

260-245.9

AU 121 8202

JA 0025361  
FEB 1982RUSH  
(TM 77629)

1217-440

N85-27983 File Copy

<p>22626 E/12 E23 KAWS 23.07.80 KAWASAKI KASEI KOGYO *J57025-361 23.07.80-JP-099870 (10.02.82) C09b-47/06 Copper phthalocyanine and/or deriv. prodn. - by reacting phthalic acid and/or deriv. with fusion prod. comprising copper cpd. and urea in presence of catalyst</p>	<p>E(5-L3B, 23-B) N(3-D) 091</p>
<p>Copper phthalocyanine and/or its deriv. is produced by reacting (1) phthalic acid and/or its derivs. with (2) a fusion prod. comprising (a) a copper cpd. and (b) urea and optionally a urea deriv., in the presence of (3) a catalyst; or with (2') a fusion prod. comprising components (a), (b) and (3).</p> <p><b>ADVANTAGE</b> The reaction time is reduced. Use of component (2') enables the reaction velocity to be increased by 10-20% and the amt. of catalyst to be reduced from 0.4-0.05% (of phthalic deriv.) for conventional method to 0.003% with an increase of yield rate.</p> <p><b>DETAILS</b> Component (1) is pref. phthalic anhydride or phthalimide. Urea may be mixed with below 50% of urea deriv. The amt. of component (b) is 1.5-3.5 moles per mole of component (1). Component (a) is e.g. copper oxide, copper hydroxide or copper acetate. Component (3) is pref. a molybdenum cpd.,</p>	<p>e.g. ammonium molybdate. The amts. of components (a) and (3) are 20-30 mole % and 0.05-2% based on component (1), respectively.</p> <p>The reaction for synthesis of copper phthalocyanine is pref. performed in the presence of an inert reaction medium. (8ppW136).</p> <p>J57025361</p>

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57-25361

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 09 B 47/06

識別記号

庁内整理番号  
6464-4H

⑭ 公開 昭和57年(1982)2月10日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 8 頁)

⑮ 銅フタロシアニン及び / 又はその誘導体の製造法

横浜市鶴見区柴町通3丁目34番4号

⑯ 特 願 昭55-99870

⑰ 発 明 者 二宮律

⑱ 出 願 昭55(1980)7月23日

川崎市川崎区桜本2丁目23番5号

⑲ 発 明 者 瀬川富男

⑳ 発 明 者 須山元一

横浜市戸塚区舞岡町2143番地の226号

川崎市川崎区四谷上町16番地21号

㉑ 発 明 者 松崎克己

㉒ 出 願 人 川崎化成工業株式会社

横浜市保土ヶ谷区上菅田町927番14号

東京都中央区日本橋3丁目8番2号

㉓ 発 明 者 沢田英雄

明 細 書

1. 発明の名称

銅フタロシアニン及び / 又はその誘導体の製造法。

2. 特許請求の範囲

(1) フタル酸及び / 又はその誘導体、尿素並びに銅化合物とを、触媒の存在下に反応せしめて銅フタロシアニン及び / 又はその誘導体を製造する方法において、

銅化合物と尿素又は尿素及び尿素誘導体とを融解せしめて、得られた融解物を使用して反応を行なわせることを特徴とする銅フタロシアニン及び / 又はその誘導体の製造法。

(2) 触媒がモリブデン化合物である特許請求の範囲第1項記載の方法。

(3) 触媒がモリブデン酸アンモニウムである特許請求の範囲第2項記載の方法。

(4) フタル酸及び / 又はその誘導体、尿素並びに銅化合物とを、触媒の存在下に反応せしめて銅フタロシアニン及び / 又はその誘導体を

製造する方法において、

銅化合物、触媒と尿素又は尿素及び尿素誘導体の混合物とを融解せしめて、得られた融解物を使用して反応を行なわせることを特徴とする銅フタロシアニン及び / 又はその誘導体の製造法。

