

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY PATENTU TYMCZASOWEGO

75074

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 27.08.1971 (P. 150217)

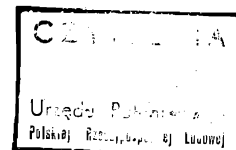
Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 30.05.1973

Opis patentowy opublikowano: 03.03.1975

Kl. 22a, 47/04

MKP C09b 47/04



Twórcy wynalazku: Jan Kraska, Wojciech Czajkowski

Uprawniony z patentu tymczasowego: Politechnika Łódzka, Łódź (Polska)

Sposób wytwarzania barwnika arylosulfonamidowego pochodnego ftalocyjaniny

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania barwnika arylosulfonamidowego pochodnego ftalocyjaniny o wzorze ogólnym 1, w którym Ft oznacza metaliczny lub bezmetaliczny rodnik ftalocyjaninowy, A oznacza mostek karboiminowy, sulfoiminowy, iminokarbonylowy lub iminosulfonylowy, w którym wodór przy atomie azotu może być podstawiony resztą alkilową, R_1 i R_2 oznaczają atom wodoru, atom chloru, rodnik alkilowy, alkoksylowy, grupę karboksylową, karboksyloalkilową, sulfonową, sulfonamidową, alkilo- lub arylosulfonamidową, R_3 i R_4 oznaczają atom wodoru, rodnik alkilowy, alkoksylowy, atom chloru, grupę sulfonową, sulfonamidową, alkilo- bądź arylosulfonamidową, lub R_3 oznacza grupę aminową alkiloaminową, acyloaminową albo acyloaryloaminową podstawioną lub niepodstawioną, a R_4 oznacza atom wodoru, grupę sulfonową, sulfonamidową lub karboksylową, zaś a oznacza wartość liczbową 1–3, natomiast b wartość liczbową 1–4, przy czym suma wartości a i b nie przekracza 4.

Barwnik arylosulfonamidowy pochodny ftalocyjaniny o wzorze ogólnym 1, w którym wszystkie symbole mają wyżej podane znaczenie wytwarza się według wynalazku drogą kondensacji halogenków kwasów ftalocyjaninosulfonowych, w których grupy sulfonowe znajdują się w położeniach 3 lub 4 pierścienia fenyłowego rodnika ftalocyjaninowego z aminami o ogólnych wzorach 2 i 3, w których R_5 oznacza atom wodoru lub rodnik alkilowy, na przykład metylowy, etylowy lub n-butyłowy, X oznacza atom wodoru lub rodnik o wzorze ogólnym 4, zaś pozostałe symbole mają wyżej podane znaczenie, przy czym jako aminy stosuje się na przykład 3-aminobenzenosulfonamid, 4-aminobenzenosulfonamid, 3,5-dwusulfonamidoanilinę, 4'-amino-3'-sulfofenyloamid kwasu 3-sulfonamidobenzenosulfonowego, 3'-amino-4'-sulfofenyloamid kwasu 4-sulfonamidobenzenosulfonowego, 4'-akryloamido-3'-sulfofenyloamid kwasu 3-aminobenzenosulfonowego. Szczególnie korzystne jest stosowanie dwuamin takich, jak na przykład 4'-amino-3''-sulfofenyloamid kwasu 4-aminobenzenosulfonowego, 4'-amino-3'-sulfofenyloamid kwasu 3-aminobenzenosulfonowego, 4'-amino-3'-sulfofenyloamid kwasu 4-aminobenzenosulfonowego, 4'-amino-3'-sulfofenyloamid kwasu 3-aminobenzenosulfonowego, 4'-amino-3'-sulfofenyloamid kwasu 4-aminobenzenosulfonowego, 4'-amino-3'-sulfofenyloamid kwasu 3-amino-4-metylobenzenosulfonowego, 4'-amino-3'-sulfofenyloamid kwasu 2-metylo-5-aminobenzenosulfonowego, 4'-amino-3'-sulfofenyloamid kwasu 3-amino-4-chlorobenzenosulfonowego, 3'-amino-4'-sulfofenyloamid kwasu 3-aminobenzenosulfonowego, 3'-amino-4'-sul-

