



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 24.IV.1961 (P 96 332)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 23.IV.1965

Kl. 22 ^{a, 47/08} ~~7/02~~

MKP C 09 6 **6096**

UKD **47/08**

Współtwórcy wynalazku: Andrzej Kujawski, Władysław Michalak, Hanna Kujawska, Krystyna Lewicka

Właściciel patentu: Instytut Przemysłu Organicznego, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania aryldów kwasu acetylooctowego zawierających rdzeń ftalocyjaniny

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych aryldów kwasu acetylooctowego zawierających rdzeń ftalocyjaniny, które mogą być stosowane jako komponenty bierne barwników nftalocjaninowych. Znane od niedawna barwniki stosowane do barwienia lodowego nie posiadają komponentów dających żywe i trwałe zielenie. Wiadomo, że wprowadzenie do komponentów biernych rdzenia ftalocyjaniny umożliwia uzyskanie trwałych i żywych zieleni.

Znane sposoby otrzymywania aryldów zawierających rdzeń ftalocyjaniny opierają się na reakcji kondensacji czterosulfochloru lub czterokarbocloru ftalocyjaniny z aminami niezawierającymi grup nadających im rozpuszczalność, a posiadającymi grupy hydroksylowe lub układy enolowe umożliwiające sprzężenie. (Chem. Zentr. Nr 1 str. 17288, 1960).

Stwierdzono, że można otrzymać aryldy zawierające pochodne ftalocyjaniny, posiadające właściwości komponentów biernych o ogólnym wzorze 1, w którym Fc oznacza ftalocyjaninę metaliczną lub bezmetaliczną oraz jej pochodne, X oznacza fenylen, dwufenylen, 1,2-dwufenylenoetylen, dwufenylenometan, dwufenylenosulfon, rodniki alifatyczne oraz produkty ich podstawienia, n jest równe 1, 2, 3 lub 4, kondensując pochodne ftalocyjaniny o ogólnym wzorze 2 w którym Fc, X, n mają znaczenie jak wyżej, z estrem kwasu acetylooctowego lub dwuketonem. Pochodne

2

aminowe ftalocyjaniny o ogólnym wzorze 2, otrzymuje się przez kondensację czterosulfochloru ftalocyjaniny z dwuaminami aromatycznymi lub alifatycznymi.

Kondensację pochodnej aminowej ftalocyjaniny z estrem kwasu acetylooctowego prowadzi się według wynalazku w rozpuszczalnikach organicznych takich jak pirydyna, dwumetyloformamid, pochodne benzenu lub mieszaniny tych rozpuszczalników w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika, natomiast kondensację pochodnej aminowej ftalocyjaniny z dwuketonem prowadzi się w środowisku wodnym przy wartości pH 7—8 w temperaturze 30—50°. Produkt reakcji wydziela się przez wykwaszenie kwasem solnym do wartości pH poniżej 3,4. W wypadku kondensacji z estrem kwasu acetylooctowego przed wykwaszeniem oddestylowuje się rozpuszczalnik z parą wodną.

Wprowadzony sposobem według wynalazku do komponentów biernych rdzeń ftalocyjaniny w którym aminowa pochodna ftalocyjaniny zawiera różne podstawniki określone we wzorze 2 symbolem X, stwarza możliwości uzyskania dużej palety barw, oraz otrzymywania komponentów biernych pochodnych ftalocyjaniny o różnych właściwościach w zależności od potrzeb farbiarstwa. Produkty otrzymane sposobem według wynalazku stosuje się jako składniki bierne barwników lodowych, do barwienia i do druku włókien pochodzenia roślinnego, na kolory zielone, oliwkowe lub brunatny, charaktery-

zujące się dużą trwałością na światło i czynniki mokre.

