

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY 106639

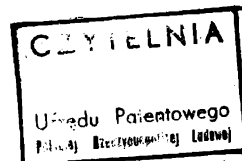
Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 30.06.78 (P.208084)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 21.05.79

Opis patentowy opublikowano: 30.04.1981



Int. Cl². C09B 47/08

Twórcy wynalazku: Andrzej Kujawski, Mirosław Kazimierczak, Jerzy Jabłoński
Uprawniony z patentu : Ośrodek Badawczo-Rozwojowy Przemysłu Barwników
„Organika”, Zgierz (Polska)

Sposób otrzymywania komponentów biernych pochodnych ftalocyjaniny metalu

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania komponentów biernych pochodnych ftalocyjaniny metalu o ogólnym wzorze $(\text{HO}_3\text{S})_m\text{-Fc}(\text{SO}_2\text{R})_n$, w którym Fc oznacza resztę ftalocyjaniny metalu, R oznacza resztę aromatycznego lub heterocyklicznego składnika biernego, związanego z grupą sulfonową poprzez grupę aminową i zawierającego grupę hydroksylową lub układ enolowy, m oznacza liczbę 0 lub 1, a n oznacza liczbę 2, 3 lub 4 albo mieszaniny określonych wyżej komponentów biernych. Omawiane komponenty bierne służą do wytwarzania na włóknie pochodzenia roślinnego barwników azowych.

Znane są komponenty bierne o ogólnym wzorze $\text{Fc}(\text{R}_1\text{-R})_x$, w którym Fc i R mają wyżej podane znaczenia, R_1 oznacza grupę $-\text{SO}_2-$ lub $-\text{CO}-$, a x oznacza liczbę 1 do 4, za pomocą których otrzymuje się na włóknie pochodzenia roślinnego zielone, oliwkowe, brunatne i fioletowe barwniki azowe o bardzo dobrych odpornościach. Znany sposób wytwarzania tych komponentów biernych polega na kondensacji trój- lub czterosulfochlorku ftalocyjaniny metalu z aromatycznym lub heterocyklicznym składnikiem biernym zawierającym grupę hydroksylową lub układ enolowy oraz wolną grupę aminową. Kondensację prowadzi się w bezwodnym środowisku rozpuszczalników organicznych, zwłaszcza w mieszaninie dwumetyloformamidu z metanolem. Jako aromatyczne lub heterocykliczne składniki bierne stosuje się do wytwarzania omawianych komponentów biernych pochodnych ftalocyjaniny metalu związki zawierające poza kierującą reakcją sprzęgania grupą hydroksylową lub układem enolowym wolną grupę aminową, jak aminowe pochodne fenylopirazolonu lub aryloamidów kwasów acylooctowych, aminohydroksylowe pochodne benzenu lub naftalenu albo zawierające wolną grupę aminową aryldy kwasu β -hydroksynaftoesowego.

Sposobem według wynalazku otrzymuje się komponenty bierne pochodne ftalocyjaniny metalu o ogólnym wzorze $(\text{HO}_3\text{S})_m\text{-Fc}(\text{SO}_2\text{R})_n$, w którym symbole mają wyżej podane znaczenia lub ich mieszaniny, prowadząc reakcję kondensacji trój- lub czterosulfochlorku ftalocyjaniny metalu albo ich mieszaniny z aromatycznym lub heterocyklicznym składnikiem biernym zawierającym grupę hydroksylową lub układ enolowy oraz wolną grupę aminową, w obecności środków wiążących chlorowódor, jak np. węglan lub kwaśny węglan sodu, węglan wapnia,

ług sodowy, fosforan sodowy, mocznik lub trzeciorzędowe zasady organiczne, jak pirydyna bądź trójetanolamina, w obojętnym lub alkalicznym środowisku wodnym, stosując trój- lub czterosulfochlorek ftalocyjaniny metalu albo ich mieszaninę w postaci wodnej pasty, a składnik bierny – w postaci alkalicznego lub obojętnego roztworu albo zawiesiny w roztworze chlorku sodu.

