



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 11.05.77 (P. 198051)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 18.12.78

Opis patentowy opublikowano: 31.12.1980



Int. Cl.² C09B 47/04

Twórcy wynalazku: Jan Gmaj, Jerzy Granosik, Zygmunt Korzecki, Maria Miśkiewicz, Józefa Wyrobek

Uprawniony z patentu: Ośrodek Badawczo-Rozwojowy Przemysłu Barwników „Organika”, Zgierz (Polska)

Sposób otrzymywania barwników ftalocyjaninowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania barwników ftalocyjaninowych dobrze rozpuszczalnych w wodzie, posiadających zdolność trwałego chemicznego wiązania się z włóknem celulozowym.

Znane są sposoby wytwarzania reaktywnych barwników ftalocyjaninowych, które polegają na kolejnych kondensacjach wielosulfochlorków ftalocyjaniny z dwuaminami aromatycznymi lub ich pochodnymi oraz ze związkami acylującymi posiadającymi układy reaktywne zdolne do chemicznego wiązania się z włóknem celulozowym.

Znaczenie przemysłowe znalazły barwniki reaktywne otrzymywane z czterosulfochlorku ftalocyjaniny, w którym co najmniej jedna grupa chlorosulfonowa skondensowana jest z jedną cząsteczką dwuaminy aromatycznej, a następnie ze związkami acylującymi — np. z chlorkiem cyjanurowym lub z jego monopochoďnymi, zawierającymi dwa atomy chlorowca w cząsteczce. Pozostałe trzy grupy sulfochlorkowe hydrolizuje się do grup sulfonowych lub korzystnie kondensuje z amoniakiem lub alkiloaminami do grup sulfonamidowych, przy czym wytworzony barwnik zawiera co najmniej jedną grupę sulfonową.

O własnościach użytkowych barwnika decyduje w znacznym stopniu wzajemny udział grup sulfonowych i sulfonamidowych związanych bezpośrednio z cząsteczką ftalocyjaniny. Wyższy udział grup sulfonamidowych pozwala osiągać pożądany czerwony odcień i dużą żywość barwnika. Jednocześnie barwniki takie, ze względu na małą ilość grup sulfonowych, posiadają często małą rozpuszczalność w wodzie, co ogranicza zakres ich stosowania i stwarza trudności w procesie ich aplikacji.

2

Stwierdzono, że ujemną cechą omawianych barwników, polegającą na małej ich rozpuszczalności w wodzie, można wyeliminować, wprowadzając do cząsteczki barwnika ftalocyjaninowego grupy sulfonamidowe, zawierające resztę kwasu metylenosulfonowego o wzorze 2 lub przeprowadzając grupy sulfonamidowe działaniem np. wodorotlenku sodowego albo mieszaniny fosforanu trójsodowego i wodorotlenku sodowego przy wartości pH = 10,0—12,0 w dobrze rozpuszczalne sole sodowe. Stwierdzono przy tym w sposób nieoczekiwany, że otrzymywane sposobem według wynalazku barwniki przy wskazanym wyżej wysokim zakresie pH wykazują dużą odporność na hydrolizę zarówno w roztworze, jak też w stanie suchym i posiadają wysoki stopień wiązania z włóknem celulozowym w procesie barwienia.

Otrzymywane sposobem według wynalazku barwniki ftalocyjaninowe przedstawiono w postaci wolnych kwasów za pomocą ogólnego wzoru 1, w którym Ft oznacza resztę ftalocyjaniny miedzowej, R oznacza atom wodoru lub grupę o wzorze 2, R₁ oznacza atom wodoru, grupę metylową, etylową lub β-hydroksyetylową, X oznacza grupę aminową, alkiloaminową, β-hydroksyetyloaminową, fenyloaminową, N-metylo- albo N-etylofenyloaminową lub grupę o ogólnym wzorze 3, w którym R₁ ma wyżej podane znaczenie, symbole a, b i c oznaczają liczby całkowite lub ułamkowe, przy czym każdy z symboli a i c oznacza co najmniej liczbę 1, a suma a + b + c jest równa 3—4.

