

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

241512
(11) (B2)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

(22) Přihlášeno 29 09 81
(21) (PV 6949-82)

(32) (31) (33) Právo přednosti od 30 09 81
(P 31 38 864.7)
Německá spolková republika

(40) Zveřejněno 22 08 85

(45) Vydáno 15 09 87

(51) Int. Cl.⁴
C 09 B 47/24

(72)

Autor vynálezu

MISCHKE PETER dr., BAD SODEN AM TAUNUS;
FUCHS HERMANN dr., KÖNIGSTEIN/TAUNUS (NSR)

(73)

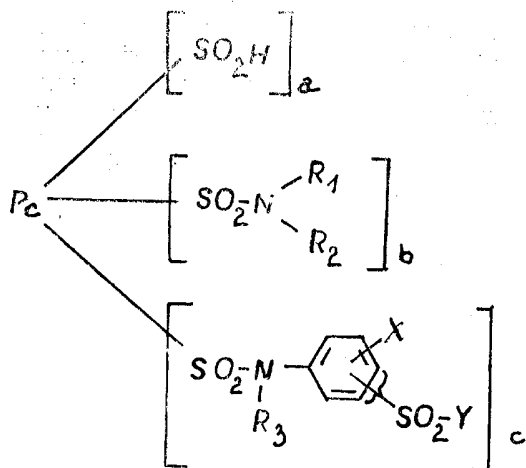
Majitel patentu

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, FRANKFURT AM MAIN (NSR)

(54) Způsob výroby derivátů ftalocyaninu rozpustných ve vodě a reaktivních vůči vláknům

1

Vynález se týká způsobu výroby nových derivátů ftalocyaninu rozpustných ve vodě a reaktivních vůči vláknům, které odpovídají obecnému vzorci I



(1)

v němž

Pc znamená zbytek ftalocyaninu, popřípadě obsahující kov, přičemž sulfoskupiny, popřípadě sulfonamidogrupy jsou vázány v polohách 3 aromatických kruhů ftalocyaninu,

R₁ a R₂ znamenají atom vodíku nebo alky-

2

lovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, která je popřípadě substituována methoxyskupinou, ethoxyskupinou, propoxyskupinou, skupinou C₂H₅-O-C₂H₄-O-, acetylaminoskupinou, karboxyskupinou, dimethylaminoskupinou, diethylaminoskupinou, β-hydroxyethylaminoskupinou, β-hydroxyskupinou, N-fenylureidoskupinou nebo N-cyklohexylureidoskupinou, nebo znamenají allylovou skupinu nebo cyklohexylovou skupinu, nebo fenyllovou skupinu, která je popřípadě substituována methylovou skupinou, methoxyskupinou nebo karboxyskupinou, přičemž zbytky R₁ a R₂ mohou být stejné nebo vzájemně rozdílné, nebo R₁ a R₂ společně s atomem dusíku představují morfolinový, pyrrolidinový, piperidinový nebo N-methylpiperazinový zbytek.

R₃ znamená atom vodíku nebo methylovou skupinu a

X znamená atom vodíku, methylovou skupinu nebo methoxyskupinu,

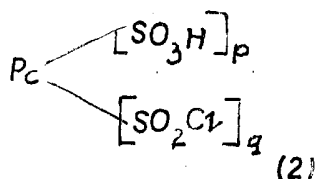
Y znamená vinylovou skupinu, tj. skupinu -CH=CH₂ nebo skupinu -CH₂-CH₂-OSO₃H, -CH₂-CH₂-SSO₃H, -CH₂-CH₂-OPO₃H₂, -CH₂-CH₂-Cl nebo -CH₂-CH₂-OH,

a znamená číslo mezi 0 a 2,

b znamená číslo mezi 0 a 2, a

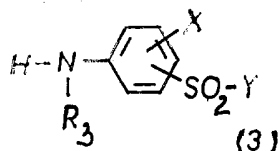
c znamená číslo mezi 1,7 a 2,6, s tím, že součet a, b a c činí nejvýše 4,

který spočívá v tom, že se ftalocyaninsulfochlorid obecného vzorce 2



v němž

Pc má shora uvedený význam,
p znamená číslo od 0 do 1 a
q znamená číslo od 2 do 4, s tím, že součet p a q činí nejvýše 4,
ve vodném prostředí uvádí v reakci s aminem obecného vzorce 3



v němž

R₃, X a Y mají shora uvedené významy, ve formě koncentrovaného vodného roztoku, popř. suspenze 1,5 až 3 mol na 1 litr vody při hodnotě pH od 3 do 8 a při teplotě od 0 do 100 °C, v přítomnosti činidla vázajícího kyselinu a v přítomnosti pyridinu, pyridinsulfonové kyseliny nebo pyridinkarboxylové kyseliny, jako urychlovače reakce a popřípadě s dalším aminem obecného vzorce 4



v němž

R₁ a R₂ mají shora uvedené významy, při pH od 3 do 7 a při teplotě od 0 do 30 °C v přítomnosti činidla vázajícího kyselinu, nebo se ftalocyaninsulfochlorid obecného vzorce 2 nechá reagovat se směsí aminů obecných vzorců 3 a 4 při hodnotě pH od 3 do 7 a při teplotě od 0 do 30 °C v přítomnosti činidla vázajícího kyselinu a pyridinu, pyridinsulfonové kyseliny nebo pyridinkarboxylové kyseliny jako urychlovače reakce, načež se popřípadě získané deriváty ftalocyaninu obecného vzorce 1 v případě, že Y v použitém aminu obecného vzorce 3 znamená skupinu -CH₂-CH₂-OH, převedou působením sulfatačního činidla na odpovídající deriváty ftalocyaninu, ve kterých Y znamená skupinu -CH₂-CH₂-OSO₃H.

Nová barviva shora uvedeného obecného vzorce 1 jsou vhodná k barvení nebo potiskování vlny, hedvábí, vláknitých materiálů z lineárních polyamidů, zejména z vláken

obsahujících hydroxylové skupiny, jako z nativní nebo regenerované celulózy, nebo k barvení usní.

