



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 275 699 A1

4(51) C 09 B 47/06

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 09 B / 275 389 2	(22)	22.04.85	(44)	31.01.90
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71)	VEB Chemiekombinat Bitterfeld, Zörbiger Straße, Bitterfeld, 4400, DD
(72)	Lange, Eckehard, Dipl.-Chem.; Pieschel, Friedemann, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Deißner, Axel; Tragsdorf, Bodo, Dipl.-Ing.; Kochmann, Werner, Prof. Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Reinholz, Siegfried, DD

(54)	Verfahren zur Herstellung von Kupferphthalocyanin nach dem „Harnstoff-Verfahren“
------	--

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Kupferphthalocyanin nach dem „Harnstoff-Verfahren“, bei dem die Ausgangsprodukte Phthalsäureanhydrid oder dessen Derivate, Harnstoff, eine Kupferverbindung und ein Katalysator, gegebenenfalls unter Zusatz eines Lösungsmittels, bei Temperaturen von 170 bis 250°C umgesetzt werden. Ziel ist es, die Ausbeute und die Qualität, insbesondere den Gehalt an Kupferphthalocyanin im Rohprodukt, zu erhöhen, die Herstellungskosten zu senken, vor allem die Ökonomie der Katalysatorkombination zu verbessern und den Aufwand für die Wartungs- und Instandhaltungsarbeiten der Anlage zu verringern. Die Aufgabe ist es, die Wirkung des molybdänhaltigen Katalysators ohne nachteilige Nebeneffekte zu verbessern. Als Lösung wird vorgeschlagen, daß in Verbindung mit einem molybdänhaltigen Katalysator der Ausgangsmischung ein Gemisch von Chloriden und Nitraten in Form ihrer Ammonium- und/oder Magnesiumsalze und/oder der entsprechenden Säuren und/oder deren Harnstoffsalze in einer Menge von 0,5 bis 5,0 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Ausgangsmischung, zugesetzt wird.

Erfindungsanspruch:

Verfahren zur Herstellung von Kupferphthalocyanin nach dem „Harnstoff-Verfahren“ durch Umsetzung von Phthalsäureanhydrid oder dessen Derivaten, Harnstoff, einer Kupferverbindung, einem molybdänhaltigen Katalysator und einem anorganischen Cokatalysator unter Zusatz geeigneter Lösungsmittel, oder durch Umsetzung von Phthalsäureanhydrid oder dessen Derivaten, Harnstoff, einer Kupferverbindung, einem molybdänhaltigen Katalysator, einem anorganischen Cokatalysator und gegebenenfalls unter Zusatz einer Teilmenge an Kupferphthalocyanin, gekennzeichnet dadurch, daß der Ausgangsmischung der Reaktionskomponenten ein Gemisch von Chloriden und Nitraten in Form ihrer Ammonium- und/oder Magnesiumsalze und/oder der entsprechenden Säuren und/oder deren Harnstoffsalze in einer Menge von 0,5 bis 5,0 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Ausgangsmischung, zugesetzt wird, wobei das Mengenverhältnis von Chlorid zu Nitrat innerhalb eines Bereiches von 10:1 bis 1:10, vorzugsweise in einem Verhältnis von 1:1, liegt.

Anwendungsgebiet

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Kupferphthalocyanin nach dem „Harnstoff-Verfahren“, bei dem die Ausgangsprodukte Phthalsäureanhydrid oder dessen Derivate, Harnstoff, eine Kupferverbindung und ein Katalysator, gegebenenfalls unter Zusatz eines Lösungsmittels, bei Temperaturen von 170 bis 250°C umgesetzt werden.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die Herstellung von Kupferphthalocyanin nach dem „Harnstoff-Verfahren“ kann nach zwei verschiedenen Methoden erfolgen. Entsprechend dem „Lösungsmittel-Verfahren“ werden die Ausgangsprodukte in einem Kessel unter Zusatz geeigneter Lösungsmittel, wie z. B. Nitrobenzol oder chlorierte Benzole, umgesetzt. Durch zusätzliche Verfahrensschritte, wie Filtration, Waschen, Trocknen und Lösungsmittelrückgewinnung, ist dieses Verfahren sehr aufwendig und verursacht hohe Kosten. Bis zur vollständigen Umsetzung der Ausgangsprodukte zu Kupferphthalocyanin sind lange Reaktionszeiten erforderlich. Bei der anderen Methode, dem „Harnstoff-Backprozeß“, wird ohne Lösungsmittel gearbeitet. Die dadurch auftretenden verfahrenstechnischen Probleme konnten in letzter Zeit zufriedenstellend gelöst werden.

