



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Kl. 22a,47/04

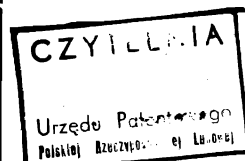
Zgłoszono: 22.10.1968 (P. 129660)

Pierwszeństwo: 24.10.1967 dla zastrz. 1 i 3
09.09.1968 dla zastrz. 2
Szwajcaria

MKP C09b 47/04

Zgłoszenie ogłoszono: 10.05.1973

Opis patentowy opublikowano: 28.04.1975



Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Ciba-Geigy AG. Bazylea, (Szwajcaria)

Sposób wytwarzania nowych barwników ftalocyjaninowych

1 Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych barwników ftalocyjaninowych, o ogólnym wzorze 1, w którym n oznacza wartość liczbową całkowitą 1—2, R oznacza resztę benzenową, X oznacza reaktywną wobec włókna heterocykliczną resztę o 2—3 heteroatomach w pierścieniu, resztę α -, β -dwubromopropionylową, α -bromoakrylową, β -chloropropionylową lub acylową, Y oznacza grupę metylową, karbalkoksyłową, albo karboksylową, Q oznacza resztę o wzorze 1a, w którym Pc oznacza resztę ftalocyjaniny ewentualnie zawierającej metal jak kobalt, miedź, a zwłaszcza nikiel, w₁, w₂, w₃ oznaczają grupy hydroksylowe lub ewentualnie podstawione grupy aminowe, a p, q i r oznaczają wartości liczbowe 0—3, z tym że wartość liczbową wyrażenia p+q+r wynosi co najmniej 1, a wartość wyrażenia p+q+r+n wynosi 3—4.

Spośród nowych barwników szczególnie cenne są związki o ogólnym wzorze 2, w którym wszystkie podstawniki mają wyżej podane znaczenie, z tym, że w barwnikach tych grupa azowa umieszczona jest w pozycji para a zwłaszcza meta do mostka —SO₂NH—, jak i barwniki o wzorze 3, w którym symbole n, Y i X mają wyżej podane znaczenie, Pc oznacza resztę ftalocyjaniny zawierającej nikiel albo miedź, s oznacza wartość liczbową 1—3, z tym, że suma wyrażenia (s+n) przyjmuje wartości liczbowe 3—4.

Stwierdzono, że można wytworzyć nowe związki o ogólnym wzorze 1, w którym wszystkie podstawniki mają wyżej podane znaczenie, jeśli aminę o wzorze

2 4, w którym Q, n, R i Y mają wyżej podane znaczenie lub z bezwodnikiem kwasu, którego resztę określono X—Cl lub X—Br, w którym X ma wyżej podane znaczenie lub z bezwodnikiem kwasu, którego resztę określono wyżej symbolem X, z tym, że jeśli stosuje się trójkloro- lub trójbromotriazynę wówczas w otrzymanym związku ewentualnie wymienia się drugi atom chloru lub bromu w reakcji ze związkiem hydroksylowym lub merkaptanowym, a zwłaszcza z amoniakiem lub organiczną aminą, albo jeśli kondensuje się sulfochlorerek o wzorze 5, w którym Q i n mają wyżej podane znaczenie, z aminą o wzorze 6, w której Y, X i R mają wyżej podane znaczenie, albo jeśli zdwiazowaną aminę o wzorze 7, w którym Q, R i n mają wyżej podane znaczenie sprzęga się ze składnikiem o wzorze 9, w którym Y i X mają wyżej podane znaczenie.

Jako reaktywną wobec włókna heterocykliczną resztę o 2—3 heteroatomach wprowadza się korzystnie reaktywną resztę triazyny lub pirymidyny, a zwłaszcza reaktywną resztę triazyny lub pirymidyny ewentualnie zawierającą co najmniej jeden labilny atom chloru lub labilną grupę metanosulfonylową, korzystnie taką jak reszta 2-amino-4-chloro-1,3,5-triazyny.

W wymienionych wyżej wariantach sposobu według wynalazku jako aminy organiczne korzystnie stosuje się aminę o wzorze 4, w którym Q, n i Y mają znaczenie jak w 1 zastrz., a R oznacza resztę benzenową zawierającą mostek —SO₂—NH— umiejscowiony w położeniu para, a zwłaszcza meta w stosunku do mostka azowego, albo aminę o wzorze 6, w którym X

i Y mają znaczenie podane w 1 zastrz., a R oznacza pierścień benzenowy, zawierający grupę aminową umiejscowioną w położeniu para, a zwłaszcza meta w stosunku do mostka azowego lub stosuje się zdwuazowaną aminę o wzorze 7, w którym Q i n mają wyżej podane znaczenie, a R oznacza resztę benzenową zawierającą grupę aminową umiejscowioną w położeniu para, a zwłaszcza meta w stosunku do grupy $-\text{SO}_2-\text{NH}-$.

Aminy o wzorze 4 można wytwarzać według powszechnie stosowanych metod, na przykład, przez sprzęganie związków dwuazowych amin o wzorze 7 ze składnikami biennymi o wzorze 9.