Sposobem według wynalazku poddaje się wielosulfochlorok ftalocyjaniny miedzowej równocześnie lub w dowolnej kolejności reakcji kondensacji z p-fenylenodwu-

3

aminą lub m-fenylendwuaminą, ewentualnie z acetylo-p- lub acetylo-m-fenylendwuaminą i ze związkiem aminometylenosulfonowym o ogólnym wzorze 4, w którym R_1 ma wyżej podane znaczenie lub z amoniakiem ewentualnie z monoalkiloaminami. Otrzymany związek, zawierający co najmniej jedną wolną grupę aminową, kondensuje się z chlorkiem cyjanuru, a następnie z amoniakiem, metylo-, etyloaminą, β -hydroksyetyloaminą, aniliną, N-metylo- albo N-etyloaniliną lub z kwasem aminometylenosulfonowym albo z jego N-metylo-, N-etylo- lub N- β -hydroksyetylowymi pochodnymi.

W przypadku wytworzenia barwnika reaktywnego, nie zawierającego grup o wzorze 2, nastawia się barwnik w postaci pasty lub w masie poreakcyjnej roztworem wodorotlenku sodowego lub mieszaniną fosforanu trójsodowego i wodorotlenku sodowego do osiągnięcia wartości pH 10,0—12,0 i po ewentualnym dodaniu takich środków, jak stabilizatory, dyspergatory, wypełniacze i środki przeciwpylne, suszy się z roztworu lub zawiesiny w suszarni rozpyłowej.

W przypadku, gdy otrzymany barwnik zawiera ugrupowanie o wzorze 2 — nie jest koniecznym nastawianie pH barwnika w postaci pasty lub w masie poreakcyjnej na wartość 10,0—12,0. Barwnik taki nastawia się w postaci pasty lub w masie poreakcyjnej na pH 6,9—7,2 i po ewentualnym dodaniu wymienionych środków suszy w suszarni rozpyłowej lub próżniowej.

W przypadku kondensacji wielosulfochlorku ftalocyjaniny z p- lub m-acetfenylenodwuaminą otrzymany produkt, przed kondensacją z chlorkiem cyjanuru, poddaje się kwaśnej hydrolizie celem zmydlenia grupy acetyloaminowej do aminowej.

Sulfochlorki ftalocyjaniny potrzebne do wytwarzania produktów pośrednich można wytwarzać w znany sposób np. na drodze reakcji ftalocyjaniny miedziowej z kwasem chlorosulfonowym albo z kwasów ftalocyjaninosulfonowych na drodze reakcji ze środkami powodującymi powstawanie halogenków kwasowych — takimi, jak chlorki fosforu, chlorek tionylu albo kwas chlorosulfonowy.

Otrzymane sulfochlorki ftalocyjaniny kondensuje się z m- lub p-fenylenodwuaminą albo z ich acetylowymi pochodnymi oraz z kwasami aminometylenosulfonowymi o ogólnym wzorze 4 lub z amoniakiem, ewentualnie z alkiloaminami albo z mieszaninami tych związków w środowisku wodnym w obecności środków wiążących chlorowodor — takich, jak wodorotlenek sodowy, węglan albo wodorowęglan sodowy, amoniak lub nadmiar użytej aminy. Stosunki ilościowe i warunki reakcji dobiera się przy tym w taki sposób, by symbole a, b c wykazywały podane wartości.

Jako kwasy aminometylenosulfonowe o ogólnym wzorze 4 używa się kwas aminometylenosulfonowy, N-metyloamino-, N-etyloamino-, N-propyloamino- lub N- β -hydroksyetyloaminometylenosulfonowy.

Jako alkiloaminy stosuje się metylo-, etylo-, propylo- lub β -hydroksyetyloaminę.

Reakcje pierwszorzędowej kondensacji chlorku cyjanuru z pochodnymi aminofenylosulfonamidofthalocyjaniny prowadzi się w środowisku wodnym lub acetonowo-wodnym, w temperaturze 0-5°C, w obecności środków wiążących chlorowodor — takich, jak wodorotlenek, węglan lub fosforany sodowe, ewentualnie w obecności związków ułatwiających rozpuszczalność — takich, jak mocznik lub dwumetyloformamid.

4

Drugorzędową reakcję kondensacji prowadzi się w środowisku wodnym w zakresie temperatur 30-60°C w obecności środków wiążących kwas, wymienionych przy pierwszorzędowej kondensacji lub przy nadmiarze aminy użytej do kondensacji. Do drugorzędowej kondensacji stosuje się amoniak, metylo-, etylo-, β -hydroksyetyloaminę, anilinę, N-metylo-, N-etyloanilinę lub wymienione wcześniej kwasy aminometylenosulfonowe.