Der Nachteil dieser beiden „Harnstoff-Verfahren“ besteht jedoch in der relativ geringen Ausbeute, einem zu niedrigen Kupferphthalocyaningehalt und der noch nicht befriedigenden Produktqualität.

Es sind bereits mehrere Verfahren bekannt, bei denen eine Ausbeute- und/oder Qualitätssteigerung durch eine Verbesserung der Wirkung der eingesetzten Katalysatoren erzielt werden soll. Als Katalysatoren zur Herstellung von Kupferphthalocyanin können die in dem Fachbuch von Moser und Thomas, Phthalocyanine Compounds, Reinhold Publishing Corp., New York 1963, auf S. 151 genannten Verbindungen eingesetzt werden, wobei Ammoniummolybdat am besten geeignet ist. Aus der GB-PS 2063 286 ist ein Verfahren bekannt, bei dem Kupferphthalocyanin nach dem „Harnstoff-Backprozeß“ hergestellt wird, in dem den Ausgangsprodukten die dreifache Menge an bereits ausreagiertem Kupferphthalocyanin zugegeben wird. Als Katalysator wird Ammoniummolybdat eingesetzt, gegebenenfalls noch unter Zusatz eines anorganischen Salzes bei einer Temperatur von 180 bis 260°C. Eine weitere Verbesserung dieses Verfahrens wurde erreicht durch die Herstellung einer Vormischung aus Katalysator, vorzugsweise Molybdänsäure, Kupferphthalocyanin und Phthalimid, die den übrigen Reaktionskomponenten zugegeben wird, wobei ein so starker katalytischer Effekt erzielt wird, daß die Einsatzmengen an bereits ausreagiertem Kupferphthalocyanin um ein Vielfaches verringert werden können. Der Nachteil bei diesem Verfahren ist, daß die Ausbeute, der Kupferphthalocyaningehalt und die Qualität des Kupferphthalocyanins noch nicht allen gestellten Anforderungen genügen. Zur Herstellung von qualitativ hochwertigen Pigmenten muß das anfallende Kupferphthalocyaninprodukt noch aufbereitet und nachbehandelt werden, was sehr aufwendig ist und zusätzliche Kosten verursacht. Außerdem sublimiert nicht umgesetztes Phthalsäureanhydrid oder dessen Derivate in die Abgasleitungen. Dadurch kommt es zu Produktionsstörungen, und es sind umfangreiche Reinigungsarbeiten erforderlich.

Bei dem in der Praxis am häufigsten angewendeten Verfahren zur Herstellung von Kupferphthalocyanin, dem „Lösungsmittel-Verfahren“, soll durch den Zusatz von anorganischen Verbindungen zur Ausgangsmischung die Wirkung des Katalysators verbessert werden. Damit wird angestrebt, die Ausbeute und die Qualität des Kupferphthalocyanins zu erhöhen.

Aus der US-PS 2647 128 ist es bekannt, der Ausgangsmischung, die als Katalysator Ammoniummolybdat enthält, noch verschiedenartige Phosphate in Mengen von 25 bis 50 Gew.-%, bezogen auf Phthalsäureanhydrid oder dessen Derivate, zuzusetzen. In der US-PS 2673 854 ist der Zusatz von Natriumsulfat, Ammoniumsulfat, Kalziumsulfat, Natriumsulfamat und Aluminiumchlorid in den gleichen Gewichtsmengen wie in der zuvor genannten US-PS 2647 128 beschrieben. In beiden Fällen werden Ausbeuten von etwa 85% erreicht.