(5) 触媒がモリブデン化合物である特許請求の範囲第4項記載の方法。

(6) 触媒がモリブデン酸アンモニウムである特許請求の範囲第4項記載の方法。

(7) 触媒量が0.003~2% (対フタル酸及び / 又はその誘導体) である特許請求の範囲第4項記載の方法。

(8) 触媒量が0.003~0.05% (対フタル酸及び / 又はその誘導体) である特許請求の範囲第4項記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明の方法は、染顔料として有用な銅フタロシアニン及び / 又は誘導体の製造法に関する。一般的に、銅フタロシアニンの製造法として

は不活性反応媒体中で、触媒の存在下、無水フタル酸及び<sup>又は</sup>その誘導体、銅化合物並びに尿素を加熱反応させて合成することが最もよく知られており、工業的に広く実施されており、この方法は通常尿素法又はワイラー法と呼ばれている。

この尿素法において尿素、銅化合物及び/又は触媒は、従来次の様な方法で反応器に添加されている。即ち、無水フタル酸及び/又はその誘導体と溶媒との混合物を充填した反応器に、固体又は溶融液状の尿素並びに粉状若しくは不活性反応媒体に懸濁したスラリー状の銅化合物及び触媒を、それぞれ添加している。

この場合、銅化合物としては一般的には塩化第一銅が用いられるが、粉体のまま反応器に添加するにしても、不活性媒体に懸濁せしめたスラリーとして添加するにしても、不活性反応媒体と塩化第一銅との比重差（不活性反応媒体0.8～1.4、塩化第一銅約4.1）が大きく、反応器底部に堆積し又は塩化第一銅スラリーの輸送配

熱融解して、すぐに反応器に供給している。

この様に、尿素は融点以上では分解しやすいために、数回の反応バッチ分を液状で保存しておくことはできないので、手間がかかり、生産性は著しく低い。

本発明者らは、これらの塩化第一銅、尿素の反応器への供給方法に関する上記のような欠点を克服するべく、鋭意研究した結果、次の様な事実を発見した。銅化合物、例えば塩化第一銅は融解尿素に極めて容易に溶解するので、不活性反応媒体に分散する従来法のように100メツシュ以下の微粉末を使用する必要はなく、フレーク状（ $3\text{mm} \times 20\text{mm}$ ）、ピース状又はブロック状の粒度の大きいものを使用することができる。従つて、従来法のような粉塵発生の恐れはなくなる。

その上、塩化第一銅を融解せしめた尿素の融点は、尿素単独の場合の $132 \sim 133^\circ\text{C}$ に比べて約 $20 \sim 30^\circ\text{C}$ 低い $100 \sim 110^\circ\text{C}$ になつた。

本発明者らは、この尿素に塩化第一銅を溶解

管内に閉塞する等のトラブルが発生するので、それらを防ぐために通常100メツシュ以下の粉体を用いている。しかしながら、この塩化第一銅の粉体を貯槽に投入するなどの工業的取扱の場合、塩化第一銅の粉塵が発生し空気中の水分を吸収し一部加水分解されて刺激性の塩化水素ガスを発生し、作業環境を汚染し、また装置の一部を腐蝕せしめる等の欠点がある。

一方、尿素は通常工業用粒状品を加熱融解し、液状で反応器に供給する。曾つては固体のまま反応器に供給することも行なわれたが、長い融解時間を要するため現在ではごく小規模の場合以外は行われていない。

しかしながら尿素は、その融点（ $132 \sim 133^\circ\text{C}$ ）以上では極めて分解しやすく、アンモニアの $15\text{kg/cm}^2$ 以上（ $140^\circ\text{C}$ ）の加圧下などの特別の条件下でなければ分解を抑制することがむずかしい。従つて、その融解時間を短時間に制限し、尿素の分解を極力抑制する必要がある。