fofenyloamid kwasu 4-aminobenzenosulfonowego, 3'-amino-4'-sulfofenyloamid kwasu 4-aminobenzenosulfonowego, 3'-amino-4'-sulfofenyloamid kwasu 2-metylo-5-aminobenzenosulfonowego, 3'-amino-4'-sulfofenyloamid kwasu 3-amino-4-metylobenzenosulfonowego, 3'-amino-4'-sulfofenyloamid kwasu 3-amino-4-chlorobenzenosulfonowego, 3'-amino-4'-sulfofenyloamid kwasu 2-chloro-5-aminobenzenosulfonowego, 3'-amino-4'-sulfofenyloamid kwasu 3-amino-4-chlorobenzenosulfonowego, 4'-amino-3'-sulfofenyloamid kwasu 3-amino-4-chlorobenzenosulfonowego, 3'-amino-4'-sulfofenyloamid kwasu 4-amino-3-metoksybenzenosulfonowego, 4'-amino-3'-sulfofenyloamid kwasu 3-amino-4,6-dwumetylobenzenosulfonowego, sól sodowa estru siarkowego 4'- β -etylosulfonofenyloamidu kwasu 3-aminobenzenosulfonowego.

Reakcję kondensacji według wynalazku prowadzi się w środowisku wodnym w temperaturze 0–50°C, korzystnie w obecności mocznika oraz środków wiążących kwasy, na przykład wodorotlenków, węglanów i octanów metali alkalicznych oraz trzeciorzędowych amin alifatycznych i aromatycznych, jak pirydyny, chinoliny, dwumetyloaniliny, trójetiloaminy, trójetanolaminy, dwumetyloformamidu i innych, dodawanych w takich ilościach, by reakcja przebiegała w środowisku słabo kwaśnym przy pH = 6–7, po czym barwniki pochodne ftalocyjaniny o wzorach ogólnych 5 i 6, w których wszystkie symbole mają wyżej podane znaczenia wydziela się ze środowiska reakcji znanymi sposobami, na przykład przez wykwaszenie lub wysolenie a następnie odsączenie.

Barwniki arylosulfonamidowe pochodne ftalocyjaniny według wynalazku stosuje się do barwienia włókien roślinnych i zwierzęcych jako barwniki kwasowe lub reaktywne z wolnym układem reaktywnym, bądź jako półprodukty pośrednie do syntezy barwników innych typów. Wybarwienia uzyskane tymi barwnikami charakteryzują się wysokimi trwałościami wybarwień zwłaszcza na światło i czynniki mokre i odznaczają się żywymi odcieniami wybarwień.

Sposobem według wynalazku można również wytwarzać barwnik arylosulfonamidowy pochodny ftalocyjaniny o wzorze ogólnym 1, w którym wszystkie symbole mają wyżej podane znaczenie, drogą kondensacji halogenków kwasów ftalocyjaninosulfonowych z dwuaminami o wzorze ogólnym 7, w którym wszystkie symbole mają wyżej podane znaczenie, na przykład z m-fenylenodwuaminą, m-toluilenodwuaminą, p-fenylenodwuaminą, kwasem 2,4-dwuaminobenzenosulfonowym, kwasem 2,5-dwuaminobenzenosulfonowym, 2,4-dwuaminobenzenosulfonamidem, 2,5-dwuaminobenzenosulfonamidem, benzydyną, kwasami benzydynosulfonowymi, w środowisku wodnym w temperaturze 0–50°C w obecności środków wiążących kwasy, jak octany, węglany, wodorotlenki i fosforany metali alkalicznych, bądź amin trzeciorzędowych, jak pirydyna, chinolina, trójetiloamina, korzystnie z dodatkiem mocznika przy pH = 6–7.