Aminy o wzorze 7 stosowane jako substancje wyjściowe otrzymuje się na drodze kondensacji odpowiednich sulfochlorków ftalocyjaniny z dwuaminobenzenami o wzorze $\text{H}_2\text{N}-\text{R}-\text{NH}_2$ ewentualnie jednoacylowanymi i/lub podstawionymi a następnie ewentualnie odszczepienia grupy acetylowej. Jako tego rodzaju dwuaminobenzeny można wymienić zwłaszcza następujące: kwas 1,3-dwuaminobenzeno-4-sulfonowy, kwas 1,4-dwuaminobenzeno-3-sulfonowy, względnie ich jednoacylowane pochodne, ponadto 1,3- albo 1,4-dwuaminobenzen, kwas 1,3-dwuaminobenzeno-4-karboksylowy, kwas 1,4-dwuaminobenzeno-3-karboksylowy, kwas 1,4-dwuaminobenzeno-2,5-dwusulfonowy, kwas 1,4-dwuaminobenzeno-3,6-dwusulfonowy, kwas 1,4-dwuaminobenzeno-3,5-dwusulfonowy, kwas 1,3-dwuaminobenzeno-4,6-dwusulfonowy, kwas 1,3-dwuaminobenzeno-4,5-dwusulfonowy, kwas 1,4-dwuamino-3-karboksybenzeno-5-sulfonowy, kwas 4,4'-dwuaminodwufenylo-2-sulfonowy, kwas 4,4'-dwuaminodwufenylo-2,2'-dwusulfonowy, kwas 4,4'-dwuaminostylbeno-2,2'-dwusulfonowy, kwas 2,2'-dwuaminodwufenylosulfono-4-sulfonowy, względnie jednoacylowane pochodne tych związków, jak też podstawione ewentualnie jednoacylowane pochodne wymienionych powyżej dwuaminobenzenów, na przykład takie które posiadają jeszcze jeden atom chloru, grupę metylową, etylową, metoksylową, albo etoksylową, jak na przykład 1,3-dwuamino-4-metylo-, -etylo-, -metoksy-, -etoksy- albo -chlorobenzen, 1,4-dwuamino-3-metylo-, -etylo-, -metoksy-, -etoksy-, -chloro- albo -sulfometylobenzen, kwas 1,3-dwuamino-2- albo 4-metylo-, chloro-, sulfometylo- albo karboksymetylobenzeno-5-sulfonowy, kwas 1,3-dwuamino-2,4- albo 4,6-dwumetylobenzeno-5-sulfonowy, kwas 1,3-dwuamino-2,4,6-trójmetylobenzeno-5-sulfonowy, amid kwasu 1,3-dwuamino-2- albo 4-metylobenzeno-5-sulfonowego, 1,3-dwuamino-2- albo 4-metylo-5-metylosulfonylobenzen.

Sulfochlorki ftalocyjaniny stosowane do wytwarzania półproduktów można otrzymać na przykład przez reakcję ftalocyjanin, pozbawionych metali, albo zawierających kobalt, lub w szczególności miedź, a przede wszystkim nikiel z kwasem chlorosulfonowym, względnie z kwasów ftalocyjanino-dwu- do czterosulfonowych przez reakcję ze środkami kwasowo chlorowcowującymi, jak halogenkami fosforu, chlorkiem tionylu, albo kwasem chlorosulfonowym.

W zależności od wybranego sposobu wytwarzania grupy kwasu sulfonowego znajdują się w cząsteczce ftalocyjaniny w położeniu 4- albo 3, co zależy od tego, czy przy wytwarzaniu wychodzi się z kwasu 4-sulfoftalowego, albo też czy wytwarza się je przez sulfo-

nowanie, względnie przez bezpośrednie sulfochlorowanie ftalocyjaniny.

Otrzymane w ten sposób sulfohalogenki ftalocyjaniny kondensuje się z wymienionymi jednoacylowanymi dwuaminobenzenami, a grupy sulfohalogenkowe nie biorące udziału w tej reakcji poddaje jednocześnie albo potem hydrolizie, albo też poddaje się reakcji z amoniakiem lub z alifatyczną aminą, na przykład metyloaminą, etyloaminą, β -hydroksyetyloaminą, β -sulfatoetyloaminą, tauryną, kwasem metyloaminostanosulfonowym-2, albo z aromatyczną aminą, jak na przykład aniliną, toluidyną, kwasem metanilowym, ortanilowym, albo sulfanilowym, antranilowym i tak dalej.

Otrzymane w ten sposób pochodne ftalocyjaniny poddaje się bezpośrednio zmydłaniu, dwuazowaniu i sprzęga z składnikiem biennym, o wzorze 8, w którym jednak grupa $-\text{NHX}$ jest zastąpiona grupą $-\text{NH}_2$.

Jako grupy reaktywne w stosunku do włókna, to znaczy grupy zdolne do reakcji z grupami hydroksylowymi celulozy z utworzeniem wiązania kowalentnego, należy wymienić grupy chloromaleinyloaminowe, grupy propionyloaminowe, grupy jedno- i dwuchlorokrotonyloaminowe, grupy chloroakryloaminowe, akryloaminowe i zwłaszcza grupy zawierające nietrwały podstawnik, które łatwo się rozszczepiają podczas pobierania pary elektronów, na przykład alifatycznie związane grupy estrów kwasu siarkowego oraz alifatycznie związane grupy sulfonyłowe, sulfonyloksylowe, albo atomy chlorowców, a zwłaszcza alifatycznie związany atom chloru. Korzystnym położeniem tych nietrwałych podstawników jest położenie α albo β w reszcie związku alifatycznego, związanego z cząsteczką barwnika poprzez grupę aminokarbonyłową, aminosulfonyłową.

W przypadku barwników branych pod uwagę, zawierających jako nietrwałe podstawniki atomy chlorowcowe, mogą te wymienne atomy chlorowcowe znajdować się na przykład również w reszcie acetylowej, albo w położeniu α i β reszty propionylowej. Jako przykłady takich reszt wymienia się przykładowo grupy chloro- albo α -, β -dwuchloropropionyloaminowe, albo α -chloroacetyloaminowe. Przede wszystkim jednak te atomy chlorowcowe, zdolne do odszczepienia znajdują się w reszcie pierścienia heterocyklicznego, korzystnie o 2—3 heteroatomach w pierścieniu, a w szczególności atomach azotu, na przykład w pierścieniu ftaloazynowym, chinoksalinowym, chinazolinowym, oksazoloowym, tiazolowym, przede wszystkim jednak w pierścieniu pirymidynowym, albo zwłaszcza triazynowym, na przykład w ugrupowaniu o wzorze 10, w którym Z oznacza atom wodoru, grupę aminową ewentualnie podstawioną, zetyfikowaną grupę oksylową, albo merkaptową, lub atom chlorowcowy, albo grupę alkilową, aryłową albo aryloalkilową. Jako atomy chlorowca występują przykładowo atomy bromu, przede wszystkim jednak atomy chloru.

