveřejněno 17 09 85

(45) Vydáno 15 07 88

(75)

Autor vynálezu

HORYNA JAROSLAV ing., JENÍKOVICE, HOLUB MIROSLAV prom. ped.,
OVČÁRY u Kolína, MACH KAREL, REJLEK ANTONÍN ing.,
PARDUBICE

(54) Kontinuální způsob výroby tetrasulfonovaných ftalocyaninů

1

2

Kontinuální způsob výroby tetrasulfonovaných ftalocyaninů z amonných solí produktů sulfonace ftalanhydridu, močoviny, sloučenin těžkých kovů a přísad usnadňujících tvorbu ftalocyaninového seskupení, reakcí složek směsi o složení 10 hmot. dílů technických amonných solí sulfoftalových kyselin, kde poměr 4- a 3-sulfoisomerů je 7,0 až 9,0; 0,5 až 3,0 popřípadě obsahujících až 1 hmot. díl amonné soli kyseliny ftalové, 5,0 až 30,0 hmot. dílů síranu amonného, 5,0 až 15,0 hmot. dílů močoviny, 0,20 až 0,30 molu sloučenin těžkých kovů, počítáno na 1 mol nasazených solí sulfoftalových kyselin a 0,005 až 0,2000 hmot. dílu katalyzátoru, popřípadě za přítomnosti vody při teplotě 90 až 250 °C tak, že se složky nechávají reagovat během průchodu míchaným horizontálním nebo šikmo uloženým reakčním pásmem, popřípadě s obsahem drticí náplně minerálního, keramického nebo kovového charakteru.

Vynález se týká kontinuálního způsobu výroby tetrasulfonovaných ftalocyaninů z amonných solí produktů sulfonace ftalanhydridu, obsahujících síran amonný, močoviny, sloučenin těžkých kovů a přísad usnadňujících tvorbu ftalocyaninového seskupení a jeho podstatou je reakce promíchávaných složek během průchodu směsi horizontálním pásmem.

Tetrasulfonované ftalocyaniny se vyrábějí násadovou, dlouhodobou polysulfonací ftalocyaninů za zvýšených teplot [literatura: zpráva o německém průmyslu BIOS 960, 56; FIAT 1 313 III, 305]; kontinuální vedení takových polysulfonací je technicky relativně náročné. Jinou násadovou alternativou přípravy tetrasulfonovaných ftalocyaninů je kondenzace solí kyselin sulfoftalových s močovinou, sloučeninami těžkých kovů a přísadami usnadňujícími tvorbu ftalocyaninového seskupení [literatura: Naomi Fukada: Nippon Kagaku Zasshi 75, 378 (1954), ibid 380, ibid 586, ibid 1 141, Nippon Kagaku Zasshi 76, 1 378 (1955), Nippon Kagaku Zasshi 79, 396 (1958), ibid 980; CA 51 (1957), 11 154, CA 51 (1957), 12 729, CA 51 (1957), 17 945, CA 54 (1960), 4 612]. V případech, kdy se pracuje bez přítomnosti rozpouštědel, dochází během kondenzace k roztavení náklady, tavenina pění, načež tubne a právě ve fázi tuhnutí lze — z barevné změny — usuzovat na tvorbu ftalocyaninového skeletu. Tento způsob přípravy nedosáhl zatím technického významu sulfonačního procesu, neboť úspěšná realizace bezrozpouštědlového způsobu kondenzace je závislá na zajištění intimního styku složek v celém průběhu reakce.

Homogenizační nedostatky uvedených násadových kondenzačních variant se omezi přidávkou vhodného rozpouštědla, jímž lze dosáhnout míchatelnosti reakční suspenze [viz Japan Kokai 78, 66 938 [CA 89, 1978, 131 071]]. Nutná regenerace rozpouštědel však komplikuje technologii, vede k rozšíření výrobního zařízení a ke větší spotřebě energie, což se projevuje jako zvýšení celkových výrobních nákladů.

Jak patrně, naráželo dosud úsilí o zavedení kontinuálního způsobu výroby tetrasulfonovaných ftalocyaninů na technické problémy, které znemožňovaly racionální výrobu tohoto významného produktu.