Sposobem według wynalazku można również, prowadząc określoną wyżej reakcję kondensacji w obojętnym lub alkalicznym środowisku wodnym, poddawać wodną pastę trój- lub czterosulfochlorku ftalocyjaniny metalu albo ich mieszaniny przed reakcją kondensacji albo podczas jej przebiegu procesowi dyspergowania, korzystnie przy użyciu mocznika i/lub jonowych bądź niejonowych dyspergatorów.

Inny wariant sposobu według wynalazku stanowi, przy stosowaniu trój- lub czterosulfochlorku ftalocyjaniny metalu albo ich mieszaniny w postaci wodnej pasty, prowadzenie reakcji kondensacji w środowisku wodno-rozpuszczalnikowym, o zawartości wody wynikającej z jej ilości obecnej w paście trój- lub czterosulfochlorku ftalocyjaniny metalu lub z dodatku wody do rozpuszczalnika organicznego lub mieszaniny rozpuszczalników organicznych przy rozpuszczaniu reagentów do kondensacji, ewentualnie w obecności mocznika i/lub dyspergatorów jonowych lub niejonowych albo soli kuchennej.

Reakcję kondensacji sposobem według wynalazku korzystnie jest prowadzić dwuetapowo, w pierwszym etapie – w temperaturze 0–20°C, a w drugim etapie – w temperaturze 40–80°C.

Jako aromatyczne lub heterocykliczne składniki biernie stosuje się w sposobie według wynalazku wymienione wyżej aminowe pochodne fenylopirazolonu lub aryloamidów kwasów acylooctowych, aminohydroksylowe pochodne benzenu lub naftalenu albo zawierające wolną grupę aminową arylidy kwasu β -hydroksynaftoesowego, a także 2-hydroksy-3' – lub -4' -aminobenzoilanilid. Składnik bierny można stosować sposobem według wynalazku do reakcji kondensacji w masie po reakcji jego syntezy.

Jako jonowe dyspergatory stosuje się np. sole sodowe produktów kondensacji kwasów naftalenosulfonowych z formaliną, a jako niejonowe dyspergatory – np produkty addycji tlenku etylenu do wyższych kwasów tłuszczowych.

Postępowanie sposobem według wynalazku pozwala na prowadzenie procesu kondensacji w środowisku wodnym lub wodno-rozpuszczalnikowym, przy użyciu wodnej pasty trój- lub czterosulfochlorku ftalocyjaniny metalu lub ich mieszaniny, przy czym stosowanie roztworu składnika biernego w solance wpływa korzystnie na stabilność sulfochlorków ftalocyjaniny w środowisku wodnym lub wodno-rozpuszczalnikowym, a obecność dyspergatorów wywiera z kolei korzystny wpływ na szybkość reakcji kondensacji sulfochlorków z aminami, zmniejszając lub eliminując w ten sposób możliwość hydrolizy grup chlorosulfonowych.

Uzyskuje się komponenty biernie, służące do wytwarzania na włóknie pochodzenia roślinnego zielonych, oliwkowych, brunatnych i fioletowych barwników azowych o bardzo dobrych odpornościach.

Wynalazek ilustrują, nie ograniczając jego zakresu, następujące przykłady, w których stopnie temperatury oznaczają stopnie Celsjusza:

Przykład I. 15 g (0,08 mola) 1-(3'-aminofenylo)-3- metylopirazolonu-5 rozpuszcza się w 80 ml wody z dodatkiem 10 g mocznika, 2 g Tamolu NNO oraz kwaśnego węglanu sodu do pH 7–7,2 i chłodzi całość z zewnątrz do temperatury 0–2°. Do uzyskanego roztworu dodaje się 0,01 mola wodnej pasty czterosulfochlorku ftalocyjaniny miedzi, po czym utrzymuje się masę reakcyjną w ciągu 24 godzin w temperaturze 8–10°, a następnie podnosi temperaturę do 40–50° i utrzymuje masę w tych warunkach w ciągu 6 godzin. Przy pomocy kwaśnego węglanu sodu utrzymuje się przez cały czas trwania reakcji środowisko obojętne lub słabo alkaliczne. Masę wykwasza się następnie kwasem solnym, sączy i przemywa odsączony osad od nadmiaru pirazolonu. Otrzymuje się 14–15 g komponentu biernego.