Szczególne znaczenie posiadają barwniki posiadające ugrupowanie o wzorze 11, w którym Z_1 oznacza atom chloru, grupę NH_2- albo resztę alifatycznej albo aromatycznej aminy, ponadto takie grupy reaktywne w stosunku do włókna, w których podstawnik zdolny do odszczepienia stanowi grupę czwartorzędową amainową, albo hydrazyniową zwłaszcza związaną z atomem węgla heterocyklicznej reszty, to znaczy grupę o wzorze 12 albo 13, w którym Z_2 oznacza atom wodoru, grupę

aminową, ewentualnie podstawioną, albo zetyfikowaną grupę oksylową lub merkaptową.

Jako środki do acylowania zawierające jedną albo kilka grup zdolnych do reakcji i które można poddać reakcji z barwnikami aminoazoftalocyjaninowymi, otrzymanymi zgodnie z powyżej podanym sposobem, stosuje się przykładowo bezwodniki, albo chlorki odpowiednich kwasów wprowadzających powyżej podane alifatyczne reszty acyloaminowe, na przykład kwasu akrylowego, kwasu propionowego, kwasu chloromaleinowego, chloroakrylowego, kwasu α -, β -dwubromopropionowego, kwasu β -chloropropionowego i tak dalej przede wszystkim jednak halogenki odpowiadające reaktywnym resztom heterocyklicznym, to znaczy, przykładowo wymienia się następujące:

chlorek kwasu 2-chlorowc benzotiazolo- albo -oksazolokarboksylowego albo -sulfonowego,

chlorek kwasu 3,6-dwuchloropirydazyno-5-karboksylowego,

czterochloropirydazyna,

chlorek kwasu 4,5-dwuchloropirydazono-6-propionowego,

chlorek kwasu 4,5-dwuchloro-1-fenylpirydazonokarboksylowego albo -sulfonowego,

chlorek kwasu 4,5-dwuchloropirydazonopropionowego,

chlorek kwasu 1,4-dwuchloroftalozynokarboksylowego albo -sulfonowego,

chlorek kwasu 2,3-dwuchlorochinoksalinokarboksylowego albo -sulfonowego,

chlorek kwasu 2,4-dwuchlorochinazolinokarboksylowego albo -sulfonowego,

2,4,6-trójkloro- albo 2,4,6-trójbromopirymidyna i ich pochodne, które przykładowo posiadają w pozycji 5 grupę cyjanową, nitrową, metylową, etylową, karbamidową, sulfamidową, karbometoksyloową, karballkoksyloową, acyloową (na przykład benzoyloową, acetyloową, albo propionylową), alkenyloową (na przykład alililową albo chlorowinyloową), albo podstawioną grupę alkilową (na przykład karboksymetyloową, chlorometyloową, albo bromometyloową), 2,4,5,6-czterochloro- albo 2,4,5,6-czterobromopirymidyna, 2,6-dwuchloro- albo 2,6-dwubromo-4-karboetoksyprymidyna, 2,4,5-tróchloropirymidyna, 5-nitro-6-metylo-2,4-dwuchloropirymidyna, chlorek kwasu 2,4-dwuchloropirymidyno-6-karboksylowego,

chlorek kwasu 2,4-dwuchloropirymidyno-5-karboksylowego,

amidy kwasów 2,6-dwuchloro- albo 2,6-dwubromopirymidyno-4- albo 5-karboksylowego albo -sulfonowego względnie kwas -4-, albo -5-karboksylowy albo chlorek kwasu sulfonowego,

kwas 2,4-dwuchloropirymidyno-5-sulfonowy,

2,4-dwuchloro-5-chlorometylo-6-metylopirymidyna,

2,4-dwubromo-5-bromometylo-6-metylopirymidyna,

2,4-dwuchloro-5-chlorometylopirymidyna,

2,4-dwubromo-5-bromometylopirymidyna,

2,5,6-trójkloro-4-metylopirymidyna,

2,6-dwuchloro-4-trójklorometylopirymidyna, albo

zwłaszcza 2-metanosulfonylo-4,5-dwuchloro-6-metylopirymidyna,

2,4-dwumetanosulfonylo-5-chloro-6-metylopirymidyna,

2,4,6-trójkloro-1,3,5-triazyna względnie 2,4,6-trójbromo-1,3,5-triazyna, 4,6-dwuchloro-1,3,5-triazyny, które są podstawione w pozycji 2 resztą aryloową, albo alkilową, na przykład rodnikiem fenylowym, metylowym,

albo etylowym, albo resztą alifatycznego, lub aromatycznego związku merkaptowego, związanego poprzez atom siarki, względnie związku hydroksylowego, związanego za pomocą atomu tlenu, albo zwłaszcza grupą $-\text{NH}_2$ — albo resztą alifatycznego, heterocyklicznego, albo aromatycznego związku aminowego, związanego poprzez atom azotu. Jako tego rodzaju związki, których reszty poprzez reakcję z tróchlorowcotriazyną można związać z pierścieniem triazynowym w pozycji 2, wymienia się przykładowo następujące alifatyczne, albo aromatyczne związki merkaptowe, albo hydroksylowe, jak tioalkohole, kwasy tioglikolowe, tiomocznik, tiofenole, alkohol metylowy, etylowy, izopropylowy, kwas glikolowy, fenol, chloro- albo nitrofenole, kwasy fenolokarboksylowe, albo -sulfonowe, naftole, kwasy naftolosulfonowe i tak dalej, szczególnie jednak amoniak i związki zawierające grupy aminowe, dające się acylować, jak hydroksylamina, hydrazyna, fenylhydrazyna, kwasy fenylhydrazynosulfonowe, kwas karbaminowy i ich pochodne, semi- i tiosemikarbazyny i -karbazony, metylo-, etylo-, izopropylo-, metoksyetylo-, metoksypropyloamina, dwumetylo-, dwuetylo-, metylofenylo-, etylofenyloamina, chloroetyloamina, etanolamina, propanoloamina, benzyloamina, cykloheksyloamina, morfolina, piperidyna, piperazyna, ester kwasu aminowęgłowego, ester etylowy kwasu aminooctowego, kwas aminoetanosulfonowy, kwas N-metyloaminoetanosulfonowy, przede wszystkim jednak aromatyczne aminy, jak anilina, N-metyloanilina, toluidyny, ksylidyny, chloroaniliny, p-względnie m-aminoacetanilid, nitroaniliny, aminofenole, nitrotoluidyny, fenylodwuaminy, anizydyna, fenetydyna, dwufenyloamina, naftyloamina, aminonaftole, dwuaminoanftaleny i zwłaszcza aniliny, zawierające kwaśne grupy, jak kwas sulfanilowy, metanilowy, ortanilowy, kwas anilidynodwusulfonowy, kwas aminobenzylosulfonowy, kwas anilino-, ω -metanosulfonowy, kwas aminodwubenzoesowy, kwasy naftyloaminojedno-, dwu- i trójsulfonowe, kwasy aminobenzoesowe, jak kwas 1- albo 2-hydroksy-5-aminobenzoesowy, kwasy aminonaftolojedno-, -dwo- i trójsulfonowe, kwas aminobenzoesowy, -sulfonowy i tak dalej, poza tym również i związki barwne, względnie o charakterze barwnika, na przykład kwas 4-nitro-4'-aminostylbenodwusulfonowy i barwniki aminoazowe, albo aminoantrachinony, albo ftalocyjaniny, które zawierają co najmniej jeszcze jedną grupę aminową, zdolną do reakcji.