Z německých patentních spisů 1 179 317 a 1 283 997, DE-OS 1 795 140 a amerického patentního spisu 3 062 830 jsou již známa barviva struktury s β-sulfatoethylsulfonylovými skupinami reaktivními vůči vláknům. Tato barviva se hodí k barvení a potiskování vláknitých materiálů z celulózy.

Na rozdíl od dosavadního stavu techniky byla nyní nalezena menší skupina reaktivních ftalocyaninových barviv [srov. shora uvedený obecný vzorec 1], kterážto barviva se vyznačují překvapivě dobrou difúzní schopností a reaktivitou a mají tudíž velmi cenné aplikačně technické vlastnosti, čímž podstatnou měrou převyšují barviva uvedená v příkladech citovaných patentních spisů.

Ve shora citovaných patentních spisech, které jsou pokud jde o barviva, která jsou v nich chráněna, velmi široce formulovány, se však nic neuvádí o tom, že by barviva ze skupiny tam uváděné, která mají větší počet reaktivních skupin, měla zvláště dobrou difúzní schopnost a vyznačovala se tudíž velmi cennými vlastnostmi jako barviva. Z příkladů shora citovaných patentních spisů, vyplývá, že podle tam uváděné pracovní metody kondenzace ftalocyaninsulfochloridů s aminy obsahujícími reaktivní skupinu se získají barviva, která obsahují v průměru nejvýše 1,5 reaktivní skupiny na 1 molekulu barviva.

Na rozdíl od shora uvedeného mají nová barviva shora uvedeného obecného vzorce 1 v průměru alespoň 1,7 reaktivní skupiny na 1 molekulu barviva. Zvláštní barvicí vlastnosti barviv podle vynálezu však nespočívají pouze ve zvýšeném počtu reaktivních skupin obsažených v molekule barviva, nýbrž také ve struktuře nakondenzovaných aromatických aminů shora uvedeného obecného vzorce 3. Naproti tomu se při reakci ftalocyaninsulfochloridů s alifatickými nebo aralifatickými aminy obsahujícími reaktivní skupiny získávají barviva, která — pokud jde o jejich aplikačně technické vlastnosti při barvení vláknitého materiálu z celulózy — se nijak výhodně neliší ve srovnání s barvivy náležejícími ke stavu techniky. Barvicí vlastnosti barviv podle vynálezu se mohou navíc příznivě ovlivnit nakondenzováním primárních nebo sekundárních aminů.

Barviva podle vynálezu se oproti barvivům popsaným ve shora citované literatuře vyznačují na základě své překvapivě vysoké difúzní schopnosti a své zvýšené reaktivity tím, že již po relativně krátké prodlevě při klocování s krátkou prodlevou dosahují na vláknitém materiálu úplné sytosti vybarvení, tj. s barvivy podle vynálezu se vybarvovací procesy dají provádět v podstatě kratší době. Na základě uvedených překvapivých vlastností vykazují barviva podle vynálezu jak při tisku, tak také zejména při barvení

lepší stupeň vybarvení než barviva známá z citované literatury, která mají nejbližší srovnatelnou strukturu. To znamená, že k dosažení stejného stupně vybarvení se musí používat méně barviva, čímž také méně barviva odchází do odpadních vod (tato skutečnost je výhodná z hlediska ekologického).

Ve skupině $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Z}$ ve významu symbolu Z ve shora uvedeném obecném vzorci 1 znamená symbol Z např. skupinu $-\text{OSO}_3\text{H}$, $-\text{SSO}_3\text{H}$, $-\text{OPO}_3\text{H}_2$, $-\text{Cl}$ nebo $-\text{OH}$.

Z barviv podle vynálezu shora definovaného obecného vzorce 1 nutno zdůraznit jako zvláště cenná ta barviva obecného vzorce 1, v němž R_3 a X znamenají atom vodíku a Y znamená skupinu $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H}$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SSO}_3\text{H}$ nebo $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$.

Barviva obecného vzorce 1 se při syntéze získávají obvykle ve formě směsí jednotlivých barviv, která se navzájem liší stupněm substituce a, b a c, a proto se při znázorňování vzorců vyjadřujících barviva podle vynálezu uvádějí desetinná čísla pro indexy a, b a c. Tyto zlomky představují průměrné hodnoty, které se experimentálně a analyticky dají zjistit.

Za účelem výroby barviv podle vynálezu se postupuje tak, že se kondenzační reakce provádějí v relativně koncentrovaných roztocích, popřípadě suspenzích. Postupuje se přitom tak, že se aromatické aminy obecného vzorce 3 v množství 1,5 až 3 mol na 1 litr vody rozpustí, popřípadě předběžně rozpustí a v těchto koncentrovaných roztocích se provádí kondenzační reakce s kovuprostými ftalocyaninsulfochloridy obecného vzorce 2 nebo výhodně s ftalocyaninsulfochloridy obsahujícími kov obecného vzorce 2, přičemž se možná kondenzace s aminy obecného vzorce 4 může provádět současně nebo v návaznosti na první kondenzační reakci. V mnoha případech se doporučuje asi po 2 až 4 hodinách trvání reakce zředit reakční směsí polovičním až celým množstvím z původně použitého množství vody, aby se zajistilo dobré míchání roztoků barviva.

Aromatické aminy uvedeného vzorce 3 se ve srovnání s ftalocyaninsulfochloridem uvedeného obecného vzorce 2 používají v molárním nadbytku 20 až 70 % nad molární množství, které je určené příslušnou hodnotou indexu c (srov. vzorec 1).

Takto vyrobená barviva se vyznačují překvapivě vynikajícími aplikačně technickými vlastnostmi, kterými podstatnou měrou převyšují známá barviva, která se vyrábějí v méně koncentrovaných roztocích (asi 0,2 až 1 mol aromatického aminu na 1 litr vody).

Jako výchozí sloučeniny obecného vzorce 2 se používají například chloridy sulfonové kyseliny nebo chloridy sulfonové kyseliny obsahující sulfoskupiny kovu prostého ftalocyaninu, výhodně však ftalocyaninů obsahujících kov jako je například

3-Cu-ftalocyanin-disulfochlorid,

3-Cu-ftalocyanin-trisulfochlorid,

3-Cu- nebo 3-Ni-ftalocyanintetrasulfochlorid,

3-Co-ftalocyanin-trisulfochlorid nebo

3-Cu-ftalocyanin-trisulfochlorid-monosulfonová kyselina.