Wytworzone opisanym sposobem barwniki wydziela się z masy reakcyjnej znany sposób przez wysolenie lub suszenie rozpyłowe, ewentualnie po uprzednim dodaniu jako stabilizatorów mieszaniny fosforanów jedno- i dwusodowych lub potasowych, ewentualnie środków przeciwpylnych.

Barwniki wytworzone sposobem według wynalazku nadają się do barwienia i drukowania materiałów takich, jak jedwab, wełna, włókna poliamidowe, a zwłaszcza włókna celulozowe — np. ze zregenerowanej celulozy, wiskozowe, a przede wszystkim len i bawełna.

Wynalazek ilustrują następujące przykłady, w których części i procenty oznaczają części i procenty wagowe, a stopnie temperatury podano w stopniach Celsjusza.

Przykład I. Mieszaninę 57,6 części ftalocyjaniny miedziowej i 330 części kwasu chlorosulfonowego ogrzewano w ciągu 2-3 godzin w temperaturze 135-140°. Następnie do ochłodzonego do temperatury 80° roztworu dodano 50 części chlorku tionylu i mieszano w temperaturze 80-85° w ciągu 2 godzin. Masę po reakcji chlorosulfonowania po ochłodzeniu do 30° wylano na 3000 części lodu. Wydzielony sulfochlorek ftalocyjaniny odfiltrowano i przemyto zimną wodą. Otrzymany sulfochlorek wrzucono do mieszaniny 500 części wody i 500 części lodu. Po otrzymaniu jednorodnej zawiesiny dodano 21,6 części p-fenylenodwuaminy i mieszano 5-6 godzin w temperaturze 0-10° przy pH = 6-7, utrzymywanym przez dodatek 13 części węglanu sodowego w postaci 10% roztworu. Następnie do masy reakcyjnej dodano 11,2 części kwasu aminometylenosulfonowego, 50 części amoniaku w postaci 25% roztworu wodnego i podgrzano stopniowo do temperatury 50-60°, utrzymując w tej temperaturze przez 2-3 godzin — do momentu ustalenia się pH. Po zakończeniu kondensacji masę reakcyjną zakwaszono kwasem solnym do słabego znaczenia na papierek Kongo, odsączono wytrącony osad i dokładnie przemyto 20% solanką. Otrzymaną pastę dodano do 1000 części wody i po rozbeltaniu dodano 10% roztwór wodorotlenku sodowego do uzyskania wartości pH 8-8,5 i do całkowitego rozpuszczenia. Słabo alkaliczny roztwór, ochłodzony do temperatury 0-5°, wkroplono do zawiesiny 20 części chlorku cyjanuru w 100 częściach wody i 100 częściach lodu. Proces kondensacji prowadzono w temperaturze 0-5°, utrzymując wartość pH za pomocą 20% roztworu sody w granicach 6,5-7. Po zakończeniu kondensacji dodano 40 części 25% roztworu amoniaku i ogrzewano w temperaturze 35-40° przez 3-4 godzin. Otrzymany roztwór odfiltrowano od zanieczyszczeń mechanicznych i wysolono barwnik chlorkiem sodowym, odfiltrowano i wysuszono. Otrzymany barwnik barwi włókna celulozowe na kolor turkusowy, a uzyskane wybarwienia wykazują wysokie odporności na światło i obróbkę mokrą.

Przykład II. Osad sulfochlorku, otrzymany sposobem opisanym w przykładzie I, na drodze chlorosulfonowania ftalocyjaniny, zmieszano z 500 częściami lodu i 500 częściami wody i zneutralizowano roztworem wodorotlenku sodowego. Następnie dodano 16,2 części p-fenylenodwuaminy oraz 12,5 części kwasu N-metyloaminometyleno-

sulfonowego i prowadzono proces kondensacji równocześnie z obydwoma dodanymi związkami, utrzymując wartość pH środowiska reakcji przez wkraplanie roztworu węglanu sodowego w granicach 7,5-8,0. W początkowej fazie kondensacji w ciągu 4-5 godzin utrzymywano temperaturę w granicach 10-20° — następnie podgrzano do temperatury 50-60°. Otrzymany produkt wydzielono i kondensowano z chlorkiem cyjanuru i amoniakiem według sposobu opisanego w przykładzie I. Otrzymany barwnik barwi włókno celulozowe na kolor turkusowy o odcieniu zieleni w stosunku do odcienia barwnika otrzymanego sposobem opisanym w przykładzie I.