Otrzymane w wyniku kondensacji produkty pochodne aminoftalocyjaniny poddaje się ponownie kondensacji z chlorkami kwasów karboksylowych lub chlorkami kwasów sulfonowych o ogólnych wzorach 8 i 9, w których R_6 i R_7 oznaczają atom wodoru lub chlorowca, grupę alkilową, alkoksylową, nitrową lub sulfonamidową, bądź podstawioną grupę aminową, takimi, jak na przykład chlorek benzoilu, chlorek benzenosulfonylu, 4-toluenosulfochlorek, 4-sulfonamidosulfochlorek, 3-sulfonamidosulfochlorek, chlorek 3-sulfonamidobenzoilu, chlorek 4-nitrobenzoilu, chlorek 4-chlorobenzoilu, 4-acetanilidosulfochlorek, chlorek 4-acetanilido-benzoilu i inne w środowisku wodnym lub wodno-organicznym w temperaturze 0–30°C, w obecności środków wiążących kwasy, dodawanych w takich ilościach, by reakcja przebiegała przy pH = 6–9. W przypadku produktów zawierających grupę nitrową bądź acyloaminową przeprowadza się dodatkową operację redukcji lub hydrolizy w znany sposób. Następnie ze środowiska reakcji wydziela się znanymi sposobami barwniki arylosulfonamidowe pochodne ftalocyjaniny o wzorach ogólnych 10 i 11, w których wszystkie symbole mają wyżej podane znaczenia.

Sposób według wynalazku wyjaśniają bliżej niżej podane przykłady nie ograniczając jego zakresu. W przykładach części i procenty oznaczają części i procenty wagowe.

Przykład I. Mieszaninę 57,6 części ftalocyjaniny miedziowej i 330 części kwasu chlorosulfonowego ogrzewano 0,5 godziny w temperaturze 70–75°C, 1,5 godziny w temperaturze 75–130°C i 4 godziny w temperaturze 130–135°C, po czym ochłodzono do temperatury 20°C i wylano na mieszaninę lodu z solanką. Odsączony i przemyty wodą do obojętnego odcieku sulfochlorek ftalocyjaniny rozbełtano w mieszaninie 500 części wody i 500 części lodu, dodano roztwór 88,2 części 4'-amino-3'-sulfofenyloamidu kwasu 3-aminobenzenosulfonowego w 200 częściach wody a następnie roztwór 45 części mocznika w 100 częściach wody. Reakcję prowadzono 5 godzin w temperaturze 0–10°C przy pH = 6,0–6,8 utrzymywanym przez dodatek 13 części węglanu sodowego dodawanego w postaci 10% roztworu. Po chromatograficznym stwierdzeniu końca reakcji, mieszaninę reakcyjną podgrzano do temperatury 70°C i wydzielono arylosulfonamid przez dodanie 80 części kwasu solnego 30%-owego po czym produkt odsączono, przemyto solanką i wysuszono. Otrzymano 190 części szarobłękitnego barwnika w którym $a = 2,7$, $b = 1,3$.

Przykład II. Mieszaninę 57,6 części ftalocyjaniny miedziowej i 330 części kwasu chlorosulfonowego ogrzewano 4 godziny w temperaturze 135–140°C po czym ochłodzono do temperatury 70°C, dodano

50,0 części chlorku tionylu i ogrzewano w temperaturze 80–85°C, po czym po ochłodzeniu do 20°C wylano na mieszaninę lodu z solanką odsączono i przemyto zimną wodą. Pastę sulfochlorku rozbełtano w mieszaninie 500 części wody i 500 części lodu, dodano roztwór 88,2 części 3'-amino-4'-sulfofenyloamidu kwasu 3-aminobenzenosulfonowego w 200 częściach wody a następnie 10 części pirydyny i mieszano przez 6 godzin w temperaturze 0–10°C dodając 12,5 części węglanu sodowego w postaci 10%-owego roztworu do pH 6,0–6,5. Po stwierdzeniu końca reakcji arylosulfonamid wydzielono przez dodanie 70 części kwasu solnego 30%-owego, po czym odsączono, przemyto solanką i wysuszono. Otrzymano 210,5 części produktu barwy szaroniebieskiej, w którym $a = 2,55$, $b = 1,45$.