Podle tohoto vynálezu lze vyrábět tetrasulfonované ftalocyaniny kontinuálně z amonných solí produktů sulfonace ftalanhydridu, močoviny, sloučenin těžkých kovů a přísad usnadňujících tvorbu ftalocyaninového seskupení ve složení vymezeném AO 247 731 tak, že se navzájem působí technickou směsí amonných solí 4- a 3-sulfoftalových kyselin se síranem amonným připravenou podle AO 236 112 a složkami, definovanými AO 247 731, promíchávanými — s výhodou v inertní atmosféře — během průchodu horizontálním reakčním pásmem teploty 90 až 250 °C s dobou prodlevy 1/2 až

5 hodin, v němž je případně přítomna drtící náplň minerálního, keramického nebo kovového charakteru.

Předmětem vynálezu je tudíž kontinuální způsob výroby tetrasulfonovaných ftalocyaninů z amonných solí produktů sulfonace ftalanhydridu, močoviny, sloučenin těžkých kovů a přísad usnadňujících tvorbu ftalocyaninového seskupení, reakcí složek směsi o složení 10 hmotnostních dílů technických amonných solí sulfoftalových kyselin, kde poměr 4- a 3-sulfoftalových kyselin je 7,0 až 9,0 : 0,5 až 3,0 popřípadě obsahujících až 1 hmotnostní díl amonné soli kyseliny ftalové, 5,0 až 30,0 hmotnostních dílů síranu amonného, 5,0 až 15,0 hmotnostních dílů močoviny, 0,20 až 0,30 molu sloučenin těžkých kovů, počítáno na 1 mol nasazených solí sulfoftalových kyselin a 0,005 až 0,200 hmotnostního dílu katalyzátoru, popřípadě za přítomnosti vody při teplotě 90 až 250 °C, který je vyznačený tím, že se složky nechávají reagovat během průchodu míchaným horizontálním nebo šikmo uloženým reakčním pásmem, popřípadě s obsahem drtící náplně minerálního, keramického nebo kovového charakteru.

Technické směsi amonných solí 4- a 3-sulfoftalových kyselin se síranem amonným, připravené podle AO 236 112, vykazují příznivé poměry složek a obsažený síran amonný přejímá ve směsi jednak funkci rozpouštědla (usnadňují homogenizaci v systému během roztavení zahřáté reagující směsi), jednak katalyzuje vlastní reakci. S překvapením se zjistilo, že během průchodu roztavené směsi reaktorem horizontálně nebo šikmo uloženým se vlivem síranu amonného stupeň napětí výrazně snižuje a produkt vychází z reakční zóny v práškovité až hrudkové formě. Tato neočekávatelná, experimentálně prověřená zjištění umožnila realizovat výrobu tetrasulfonovaných ftalocyaninů kontinuálním způsobem. Pro kontinuální způsob je možné použít i vodné roztoky technických směsí amonných solí, získané zředěním a amoniakalizací reakční směsí po sulfonaci ftalanhydridu. Tyto roztoky — případně za přísady ostatních potřebných složek — se převedou na pevnou hmotu zahřátím na 90 °C, popřípadě až na teplotu varu směsi. Toto destilační zkoncentrování lze provést buď mimo kontinuální reaktor, anebo ve vstupní části reakčního pásma, kde může být nižší teplota — například 150 °C, zatímco na výstupu z reaktoru může být až 250 °C.

Ostatní reakční komponenty lze použít buď ve formě čistých chemikálií, nebo kvalitě technických produktů odpovídajících předepsané normě (močovina, soli těžkých kovů apod.). Ze sloučenin těžkých kovů lze aplikovat všechny, jež se běžně používají při výrobách ftalocyaninů, jako například kyslíčnky, chloridy, bromidy, sírany, fosforečnany, uhličitany, a další anorganické

sloučeniny, nebo octany, šťovany, vínany, citronany, sulfonany a podobné organické sloučeniny. Z přísad, usnadňujících tvorbu ftalocyaninového seskupení, jsou vhodné prakticky všechny známé sloučeniny používané dosud při syntézách ftalocyaninových pigmentů, jako například molybdenam amonný, molybdenová nebo fosfomolybdenová kyselina, kysličník molybdenový, dále kysličník antimonu, arzenu, zinku, olova, titanu a celou řadu dalších známých katalyzátorů (literatura: MOSER F. H., Thomas A. L.: Phthalocyanine Compounds, Reinhold Publ. Corp. NY, Chapman and Hall Ltd., London, 1963).

Průběh kontinuální výroby příznivě ovlivňuje snížení obsahu kyslíku v pracovním prostoru, popřípadě jeho odstranění z plynné fáze reakčního pásma; je proto vhodné uvádět do reaktoru některý z inertů.