Resztę triazynową, podstawioną w pozycji 2 resztą związku hydroksylowego, merkaptowego, albo aminowego względnie amoniakiem wprowadza się korzystnie również i w ten sposób, że w pierw barwnik aminoazoftalocyjaninowy, o wzorze 4, otrzymany przez sprzężanie albo kondensację, poddaje się reakcji z 2,4,6-trójklorowco-1,3,5-triazyną, zwłaszcza chlorkiem cyjanurowym a następnie w tej względnie w tych otrzymanych resztach dwuchlorowcotriazynowych wymienia się atom chlorowcowy poprzez reakcję z jednym, albo z różnymi spośród powyżej wymienionych związków.

Następnie w barwnikach, otrzymanych według podanego sposobu, posiadających reszty α -chloropropionylową, α -, β -dwuchloro- albo dwubromopropionylową, można je przekształcić według wynalazku dodatkowo przez odszczepienie chlorowcowodoru za pomocą środków reagujących alkalicznie, w nienasyconą resztę acyloową, na przykład w resztę akrylową, chloro-, albo bromoakrylową.

Jak już wspomniano nowe barwniki według wynalazku można otrzymać również w ten sposób, że w znany sposób sulfohalogenek ftalocyjaniny o wzorze 5 poddaje się bezpośrednio reakcji z barwnikiem aminoazowym o wzorze 6, który zawiera już reaktywną grupę acyloaminową. Wytwarzanie takich barwników aminoazowych, o wzorze 6, może nastąpić przez reakcję sprzęgania związku dwuazowego jednej z wymienionych, korzystnie jednoacylowanej dwuaminy o wzorze $H_2N-R-NH_2$ z jednym z dalej wymienionych składników biernych o wzorze 8, który ze swej strony może być otrzymywany przez acylowanie odpowiedniego kwasu 1-(4''-aminostylbenylo)-3-metylo- (albo 3-karboksy- albo 3-karboalkoksy) -5-pirazolono-2',2''-dwusulfonowego za pomocą powyżej wymienionych środków do acylowania, reaktywnych w stosunku do włókna. Zarówno w tym, jak i w następnych wariantach, w przypadku, gdy reaktywne ugrupowanie jest resztą dwuhalogenotriazynową, względnie resztą jedno- albo dwuhalogenopropionylową, można ją następnie przykładowo poddać reakcji z aminą, względnie odszczepić od niej chlorowcowodór.

Wreszcie, według dalszego wariantu sposobu postępowania nowe barwniki można wytwarzać przez sprzęganie, jeśli łączy się dwuazowaną aminę, o wzorze 7, którą otrzymuje się według sposobu podanego powyżej, ze składnikami biernymi, o wzorze 8, których sposób otrzymywania został również podany powyżej.

Dwuazowanie wymienionych składników czynnych można prowadzić według znanych metod, na przykład za pomocą kwasu mineralnego, zwłaszcza kwasu solnego i azotynu sodowego, albo na przykład za pomocą roztworu kwasu azotowylosiarkowego w stężonym kwasie siarkowym.

Reakcję sprzęgania można również przeprowadzić według znanego sposobu, na przykład w środowisku alkalicznym do słabo kwaśnego, ewentualnie w obecności octanu sodowego, albo podobnych substancji buforowych, wpływających na szybkość reakcji sprzęgania, albo w obecności katalizatorów, jak na przykład pirydyny, albo jej soli.

Barwniki, otrzymane według podanego sposobu jak i jego odmiany, są przydatne do barwienia i drukowania różnego rodzaju materiałów, jak jedwabiu, wełny, włókien superpoliamidowych, zwłaszcza jednak materiałów wielohydroksylowanych o strukturze włóknistej, a mianowicie zarówno włókien syntetycznych, na przykład z regenerowanej celulozy, albo włókien viskozowych, jak i naturalnych materiałów, na przykład lnianych, albo przede wszystkim bawełnianych. Wiele spośród tych barwników posiada już w lekko kwaśnej do kwaśnej kąpeli duże powinowactwo do wymienionych materiałów zawierających azot, i stąd dobre powinowactwo do włókna. Otrzymane przy tym wybarwienia, zwłaszcza wybarwienia wełny, odznaczają się dobrą odpornością na pranie i spłukiwanie.