Przykład II. 15 g (0,08 mola) 1-(4'-aminofenylo)-3- metylopirazolonu-5 rozpuszcza się w solance, stanowiącej roztwór 10 g soli kuchennej w 80 ml wody, dodając kwaśny węglan sodu do pH 7–7,2. Całość chłodzi się z zewnątrz lodem do temperatury 0–2°. Dalszy ciąg procesu prowadzi się sposobem podanym w przykładzie I. Uzyskuje się 14–15 g komponentu biernego.

Przykład III. Postępuje się sposobem opisanym w przykładzie II, stosując zamiast 1-(4'-aminofenylo)-3- metylopirazolonu-5 15,4 g (0,08 mola) p-aminoanilidu kwasu acetylooctowego. Otrzymuje się 14–15 g komponentu biernego.

Przykład IV. 15 g (0,08 mola) 1-(4'-aminofenylo)-3- metylopirazolonu-5 rozpuszcza się w mieszaninie 50 ml dwumetyloformamidu i 50 ml pirydyny z dodatkiem 2 g Tamolu NNO i 5 g mocznika i chłodzi z zewnątrz lodem do temperatury 0–2°. Do uzyskanego roztworu dodaje się 0,01 mola dobrze odcisniętej wodnej pasty czterosulfochlorku ftalocyjaniny miedzi. Po dodaniu pasty sulfochlorku temperatura masy reakcyjnej podnosi się stosunkowo szybko do około 10°, a następnie powoli, w ciągu kilku godzin – do temperatury otoczenia, w której miesza się masę intensywnie w ciągu 36 godzin. Produkt wydziela się,

rozcieńczając masę 200 ml metanolu i zobojętniając kwasem solnym oraz odsącza. Odsączony osad przemycywa się metanolem, a następnie, celem odmycia od resztek pirydyny – gorącą wodą zakwaszoną kwasem solnym i suszy w temperaturze 60°. Otrzymuje się 13–14 g komponentu biernego.

Przykład V. Postępuje się sposobem opisanym w przykładzie IV, stosując zamiast 1-(4'-aminofenylo)-3- metylopirazolonu-5 taką samą ilość 1-(3'-aminofenylo)-3- metylopirazolonu-5. Otrzymuje się 12–13 g komponentu biernego.

Przykład VI. Postępuje się sposobem opisanym w przykładzie V, stosując zamiast czterosulfochlorku ftalocyjaniny miedzi – 0,01 mola mieszaniny trój- i czterosulfochlorków ftalocyjaniny miedzi. Otrzymuje się 12–13 g komponentu biernego.

Przykład VII. 11 g (0,06 mola) 1-(4'-aminofenylo)-3- metylopirazolonu-5 rozpuszcza się w mieszaninie 50 ml dwumetyloformamidu i 50 ml metanolu z dodatkiem 5 g mocznika i 2 g Oleolu 18. Masę chłodzi się z zewnątrz do temperatury 0–2°, a następnie dodaje 0,01 mola dobrze odcisniętej pasty trójsulfochlorku ftalocyjaniny miedzi. Po dodaniu pasty sulfochlorku temperatura masy reakcyjnej wzrasta stosunkowo szybko do około 10°, a następnie powoli, w ciągu kilku godzin – do temperatury otoczenia. Intensywnie mieszając prowadzi się reakcję w temperaturze otoczenia w ciągu 36 godzin. W celu związania wydzielającego się podczas reakcji chlorowodoru dodaje się porcjami około 6 g kwaśnego węgla sodu. Próbką masy reakcyjnej winna po rozcieńczeniu wodą wykazywać pH w granicach 6,8–7,2. Produkt reakcji wydziela się przez rozcieńczenie masy 200 ml metanolu i wykwaszenie kwasem solnym. Po odsączeniu produktu, przemyciu kwasem solnym, a następnie wodą, celem odmycia od soli i nadmiaru pirazolonu oraz po wysuszeniu w temperaturze 60° otrzymuje się 12–13 g komponentu biernego.