Chloridy sulfonové kyseliny obecného vzorce 2 se vyrábějí známými způsoby (srov. německý patentní spis 891 121).

Aromatické aminy obecného vzorce 3 jsou představovány například následujícími sloučeninami:

3- β -sulfatoethylsulfonylanilin,

3- β -thiosulfatoethylsulfonylanilin,

3- β -fosfatoethylsulfonylanilin,

2-methoxy-5- β -sulfatoethylsulfonylanilin,

4- β -sulfatoethylsulfonylanilin,

4- β -chlorethylsulfonylanilin,

4- β -fosfatoethylsulfonylanilin,

4- β -thiosulfatoethylsulfonylanilin,

4-methoxy-5- β -sulfatoethylsulfonylanilin,

2-methoxy-4- β -sulfatoethylsulfonylanilin

nebo jejich β -hydroxyethylsulfonylderiváty.

Jako aminy vzorce 4 přicházejí v úvahu například: amoniak, methylamin, ethylamin, n- a isopropylamin, n-, iso-, sek. a terc. butylamin, ethanolamin, aminopropanol, N-methylethanolamin, dimethylamin, diethylamin, di-iso-propylamin, diethanolamin, methoxyethylamin, hydroxyethoxyethylamin, 3-methoxy-, 3-ethoxy-, 3-isopropoxy-, 3-kyan-, 3-acetaminopropylamin, allylamin, 1- a 2-methyllylamin, krotylamin, n- a isoamylamin, aminopropionová kyselina, aminokapronová kyselina, taurin, 2-aminoethanfosfonová kyselina, cyklohexylamin, benzylamin, fenylethylamin, anilin, methyl- a methoxyanilin, N,N-dimethyl- a N,N-diethylpropylen 1,3-diamin, N-hydroxyethylethylendiamin, di-n- a di-o- a di-isobutylamin, morfolin, pyrrolidin, piperidin, N-methylpiperazin, N-methyl- a N-ethylcyklohexylamin, N-methyl-, N-ethyl- a N- β -hydroxyethylamin, 4-aminobenzenkarboxylová kyselina a 3-aminobenzensulfonová kyselina a 3-aminobenzensulfonová kyselina, 3-(N'-fenylureido)propylamin, 2-(N'-isopropylureido)ethylamin.

Činidly vázajícími kyselinu, která se po-

užívají při postupu podle vynálezu jsou například hydroxidy, uhličitany, hydrogenuhličitany, sekundární a terciární fosforečnany, boráty nebo acetáty kovů první až třetí skupiny periodického systému, výhodně sloučeniny sodné a draselné jakož i sloučeniny vápenaté.

Pyridinsulfonovými kyselinami nebo pyridinkarboxylovými kyselinami, které se používají jako urychlovače reakce, jsou zejména pyridin-mono-, di- a -trisulfonové kyseliny, pyridin-mono-, -di- a -tri-karboxylové kyseliny, dále jejich deriváty, které jsou v heterocyklu substituovány neionogenními substituenty, jako například methyl- a ethylsubstituované pyridinsulfonové kyseliny nebo pyridinkarboxylové kyseliny. Takovými pyridinderiváty jsou například

pyridin-2-sulfonová kyselina,
pyridin-3-sulfonová kyselina,
pyridin-4-sulfonová kyselina,
pyridin-2-karboxylová kyselina,
pyridin-3-karboxylová kyselina,
pyridin-4-karboxylová kyselina,
pyridin-2,3-dikarboxylová kyselina,
pyridin-2,4-dikarboxylová kyselina,
pyridin-2,5-dikarboxylová kyselina,
pyridin-2,6-dikarboxylová kyselina,
pyridin-3,4-dikarboxylová kyselina,
pyridin-3,5-dikarboxylová kyselina,
pyridin-2,3,4-trikarboxylová kyselina,
pyridin-2,4,5-trikarboxylová kyselina,
2-methylpyridin-3-sulfonová kyselina,
4-methylpyridin-3-karboxylová kyselina,
4-ethylpyridin-3-karboxylová kyselina,
6-methylpyridin-3-karboxylová kyselina,
4,6-dimethylpyridin-2-karboxylová kyselina,
2,6-dimethylpyridin-3-karboxylová kyselina
2-methylpyridin-3,4-dikarboxylová kyselina.

Zvláště výhodné a výhodné je použití pyridin-3-karboxylové kyseliny (nikotinové kyseliny), která je prakticky nejedovatá a je

bez zápachu (srov. německý patentní spis č. 2 824 211 a DE-OS 2 906 442).

Izolace ftalocyaninových barviv získaných shora popsanými postupy se provádí obvyklým způsobem, vysolením, například chloridem sodným nebo chloridem draselným, nebo/a okyselením minerální kyselinou nebo odpařením neutrálního nebo slabě kyselého vodného roztoku barviva, výhodně při mírně zvýšené teplotě a při sníženém tlaku.

Sloučeniny vzorce 1 se zpravidla získávají ve formě svých solí, výhodně ve formě solí s alkalickými kovy, jako solí sodných a draselných, a jako takové se používají k barvení a potiskování vláknitých materiálů z vlny, hedvábí, lineárních polyamidů, zejména však materiálů obsahujících hydroxylové skupiny, jako je celulóza, například z lnu, regenerované celulózy a především z bavlny, dále pak k barvení usní.

Barvení barvivy podle vynálezu se provádí obvyklým způsobem, například tak, že se vláknitý materiál za sucha nebo při mírně zvýšené teplotě impregnuje vodným roztokem barviva, který popřípadě obsahuje alkalicky účinná činidla a neutrální anorganické soli, materiál se odmáčkne, a takto aplikovaná barviva se — popřípadě po mezisúšení — fixují. Jestliže používaná klocovací lázeň obsahuje alkalicky účinné činidlo, provádí se následující fixace například krátkodobou prodlevou impregnovaného zboží. Při tomto známém a v barvicí praxi velmi rozšířeném klocování postupu s krátkou prodlevou se barviva vyrobená postupem podle vynálezu vyznačují v důsledku své překvapivě vysoké difúzní schopnosti a své zvýšené reaktivity tím, že se jimi již po 4 hodinách prodlevy dosáhne úplné intenzity vybarvení, zatímco pomocí strukturně nejbližše srovnatelných barviv popsaných ve shora citované literatuře se úplné intenzity vybarvení dosahuje teprve až asi po 12 až 24 hodinách. V důsledku toho se dají barvicí procesy za použití barviv podle vynálezu provádět výhodně v podstatě kratší době, což má velkou výhodu, neboť se barvicí zařízení mohou lépe využívat a je tím umožněno vyšší prosazení vztaženo na barvený materiál.