具体的には、1回の反応毎に所定量の尿素を加

した融解物をその融点付近で24時間以上保持した後、その融解物を使用して銅フタロシアニン又はその誘導体の合成反応を行つたところ、反応は極めて順調に進行した。むしろ、従来法（塩化第一銅を不活性媒体にスラリー化して反応器に供給する方法）に比べて驚くべきことに、収率は同等以上でありかつ反応速度はむしろ大きくなつており反応時間で約20%短縮できた。さらに、尿素に銅化合物と共に触媒を溶解すると触媒量を減少しうると同時に収率を一層向上させうるといふ画期的な事実を見出し、本発明に到達したものである。

即ち、本発明の方法は、フタル酸及び/又はその誘導体、尿素並びに銅化合物とを、触媒の存在下に反応せしめて銅フタロシアニン及び/又はその誘導体を製造する方法において、第1には銅化合物と尿素又は尿素及び尿素誘導体とを融解せしめて、得られた融解物を使用して反応を行なわせることを特徴とし、第2には銅化合物、触媒と尿素又は尿素と尿素誘導体の混合

3  
76  
25  
0

物とを融解せしめて、得られた融解物を使用して反応を行なわせることを特徴とする銅フタロシアニン及び／又はその誘導体の製造法に存する。

本発明において、銅フタロシアニン合成反応の条件は基本的には従来法に基いて行なうことができる。

本発明においては、銅フタロシアニン化反応を実施する前に、尿素又は尿素及び尿素誘導体と銅化合物又は銅化合物及び触媒を実質的に融解すればよく、この処理方法としては種々採用することができる。例えば、(1)融解した尿素又は尿素及び尿素誘導体に銅又は銅及び触媒を所定量加えて攪拌し、銅化合物又は銅化合物及び触媒を融解、換言すれば溶解する方法、(2)尿素又は尿素及び尿素誘導体並びに銅化合物又は銅化合物及び触媒とを粉体で混合し同時に融解する方法、(3)融点の比較的低い(1)で得られるような融解物に所定量の尿素又は尿素及び尿素誘導体並びに銅化合物又は銅化合物及び触媒をそれ

で保持し、その温度で24時間以上保持していてもその後の銅フタロシアニン化反応においても何ら支障はないが、一般的には0.5~48時間、通常は1時間~24時間保持される。

かくして得られた尿素又は尿素及び尿素化合物並びに銅化合物又は銅化合物及び触媒の融解物は、液状で次の銅フタロシアニン合成反応に用いてもよいが、いつたん該混融物を固化してから、その粉粒体を用いて同反応を実施することもできる。

通常は引き続いて該融解物を液状で同反応に用いるのが工業的には有利である。又、反応器において予め該融解物を生成せしめておき、そこに所定量のその他の原料及び不活性反応媒体を仕込んで同反応を行なわせることも可能である。

銅化合物又は銅化合物及び触媒を尿素又は尿素及び尿素誘導体に溶解する場合、尿素又は尿素及び尿素誘導体の使用量は、後の銅フタロシアニン合成反応に用いられる所定量の一部分でも全量でもよい。工程操作の煩を避けるために

それ追加し溶解する方法が挙げられる。一般的には、(1)又は(3)の方法が採用される。その際、銅化合物は、液状尿素に溶解しやすく添加して数分で溶解し均一になるが、触媒例えばモリブデン酸アンモンは液状尿素に完全に溶解するには10~20分を要する。銅化合物と触媒とを液状尿素に溶解するには、どちらを先に溶解してもよいが、一般的には尿素の分解を極力抑える上で銅化合物を先に溶解し、次いで触媒を溶解するのが好ましい。

上記処理方法又は生成した混融物の保持方法は、大気下又は不活性ガス雰囲気下で行なわれるが、好ましくは銅化合物のみを融解処理する場合は大気下であつてもよいが、銅化合物及び触媒を融解処理する場合には例えば窒素等の不活性ガス雰囲気下で大気を遮断する方法が銅フタロシアニン化反応の反応速度を高く維持する上で特に好ましい。