Przykład III. 57,6 części ftalocyjaniny miedziowej ogrzewano z 470 częściami kwasu chlorosulfonowego do temperatury 135-140° i mieszano w tej temperaturze 2 godziny. Następnie masę reakcyjną ochłodzono do temperatury 80°, dodano 77,5 części chlorku tionylu i mieszano w temperaturze 80-85° dalsze dwie godziny. Oziębioną mieszaninę wylano na mieszaninę lodu z wodą, zawierającą 280 części chlorku sodowego. Wydzielony sulfochlurek ftalocyjaniny odsączono i przemyto solanką. Pastę sulfochlorku zawieszono w 1500 częściach wody i 300 częściach mocznika i dodano roztwór 16,5 części m-aminoacetanilidu w 200 częściach wody. Kondensację prowadzono w zakresie temperatur 20-60°, utrzymując wartość pH przez stopniowe dodawanie 25% roztworu amoniaku w granicach 8,0-8,5. Produkt kondensacji wysolono chlorkiem sodowym i odfiltrowano. Następnie otrzymaną pastę dodano do 1000 części wody, wkroplono 100 części stężonego kwasu siarkowego i ogrzewano w temperaturze 85-90° do całkowitej hydrolizy grupy acetyloaminowej. Po ochłodzeniu wytrącony osad odfiltrowano, ponownie rozprowadzono w 1000 częściach wody i zalkalizowano roztworem wodorotlenku sodowego do uzyskania pH 8,0-8,5. Do otrzymanego roztworu, oziębionego do temperatury 0°, dodano 17,3 części chlorku cyjanuru. Kondensację prowadzono w temperaturze 0-5°, utrzymując pH 6,5-6,8 przez stopniowe wkraplanie 20% roztworu sody. Do otrzymanego roztworu barwnika dwuchlorotriazynowego dodano 40 części 25% wody amoniakalnej do uzyskania pH 9,5, ogrzano do temperatury 35-40° i mieszano w tej temperaturze do zakończenia drugorzędowej kondensacji. Po zakończeniu reakcji do zawiesiny barwnika monochlorotriazynowego dodano sól warzonkę i wydzielony produkt odfiltrowano. Otrzymaną pastę zawieszono w 300 częściach wody, dodano 60 części 10% roztworu wodorotlenku sodowego do uzyskania wartości pH 10,5-11,5, 8 części Dyspergatora NNO oraz 1,5 części Olanu G i wysuszono w suszarni rozpyłowej. Otrzymano barwnik bardzo dobrze rozpuszczalny w wodzie, barwiący włókno celulozowe na żywy turkusowy odcień. Barwnik nadaje się szczególnie do wyciągowych metod barwienia.

Przykład IV. Osad sulfochlorku, otrzymany sposobem opisanym w przykładzie III, zawieszono w 1500 częściach wody i 500 częściach lodu i zneutralizowano roztworem wodorotlenku sodowego. Następnie dodano 16,5 części m-acetfenylenodwuaminy oraz 11,3 części kwasu aminometylenosulfonowego w postaci soli sodowej. Kondensację prowadzono w zakresie temperatur 0-50°, utrzymując wartość pH przez stopniowe dodawanie 25% wody amoniakalnej w granicach 8,0-8,5. Po zakończeniu reakcji produkt wysolono chlorkiem sodowym i odfiltrowano. Następnie w sposób analogiczny, jak opisany w przykładzie III, produkt kondensacji poddano kwaśnej hydrolizie oraz kondensacji z chlorkiem cyjanuru i amoniakiem.

Otrzymany barwnik monochlorotriazynowy wyodrębniono z masy reakcyjnej przez wysolenie chlorkiem sodowym i wysuszono pod zmniejszonym ciśnieniem, dodając uprzednio do pasty barwnika mieszaninę 10 części fosforanów jedno- i dwusodowego. Otrzymany barwnik o bardzo dobrej rozpuszczalności w wodzie barwi włókno celulozowe na kolor turkusowy o odcieniu nieco zieleni w stosunku do odcienia barwnika otrzymanego sposobem opisanym w przykładzie III.

Przykład V. Postępując sposobem opisanym w przykładzie IV zastępując kwas aminometylenosulfonowy równoważną ilością kwasu N-metylo-, N-etylo- albo N-β-hydroksyetyloaminometylenosulfonowego, otrzymano dalsze barwniki, barwiące włókna celulozowe w sposób reaktywny na kolor turkusowy o bardzo dobrych właściwościach użytkowych.