Při použití barviv podle vynálezu vytahovacím postupem dosahuje se o 20 až 30 % vyšší intenzity vybarvení ve srovnání s nejbližše srovnatelnými barvivy známými z citované literatury, tzn., že k dosažení stejně sytých vybarvení je možno použít méně barviva čímž se dostává také méně barviva do odpadních vod po barvení. Barviva podle vynálezu jsou tudíž příznivější z ekologického hlediska.

Také při potiskování textilií se při použití barviv podle vynálezu dosahuje poněkud příznivější barevné skladby. Kromě toho vybarvují nová barviva, například nelouhovanou celulózu lépe než známá barviva.

Na vlně se pomocí nových barviv rovněž dosahuje podstatně vyšší intenzity vybarvení.

Na shora uvedených vláknitých materiálech se pomocí barviv podle vynálezu dosahuje barevně velmi cenných vybarvení a tisků, které se vyznačují velmi vysokými stálostmi na světle, dobrými až velmi dobrými mokřými stálostmi a dobrými až velmi dobrými stálostmi v otěru.

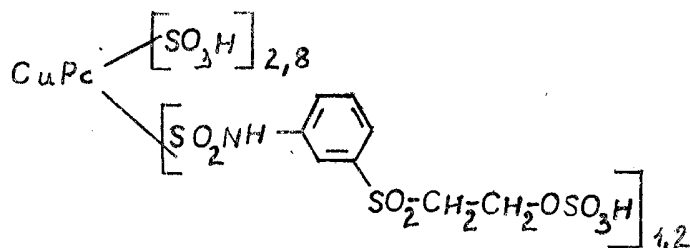
Nová barviva se dobře rozpouštějí ve vodě a mají velmi dobrou rozpustnost v alkalických barvicích a klocovacích lázních obsahujících elektrolyty.

Dále uvedené příklady slouží k objasnění vynálezu. Díly procenta, pokud není uvedeno jinak, jsou míněny hmotnostně.

Díly hmotnostní jsou k dílům objemovým v poměru jako kilogram k litru.

Příklad 1

84,3 dílu 3- β -sulfatoethylsulfonylanilinu se suspenduje ve 160 dílech vody (tj. přibližně 1,875 mol na 1 litr) a přisypáním hydrogenuhličitanu sodného se hodnota pH roztoku upraví na 6. Do tohoto roztoku se přidá 87,2 dílu Cu-ftalocyanintrisulfochloridu v suchém stavu nebo ve formě ještě mírně vlhkého filtračního koláče, potom se přidá 5 dílů pyridinu a provádí se kondenzace při teplotě 10 až 13 °C, přičemž se přidáváním hydrogenuhličitanu sodného udržuje hodnota pH od 5,5 do 6. Pokud by v průběhu reakce nabývala kondenzační směs kašovitou konzistenci, pak je možné po 3 až 4 hodinách čas od času ředit tuto kondenzační směs vodou, aby se zajistila dobrá míchatelnost kondenzační směsi. Reakční směs se míchá tak dlouho až již hodnota pH zůstává konstantní, čehož se dosáhne asi po 6 hodinách. Potom se reakční směs zředí asi 100 díly vody a směs se míchá další 2 hodiny při teplotě asi 40 °C. Potom se odebere malý, přesně odměřený podíl roztoku barviva a určí se z něj diazotační číslo a z něho se vypočte kondenzační stupeň c (srov. obecný vzorec 1).



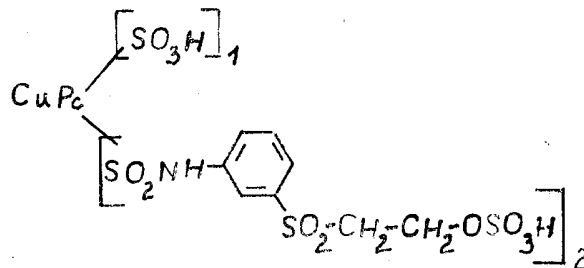
které má ve srovnání s barvivem podle vynálezu shora uvedené aplikačně-technické nedostatky.

Příklad 2

73,1 dílu 3- β -sulfatoethylsulfonylanilinu se rozpustí ve 130 dílech vody přidáním asi 20 dílů hydrogenuhličitanu sodného při pH 6. Do tohoto roztoku se za míchání přidá 97 dílů 3-Cu-ftalocyanintetrasulfochloridu v suchém stavu nebo ve formě vlhkého filtračního

Potom se barvivo vysráží přidáním chloridu sodného (v množství 15 %, vztaženo na objem roztoku), odfiltruje se a vysuší se při teplotě 60 °C za sníženého tlaku.

Získá se tyrkysově modré barvivo obsahující sůl, jehož vzorec podle shora provedené stanovení a podle analýzy, vyjádřený ve formě volné kyseliny, má následující podobu



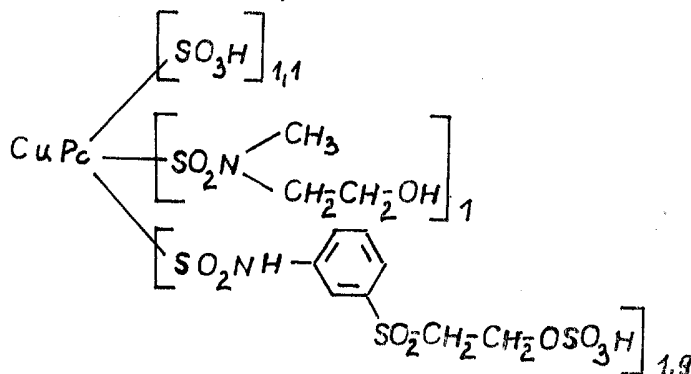
Toto barvivo poskytuje za použití aplikačních a fixačních metod obvyklých a známých pro barviva, která jsou reaktivní vůči vláknům, na bavlně jasné tyrkysově modré vybarvení s vysokou intenzitou vybarvení.