Eine weitere Steigerung der Ausbeute bis zu 95%, bezogen auf das Phthalsäureanhydrid, wird durch den Zusatz größerer Mengen an Ammoniumchlorid als Cokatalysator erreicht (DE-AS 1192 762). Auch die Herstellung rekristallisationsbeständiger Kupferphthalocyaninpigmente (DE-OS 2256 485) erfolgt unter Zusatz von Ammoniumsalzen, wie Ammoniumchlorid, in einem inerten hochsiedenden organischen Lösungsmittel in Gegenwart eines Katalysators, wie z. B. Molybdänsäure oder Ammoniummolybdat.

Der Zusatz dieser bekannten Stoffe zur Ausgangsmischung bei der Herstellung von Kupferphthalocyanin führt einerseits zu einer Verbesserung der Ausbeute, andererseits treten dadurch unerwünschte Nebenerscheinungen auf, die nachteilige Auswirkungen auf die Verfahrensdurchführung und Produktqualität haben.

Wie Erkenntnisse aus der Praxis zeigen, ist im großtechnischen Maßstab eine Verbesserung der katalytischen Wirkung nur durch den Zusatz von Ammoniumchlorid zu erreichen, wobei Einsatzmengen von mehr als 10 Gew.-% erforderlich sind. Ammoniumchlorid in diesen relativ großen Einsatzmengen verursacht eine beschleunigte Korrosion an metallischen Bauteilen. Der Einsatz dieses Cokatalysators für die Herstellung von Kupferphthalocyanin nach dem „Harnstoff-Backprozeß“, bei dem die Reaktion vorwiegend in kontinuierlich oder diskontinuierlich arbeitenden Schneckenreaktoren erfolgt, ist aus diesem Grund nicht möglich. Außerdem wird das Endprodukt durch den Cokatalysator verunreinigt und das Abgasentsorgungssystem durch Sublimation zusätzlich belastet.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, die Ausbeute und die Qualität, insbesondere den Gehalt an Kupferphthalocyanin im Rohprodukt, zu erhöhen, die Herstellungskosten zu senken, insbesondere die Ökonomie der Katalysatorkombination zu verbessern und den Aufwand für die Wartungs- und Instandhaltungsarbeiten der Anlage zu verringern.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, ein Verfahren zur Herstellung von Kupferphthalocyanin nach dem „Harnstoff-Verfahren“ zu schaffen, bei dem eine Verbesserung der Wirkung des molybdänhaltigen Katalysators ohne nachteilige Nebeneffekte eintritt. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß der Ausgangsmischung der Reaktionskomponenten ein Gemisch von Chloriden und Nitraten in Form ihrer Ammonium- und/oder Magnesiumsalze und/oder der entsprechenden Säuren und/oder deren Harnstoffsalze in einer Menge von 0,5 bis 5,0 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Ausgangsmischung, zugesetzt wird. Das Mengenverhältnis von Chlorid zu Nitrat liegt dabei innerhalb eines Bereiches von 10:1 bis 1:10, vorzugsweise beträgt es 1:1. Überraschenderweise werden bei der Herstellung von Kupferphthalocyanin nach dem Harnstoff-Back- und dem Harnstoff-Lösungsmittelverfahren durch den Zusatz eines dieser Gemische in Verbindung mit einem molybdänhaltigen Katalysator sehr hohe Ausbeuten und ein relativ hoher Kupferphthalocyaningehalt im Rohprodukt erzielt. Das nach diesem Verfahren hergestellte Roh-Kupferphthalocyanin besitzt eine so gute Qualität, daß bisher erforderliche aufwendige Aufbereitungsarbeiten nach Beendigung des Backverfahrens nicht mehr durchgeführt werden müssen. Ein weiterer Vorteil der Erfindung besteht darin, daß die Einsatzmenge des sehr teuren Molybdänkatalysators bei gleichzeitiger Erhöhung der katalytischen Wirkung verringert werden kann. Die erfindungsgemäßen Gemische, die auch als Cokatalysatoren bezeichnet werden können, führen zu einer weiteren Verbesserung der Ausbeute und der Qualität des Kupferphthalocyanins.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung soll nachstehend an mehreren Beispielen erläutert werden.