Przykład III. Pastę sulfochlorku ftalocyjaniny otrzymaną jak w przykładzie I przez chlorosulfonowanie 57,6 części ftalocyjaniny miedziowej rozbełtano w mieszaninie 500 części lodu i 500 części wody, po czym dodano roztwór 76,7 części 4'-amino-3'-sulfofenyloamidu kwasu 3-aminobenzenosulfonowego w 500 częściach wody z dodatkiem 20 części wodorotlenku sodowego. Następnie dodano roztwór 45 części mocznika w 100 częściach wody oraz 10 części pirydyny. Reakcję prowadzono 6 godzin w temperaturze 0–10°C przy pH 6,0–6,8 utrzymywanym przez dodawanie roztworu 15 części kwaśnego węglanu sodowego w 200 częściach wody. Po zakończeniu reakcji temperaturę podniesiono do 70°C utrzymano ją przez 30 minut i wydzielono arylosulfonamid przez dodanie 200 części chlorku sodowego, po czym po ochłodzeniu do temperatury 20°C odsączono i wysuszono wydzielony osad. Otrzymano 180 części produktu barwy szaroniebieskiej, w którym $a = 2,25$, $b = 1,75$.

Przykład IV. Pastę sulfochlorku ftalocyjaniny miedziowej otrzymanego jak w przykładzie II przez chlorosulfonowanie 57,6 części ftalocyjaniny miedziowej rozbełtano w mieszaninie 500 części lodu i 500 części wody, po czym dodano roztwór 47,0 części kwasu 2,4-dwuaminobenzenosulfonowego w 100 częściach wody z dodatkiem 15 części węglanu sodowego a następnie dodano 8 części pirydyny. Reakcję prowadzono przez 5 godzin w temperaturze 0–10°C dodając roztwór 10 części węglanu sodowego w 100 częściach wody do pH 6,2–6,5. Po zakończeniu reakcji temperaturę podniesiono do 70°C i po 30 minutach mieszania wydzielono produkt reakcji przez dodanie 70 części kwasu solnego 30%-owego. Następnie odsączony produkt reakcji rozpuszczono w 1000 częściach wody z dodatkiem 10 części węglanu sodowego i wkroplono w temperaturze 0–5°C do zawiesiny 50,0 części 4-acetoanilidosulfochlorku w 100 częściach wody z dodatkiem 2 części Nektalu BX. Reakcję prowadzono przy pH 6,0–6,5 dodając w miarę potrzeby roztwór kwaśnego węglanu sodowego. Po zakończeniu reakcji arylosulfonamid wydzielono przez dodanie 60 części kwasu solnego 30%-owego, odsączono i przemyto solanką. Grupę acetyloaminową zymdlono następnie w 500 częściach kwasu siarkowego 10%-owego przez ogrzewanie w temperaturze 40–50°C w czasie 5 godzin. Produkt hydrolizy odsączono i przemyto solanką. Po wysuszeniu otrzymano 205 części produktu barwy szarobłękitnej w którym $a = 2,5$, $b = 1,5$.

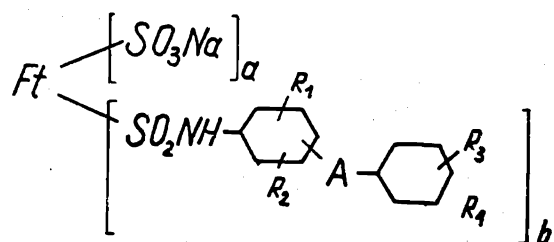
Przykład V. Pastę sulfochlorku ftalocyjaniny miedziowej otrzymanej jak w przykładzie II przez chlorosulfonowanie 57,6 części ftalocyjaniny miedziowej rozbełtano w mieszaninie 500 części lodu i 500 części wody po czym dodano roztwór 151,0 części kwasu 2,5-dwuaminobenzenosulfonowego w 200 częściach wody z dodatkiem 17,5 części węglanu sodowego a następnie roztwór 25 części mocznika w 75 częściach wody. Reakcję prowadzono przez 7 godzin w temperaturze 0–10°C przy pH 6,0–6,5 a następnie po podgrzaniu do 70°C i mieszaniu przez 30 minut wydzielono przez dodanie 80 części kwasu solnego 30%-owego, po czym odsączono i przemyto solanką. Wydzielony produkt pierwszej kondensacji rozpuszczono w 1000 częściach wody z dodatkiem 15 części węglanu sodowego, a następnie wkroplono do zawiesiny 57,6 części chlorku 3-nitrobenzoilu w 100 częściach wody z lodem i 40 częściach chlorobenzenu. Reakcję prowadzono przez 12 godzin przy pH 6,8–7,4 w temperaturze 5–10°C dodając w miarę potrzeby roztwór 10%-owego węglanu sodowego. Po zakończeniu reakcji w celu redukcji grupy nitrowej dodano 20 części węglanu sodowego a następnie roztwór 50,0 części siarczku sodowego w 120 częściach wody w ciągu 30 minut po czym mieszano przez 1 godzinę w temperaturze 50–55°C. Po zakończeniu reakcji arylosulfonamid wysolono, odsączono i przemyto solanką. Otrzymano 180 części produktu barwy szarobłękitnej w którym $a = 2,02$, $b = 1,98$.