Ve srovnání s barvivem, která jsou popsána v německém patentním spisu 1 179 317, příklad 1, popř. v německém patentním spisu 2 824 211, příklad 1, vyznačuje se barvivo podle vynálezu tím, že se při jeho použití při klocování postupu s krátkou prodlevou dosáhne již po 4 hodinách úplného stupně vybarvení, zatímco při použití známých barviv je k tomu zapotřebí 12 až 24 hodin. Při barvení vytahovacím postupem se s barvivem podle vynálezu ve srovnání s již známými barvivem dosahuje o asi 20 až 30 % vyššího stupně vybarvení.

Postupuje-li se podle údajů uvedených v německém patentním spisu 1 179 317, příklad 1, a provádí-li se kondenzační reakce za značného zředění, které se tam uvádí (0,2 mol 3- β -sulfatoethylsulfonylanilinu na 1 litr vody jako reakčního prostředí), pak se získá barvivo vzorce

ho koláče, dále se přidá 5 dílů pyridinu a provádí se kondenzace při teplotě 10 až 13 stupňů Celsia, přičemž se hodnota pH přisypáváním hydrogenuhličitanu sodného udržuje v rozmezí od 5,5 do 6. Asi po 4 až 5 hodinách (když kapková zkouška probíhá téměř jednoduše) se přidá 9 dílů N-methylaminoethanolu (ve formě hydrochloridu ve vodném roztoku) a kondenzace se dokončí při hodnotě pH 6 mícháním přes noc při teplotě

tě místnosti. Reakční směs se zředí asi 100 až 200 díly vody, odebere se přesně odměřená část roztoku barviva a z toho vzorku se stanoví diazotační konstanta. Z té pak vyplývá podíl nenakondenzovaného 3- β -sulfoethylsulfonylanilinu a z rozdílu mezi celkem použitým množstvím 3- β -sulfoethylsulfonylanilinu kondenzační stupeň c. Barvivo se izoluje rozmícháním s chloridem sodným



Pomocí tohoto barviva se na bavlně a vlně dosáhne za použití aplikačních a fixačních metod obvyklých a známých pro barviva, která jsou reaktivní vůči vláknům, tyrkysově modrých vybarvení a tisků s vysokou intenzitou vybarvení. Oproti strukturně nejblíže srovnatelným barvivům, která jsou popsána v německém patentním spisu 1 179 317, příklad 2, popřípadě v německém patentním spisu 1 283 997, příklad 2, popřípadě v německém patentním spisu 2 824 211, příklad 2, jakož i příklad 3a, dosahuje se tímto barvivem podle vynálezu na bavlně klocovacím postupem s krátkou prodlevou již po době 4 hodin plně barevné intenzity, zatímco při použití známých barviv je k tomu zapotřebí 24 hodin, přičemž se dosahuje ještě poněkud nižší výtěžnosti barviva.

Při vytahovacím postupu se pomocí barvi-

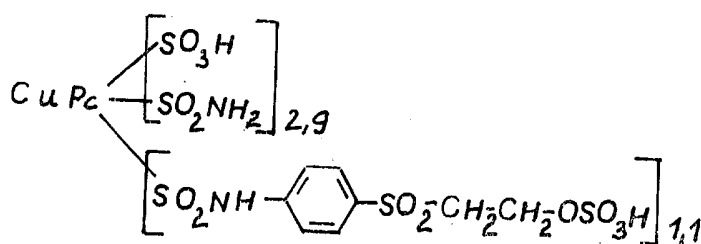
[množstvím 20 %, vztaženo na objem roztoku], odfiltrováním a vysušením za sníženého tlaku při teplotě 50 °C.

Získá se tyrkysově modré barvivo obsahující sůl, jehož struktura podle shora provedeného stanovení a podle analýzy odpovídá přibližně (znázorněno ve formě volné kyseliny) vzorci

va podle vynálezu dosáhne na bavlně o asi 20 % vyšší stupeň vybarvení. Stejněho účinku se pomocí tohoto barviva dosáhne na vlně při barvení ze slabě kyselé barvicí lázně (za použití kyseliny octové), přičemž se dosahuje barevně intenzivnějších vybarvení. (Při všech pokusech se srovnávacími vybarveními se používá vždy barviva v množství se stejným obsahem čistého barviva).

Tyrkysově modrá vybarvení a tyrkysově modré tisky dosažené barvivem podle vynálezu se vyznačují velmi dobrými stálostmi na světle a velmi dobrou odolností vůči praní, jakož i dobrou až velmi dobrou stálostí v otěru.

Při dalším zpracování strukturně nejblíže srovnatelného barviva uvedeného v německém patentním spisu 1 283 997, příklad 2, se získá produkt vzorce



který má ve srovnání s barvivem podle vynálezu shora uvedené koloristické nevýhody.

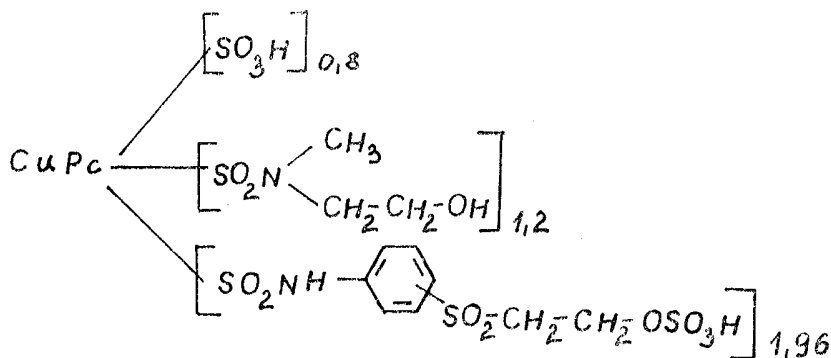
Příklad 2a

Postupuje-li se způsobem popsaným v příkladu 2, avšak použije se místo tam použitého N-methylaminoethanolu ekvivalentního množství dále uvedeného aminu, pak se získá podle vynálezu rovněž barvivo se srovnatelně velmi dobrými koloristickými vlastnostmi, ve kterých tato barviva podle vynálezu zřetelně převyšují strukturně nejblíže srovnatelná známá barviva:

aminoethanol, diethanolamin, morfolin, methoxyethylamin, 2-methoxypropylamin, 3-isopropoxypropylamin, 3-aminopropanol, hydroxyethoxyethylamin, 3-acetaminopropylamin, amoniak, ethylamin, n- a isopropylamin, n-, iso-, sek. a terc.butylamin, aminopropionová kyselina, -aminokapronová kyselina, cyklohexylamin, fenylethylamin, N- β -hydroxyethylethylendiamin, piperidin, anilin, 4-aminobenzoová kyselina nebo N-cyklohexylareidoethylamin.

Příklad 3

Směs 56,2 dílu 4- β -sulfatoethylsulfonylanilinu a 39,3 dílu 3- β -sulfatoethylsulfonylanilinu se suspenduje ve 185 dílech vody (asi 1,84 mol/litr). Přidáním hydrogenuhlíčitanu sodného se hodnota pH upraví na 6 až 6,5, čímž vznikne roztok. Do tohoto roztoku se přidá za dobrého míchání 97 dílů 3-Cu-ftalocyanin-tetrasulfochloridu v suchém stavu nebo ve formě ještě slabě vlhkého filtračního koláče, přidá se 5 dílů pyridinu a kondenzace se nechá proběhnout při teplotách v rozmezí od 10 do 15 °C, přičemž použitím hydrogenuhlíčitanu sodného se hodnota pH reakční směsi udržuje mezi asi 5,5 a 6. Asi po 5 až 6 hodinách se reakční směs zředí



Za použití tohoto barviva se na bavlně a vlně pomocí aplikačních a fixačních metod, obvyklých pro barviva reaktivní vůči vláknům, dosahuje tyrkysově modrých vybarvení a tisků s velmi dobrými stálostmi. Zdůraznit nutno rovněž opět rychlé vybarvení při použití klocovacího postupu, jakož i dobrou sytost vybarvení, které se dosahuje vytahovacím postupem.

Příklad 4

Postupuje se způsobem popsaným v příkladu 2 kondenzací 73,1 dílu 3- β -sulfatoethylsulfonylanilinu s 97 díly 3-Cu-ftalocyanintetrasulfochloridu, použije se však místo tam používaného N-methylaminoethanolu v množství 9 dílů, 12 dílů některé směsi aminů, která sestává z přibližně stejných částí, N-methylaminoethanolu, ethanolaminu, diethanolaminu, morfolinu a methoxypropylaminu.

Rezultující směsné barvivo se po vyčeření za použití směsi uhlí a silikagelu a po následujícím sušení za rozprašování získá ve formě modrošedého prášku obsahujícího sůl. Kondenzační stupeň c se stanoví podle údajů obsažených v příkladu 2 a činí 1,92.

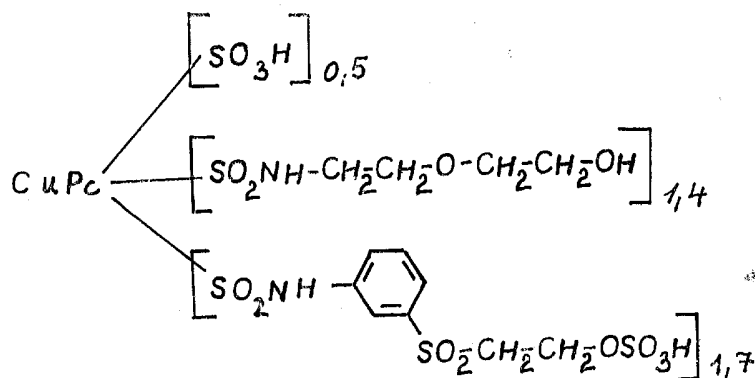
asi 200 díly vody, přidá se 11,3 dílu N-methylaminoethanolu (ve formě hydrochloridu ve vodném roztoku) a kondenzace se dokončí mícháním přes noc při teplotě místnosti, přičemž se pomocí fosfátového pufru udržuje hodnota pH na 6. Po stanovení stupně kondenzace c metodou popsanou v příkladu 1, popřípadě 2, se barvivo izoluje vysolením při teplotě 35 až 40 °C chloridem draselným (v množství 15 %, vztaženo na objem roztoku), odfiltrováním a vysušením při teplotě 50 až 60 °C za sníženého tlaku.

Získá se tyrkysově modré barvivo obsahující sůl, jehož struktura podle shora uvedeného stanovení stupně kondenzace je vyjádřena směsí isomerů přibližného (znnázor-něno ve formě volné kyseliny) vzorce

Získané směsné barvivo skýtá za použití aplikačních a fixačních metod obvyklých pro barviva, která jsou reaktivní vůči vláknům, na bavlně a vlně jasné tyrkysově modré vybarvení. Uvedené barvivo se vyznačuje vysokou rychlostí fixace při použití klocovacího způsobu barvení a velmi dobrým stupněm vybarvení při vytahovacím postupu. Stálosti vybarvení a tisků jsou velmi dobré.

Příklad 5

Kondenzace 78,7 dílu 3- β -sulfatoethylsulfonylanilinu s 92 díly 3-Cu-ftalocyaninsulfochloridu, který obsahuje v průměru 3,6 sulfochloridových skupin, se provádí podle údajů uvedených v příkladu 2, použije se však místo tam používaného N-methylaminoethanolu, 17 dílů diglykolaminu. Po stanovení počtu reaktivních skupin podle metody, která je popsána v příkladu 2, se barvivo izoluje vysolením chloridem draselným (na použití množství 12,5 %, vztaženo na objem roztoku), odfiltrováním a vysušením za sníženého tlaku při teplotě 50 °C. Získá se tyrkysově modré barvivo obsahující sůl, kterému podle shora uvedených stanovení odpovídá následující vzorec:



S tímto barvivem se dosáhnou na celuló-zových vláknech vybarvovacími a fixačními metodami obvyklými pro barviva, která jsou reaktivní vůči vláknům, jasná tyrkysově modrá vybarvení. Jeho předností oproti strukturně podobným barvivům známým ze stavu techniky jsou opět jeho vysoká rychlost fixace jakož i jeho barevná skladba za dosažení vyšších sytostí vybarvení.