Beispiel I

Zur Herstellung von Kupferphthalocyanin nach dem Harnstoff-Backverfahren werden aus den folgenden Bestandteilen Ausgangsmischungen hergestellt, wobei jeweils verschiedene erfindungsgemäße Cokatalysatorgemische eingesetzt werden.

55,000 kg Harnstoff
45,000 kg Phthalimid
6,500 kg Kupfer-II-oxid
1,000 kg Roh-Kupferphthalocyanin
0,110 kg Molybdänsäure
2,000 kg verschiedene Cokatalysatorgemische nach Tabelle I

Die Bestandteile der jeweiligen Ausgangsmischung werden in einem schnellaufenden Mischer vorgelegt und innerhalb einer Zeit von 20 Minuten homogen vermischt. Die Cokatalysatorkomponenten können sowohl in fester als auch in flüssiger Form zugegeben werden, wobei die Zugabe der flüssigen Komponente erst nach der Durchmischung der festen Bestandteile nach einer Mischzeit von etwa 15 Minuten erfolgt.

Die Ausgangsmischung wird über einen Dosiertrichter in einen beheizten Doppelschneckenreaktor mit einem Schneckendurchmesser von 125 mm und einer wirksamen Schneckenlänge von 30 D gegeben. Die Schneckendrehzahl beträgt 10 U/min und die einzelnen Heizzonen des Schneckenreaktors sind auf folgende Temperaturen eingestellt:

150/200/200/220/225°C

In dem Schneckenreaktor erfolgt die Umsetzung der Ausgangsprodukte zu Kupferphthalocyanin. Die erzielten Ergebnisse (Ausbeute, der Kupferphthalocyaningehalt im Rohprodukt und die optische Beurteilung des aus dem Rohprodukt gewonnenen Pigmentes) sind in der nachfolgenden Tabelle I aufgeführt.

Tabelle I: Zusammensetzung der Cokatalysatorgemische und die erzielten Ergebnisse

Nr.	Zusammensetzung des Cokatalysatorgemisches	Ausbeute %	Kupferphthalocyaningehalt im Rohprodukt	Beurteilung des Pigments
1	1 kg Salzsäure, 35%ig 1 kg Salpetersäure, 65%ig	98,2	80,5	farbstark, klar
2	1 kg Magnesiumchlorid 1 kg Magnesiumnitrat	97,6	81,2	farbstark, klar
3	1 kg Harnstoffchlorid ¹⁾ 1 kg Harnstoffnitrat	97,3	82,0	farbstark, klar
4	1 kg Ammoniumchlorid 1 kg Harnstoffnitrat	98,0	80,9	farbstark, klar
5	0,2 kg Magnesiumchlorid 1,8 kg Magnesiumnitrat	97,1	79,9	farbstark, klar
6	1,8 kg Magnesiumchlorid 0,2 kg Magnesiumnitrat	98,1	80,1	farbstark, klar

1) als konzentrierte Lösung

Wie die Tabelle 1 zeigt, beträgt das Mengenverhältnis von Chlorid zu Nitrat in den Beispielen 1 bis 4 jeweils 1:1 und in den Beispielen 5 und 6 1:9 bzw. 9:1.

Beispiel II

In diesem Beispiel wird die Herstellung von Kupferphthalocyanin nach dem Harnstoff-Backverfahren nach einer Methode durchgeführt, die auf den neuesten technologischen Erkenntnissen basiert und sich durch folgende wesentliche Verfahrensschritte auszeichnet:

- Herstellung einer Vormischung aus den Reaktionskomponenten Phthalimid, Katalysator und Roh-Kupferphthalocyaninprodukt
45 kg Phthalimid, 0,11 kg Molybdänsäure und 10 kg Roh-Kupferphthalocyanin mit einem Kupferphthalocyaningehalt von 74% werden in einem Schnellmischer bei einer Temperatur von 65°C und einer Mischdauer von 8 min intensiv vermischt.
- Zusammenbringen dieser Vormischung in einer dem Doppelschneckenreaktor vorgeschalteten Dosiereinrichtung mit den anderen Reaktionskomponenten
In einer Dosiereinrichtung wird die hergestellte Vormischung mit 55 kg Harnstoff, 0,3 kg technischer Stearinsäure, 2 kg eines erfindungsgemäßen Cokatalysatorgemisches, bestehend aus 1 kg Ammoniumchlorid und 1 kg Ammoniumnitrat, und 6,5 kg eines naßchemisch aus Kupfersalzlösung mit Alkallauge in der Siedehitze gefällten und bei maximal 150°C getrockneten Kupfer-II-oxids zusammengebracht und bei Raumtemperatur vermischt.
- Die nach den Verfahrensschritten a) und b) hergestellte Ausgangsmischung wird in Schneckenreaktoren mit einer Systemtrennung in zwei Reaktionsphasen zu Kupferphthalocyanin umgesetzt
Die Ausgangsmischung wird in einem kontinuierlich arbeitenden Doppelschneckenreaktor mit einem Schneckendurchmesser von 125 mm und einer wirksamen Schneckenlänge von 24 D bei Temperaturen von 150°C (am Beginn der Einzugszone) bis auf 215°C ansteigend (am Ende der Austragszone) zu Kupferphthalocyanin umgesetzt (erste Reaktionsphase).
Das nach Beendigung der ersten Reaktionsphase anfallende Reaktionsprodukt, das nur einen Kupferphthalocyaningehalt von 49% aufweist, wird in einer sich unmittelbar daran anschließenden zweiten Reaktionsphase in einer einwilligen Schneckenmaschine bei einer Produkttemperatur von 225°C und in einer Verweilzeit von 8 min vollständig zu Kupferphthalocyanin umgesetzt. Die Analyse dieses hergestellten Roh-Kupferphthalocyanins ergab eine Ausbeute von 99%, bezogen auf den Phthalimideinsatz, und einen Kupferphthalocyaningehalt von 84,2% im Rohprodukt.

Beispiel III

Zur Herstellung von Kupferphthalocyanin nach dem Harnstoff-Lösungsmittelverfahren werden in einen 250l-Rührbehälter

- 10,000 kg Phthalsäureanhydrid
- 2,000 kg Kupfer-I-chlorid
- 15,000 kg Harnstoff
- 0,100 kg Ammoniummolybdat
- 0,40 verschiedene Cokatalysatorgemische nach Tabelle II
- 40,000 kg Trichlorbenzol

eingetragen.

Nach einer Reaktionszeit von 6 h bei einer Temperatur von 200°C wird ein Kupferphthalocyaninrohprodukt erhalten, das nach dem Abtrennen des Lösungsmittels, dem Waschen und Trocknen folgende Ausbeuten und Kupferphthalocyaningehalte aufweist (siehe Tabelle II).

Tabelle II: Zusammensetzung der Cokatalysatorgemische und die erzielten Ergebnisse

Nr.	Zusammensetzung des Cokatalysatorgemisches	Ausbeute %	Kupferphthalocyaningehalt im Rohprodukt %
1	0,22 kg Salzsäure 35%ige 0,22 kg Salpetersäure 65%ig	98	99
2	0,22 kg Magnesiumchlorid 0,22 kg Magnesiumnitrat	96	98
3	0,22 kg Harnstoffchlorid ¹⁾ 0,22 kg Harnstoffnitrat	97	98
4	0,22 kg Ammoniumchlorid 0,22 kg Harnstoffnitrat	99	99
5	0,044 kg Magnesiumchlorid 0,396 kg Magnesiumnitrat	97	98
6	0,396 kg Magnesiumchlorid 0,044 kg Magnesiumnitrat	98	99

¹⁾ als konzentrierte Lösung

Wie die Tabelle II zeigt, beträgt das Mengenverhältnis von Chlorid zu Nitrat in den Beispielen 1 bis 4 jeweils 1:1 und in den Beispielen 5 und 6 1:9 bzw. 9:1.