上記<sup>処理</sup>方法により生成した融解物は、その融点以上通常100~130℃、好ましくは100~110

所定量の全量がよい。銅化合物と尿素又は尿素及び尿素誘導体とを融解する方法においては、尿素又は尿素及び尿素誘導体の使用量は好ましくは銅化合物の約3倍以上である。

また、触媒を銅化合物と共に尿素又は尿素及び尿素誘導体と融解する場合、触媒量に対する銅化合物及び尿素又は<sup>及び尿素</sup>誘導体の割合を銅フタロシアニン化反応に要する所定量より少なく用いてもよい。例えば、触媒としてモリブデン酸アンモニウム  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、銅化合物として塩化第一銅  $\text{CuCl}$  を用いた場合には、触媒に対する尿素及び塩化第一銅の使用量は、好ましくはモリブデン酸アンモニウム：尿素：塩化第一銅 = 1：約1.7以上：約0.5以上でよい。しかし、この場合には、残余の尿素又は尿素及び尿素化合物並びに銅化合物は銅フタロシアニン合成反応に際して別途に液状で又は必要ならば固体状で<sup>おま</sup>添加することができる。

しかして、本発明の<sup>おま</sup>長所は、以下の通り多く挙げることができる。即ち、銅化合物の液体尿

素への溶解は吸熱であるが、本発明の方法は銅フタロシアニン合成反応工程以前に銅化合物を尿素に溶解してあるので、銅フタロシアニン合成反応工程において粉体の銅化合物を添加する従来法の様な反応初期の吸熱がなく、その吸熱分だけ反応時間を短縮することができる。

又、銅フタロシアニン合成反応の反応速度が約20%大きくなるため、反応時間がさらに短縮され生産性の向上が期待できる。

さらに、銅化合物、例えば塩化第一銅と触媒とを、不活性ガス下に液体尿素と融解した融解物を使用して銅フタロシアニン合成反応を行なうと、反応速度は10~20%大きくなる上に、触媒量を通常用いる0.4~0.05%（対フタル酸誘導体）を0.003%にまで減少しても反応速度は劣らず、むしろ収率が約1~2%上昇するという驚くべき効果が見出された。

本発明の方法で用いられるフタル酸及び/又はフタル酸誘導体としては例えばフタル酸、無水フタル酸、フタル酸アンモニウム、フタルア

入手しやすい塩化第一銅が用いられる。銅化合物はフレーク、ビーズ又はブロックの比較的大粒径のものも使用できる。

銅化合物の使用量は、フタル酸及び/又はフタル酸誘導体に対して20~30モル%が用いられる。

本発明の方法で用いられる触媒としては、例えばモリブデン酸アンモニウム、リンモリブデン酸アンモニウム、酸化モリブデンなどのモリブデン化合物、酸化ホウ素などのホウ素化合物、塩化チタン又はタングステン酸アンモニウムなどのタングステン化合物等公知の触媒が挙げられるが、好ましくはモリブデン化合物、通常はモリブデン酸アンモニウムが用いられる。

触媒の使用量としては、尿素又は尿素及び尿素誘導体と銅化合物との融解物を使用する方法においては、フタル酸及び/又はフタル酸誘導体に対して、通常0.05~2%が好ましい。

又、尿素、銅化合物及び触媒を融解させる場合には、前述のごとく使用量を0.003%まで低下

ミド酸若しくはフタルイミド等のベンゼン核無置換化合物又はこれらの化合物のベンゼン核が塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子；メチル基、エチル基等のアルキル基；その他ニトロ基、カルボキシル基、アール基等で1つ以上置換されたフタル酸誘導体があげられる。

一般的には無水フタル酸、フタルイミドが用いられる。

本発明の方法で用いられる尿素又は尿素誘導体としては尿素、ビユーレット、トリウレット、シアヌール酸が挙げられる。尿素はそのまま用いられるが、ビユーレット等の尿素誘導体は尿素に混合して用いてもよい。通常50%まで混合していてもよい。尿素又は尿素誘導体の使用量は、通常フタル酸及び/又はフタル酸誘導体1モルに対して、1.5~3.5モル倍である。