Příklad 5a

K barvivům se srovnatelně dobrými aplikačně technickými vlastnostmi se dospěje, jestliže se místo diglykolaminu použitého v příkladu 5, použije ekvivalentní množství některé z dále uvedených aminů: ethanolamin, diethanolamin, morfolin, 3-isopropoxypropylamin, 3-(N'-fenylureido)propylamin, N-hydroxyethylethylenamin, N,N-diethylpropylen-1,3-diamin a allylamin.

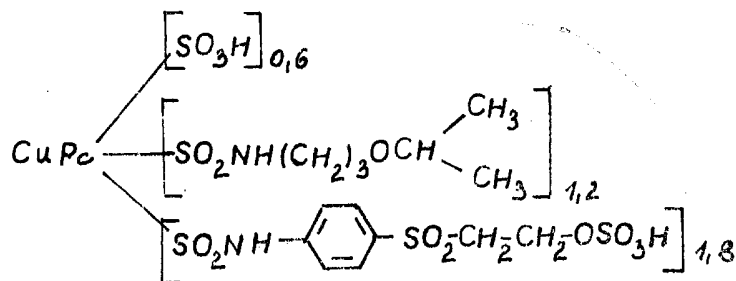
Příklad 6

60,3 dílu 4-β-hydroxyethylsulfonylanilinu se rozmíchá ve 180 dílech vody. Potom se za dobrého míchání přidá 92 dílů 3-Cu-italo-cyaninsulfochloridu, který v průměru obsahuje 3,6 sulfochloridových skupin. Po přidání 12,5 dílu nikotinové kyseliny se reakční směs zahřeje na teplotu 35 °C a během kondenzace se přisypáváním hydrogenuhličita-

nu sodného udržuje hodnota pH asi na 6,5. Asi po 2,5 hodiny reakční doby se reakční směs zředí asi 100 díly vody a v kondenzaci se pokračuje při teplotě 35 °C. Po dalších 2 až 3 hodinách se reakční směs ochladí malým množstvím ledu na teplotu místnosti, přidá se 17,5 dílu 3-isopropoxypropylaminu (ve formě hydrochloridu, který je rozpuštěn ve vodě) a kondenzace se dokončí mícháním přes noc při hodnotě pH asi 6 nebo pomocí fosfátového pufru.

Barvivo se izoluje buď sušením za rozprašování, nebo okyselením kyselinou sírovou a vysušením při 60 °C za sníženého tlaku.

Za účelem převedení na ester s kyselinou sírovou se přidá 100 dílů takto vyrobeného β-hydroethylsulfonylderivátu barviva při teplotě místnosti do 750 objemových dílů monohydrátu kyseliny sírové za dobrého míchání a za vnějšího chlazení. Směs se míchá několik hodin při teplotě místnosti a potom tento roztok v kyselině sírové opatrně vylije na led. Barvivo, které se přitom vyloučí, se odfiltruje, promyje se ve vodě s hydrogenuhličitanu sodným do neutrální reakce, načež se vysolí přidávkem 7,5 % chloridu draselného, vztaženo na objem roztoku, odfiltruje se a vysuší se při 50 °C za sníženého tlaku. Získá se tyrkysově modré barvivo, obsahující sůl, které — znázorněno ve formě volné kyseliny — odpovídá vzorci



Toto barvivo se vyznačuje podobně jako shora popsaná barviva svým rychlým fixováním a dobrou barevnou skladbou při vybarvení celuló-zových vláken. Jasně tyrkysově modré vybarvení a tisky mají dobré stálosti.

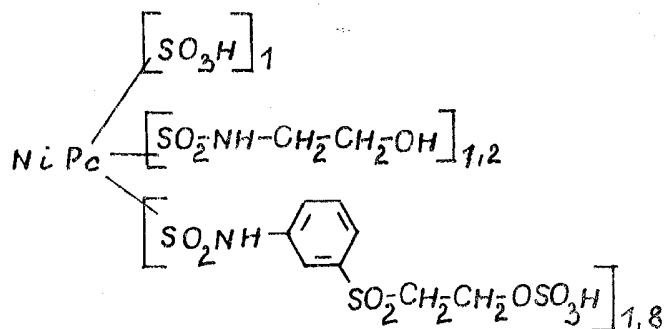
Příklad 7

73,1 dílu 3-β-sulfatoethylsulfonylanilinu se za použití hydrogenuhličitanu sodného rozpustí ve 150 dílech vody na neutrální roztok. Potom se k roztoku přidá 9,2 dílu aminoetha-

nolu ve formě hydrochloridu jakož i 5 dílů pyridinu, ochladí se na 10 až 12 °C a za dobrého míchání se přidá 96,5 dílu 3-Ni-ftalocyanintetrasulfochloridu. Občasným přidáváním hydrogenuhličitanu sodného se hod-

nota pH udržuje při 5,5 až 6 a tak se dokončí kondenzace mícháním přes noc. Barvivo se vysolí chloridem draselným a izoluje se obvyklým způsobem.