Beispiel IV (Vergleichsbeispiel)

Analog der gleichen Verfahrensweise und Zusammensetzung wie im Beispiel I, lediglich mit und ohne Verwendung bekannter Zusatzstoffe, wird Kupferphthalocyanin hergestellt. Außerdem wird bei der Versuchsdurchführung das aus dem Synthesegemisch sublimierende Phthalimid wieder dem Reaktionsprozeß zugeführt, wodurch eine Erhöhung der Ausbeute um etwa 10 bis 15% eintritt.

Die Zusatzstoffe und die erzielten Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle III angegeben.

Tabelle III: Zusammensetzung der Zusatzstoffe und die erzielten Ergebnisse

Nr.	Zusammensetzung der Zusatzstoffe	Ausbeute % ¹⁾	Kupferphthalocyaningehalt im Rohprodukt %	Beurteilung des Pigments
1	1 kg Ammoniumsulfat 1 kg Ammoniumchlorid	95,9	eine Spur trüber 71,6	etwas grüner
2	2 kg Ammoniumchlorid	96,2	72,0	eine Spur trüber etwas grüner
3	ohne	95,1	70,0	etwas trüber deutlich grüner

¹⁾ die Ergebnisse sind mit Sublimatrückführung erreicht worden

Beispiel V (Vergleichsbeispiel)

Analog der gleichen Verfahrensweise und Zusammensetzung wie im Beispiel III, lediglich mit und ohne Verwendung bekannter Zusatzstoffe wird Kupferphthalocyanin hergestellt. Die Zusatzstoffe und die erzielten Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle IV angegeben.

Tabelle IV: Zusammensetzung der Zusatzstoffe und die erzielten Ergebnisse

Nr.	Zusammensetzung der Zusatzstoffe	Ausbeute %	Kupferphthalocyaningehalt im Rohprodukt %
1	0,22 kg Ammoniumsulfat 0,22 kg Ammoniumchlorid	91	96
2	0,44 kg Ammoniumchlorid	94	97
3	ohne	90	96

Wie diese Beispiele zeigen, wird durch den Einsatz eines erfindungsgemäßen Cokatalysatorgemisches eine weitere Steigerung der Ausbeute und vor allem beim Backverfahren ein beträchtlich höherer Kupferphthalocyaningehalt im Rohprodukt erzielt. Beim Lösungsmittelverfahren werden durch das Abtrennen des Lösungsmittels die meisten Verunreinigungen mit entfernt, so daß sich keine wesentlichen Unterschiede in der Qualität der verschiedenen Reaktionsprodukte ergeben.

Aus den Ergebnissen der Vergleichsbeispiele geht hervor, daß nur Ammoniumchlorid zu einer geringen Verbesserung der katalytischen Wirkung des molybdänhaltigen Katalysators führt. Durch den Zusatz der anderen nicht erfindungsgemäßen anorganischen Stoffe wird überhaupt keine Verbesserung der katalytischen Wirkung erreicht. Wie das Beispiel III belegt, wird bereits mit geringen Einsatzmengen der Cokatalysatorgemische von 0,65 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Ausgangsmischung, eine Verbesserung der Ausbeute und Qualität des Kupferphthalocyanins erzielt.

Das Mengenverhältnis von Chlorid zu Nitrat kann innerhalb eines Bereiches von 10:1 bis 1:10 variiert werden (in den Beispielen I und III ist jeweils ein Versuchsergebnis mit einem Mengenverhältnis von 9:1 und 1:9 angegeben), ohne daß sich gravierende Änderungen auf die Ausbeute und die Qualität ergeben.

Der Einsatz der erfindungsgemäßen Cokatalysatorgemische verursacht keine Verunreinigungen des Endproduktes und keine zusätzlichen Belastungen des Abgasentsorgungssystems. Da die erfindungsgemäßen Cokatalysatorgemische bereits bei geringen Einsatzmengen zu einer wesentlichen Verbesserung der katalytischen Wirkung der Molybdänverbindungen führen, werden bei diesem Verfahren die Herstellungskosten erheblich geringer.