Przykład I. 21,5 g związku o ogólnym wzorze 2, w którym Fc oznacza ftalocyjaninę miedzi, X oznacza fenylen, n równa się 2, rozpuszcza się w temperaturze 70° w 150 g pirydyny i 150 g dwumetyloformamidu. Otrzymany roztwór wkrapla się do roztworu zawierającego 100 g pirydyny i 10,4 g estru acetylooctowego. Masę reakcyjną ogrzewa się do wrzenia, a wywiązujący się alkohol podczas reakcji oddestylowuje. Reakcję kondensacji prowadzi się przez 2 godziny do całkowitego oddestylowania wytwarzającego się alkoholu.

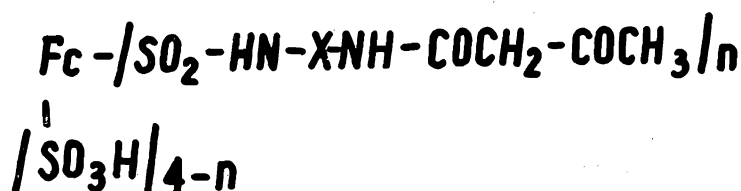
Następnie masę reakcyjną rozcieńcza się dwukrotną ilością wody, zakwasza kwasem solnym do wartości pH poniżej 3. Po wysuszeniu uzyskuje się 21,1 g związku o ogólnym wzorze 1, w którym Fc oznacza ftalocyjaninę miedzi, X oznacza fenylen, n równa się 2, co stanowi 85% wydajności teoretycznej. Otrzymany związek stosuje się jako składnik bierny barwników lodowych do barwienia i do druku włókien pochodzenia roślinnego na kolory zielone i oliwkowe trwałe na światło i czynniki mokre.

Przykład II. 21,5 g związku o ogólnym wzorze 2, w którym Fc oznacza ftalocyjaninę miedzi, X oznacza fenylen i n równa się 2, rozpuszcza się w 250 ml wody z dodatkiem 50%-owego wodnego roztworu NaOH do reakcji alkalicznej na fenoloftaleinę. Otrzymany roztwór ogrzewa się do temperatury 40—50°, przy czym w tej temperaturze wkrapla się w ciągu 1/2 godziny 5,1 g dwuketenu. W cza-

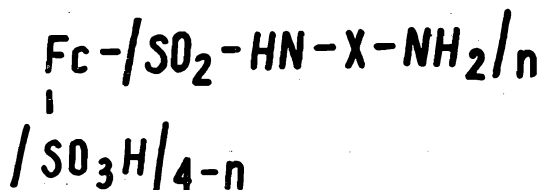
sie wkrapłania utrzymuje się wartość pH = 7—8. Po wdropleniu całości dwuketenu masę reakcyjną ogrzewa się do wrzenia, po czym chłodzi się do temperatury 60°, zakwasza kwasem solnym do wartości pH poniżej 3,4 i produkt sączy. Po wysuszeniu uzyskuje się 22,3 g związku o ogólnym wzorze 1, w którym Fc oznacza ftalocyjaninę miedzi, X oznacza fenylen, n równa się 2, co stanowi 90% wydajności teoretycznej. Otrzymany związek stosuje się jako składnik bierny barwników lodowych do barwienia i do druku włókien pochodzenia roślinnego na kolory zielone i oliwkowe trwałe na światło i czynniki mokre.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania aryldów kwasu acetylooctowego o ogólnym wzorze 1, w którym Fc oznacza ftalocyjaninę metaliczną lub bezmetaliczną, X oznacza fenylen, dwufenylen, 1,2-dwufenylenoetylen, dwufenylenomocznik, dwufenylenometan, dwufenylenosulfon, rodniki alifatyczne oraz produkty ich podstawienia n jest równe 1, 2, 3, 4 stosowanych jako komponenty bierne barwników lodowych, znamienny tym, że aminy pochodne ftalocyjaniny o ogólnym wzorze 2, w którym Fc, X, n mają znaczenie podane wyżej kondensuje się z estrem kwasu acetylooctowego w środowisku rozpuszczalnika organicznego np. pirydyny, dwumetyloformamidu w temperaturze wrzenia lub z dwuketenem w środowisku wodnym w temperaturze 30°—50° przy wartości pH 7—8.



Wzór 1



Wzór 2