Takto získané barvivo odpovídá vzorci

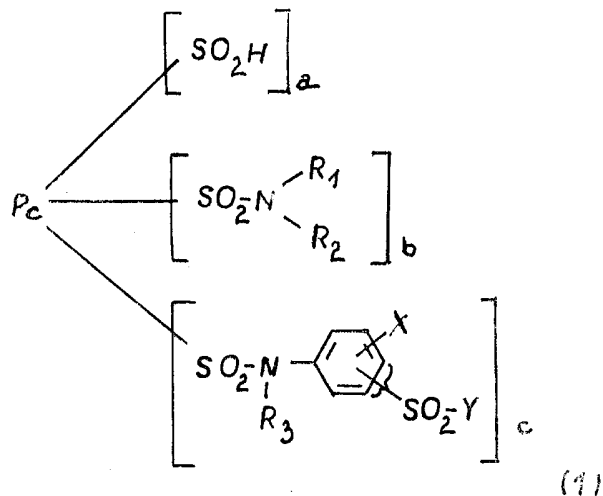


Toto barvivo skýtá při použití jako reaktivní barvivo při rychlé fixaci a při dobré výtěžnosti barviva na vláknitých materiá-

lech z celulózy jasné modravě zelené vybarvení s dobrými stálostmi.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby derivátů ftalocyaninu rozpustných ve vodě a reaktivních vůči vláknům obecného vzorce 1



kde

Pc znamená zbytek ftalocyaninu, popřípadě obsahující kov, přičemž sulfoskupiny, popřípadě sulfoamidoskupiny, jsou vázány v polohách 3 aromatických kruhů ftalocyaninu,

R₁ a R₂ znamenají atom vodíku nebo alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, která je popřípadě substituována methoxyskupinou, ethoxyskupinou, propoxyskupinou C₂H₅-O-C₂H₄-O-, acetylaminoskupinou, karboxyskupinou, dimethylaminoskupinou, diethylaminoskupinou, β-hydroxyethylaminoskupinou, β-hydroxyethoxyskupinou, N-fenylureido skupinou nebo N-cyklohexyureidoskupinou, nebo znamenají allylovou skupinu nebo cyklohexylovou skupinu, nebo fenylovou skupinu, která je popřípadě substituována methylovou skupinou, methoxyskupinou ne-

bo karboxyskupinou, přičemž zbytky R₁ a R₂ mohou být stejné nebo vzájemně rozdílné, nebo R₁ a R₂ společně s atomem dusíku představují morfolinový, pyrrolidinový, piperidinový nebo N-methylpiperazinový zbytek.

R₃ znamená atom vodíku nebo methylovou skupinu,

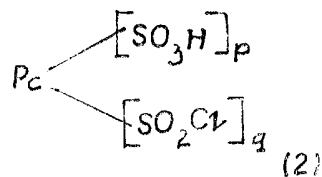
X znamená atom vodíku, methylovou skupinu nebo methoxyskupinu,

Y znamená vinylovou skupinu, tj. skupinu -CH=CH₂ nebo skupinu -CH₂-CH₂-OSO₃H, -CH₂-CH₂-SSO₃H, -CH₂-CH₂-OPO₃H₂, -CH₂-CH₂-Cl nebo -CH₂-CH₂-OH,

a znamená číslo mezi 0 a 2,

b znamená číslo mezi 0 a 2, a

c znamená číslo mezi 1,7 a 2,6 s tím, že součet a, b a c činí nejvýše 4, vyznačující se tím, že se ftalocyaninsulfochlorid obecného vzorce 2

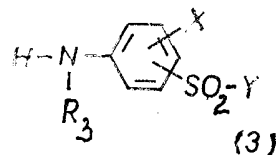


kde

Pc znamená zbytek ftalocyaninu, popřípadě obsahující kov,

p znamená číslo od 0 do 1 a

q znamená číslo od 2 do 4, s tím, že součet p+q činí nejvýše 4, nechá reagovat ve vodném prostředí s aminem obecného vzorce 3



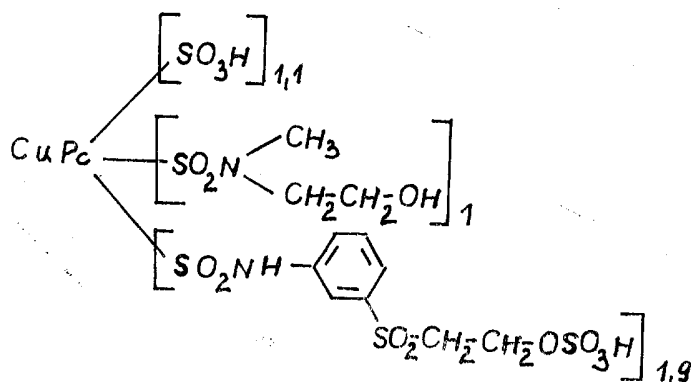
kde

R₃, X a Y mají shora uvedené významy, ve formě koncentrovaného vodného roztoku, popřípadě suspenze 1,5 až 3 mol na 1 litr vody při hodnotě pH od 3 do 8 a při teplotě od 0 do 100 °C, v přítomnosti činidla vázajícího kyselinu a v přítomnosti pyridinu, pyridinsulfonové kyseliny nebo pyridinkarboxylové kyseliny jako urychlovače reakce a popřípadě s dalším aminem obecného vzorce 4



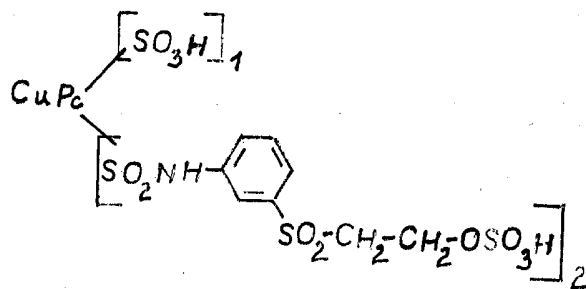
kde

R₁ a R₂ mají shora uvedené významy, při pH od 3 do 7 a při teplotě od 0 do 30 °C



3. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se použijí odpovídající výchozí látky o-

becných vzorců 2, 3 a 4 za vzniku sloučeniny vzorce



v přítomnosti činidla vázajícího kyselinu, nebo se ftalocyaninsulfochlorid obecného vzorce 2 nechá reagovat se směsí aminů obecných vzorců 3 a 4 při hodnotě pH od 3 do 7 a při teplotě od 0 do 30 °C v přítomnosti činidla vázajícího kyselinu a pyridinu, pyridinsulfonové kyseliny nebo pyridinkarboxylové kyseliny jako urychlovače reakce, načež se popřípadě získané deriváty ftalocyaninu obecného vzorce 1 v případě, že Y v použitém aminu obecného vzorce 3 znamená skupinu -CH₂-CH₂-OH, převedou na odpovídající deriváty ftalocyaninu, ve kterých Y má shora uvedený význam.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se použijí odpovídající výchozí látky obecných vzorců 2, 3 a 4 za vzniku sloučeniny vzorce