Przykład VIII. Postępuje się sposobem opisanym w przykładzie VII, przy czym zamiast utrzymywania masy reakcyjnej w temperaturze pokojowej w ciągu 36 godzin prowadzi się reakcję w temperaturze otoczenia w ciągu 24 godzin, a następnie w ciągu dalszych 12 godzin – w temperaturze 60–70°. Otrzymuje się 12–13 g komponentu biernego.

Przykład IX. Postępuje się sposobem opisanym w przykładzie VII, bez użycia mocznika i Oleolu 18, prowadząc reakcję kondensacji w ciągu 48 godzin. Otrzymuje się 12–14 g komponentu biernego.

Przykład X. Postępuje się sposobem opisanym w przykładzie VII, stosując zamiast mieszaniny dwumetyloformamidu i metanolu 75 ml metanolu. Otrzymuje się 12–13 g komponentu biernego.

Przykład XI. 11,6 g (0,06 mola) 1-(3'-aminofenylo)-3- metylopirazolonu-5 rozpuszcza się w mieszaninie 25 ml dwumetyloformamidu, 25 ml metanolu i 50 ml wody z dodatkiem 5 g mocznika i 2 g Oleolu 18. W dalszym ciągu postępuje się sposobem opisanym w przykładzie VII. Otrzymuje się 12–13 g komponentu biernego.

Przykład XII. Postępuje się sposobem opisanym w przykładzie XI, stosując zamiast 1-(3'-aminofenylo)-3- metylopirazolonu-5 13,6 g (0,06 mola) 2-hydroksy-4'-aminobenzoilanilidu. Otrzymuje się 12–13 g komponentu biernego.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania komponentów biernych pochodnych ftalocyjaniny metalu o ogólnym wzorze $(\text{HO}_3\text{S})_m\text{-Fc-(SO}_2\text{R)}_n$, w którym Fc oznacza resztę ftalocyjaniny metalu, R oznacza resztę aromatycznego lub heterocyklicznego składnika biernego, związanego z grupą sulfonylową poprzez grupę aminową i zawierającego grupę hydroksylową lub układ enolowy, m oznacza liczbę 0 lub 1, a n oznacza liczbę 2, 3 lub 4 albo mieszaniny określonych wyżej komponentów biernych, na drodze kondensacji trój- lub czterosulfochlorku ftalocyjaniny metalu lub ich mieszaniny z aromatycznym lub heterocyklicznym składnikiem biernym zawierającym grupę hydroksylową lub układ enolowy kierujące reakcją sprzęgania oraz wolną grupę aminową, jak aminowe pochodne fenylopirazolonu lub aryloamidów kwasów acylooctowych, aminohydroksylowe pochodne benzenu lub naphthalenu albo zawierające wolną grupę aminową arylidy kwasu β -hydroksynaftoesowego, w obecności środków wiążących chlorowodor, jak np. węgiel lub kwaśny węgiel sodu, węgiel wapnia, ług sodowy, fosforan sodowy, mocznik lub trzeciorzędowe zasady organiczne, jak pirydyna bądź trójetanoloamina, z n a m i e n n y t y m, że kondensację prowadzi się w obojętnym lub alkalicznym środowisku wodnym stosując trój- lub czterosulfochlorki ftalocyjaniny metalu albo ich mieszaninę w postaci wodnej pasty, a składnik bierny – w postaci alkalicznego lub obojętnego wodnego roztworu lub zawiesiny w solance.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że składniki biernie stosuje się w masie po reakcji ich syntezy.

3. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że reakcję kondensacji prowadzi się dwuetapowo, w pierwszym etapie – w temperaturze 0–20°C, a w drugim etapie – w temperaturze 40–80°C.