Przykład VI. Do barwnika dwuchlorotriazynowego, otrzymanego sposobem opisanym w przykładzie III, przez chlorosulfonowanie 57,6 części ftalocyjaniny miedziowej, kondensację z m-acetylofenylenodwuaminą i amoniakiem, hydrolizę grupy acetyloaminowej do aminowej oraz kondensację z chlorkiem cyjanuru, dodano 11,1 części kwasu aminometylenosulfonowego, podgrzano stopniowo do temperatury 45-50° i mieszano w tej temperaturze 4 godziny, utrzymując wartość pH przez wkraplanie roztworu węglanu sodowego w granicach 6,5-7,0. Po zakończeniu reakcji, barwnik wyodrębniono przez wysolenie i odfiltrowano. Następnie osad zapastowano z 3 częściami fosforanu jednosodowego i 6 częściami fosforanu dwusodowego i wysuszono pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymany barwnik o bardzo dobrej rozpuszczalności w wodzie barwi włókno na kolor turkusowy.

Przykład VII. Pastę sulfochlorku ftalocyjaniny miedziowej, otrzymaną sposobem opisanym w przykładzie III, zmieszano z 200 częściami lodu oraz 1000 częściami wody i zneutralizowano roztworem wodorotlenku sodowego. Do otrzymanej zawiesiny dodano 11,1 części kwasu aminometylenosulfonowego i prowadzono kondensację w temperaturze 10-20° w ciągu 1-2 godzin, utrzymując wartość pH przez stopniowe wkraplanie roztworu węglanu sodowego w granicach 7-7,5. Następnie dodano roztwór 22,5 części m-acetfenylenodwuaminy w 300 częściach wody i mieszano w temperaturze około 20° w ciągu dalszych 4-5 godzin, po czym podgrzano stopniowo w ciągu około 2 godzin do temperatury 50-60° i mieszano w tych warunkach 1-2 godzin. Podczas reakcji kondensacji utrzymywano wartość pH mieszaniny reakcyjnej przez wkraplanie roztworu węglanu sodowego w granicach 8-8,5. Otrzymany produkt wydzielono, odsączono i przemyto solanką. Następnie w sposób analogiczny do opisanego w przykładzie III produkt kondensacji poddano kolejno reakcji kwaśnej hydrolizy oraz kondensacji z chlorkiem cyjanuru i roztworem etyloaminy. Otrzymany barwnik barwi włókno celulozowe na kolor turkusowy.

Przykład VIII. Osad sulfochlorku otrzymany sposobem opisanym w przykładzie I, na drodze chlorosulfonowania ftalocyjaniny miedziowej, rozbełtano w mieszaninie 500 części lodu i 500 części wody, po czym dodano roztwór 16,5 części m-acetfenylenodwuaminy w 200 częściach wody, a następnie 10 części pirydyny i mieszano przez 6 godzin w temperaturze 0-10°, dodając 12,5 części węglanu sodowego w postaci 10% roztworu do pH = 6-6,5. Następnie dodano 5,5 części metyloaminy i mieszano w temperaturze 5-10° przez dalsze 4 godziny. Produkt wydzielono przez dodanie 70 części 30% kwasu solnego,

po czym odsączone i przemyto solanką. Otrzymany acetyloaminofenylosulfonamid poddano kwaśnej hydrolizie i kondensacji z chlorkiem cyjanuru i amoniakiem oraz standaryzacji w sposób analogiczny do opisanego w przykładzie III. Otrzymany barwnik barwi włókno celulozowe na żywy turkusowy odcień o bardzo dobrych własnościach użytkowych.

Barwienie wytworzonymi sposobem według wynalazku barwnikami prowadzi się znanymi metodami — między innymi niżej podanymi: 3 części barwnika, 2 części węglanu sodowego i 25 części mocznika rozpuszcza się w 75 częściach wody. Roztworem tym impregnuje się tkaninę bawełnianą, odżywa się ją w taki sposób, by nadmiar wagi próbki wynosił 75% i suszy w temperaturze 80°. Następnie materiał dogrzewa się w temperaturze 140° w ciągu 5 minut, płucze i gotuje w roztworze mydła. Otrzymuje się czyste turkusowe odcienie, odporne na światło i obróbkę moką.