Nowe barwniki są przydatne do barwienia celulozy przez napawanie według tak zwanej metody barwienia łopatkowego, według której impregnuje się towar wodnymi i ewentualnie zawierającymi sól roztworami barwników, a następnie barwniki utrwala na barwionym towarze za pomocą alkalicznej obróbki, przede wszystkim na ciepło. Szczególnie jednak przydatne są one w przypadku barwienia bezpośredniego według metody absorpcyjnej z obfitej kąpeli farbiarskiej. Uzyskane

wybarwienia za pomocą nowych barwników charakteryzują się z reguły dobrą odpornością na działanie światła, przede wszystkim jednak znakomitą odpornością na działanie wilgoci, jak i czystymi, żywymi odcieniami zielonego koloru. Dalej, szczególnie w przypadku nikielowych barwników ftalocyjaninowych, według wynalazku, uzyskuje się wybarwienia o bardzo dobrej odporności na działanie wilgoci i światła.

Stosowane przy drukowaniu włókien celulozowych dają również cenne i trwałe druki, jeżeli barwniki utrwala się na drukowanym towarze za pomocą obróbki cieplnej w obecności alkaliu.

Po zakończeniu procesu barwienia względnie drukowania zaleca się możliwie całkowite usunięcie barwnika nieutrwalonego. W tym celu wybarwienie i druki spłukuje się dokładnie ciepłą i zimną wodą i poddaje procesowi zmydlania w obecności niejonowych środków dyspergujących i/lub zwilżających.

W niżej podanych przykładach części, o ile nie podano innych określeń, oznaczają części wagowe, procenty oznaczają procenty wagowe, a temperatury są wyrażone w stopniach Celsjusza, przy czym przykłady VI—VIII ilustrują metody aplikacji barwników według wynalazku.

Przykład I. Związek, o wzorze 14 (wytwarzany przez kondensację kwasu nikielftalocyjaninotrójsulfochloru jednosulfonowego z kwasem 1,3-fenylenodwuamino-4-sulfonowego), w ilości potrzebnej do zużycia 60 części objętościowych 2 n roztworu azotynu sodowego, miesza się z 1000 częściami wody z lodem, po czym rozpuszcza za pomocą ługu sodowego i roztwór nastawia na wartość $pH=7$. Następnie zadaje się roztwór w pierw 62 częściami objętościowymi 2 n roztworu azotynu sodowego, a następnie 80 częściami objętościowymi stężonego kwasu solnego. Mieszanie miesza się w temperaturze $0-5^{\circ}$ w ciągu 2 godzin, po czym nadmiar azotynu rozkłada się za pomocą kwasu sulfaminowego.

54,1 części związku o wzorze 15 rozpuszcza się w 400 częściach objętościowych 2 n roztworu sody i następnie dodaje do związku dwuazowego. Mieszanie sprzęgającą doprowadza do wartości $pH=7$ za pomocą rozcieńczonego roztworu ługu sodowego. Z kolei miesza się w temperaturze $0-5^{\circ}$, do ukończenia sprzęgania.

Otrzymany w ten sposób półprodukt w pierw się acyluje w temperaturze $0-5^{\circ}$ i przy wartości $pH 5-7$ za pomocą 22,2 części chloru cyjananowego, a następnie w temperaturze $20-35^{\circ}$ i przy wartości $pH 6-7$ kondensuje z 20,8 częściami kwasu metanilowego. Z kolei wytrąca się barwnik za pomocą dodania chloru sodowego, po czym sączy i suszy. Barwi on włókna celulozowe według metody absorpcyjnej na żywe i czyste odcienie zielone, o dobrej odporności na działanie światła i wilgoci.

Ten sam barwnik otrzymuje się w przypadku kondensacji powyżej opisanego półproduktu z 41,3 częściami związku, o wzorze 16, w temperaturze $25-35^{\circ}C$ i przy wartości $pH 6-7$.

Przykład II. Nowy barwnik o podobnie dobrych właściwościach uzyskuje się w przypadku stosowania związku, o wzorze 17 (otrzymanego przez kondensację kwasu nikielftalocyjaninotrójsulfochloru jednosulfonowego z kwasem 1,3-fenylenodwuamino-4-sulfonowego, w obecności amoniaku), zamiast użytego w przykładzie I składnika czynnego — ftalocyjaniny, biorąc tego

tego związku w ilości równoważnej i przyjmując sposób postępowania jak w przykładzie I.

Ten sam barwnik otrzymuje się przez sprzęganie podanego składnika czynnego — ftalocyjaniny z równoważną ilością związku o wzorze 18.

Przykład III. Zastępując podany w przykładzie I składnik czynny nikieloftalocyjaniny odpowiednim związkiem miedziowoftalocyjaninowym, przy zachowaniu podobnego sposobu postępowania, otrzymuje się barwnik barwiący włókna celulozowe w nieco niebieskawym odcieniu, wykazujący dobrą odporność na wilgoć. Podobne barwniki, nieaktywne w stosunku do włókna otrzymuje się przez działanie następującymi środkami do acylowania na półprodukty, otrzymane według sposobu podanego w przykładzie I:

kw. 2,4-dwuchloro-6-fenylamino-1,3,5-triazynodwusulfonowy-2',5',
kw. 2,4-dwuchloro-6-fenylamino-1,3,5-triazyno-2'-karboksulfonowy-5',
2,4-dwuchloro-6-fenylamino-1,3,5-triazyna,
kw. 2,4-dwuchloro-6-fenylamino-1,3,5-triazynokarboksylowy-4',
kw. 2,4-dwuchloro-6-fenylamino-1,3,5-triazynosulfonowy-2', albo -4',
2,4-dwuchloro-6-(β'-sulfatoetyloamino)-1,3,5-triazyna,
2,4-dwuchloro-6-aminotriazyna,
2,4-dwuchloro-6-metoksytiazyna,
2,4-dwuchloro-6-propoksytriazyna,
2,4-dwuchloro-6-(β-etoksy)-etoksytiazyna,
2,4-dwuchloro-6-fenoksytriazyna,
chl. cyjanurowy,
2,4,5,6-czterochloropirymidyna,
2,4,6-trójdichloropirymidyna,
chl. kwasu 2,3-dwuchlorochinoksalinokarboksylowego-6,
2-metylosulfonylo-4,5-dwuchloro-6-metylopirymidyna,
chl. kwasu α, β-dwubromopropionowego,
chl. kwasu akrylowego,
chl. kwasu czterofluorocyklobutanokarboksylowego.