本発明の方法で用いられる銅化合物としては、公知の化合物、例えば塩化第一銅、酸化銅、水酸化銅、フタル酸銅、酢酸銅、塩化第二銅、硫酸銅等が挙げられるが、通常は安価で工業的に

させることが可能であり、通常0.003~2%、特に0.003~0.05%が好ましい。

本発明の方法において銅フタロシアニン合成反応は、溶媒の不存在下でも実施しうるが、好ましくは不活性反応媒体の存在下で行なわれる。

本発明の方法において用いられる不活性反応媒体としては、例えば銅フタロシアニンの合成反応に用いられる公知の比較的高沸点の不活性有機溶媒、具体的にはニトロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン、クロロトルエン、イソプロピルベンゼン、ジイソプロピルベンゼン、ジイソプロピルキシレン、セーブチルベンゼン、ナフタリン、クロロナフタリン、イソプロピルナフタリン等の芳香族化合物又はオクタン、ノナン、デカン、ケロシンなどの脂肪族化合物などが挙げられる。勿論、これらは二種類以上混合して用いても差つかえない。

溶媒の使用量は、一般にはフタル酸誘導体に対して約1.5~4倍量使用する。

本発明の方法において銅フタロシアニンの合

成反応は従来の反応条件と同様に実施することができる。一般的には、例えば塩化第一銅又は塩化第一銅及び触媒と尿素との融解物、無水フタル酸又はフタルイミドなどのフタル酸誘導体、触媒（尿素融解物に触媒が含まれる場合は不要）及び不活性反応媒体とを反応器に仕込み、反応温度140~230℃好ましくは170~200℃、反応圧力常圧~20kg/cm<sup>2</sup>、好ましくは1~10kg/cm<sup>2</sup>で行なわれる。加圧反応を採用する場合は、発生する炭酸ガス、アンモニア及び不活性反応媒体の蒸気を利用し、反応器にガス放出口を設け、発生する気体の一部を放出することにより圧力を調節することができる。その際、放出されたガス中のアンモニアをイミド化反応、例えば該ガス中のアンモニアと無水フタル酸とを130~230℃、1~20kg/cm<sup>2</sup>で反応させフタルイミドとする反応に利用することができる。加圧下で該反応を行なうことは、尿素類の分解を抑制し、発生ガスに同伴する無水フタル酸又はその誘導体の損失を少なくする効果があ

るものではない。なお、本明細書中、「%」とあるのは特に断わらない限り「重量%」を表わす。

#### 実施例 1.

尿素204部を加熱融解し、次いでこれにフタ状(1~7mm<sup>2</sup>、厚さ0.2~1.0mm)塩化第一銅33.6部を攪拌溶解せしめる。溶解時間は約1分であつた。溶解後110~115℃で10時間保持する。このとき融解物の凝固点は105℃であつた。

この融解物とフタルイミド200部、モリブデン酸アンモニウム0.3部(0.15%対フタルイミド)、tert-ブチルベンゼン340部とをガラスオートクレーブに充填し、175~195℃で4.5時間攪拌しながら加熱した。このとき反応器内圧力を3kg/cm<sup>2</sup>に保持するようにオートクレーブ出口バルブの開度を調節した。この反応における反応ガス発生終了時間は4.0時間であつた。

反応生成物からまず溶媒のtert-ブチルベンゼ

るので好ましい。

以上述べた様に、本発明の方法においては次の様な多くの工業的効果を奏することができる。

即ち、(1)銅化合物を粒度の大きなフレーク、ビーズ、塊等を用いることができるために、粉塵の発生がごく少なく、従来法と比較して作業環境が著しく改善され、装置の腐蝕が殆んどなくなる。(2)収率(フタル酸及び/又はフタル酸誘導体に対して)は同等以上でありなおかつ反応速度が約20%大きくなるため、反応時間の短縮により生産性が向上する。(3)尿素及び銅化合物、さらには触媒の融解物の融点は、尿素の融点より低い100~106℃であるため、24時間以上の液状保持が可能であり、操作が単純化され生産性が向上する。(4)尿素、銅化合物及び触媒の融解物を用いる場合には、触媒を従来法より約 $\frac{1}{10}$ ~ $\frac{1}{100}$ にまで減少することができ、しかも収率が約1~2モル%増大する。