Barwienie przez napawanie i utrwalanie za pomocą pary prowadzi się w sposób następujący: 1 część barwnika rozpuszcza się w 100 częściach wody. Roztworem tym napawa się tkaninę bawełnianą w napawarce i odżywa do 75% wilgotności. Następnie materiał suszy się, po czym napawa w temperaturze pokojowej roztworem zawierającym w 1 litrze 10 g wodorotlenku sodowego i 300 g chlorku sodowego, odżywa ponownie i poddaje działaniu pary w temperaturze 100-101° w ciągu 60 sekund, po czym płucze się, traktuje 0,5% roztworem wodorowęglanu sodowego, płucze ponownie i gotuje w 0,3% roztworze niejonowych środków piorących, płucze jeszcze raz i suszy.

Barwienie o krótkim czasie utrwalania prowadzi się w sposób następujący: 2 części barwnika rozpuszcza się w 100 częściach wody z dodatkiem 0,5 części soli sodowej kwasu m-nitrobenzenosulfonowego. Otrzymanym roztworem napawa się tkaninę bawełnianą, odżywa do 75% wilgotności i suszy. Następnie tkaninę napawa się w temperaturze 20° roztworem zawierającym 5 g wodorotlenku sodowego i 300 g chlorku sodowego w litrze, odżywa do 75% wilgotności, poddaje działaniu pary w temperaturze 100-103° w ciągu 20-30 sekund, płucze, gotuje w 0,3% roztworze niejonowego środka piorącego, ponownie płucze i suszy.

Barwienie przez napawanie i utrwalanie na zimno prowadzi się w sposób następujący: 2 części barwnika rozpuszcza się w 100 częściach wody. Po oziębieniu do otrzymanego roztworu barwnika dodaje się 5 części 10n ługu sodowego i 2 części chlorku sodowego. Roztworem tym napawa się tkaninę bawełnianą, wyżywa do 60% wilgotności i przechowuje w stanie wilgotnym w temperaturze pokojowej w ciągu 12-14 godzin. Następnie płucze się ją kolejno w zimnej i w gorącej wodzie i suszy.

Barwienie metodą wyciągową prowadzi się w sposób następujący: 2 części barwnika i 80 części fosforanu trójsodowego rozpuszcza się w 400 częściach wody, po czym roztwór rozcieńcza się do objętości 4000 części wodą. Po dodaniu 80 części chlorku sodowego wprowadza się do otrzymanej kąpieli farbiarskiej 100 części tkaniny bawełnianej, ogrzewa kąpiel do temperatury 60° w ciągu 30 minut, dodaje ponownie 80 części chlorku sodowego, podnosi temperaturę do 80° w ciągu 15 minut i utrzymuje w tej temperaturze w ciągu dalszych 30 minut. Następnie tkaninę płucze się i pierze w 0,3% roztworze niejonowego środka piorącego.

Drukowanie tkanin bawełnianych prowadzi się w sposób następujący: 2 części barwnika, zmieszanego z 20 częściami

mocznika, rozpuszcza się w 28 częściach wody i wlewa przy mieszaniu do 40 części 5% roztworu środka zagęszczającego — alginianu sodowego, po czym dodaje się do otrzymanej mieszaniny 10 części roztworu węglanu sodowego. Otrzymaną pastą drukuje się tkaninę bawełnianą, suszy i poddaje działaniu nasyconej pary w temperaturze 100° w ciągu 8 minut. Zadrutowaną tkaninę płucze się starannie zimną, a następnie gorącą wodą i suszy.