Otrzymane barwniki wybarwiają włókna celulozowe w czystych, żywych i trwałych odcieniach zielonych.

Przykład IV. Zastępując podany w przykładzie I składnik pirazolonowy związkiem o wzorze 19, albo związkiem o wzorze 20, przy zachowaniu opisanego sposobu postępowania otrzymuje się barwniki o podobnych odcieniach i o podobnie dobrych właściwościach.

Przykład V. Zastępując składnik czynny ftalocyjaninowy, podany w przykładzie I, równoważną ilością związku o wzorze 21, w którym X oznacza resztę etanoloaminową ($-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) (otrzymany przez kondensację kwasu nikieloftalocyjaninotrójsulfochloru jednosulfonowego z kwasem 1,3-fenylendwuamino-sulfonowego-4, w obecności etanoloaminy), zachowując dalszy sposób postępowania, uzyskuje się barwnik o podobnym odcieniu i podobnie dobrych właściwościach.

Biorąc jako substancje wyjściowe składniki czynne, o podanym powyżej wzorze 21, w którym jednak X oznacza resztę dwuetanoloaminową, 2-chloroetyloaminową, 2-sulfatoetyloaminową, metyloaminową, etyloaminową, morfolinową, anilinową, albo resztę kwasu anilinosulfonowego-3, albo -4 (wytwarzane przez kondensację kwasu nikieloftalocyjaninotrójsulfochloru jednosulfonowego z kwsem 1,3-fenylendwuaminosulfonowe-

go-4, w obecności odnośnej aminy), uzyskuje się barwniki o podobnych odcieniach i podobnie dobrych właściwościach.

Przykład VI. Sposób barwienia przez napawanie z suchym utrwaleniem na ciepło. 3 części barwnika, 2 części węglanu sodowego i 25 części mocznika rozpuszcza się w 75 częściach wody. Otrzymanym roztworem impregnuje tkaninę bawełnianą, wyciska do 75% przynostu wagi i suszy w temperaturze 80°. Następnie poddaje się materiał obróbce cieplnej na sucho w temperaturze 140° w ciągu około 5 minut, spłukuje i namydla w temperaturze wrzenia. Uzyskuje się wybarwienia odporne na gotowanie.

Przykład VII. Sposób barwienia przez napawanie z utrwalaniem parowym. 1 część barwnika rozpuszcza się w 100 częściach wody. Otrzymanym roztworem impregnuje w napawarce tkaninę bawełnianą, nadmiar cieczy wyciska w ten sposób, by materiał zachował roztwór barwnika w ilości 75% wagi. Tak zaimpregnowany materiał suszy się, następnie impregnuje w temperaturze pokojowej roztworem, zawierającym w jednym litrze 10 gramów wodorotlenku sodowego i 300 gramów chlorku sodowego. Z kolei materiał wyciska do wchłaniania cieczy w ilości 75% i poddaje parowaniu w temperaturze 100—101° w ciągu 60 sekund. Następnie spłukuje i zadaje 0,5% roztworem kwaśnego węglanu sodowego, spłukuje, po czym namydla w temperaturze wrzenia za pomocą 0,3% roztworu środka piorącego pozbawionego jonów w ciągu 15 minut, spłukuje i suszy.

Przykład VIII. Sposób barwienia bezpośredniego. 2 części barwnika rozpuszcza się z 80 częściami fosforanu trójsodowego w 400 częściach wody i rozcieńcza do objętości 4000 części. Po dodaniu 80 części chlorku sodowego do uzyskanej kąpieli wprowadza się 100 części tkaniny bawełnianej, podnosi temperaturę do 60° w ciągu pół godziny, po czym powtórnie dodaje 80 części chlorku sodowego, podnosi temperaturę do 80° w ciągu 15 minut i utrzymuje w tej temperaturze w czasie pół godziny. Następnie spłukuje się, namydla otrzymane wybarwienie w przeciągu 15 minut w gotującym 0,3% roztworze niejonowego środka piorącego. Uzyskuje się wybarwienia o doskonałych właściwościach odpornościowych.

Zastrzeżenia patentowe

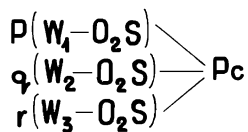
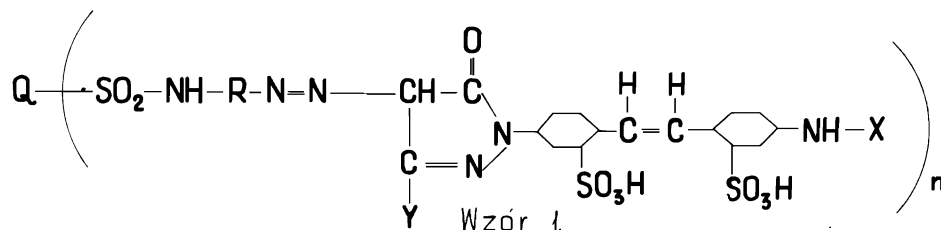
1. Sposób wytwarzania barwników ftalocyjaninowych o ogólnym wzorze 1, w którym n oznacza wartość liczbowa całkowitą 1—2, R oznacza resztę benzenową, X oznacza reaktywną wobec włókna heterocykliczną resztę o 2—3 heteroatomach w pierścieniu, resztą α-, β-dwubromopropionylową, α-bromoakrylową, β-chloropropionylową lub acylową, Y oznacza grupę metylową, karbalkoksylową lub karboksylową, Q oznacza resztę o wzorze 1a, w którym Pc oznacza resztę ftalocyjaniny ewentualnie zawierającej metal jak kobalt, miedź a zwłaszcza nikiel, W₁, W₂ i W₃ oznaczają grupy aminowe, a p, q i r oznaczają wartości liczbowe 0—3, z tym, że wartość liczbowa wyrażenia p+q+r wynosi co najmniej 1, a wartość wyrażenia p+q+r+n wynosi 3—4, z tym, że aminę o wzorze 4, w którym Q,