次に実施例を挙げて本発明の方法を具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定され

ンを減圧留去法により回収した後、缶残を熱水洗滌過、酸洗滌過、乾燥して純度97%の粗製銅フタロシアニン186部を得た。収率は92モル%(対理論)であつた。

#### 比較例 1.

フタルイミド200部、尿素204部、塩化第一銅33.6部、モリブデン酸アンモニウム0.3部(0.15%対フタルイミド)およびtert-ブチルベンゼン340部をガラスオートクレーブに充填し、175~195℃、3kg/cm<sup>2</sup>、5.5時間加熱攪拌した。この反応における反応ガス発生終了時間は5.0時間であつた。反応生成物からまず溶媒のtert-ブチルベンゼンを減圧留去法により回収した後、缶残を熱水洗滌過、酸洗滌過、乾燥して純度97%の粗製銅フタロシアニン184部を得た。収率は91モル%(対理論)であつた。

#### 実施例 2.

尿素204部を加熱融解し、次いでこれに窒素ガスをゆるやかに通じながらフレーク状塩化

第一銅 33.6 部、モリブデン酸アンモニウム 0.3 部 (0.15% 対フタルイミド) を溶解する。溶解後 110~115°C で 10 時間保持する。このときこの融解物の凝固点は 106°C であった。

この融解物とフタルイミド 200 部、tert-ブチルベンゼン 340 部とをガラスオートクレーブに充填し、175~195°C で 5 時間加熱攪拌した。このとき反応器内圧力は 3 kg/cm<sup>2</sup> を保持する様にオートクレーブ出口バルブの開度を調節した。この反応における反応ガス発生終了時間は 4.5 時間であった。

反応生成物からまず溶媒の tert-ブチルベンゼンを減圧留去法により回収した後、缶残を熱水洗滌過、酸洗滌過、乾燥して純度 97% の粗製銅フタロシアニン 186 部を得た。収率は 92 モル% (対理論) であった。

#### 実施例 3.

尿素 204 部を加熱融解し、次いでこれに窒素ガスをゆるやかに通じながらフレーク状塩化第一銅 33.6 部、モリブデン酸アンモニウム 0.04

部 (0.02% 対フタルイミド) を溶解する。溶解後 110~115°C で 10 時間保持する。このときこの融解物の凝固点は 105°C であった。この融解物とフタルイミド 200 部、tert-ブチルベンゼン 340 部とをガラスオートクレーブに充填し、180~200°C で 5.5 時間加熱攪拌した。このとき反応器内圧力は 3 kg/cm<sup>2</sup> を保持する様にオートクレーブ出口バルブの開度を調節した。この反応における反応ガス発生終了時間は 5.0 時間であった。

以後は実施例 1 と同様に後処理をして、純度 98% の粗製銅フタロシアニン 188 部を得た。収率は 94 モル% (対理論) であった。

#### 実施例 5.

尿素 245 部を加熱融解し、次いでこれにフレーク状塩化第一銅 33.6 部を空気雰囲気下攪拌溶解せしめる。溶解後 110~115°C で 10 時間保持する。

この融解物と無水フタル酸 201 部、モリブデン酸アンモニウム 0.3 部 (0.15% 対フタルイミド)、tert-ブチルベンゼン 340 部とをガラスオートクレーブに充填し、175~195°C で 4.5 時間加熱攪拌した。このとき反応器内圧力を 3 kg/cm<sup>2</sup>