Doba pobytu reakční směsi v reakčním pásmu je závislá na teplotě, se stoupající teplotou lze dobu pobytu zkracovat až na 1/2 hodiny (při 250 °C). Vzhledem k usp. ko- jivé tepelné stabilitě tetrasulfoftalocyaninů lze však pobyt prodloužit až na 5 hodin.

Vzhledem k tomu, že v průběhu reakce prochází systém stadiem taveniny s následujícím tuhnutím produktů, je výhodné provádět kontinuální způsob výroby podle tohoto vynálezu v horizontálních nebo šikmo uložených rotačních reaktorech s drticí náplní jako například ve venuletu plněném porcelánovými nebo kovovými tělísky kulového nebo válcového tvaru.

Kontinuální způsob výroby tetrasulfonovaných ftalocyaninů vykazuje řadu předností v porovnání s postupy násadovými. Tak například:

— nový způsob poskytuje konečný produkt v sypké formě, takže snadno vychází z reaktoru a velikost částic je příznivá pro rychlé rozpouštění ve vodě, což se může uplatnit při případné následné rafinaci surového produktu

— síran amonný, přítomný v technických směsích amonných solí sulfoftalových kyselin, připravených podle AO 236 112 jednak urychluje tvorbu ftalocyan nového skeletu, jednak neočekávaně příznivě ovlivňuje

je homogenizaci složek v primárním studiu reakce, kdy prochází míchaný systém stadiem taveniny. U násadového postupu dochází totiž ke koncentračnímu vyrovnávání jen relativně pomalou difúzí

— síran amonný omezuje napěňování reakční směsi během průchodu reaktorem

— v případě, že se v reakčním pásmu nachází drticí přísada (např. porcelánové nebo kovové kuličky) dochází k důkladnější homogenizaci i v závěrečné fázi syntézy, kdy se systém mění na pevnou zrnitou hmotu, jež se drtí na prášek; usnadňuje se tak průchod hmoty reaktorem a zlepšují se přestupy tepla, což obojí vede k schůdnější technologii.

Níže uvedený příklad ilustruje provedení podle vynálezu.

Příklad

Homogenizát sestávající z 7,79 kg technické směsi síranu amonného a 45,8 % amonných solí 4- a 3-sulfoftalových kyselin se zastoupením 4- a 3-sulfoisomerů v poměru 76 : 24, získané podle AO 236 112, 2,52 kilogramu močoviny, 303 g chloridu měďného a 10,5 g molybdenanu amonného byl kontinuálně vnášen do elektricky vytápěného horizontálního válcového reaktoru tečně míchaného, s teplotou v reakčním pásmu 200 ± 15 °C s dobou pohybu směsi 3 hodiny. Během syntézy se do pracovního prostoru uváděl dusík. Z výstupu reaktoru vypadává zrnitý sypký tmavě modrý produkt (vzorek se dobře rozpouští ve vodě na tyrkysově modrý roztok). Celkem se získalo 7,40 kg surového produktu, v němž bylo obsaženo 70,5 % teorie amonných solí tetrasulfonovaného ftalocyaninu mědi v převažující míře se sulfoskupinami v poloze 4.

V případě, že se teplota v reakčním pásmu zvýšila na 250 °C, postačovala k uspokojivé konverzi doba pobytu 1/2 hodiny.

Na místě chloridu měďného lze použít ekvivalent jiných sloučenin mědi nebo dalších sloučenin těžkých kovů a uvedeným postupem připravit odpovídající tetrasulfoftalocyaniny.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Kontinuální způsob výroby tetrasulfonovaných ftalocyaninů z amonných solí produktů sulfonace ftalanhydridu, močoviny, sloučenin těžkých kovů a přísad usnadňujících tvorbu ftalocyaninového seskupení, reakcí složek směsi o složení 10 hmot. dílů technických amonných solí sulfoftalových kyselin, kde poměr 4- a 3-sulfoisomerů je 7,0 až 9,0 : 0,5 až 3,0 popřípadě obsahujících až 1 hmot. díl amonné soli kyseliny ftalové, 5,0 až 30,0 hmot. dílů síranu amon-

ného, 5,0 až 15,0 hmot. dílů močoviny, 0,20 až 0,30 molu sloučenin těžkých kovů, počítáno na 1 mol nasazených solí sulfoftalových kyselin a 0,005 až 0,2000 hmot. dílu katalyzátoru, popřípadě za přítomnosti vody při teplotě 90 až 250 °C vyznačený tím, že se složky nechávají reagovat během průchodu míchaným horizontálním nebo šikmo uloženým reakčním pásmem, popřípadě s obsahem drticí náplně minerálního, keramického nebo kovového charakteru.