



Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 06.VII.1964 (P 105 098)

Pierwszeństwo: 07.I.1964 Niemiecka
Republika Demokratyczna

Opublikowano: 15.I.1966

Kl.

22a, 49/12

~~22d, 6~~

MKP C 09 b

49/12

UKD

Twórca wynalazku: Freimut Schmidt

Właściciel patentu: VEB Farbenfabrik Wolfen, Wolfen (Niemiecka Re-
publika Demokratyczna)

Sposób wytwarzania barwników siarkowych szeregu ftalocyjaniny

1

Znanych jest wiele metod wytwarzania niebiesko-zielonych do zielonych barwników siarkowych szeregu ftalocyjaniny, na przykład przez redukcję sulfochlorków ftalocyjaniny, reakcję ftalocyjanin ze związkiem kompleksowym $AlCl_3 \cdot 2S_2Cl_2$ lub przez przekształcenie aminoftalocyjanin w odpowiednie merkaptany.

Z opisu patentowego brytyjskiego nr 544 953 i opisu patentowego Stanów Zjednoczonych Ameryki Północnej nr 2 484 300 znany jest sposób wytwarzania zielonych barwników siarkowych szeregu ftalocyjaniny, w którym związek ftalocyjaniny i miedzi lub jego kwas czterosulfonowy traktuje się kwasem chlorosulfonowym w temperaturze 145—150°C, a tak otrzymane sulfochlorki traktuje cynkiem lub żelazem. Ta metoda redukcji wymaga stosunkowo długich czasów reakcji i pozwala na uzyskanie barwników odznaczających się niewystarczającym powinowactwem do włókna oraz niezadawalającą trwałością wobec wilgoci, gdyż rozpuszczalność takich barwników w alkaliach jest stosunkowo duża na skutek obecności grup rozpuszczalnych. Ponadto trzeba stosować duże ilości pyłu cynkowego lub pyłu żelaza w stosunku do związku ftalocyjaniny i miedzi lub jego kwasu czterosulfonowego, a w związku z tym należy również stosować bardzo intensywne mieszanie.

Stwierdzono obecnie, że można otrzymać barwniki odznaczające się lepszą trwałością na mokro oraz lepszym powinowactwem do włókna przy

2

krótszym czasie redukcji, jeżeli czterosulfochlurek otrzymany ze związku kompleksowego ftalocyjaniny i metalu przez reakcję z kwasem chlorosulfonowym w znanym zakresie temperatur, wprowadza się do zawiesiny rozcieńczonego kwasu mineralnego np. solnego oraz żelaza i/lub cynku, zawierającą rozpuszczony tiomocznik.

Sposób według wynalazku jest znacznie prostszy od znanych metod. Pozwala on na stosowanie mniejszych ilości środków redukujących i krótszych czasów reakcji, a uzyskany produkt jest nierozpuszczalny w alkaliach.

Otrzymane sposobem według wynalazku barwniki dają wybarwienia zielono-niebieskie do zielono-żółtych. Wybarwienia te są trwałe, zwłaszcza bardzo odporne na światło.

Przykład I. 100 części wagowych związku ftalocyjaniny i miedzi wprowadza się do 400 części wagowych kwasu chlorosulfonowego i ogrzewa w ciągu 1 godziny w temperaturze 140—145°C. Po dodaniu 100 części wagowych chlorku tionylu w temperaturze 80°C miesza się w tej temperaturze w ciągu 1 godziny. Utworzony sulfochlurek wprowadza się powoli do zawiesiny 500 części wagowych stężonego kwasu solnego, 500 części wagowych wody, 100 części wagowych sproszkowanego żelaza i 100 części wagowych tiomocznika. Temperatura reakcji wzrasta od 20°C do około 80°C. Redukcję prowadzi się dalej w ciągu 2 godzin przy

tej temperaturze. Wytrącony barwnik odsącza się na sączku próżniowym i przemywa aż do osiągnięcia odczynu obojętnego. Po utlenieniu na powietrzu ma on postać zielonego nierozpuszczalnego w alkaliach proszku. Barwnik barwi bawełnę, w rozтворach siarczku sodowego o barwie czarno-niebieskiej. Uzyskuje się czyste wybarwienia zielone odznaczające się dobrą odpornością na pranie i bardzo dużą odpornością na światło.

Przykład II. W analogiczny sposób jak w przykładzie I i stosując te same proporcje wagowe wytwarza się ftalocyjanowy barwnik nikłowy. Wybarwienie wykonane w sposób analogiczny jak w przykładzie I daje na bawełnie żywy kolor zielony od odcieniu żółtym.

Przykład III. Stosując odpowiedni kompleks kobaltowy barwnika otrzymuje się barwniki dające wybarwienia o innych odcieniach.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania barwników siarkowych szeregu ftalocyjaniny ze związków kompleksowych ftalocyjanin i metali, zwłaszcza związków miedziowych, niklowych lub kobaltowych ftalocyjanin przez traktowanie ich kwasem chlorosulfonowym i redukcję, **znamienny tym**, że redukcję prowadzi się za pomocą żelaza i/lub cynku w środowisku wodnym zakwaszonym kwasami mineralnymi w obecności tiomocznika.

Dokonano dwóch poprawek