部 (0.02% 対フタルイミド) を溶解する。

溶解後 110~115°C で 10 時間保持する。このときこの融解物の凝固点は 105°C であった。

この融解物とフタルイミド 200 部、tert-ブチルベンゼン 340 部をガラスオートクレーブに充填し、175~200°C で 5.5 時間加熱攪拌した。このとき反応器内圧力は 3 kg/cm<sup>2</sup> を保持するようにオートクレーブ出口バルブの開度を調節した。この反応における反応ガス発生終了時間は 5.0 時間であった。

以後は実施例 1 と同様に後処理をして、純度 97% の粗製銅フタロシアニン 190 部を得た。収率は 94 モル% (対理論) であった。

#### 実施例 4.

尿素 204 部を加熱融解し、次いでこれに窒素ガスをゆるやかに通じながらフレーク状塩化第一銅 33.6 部、モリブデン酸アンモニウム 0.01 部 (0.005% 対フタルイミド) を溶解する。

溶解後、110~115°C で 10 時間保持する。このときこの融解物の凝固点は 105°C であつ

た。この融解物とフタルイミド 200 部、tert-ブチルベンゼン 340 部とをガラスオートクレーブに充填し、180~200°C で 5.5 時間加熱攪拌した。このとき反応器内圧力は 3 kg/cm<sup>2</sup> を保持する様にオートクレーブ出口バルブの開度を調節した。この反応における反応ガス発生終了時間は 4.0 時間であった。

以後は実施例 1 と同様に後処理して、純度 97%、粗製銅フタロシアニン 186 部を得た。収率は 92 モル% (対理論) であった。

#### 実施例 6.

尿素 245 部を加熱融解し、次いでこれにゆるやかに窒素を通じながらフレーク状塩化第一銅 33.6 部、モリブデン酸アンモニウム 0.04 部 (0.02% 対無水フタル酸) を攪拌溶解する。

溶解後 110~115°C で 10 時間保持する。

この融解物と無水フタル酸 201 部、tert-ブチルベンゼン 340 部とをガラスオートクレーブに充填し、175~200°C で 5.5 時間加熱攪拌した。このとき反応器内圧力は 3 kg/cm<sup>2</sup> を保持するようにオートクレーブ出口バルブを調節した。この反応における反応ガス発生終了時間は 5.0 時間であった。

以後は実施 1 と同様に後処理して、純度 97%

の粗製銅フタロシアニン190部を得た。

収率は94モル% (対理論) であつた。

#### 実施例7.

尿素244部を加熱融解し、次いでこれにゆるやかに窒素を通じながらフレーク状塩化第一銅33.4部、モリブデン酸アンモニウム0.04部(約0.02%対無水フタル酸+4-クロル無水フタル酸)を攪拌溶解する。溶解後110~115℃で10時間保持する。

この融解物と4-クロル無水フタル酸61.6部、無水フタル酸150部、tert-ブチルベンゼン420部とをガラスオートクレープに充填し、175~195℃で6.0時間加熱攪拌した。

このとき反応器内圧力は3kg/cm<sup>2</sup>を保持する様にオートクレープ出口バルブを調節した。この反応における反応ガス発生終了時間は5.5時間であつた。

以後は実施例1と同様に後処理して、純度97%の粗製モノクロル銅フタロシアニン191部を得た。収率は90モル% (対理論) であつた。

ブチルベンゼン340部をガラスオートクレープに添加し、175~195℃で5.0時間加熱攪拌した。このとき反応器内圧力は3kg/cm<sup>2</sup>を保持する様にオートクレープ出口バルブを調節した。この反応における反応ガス発生終了時間は4.5時間であつた。

以後は実施例1と同様に後処理して、純度97%の粗製銅フタロシアニン184部を得た。

収率は91モル% (対理論) であつた。

#### 比較例3.

フタルイミド200部、尿素204部、無水塩化第二銅45.7部、モリブデン酸アンモニウム0.04部およびtert-ブチルベンゼン340部をガラスオートクレープに添加し、175~195℃で7.5時間加熱攪拌した。このとき反応器内圧力は3kg/cm<sup>2</sup>を保持する様にオートクレープ出口バルブを調節した。