n, R, Y mają wyżej podane znaczenie poddaje się reakcji ze związkiem o wzorze $X-Cl$ lub XBr w którym X ma wyżej podane znaczenie lub z bezwodnikiem kwasu którego resztę określono wyżej symbolem X, z tym, że jeśli stosuje się tróchloro- lub trójbromotriazynę wówczas w otrzymanym związku ewentualnie wymienia się drugi atom chloru lub bromu w reakcji ze związkiem hydroksylowym lub merkaptanowym a zwłaszcza z amoniakiem lub organiczną aminą albo kondensuje się sulfochlorek o wzorze 5, w którym Q i n mają wyżej podane znaczenie, z aminą o wzorze 6, w której Y, X i R mają wyżej podane znaczenie, albo dwuazowaną aminę o wzorze 7, w którym Q, R i n mają wyżej podane znaczenie sprzęgają się ze składnikiem o wzorze 9, w którym Y i X mają wyżej podane znaczenie.

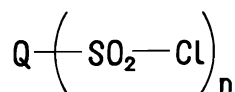
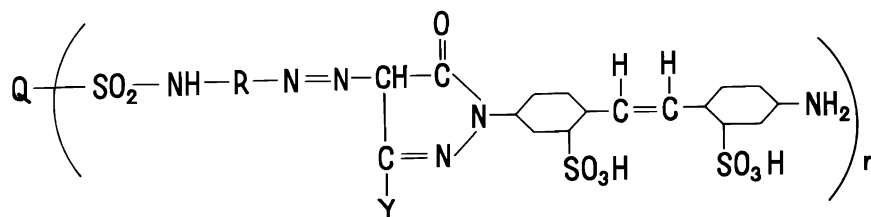
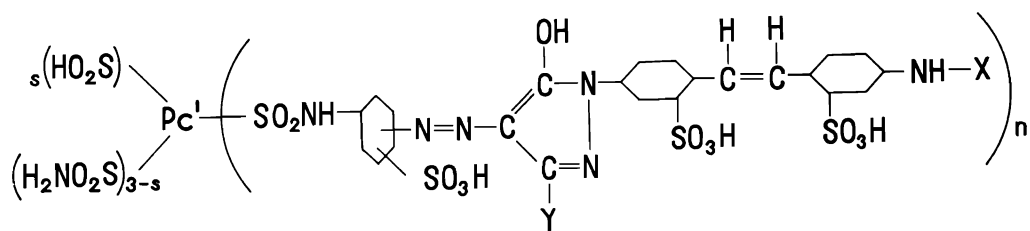
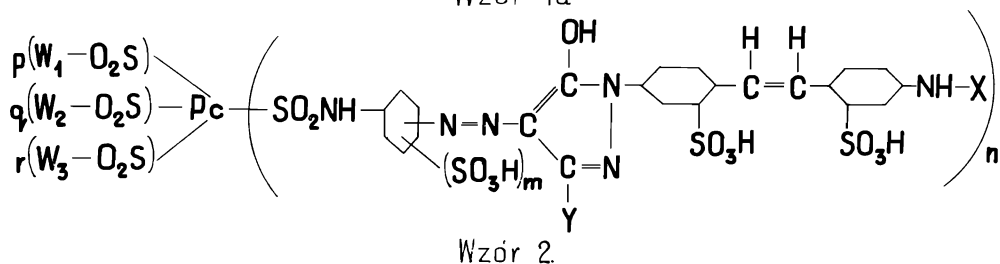
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się aminę o wzorze 4, w którym Q, n i Y mają znaczenie jak w 1 zastrz. a R oznacza resztę benzenową

zawierającą mostek $-SO_2-NH-$ umiejscowiony w położeniu para, a zwłaszcza meta w stosunku do mostka azowego, albo aminę o wzorze 6, w którym X i Y mają znaczenie podane w 1 zastrz., a R oznacza pierścień benzenowy zawierający grupę aminową umiejscowioną w położeniu para, a zwłaszcza meta w stosunku do mostka azowego lub zdwuazowaną aminę o wzorze 7, w którym Q i n mają wyżej podane znaczenie, a R oznacza resztę benzenową zawierającą grupę aminową umiejscowioną w położeniu para, a zwłaszcza meta w stosunku do grupy $-SO_2-NH-$.

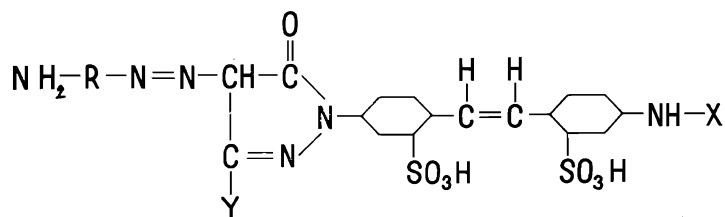
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako reaktywną wobec włókna heterocykliczną resztę o 2—3 heteroatomach wprowadza się reaktywną resztę triazyny lub pirymidyny ewentualnie zawierającą co najmniej jeden labilny atom chloru lub labilną grupę metanosulfonylową, korzystnie taką jak reszta 2-amino-4-chloro-1,3,5-triazyny.