Zastrzeżenia patentowe

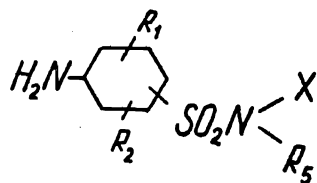
1. Sposób wytwarzania barwnika arylosulfonamidowego pochodnego ftalocyjaniny o wzorze ogólnym 1, w którym Ft oznacza metaliczny lub bezmetaliczny rodnik ftalocyjaninowy, A oznacza mostek karboiminowy, sulfoiminowy, iminokarbonylowy lub iminosulfonylowy, w którym wodór przy atomie azotu może być podstawiony resztą alkilową, R_1 i R_2 oznaczają atom wodoru, atom chloru, rodnik alkilowy, alkoksylowy, grupę karboksylową, karboksyloalkilową, sulfonową, sulfonamidową, alkilo- lub arylosulfonamidową, R_3 i R_4 oznaczają atom wodoru, rodnik alkilowy, alkoksylowy, atom chloru, grupę sulfonową, sulfonamidową, alkilo- bądź

arylosulfonamidową, lub R_3 oznacza grupę aminową, alkiloaminową, acyloaminową albo acyloaryloaminową podstawioną lub niepodstawioną, a R_4 oznacza atom wodoru, grupę sulfonową, sulfonamidową lub karboksylową, zaś a oznacza wartość liczbową 1–3 natomiast b wartość liczbową 1–4, przy czym suma wartości a i b nie przekracza 4, **znamienny tym**, że halogenki kwasów ftalocyjaninosulfonowych, w których grupy sulfonowe znajdują się w położeniach 3 lub 4 poddaje się reakcji kondensacji z aminami o ogólnych wzorach 2 i 3, w których R_5 oznacza atom wodoru lub rodnik alkilowy, jak metylowy, etylowy lub n-butyłowy, X oznacza atom wodoru lub rodnik o wzorze ogólnym 4, zaś pozostałe symbole mają wyżej podane znaczenia, w środowisku wodnym w temperaturze 0–50°C, korzystnie w obecności mocznika oraz środków wiążących kwas, jak wodorotlenki, węglany i octany metali alkalicznych oraz trzeciorzędowe aminy alifatyczne i aromatyczne dodawane w takich ilościach, by reakcja przebiegała w środowisku słabo kwaśnym przy pH = 6–7, po czym znanymi sposobami wydziela się ze środowiska reakcji produkty o ogólnych wzorach 5 i 6, w których wszystkie symbole mają wyżej podane znaczenia.