以後は実施例1と同様に後処理して、純度97%の粗製銅フタロシアニン176部を得た。収率は87モル% (対理論) であつた。

#### 比較例2.

4-クロル無水フタル酸61.6部、無水フタル酸150部、尿素244部、塩化第一銅33.4部、モリブデン酸アンモニウム0.04部およびtert-ブチルベンゼン420部をガラスオートクレープに添加し、175~195℃で8時間加熱攪拌した。このとき反応器内圧力は3kg/cm<sup>2</sup>を保持する様にオートクレープ出口バルブを調節した。

以後は実施例1と同様に後処理して純度96%の粗製モノクロル銅フタロシアニン167部を得た。収率は78モル% (対理論) であつた。

#### 実施例8.

尿素204部を加熱融解し、次いでこれに窒素ガスをゆるやかに通じながら無水塩化第二銅45.7部、モリブデン酸アンモニウム0.04部を攪拌溶解する。溶解後110~115℃で10時間保持する。この融解物の凝固点は97℃であつた。

この融解物にフタルイミド200部、tert-

#### 比較例4.

比較例3においてモリブデン酸アンモニウムの添加量を0.3部とした以外は比較例3と全く同様に行なつたところ、純度97%の粗製銅フタロシアニン174部を得た。収率は86モル% (対理論) であつた。

#### 実施例9.

尿素204部を加熱融解し、次いでこれに窒素ガスをゆるやかに通じながら無水硫酸銅54.2部、モリブデン酸アンモニウム0.04部を攪拌溶解する。溶解後110~115℃で10時間保持する。この融解物の凝固点は97℃であつた。この融解物にフタルイミド200部、tert-ブチルベンゼン340部をガラスオートクレープに添加し、175~195℃で5時間加熱攪拌した。このとき反応器内圧力は3kg/cm<sup>2</sup>を保持する様にオートクレープ出口バルブを調節した。この反応における反応ガス発生終了時間は4.5時間であつた。

以後は実施例1と同様に後処理して、純度97



％の粗製銅フタロシアニン176部を得た。収率は87モル％（対理論）であつた。

比較例5.

フタルイミド200部、尿素204部、無水硫酸銅54.2部、モリブデン酸アンモニウム0.04部およびtert-ブチルベンゼン340部をガラスオートクレーブに添加し、175~195℃で7.5時間加熱攪拌した。このとき反応器内圧力は3kg/cm<sup>2</sup>を保持する様にオートクレーブ出口バルブを調節した。以後は実施例1と同様に後処理して純度97％の粗製銅フタロシアニン145部を得た。収率は72モル％（対理論）であつた。

比較例6.

比較例5においてモリブデン酸アンモニウムの添加量を0.4部とした以外は比較例5と全く同様に行なつたところ、純度97％の粗製銅フタロシアニン167.5部を得た。収率は83モル％（対理論）であつた。

実施例10.

尿素39部を加熱溶解し、次いでこれにゆるやかに窒素ガスを通じながら無水塩化第一銅11.7部、モリブデン酸アンモニウム23.4部を攪拌溶解する。溶解後115~122℃で10時間保持する。この融解物の凝固点は95℃であつた。

この融解物0.13部（モリブデン酸アンモニウム0.04部を含む）フタルイミド200部、<sup>尿素204部</sup>塩化第一銅33.6部およびtert-ブチルベンゼン340部をガラスオートクレーブに充填し、175~200℃で5.5時間加熱攪拌した。このとき反応器内圧力は3kg/cm<sup>2</sup>を保持する様にオートクレーブ出口バルブの開度を調節した。この反応における反応ガス発生終了時間は5.0時間であつた。

以後は実施例<sup>1</sup>と同様に後処理をして純度97％の粗製銅フタロシアニン190部を得た。収率は94モル％（対理論）であつた。