Barwienie wełny prowadzi się w sposób następujący: do kąpieli farbiarskiej, zawierającej w 3000 części wody 10 części krystalicznego siarczanu sodowego, 6 części 40% kwasu octowego, 0,5 części produktu kondensacji oleiloaminy i tlenu etylenu oraz 2 części barwnika, wprowadza się w temperaturze 50-80°, 100 części przędzy wełnianej. Kąpiel ogrzewa się do temperatury wrzenia w ciągu 30 minut i utrzymuje w stanie wrzenia w ciągu dalszej godziny. Następnie wybarwienie płucze się i suszy.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania barwników ftalocyjaninowych, przedstawionych w postaci wolnych kwasów za pomocą ogólnego wzoru 1, w którym Ft oznacza resztę ftalocyjaniny miedziowej, R oznacza atom wodoru lub grupę o wzorze 2, R₁ oznacza atom wodoru, grupę metylową, etylową lub β-hydroksyetylową, X oznacza grupę aminową, alkiloaminową, β-hydroksyetyloaminową, feniloaminową, N-metylo- albo N-etylofeniloaminową lub grupę o ogólnym wzorze 3, w którym R₁ ma wyżej podane znaczenie, symbole a, b i c oznaczają liczby całkowite lub ułamkowe, przy czym każdy z symboli a i c oznacza co najmniej liczbę 1, a suma a+b+c jest równa 3-4, **znamienny tym**, że wielosulfochlorek ftalocyjaniny poddaje się reakcji kondensacji z p- lub m-fenilenodwuaminą, ewentualnie z acetylo-p- lub z acetylo-m-fenilenodwuaminą i równocześnie ze związkami aminometylenosulfonowym o ogólnym wzorze 4, w którym R₁ ma wyżej podane znaczenie albo z amoniakiem względnie z monoalkiloaminą bądź z mieszaniną wyżej wymienionych związków, przy czym w przypadku użycia acetylowych pochodnych p- lub m-fenilenodwuaminy poddaje się otrzymany produkt po zakończeniu reakcji obu wyżej wymienionych kondensacji hydrolizie w środowisku kwaśnym, a następnie kondensuje się uzyskany związek z chlorkiem cyjanuru, a w dalszej kolejności — ze związkiem aminometylenosulfonowym o ogólnym wzorze 4, w którym R₁ ma wyżej podane znaczenie albo z amoniakiem względnie z monoalkiloaminą lub z aniliną albo z jej N-alkilowymi pochodnymi, a wytworzony barwnik monochlorotriazynowy nastawia się w postaci pasty lub w masie poreakcyjnej na pH 10,0-12,0 i po ewentualnym dodaniu środków dyspergujących, stabilizujących lub przeciwpłynnych suszy barwnik w suszarni rozpyłowej lub próżniowej.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że wytworzony barwnik monochlorotriazynowy zawierający grupę o wzorze 2 nastawia się w postaci pasty lub w masie poreakcyjnej na pH 6,9-7,2 i po ewentualnym dodaniu środków dyspergujących, stabilizujących lub przeciwpłynnych suszy barwnik w suszarni rozpyłowej lub próżniowej.

3. Sposób otrzymywania barwników ftalocyjaninowych, przedstawionych w postaci wolnych kwasów za pomocą ogólnego wzoru 1, w którym Ft oznacza resztę ftalocyjaniny miedziowej, R oznacza atom wodoru lub grupę o wzorze 2, R₁ oznacza atom wodoru, grupę metylową, etylową lub β-hydroksyetylową; X oznacza grupę aminową, alkilo-

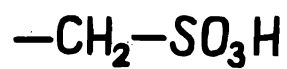
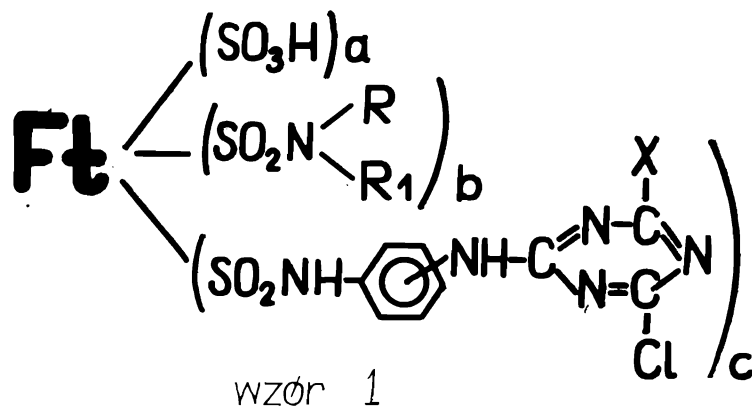
aminową, β -hydroksyetyloaminową, fenyloaminową, N-metylo- albo N-etylofenyloaminową lub grupę o ogólnym wzorze 3, w którym R_1 ma wyżej podane znaczenie, symbole a, b i c oznaczają liczby całkowite lub ułamkowe, przy czym każdy z symboli a i c oznacza co najmniej liczbę 1, a suma $a+b+c$ jest równa 3—4, **znamienny tym**, że wielosulfochlorek ftalocyjaniny poddaje się reakcji kondensacji z p- lub m-fenilenodwuaminą, ewentualnie z acetylo-p- lub z acetylo-m-fenilenodwuaminą i kondensuje uzyskany związek ze związkiem aminometylenosulfonowym o ogólnym wzorze 4, w którym R_1 ma wyżej podane znaczenie albo z amoniakiem względnie z monoalkiloaminą bądź z mieszaniną wyżej wymienionych związków, przy czym w przypadku użycia acetylowych pochodnych p- lub m-fenilenodwuaminy poddaje się otrzymany produkt po zakończeniu reakcji obu wyżej wymienionych kondensacji hydrolizie w środowisku kwaśnym, a następnie kondensuje się uzyskany związek z chlorkiem cyjanuru, a w dalszej kolejności — ze związkiem aminometylenosulfonowym o ogólnym wzorze 4, w którym R_1 ma wyżej podane znaczenie albo z amoniakiem, względnie z monoalkiloaminą lub z aniliną albo z jej N-alkilowymi pochodnymi, a wytworzony barwnik monochlorotriazynowy nastawia się w postaci pasty lub w masie poreakcyjnej na pH 10,0-12,0 i po ewentualnym dodaniu środków dyspergujących, stabilizujących lub przeciwpylnych suszy barwnik w suszarni rozpyłowej lub próżniowej.

4. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że wytworzony barwnik monochlorotriazynowy zawierający grupę o wzorze 2 nastawia się w postaci pasty lub w masie poreakcyjnej na pH 6,9-7,2 i po ewentualnym dodaniu środków dyspergujących, stabilizujących lub przeciwpylnych suszy barwnik w suszarni rozpyłowej lub próżniowej.

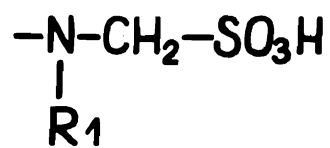
5. Sposób otrzymywania barwników ftalocyjaninowych, przedstawionych w postaci wolnych kwasów za pomocą ogólnego wzoru 1, w którym Ft oznacza resztę ftalocyjaniny

miedziowej, R oznacza atom wodoru lub grupę o wzorze 2, R_1 oznacza atom wodoru, grupę metylową, etylową lub β -hydroksyetylową, X oznacza grupę aminową, alkiloaminową, β -hydroksyetyloaminową, fenyloaminową, N-metylo- albo N-etylofenyloaminową lub grupę o ogólnym wzorze 3, w którym R_1 ma wyżej podane znaczenie, symbole a, b i c oznaczają liczby całkowite lub ułamkowe, przy czym każdy z symboli a i c oznacza co najmniej liczbę 1, a suma $a+b+c$ jest równa 3—4, **znamienny tym**, że wielosulfochlorek ftalocyjaniny poddaje się reakcji kondensacji ze związkiem aminometylenosulfonowym o ogólnym wzorze 4, w którym R_1 ma wyżej podane znaczenie albo z amoniakiem względnie z monoalkiloaminą bądź z mieszaniną wyżej wymienionych związków i kondensuje uzyskany związek z p- lub m-fenilenodwuaminą, ewentualnie z acetylo-p- lub z acetylo-m-fenilenodwuaminą, przy czym w przypadku użycia acetylowych pochodnych p- lub m-fenilenodwuaminy poddaje się otrzymany produkt po zakończeniu reakcji obu wyżej wymienionych kondensacji hydrolizie w środowisku kwaśnym, a następnie kondensuje się uzyskany związek z chlorkiem cyjanuru, a w dalszej kolejności — ze związkiem aminometylenosulfonowym o ogólnym wzorze 4, w którym R_1 ma wyżej podane znaczenie albo z amoniakiem względnie z monoalkiloaminą lub z aniliną albo z jej N-alkilowymi pochodnymi, a wytworzony barwnik monochlorotriazynowy nastawia się w postaci pasty lub w masie poreakcyjnej na pH 10,0-12,0 i po ewentualnym dodaniu środków dyspergujących, stabilizujących lub przeciwpylnych suszy barwnik w suszarni rozpyłowej lub próżniowej.

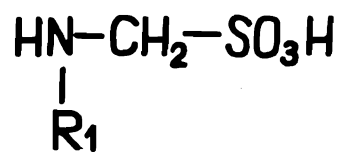
6. Sposób według zastrz. 5, **znamienny tym**, że wytworzony barwnik monochlorotriazynowy zawierający grupę o wzorze 2 nastawia się w postaci pasty lub w masie poreakcyjnej na pH 6,9-7,2 i po ewentualnym dodaniu środków dyspergujących, stabilizujących lub przeciwpylnych suszy barwnik w suszarni rozpyłowej lub próżniowej.



wzór 2



wzór 3



wzór 4