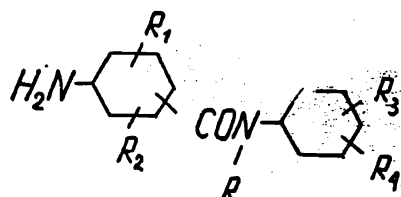
2. Sposób wytwarzania barwnika arylosulfonamidowego, pochodnego ftalocyjaniny o wzorze ogólnym 1, w którym wszystkie symbole mają znaczenie podane w 1 zastrz., **znamienny tym**, że halogenki kwasów ftalocyjaninosulfonowych poddaje się reakcji kondensacji z dwuaminami o ogólnym wzorze 7, w którym wszystkie symbole mają wyżej podane znaczenia w środowisku wodnym w temperaturze 0–50°C w obecności środków wiążących kwas, jak octany, węglany, wodorotlenki i fosforany metali alkalicznych, bądź amin trzeciorzędowych, jak pirydyna, chinolina, trójetyloamina, korzystnie z dodatkiem mocznika przy pH = 6–7, po czym otrzymany produkt kondensacji poddaje się ponownej kondensacji z chlorkami kwasów karboksylowych lub chlorkami kwasów sulfonowych o ogólnych wzorach 8 i 9, w których R_6 i R_7 oznaczają atom wodoru, atom chlorowca, grupę alkilową, alkoksylową, grupę nitrową, grupę sulfonamidową bądź podstawioną grupę aminową, na przykład chlorek benzoilu, celorek benzenosulfonylu, 4-toluenosulfochlorek, 4-sulfonamidosulfochlorek, 3-sulfonamidosulfochlorek, chlorek 3-sulfonamidobenzoilu, chlorek 4-nitrobenzoilu, chlorek 4-chlorobenzoilu, 4-acetanilidosulfochlorek, chlorek 4-acetanilidobenzoilu i inne, w środowisku wodnym lub wodno-organicznym w temperaturze 0–30°C w obecności środków wiążących kwas, dodawanych w takich ilościach, by reakcja przebiegała przy pH = 6–9, a następnie ze środowiska reakcji wydziela się znanymi sposobami barwniki aryloamidowe, pochodne ftalocyjaniny o wzorach ogólnych 10 i 11, w których wszystkie symbole mają wyżej podane znaczenie.



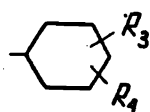
Wzór 1



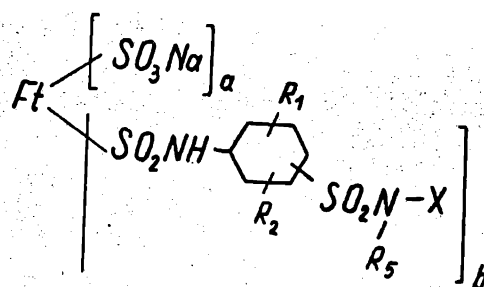
Wzór 2



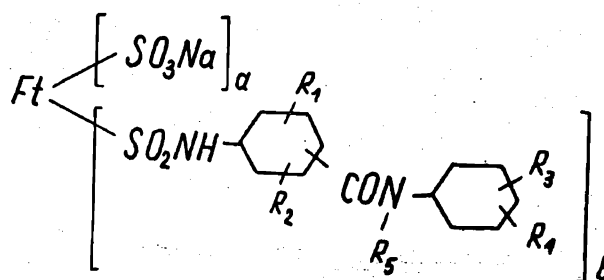
Wzór 3



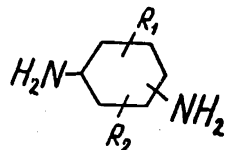
Wzór 4



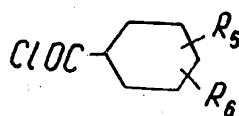
Wzór 5



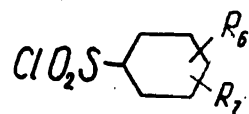
Wzór 6



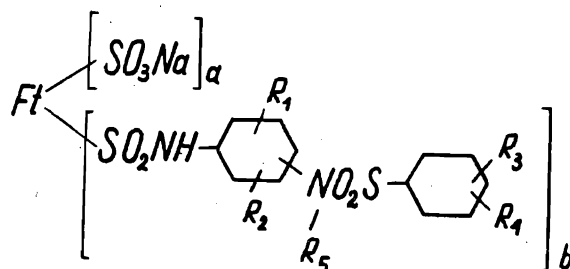
Wzór 7



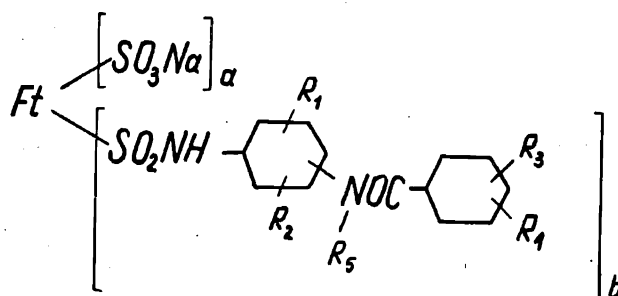
Wzór 8



Wzór 9



Wzór 10



Wzór 11