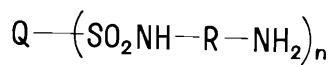


Wzór 1a

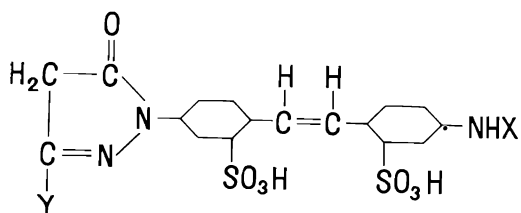


Wzór 5

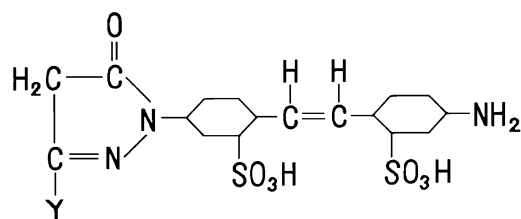




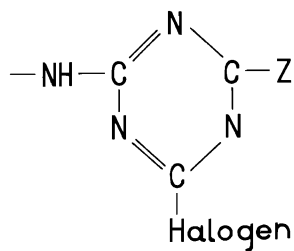
Wzór 7



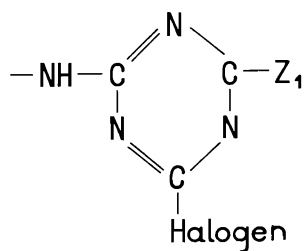
Wzór 8



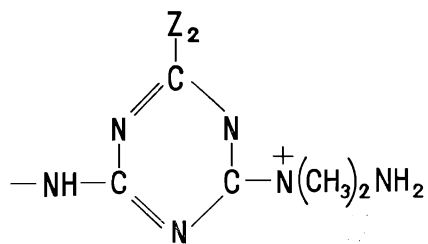
Wzór 9



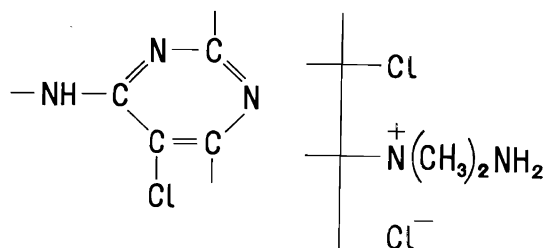
Wzór 10



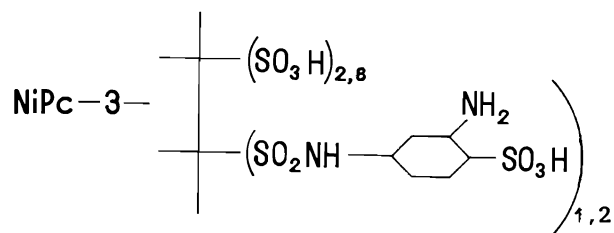
Wzór 11



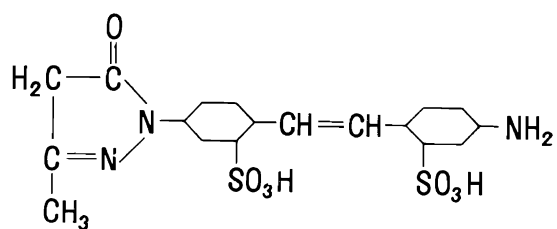
Wzór 12



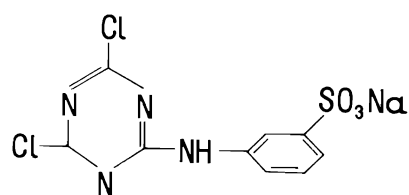
Wzór 13



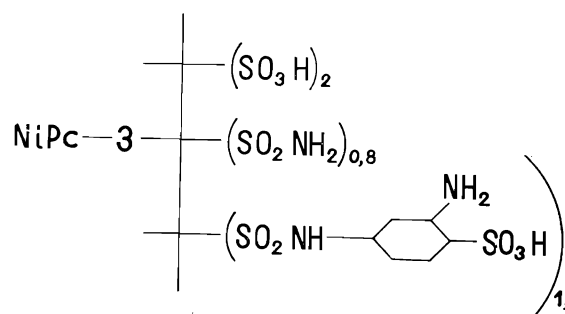
Wzór 14



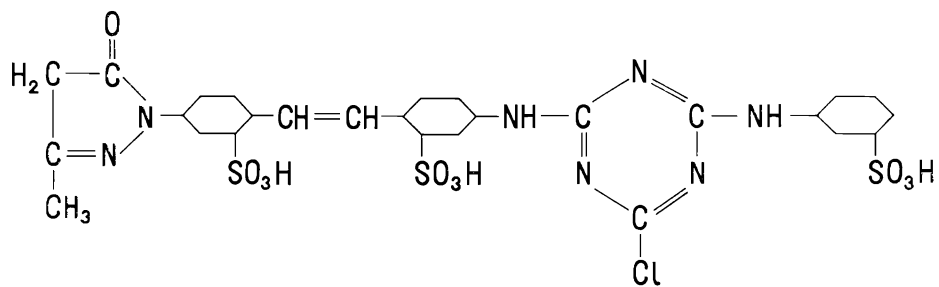
Wzór 15



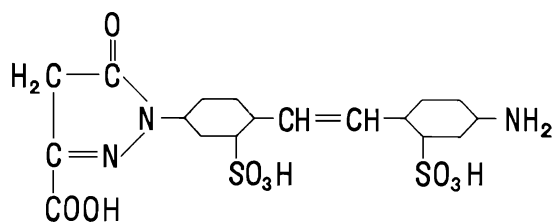
Wzór 16



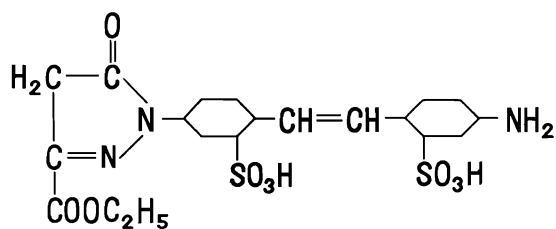
Wzór 17



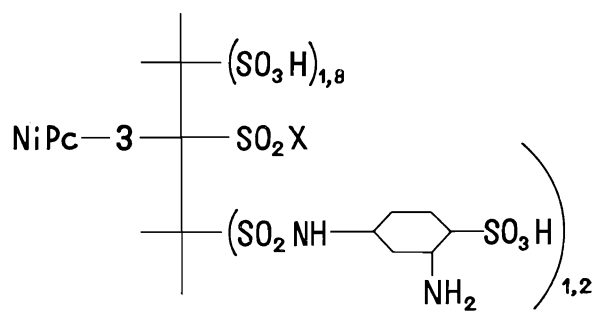
Wzór 18



Wzór 19



Wzór 20



Wzór 21