4. Sposób według zastrz. 2, z n a m i e n n y t y m, że reakcję kondensacji prowadzi się dwuetapowo, w pierwszym etapie – w temperaturze 0–20°C, a w drugim etapie – w temperaturze 40–80°C.

5. Sposób otrzymywania komponentów biernych pochodnych ftalocyjaniny metalu o ogólnym wzorze $(\text{HO}_3\text{S})_m\text{-Fc-(SO}_2\text{R)}_n$, w którym Fc oznacza resztę ftalocyjaniny metalu, R oznacza resztę aromatycznego lub heterocyklicznego składnika biernego, związanego z grupą sulfonową poprzez grupę aminową i zawierającego grupę hydroksylową lub układ enolowy, m oznacza liczbę 0 lub 1, a n oznacza liczbę 2, 3 lub 4 albo mieszaniny określonych wyżej komponentów biernych, na drodze kondensacji trój- lub czterosulfochloru ftalocyjaniny metalu lub ich mieszaniny z aromatycznym lub heterocyklicznym składnikiem biernym zawierającym grupę hydroksylową lub układ enolowy kierujące reakcją sprzęgania oraz wolną grupę aminową, jak aminowe pochodne fenylopirazonu lub aryloamidów kwasów acylooctowych, aminohydroksylowe pochodne benzenu lub naftalenu albo zawierające wolną grupę aminową aryldy kwasu β -hydroksynaftoesowego, w obecności środków wiążących chlorowódor, jak np. węglan lub kwaśny węglan sodu, węglan wapnia, ług sodowy, fosforan sodowy, mocznik lub trzeciorzędowe zasady organiczne, jak pirydyna bądź trójetanoloamina, z n a m i e n n y t y m, że kondensację prowadzi się w obojętnym lub alkalicznym środowisku wodnym, stosując trój- lub czterosulfochlorek ftalocyjaniny metalu albo ich mieszaninę w postaci wodnej pasty, którą przed reakcją kondensacji lub podczas jej przebiegu poddaje się procesowi dyspergowania, korzystnie przy użyciu mocznika i/lub jonowych bądź niejonowych dyspergatorów.

6. Sposób według zastrz. 5, z n a m i e n n y t y m, że składniki bierne stosuje się w masie po reakcji ich syntezy.

7. Sposób według zastrz. 5, z n a m i e n n y t y m, że reakcję kondensacji prowadzi się dwuetapowo, w pierwszym etapie – w temperaturze 0–20°C, a w drugim etapie – w temperaturze 40–80°C.

8. Sposób według zastrz. 6, z n a m i e n n y t y m, że reakcję kondensacji prowadzi się dwuetapowo, w pierwszym etapie – w temperaturze 0–20°C, a w drugim etapie – w temperaturze 40–80°C.

9. Sposób otrzymywania komponentów biernych pochodnych ftalocyjaniny metalu o ogólnym wzorze $(\text{HO}_3\text{S})_m\text{-Fc-(SO}_2\text{R)}_n$, w którym Fc oznacza resztę ftalocyjaniny metalu, R oznacza resztę aromatycznego lub heterocyklicznego składnika biernego, związanego z grupą sulfonową poprzez grupę aminową i zawierającego grupę hydroksylową lub układ enolowy, m oznacza liczbę 0 lub 1, a n oznacza liczbę 2, 3 lub 4 albo mieszaniny określonych wyżej komponentów biernych, na drodze kondensacji trój- lub czterosulfochloru ftalocyjaniny metalu lub ich mieszaniny z aromatycznym lub heterocyklicznym składnikiem biernym zawierającym grupę hydroksylową lub układ enolowy kierujące reakcją sprzęgania oraz wolną grupę aminową, jak aminowe pochodne fenylopirazonu lub aryloamidów kwasów acylooctowych, aminohydroksylowe pochodne benzenu lub naftalenu albo zawierające wolną grupę aminową aryldy kwasu β -hydroksynaftoesowego, w obecności środków wiążących chlorowódor, jak np. węglan lub kwaśny węglan sodu, węglan wapnia, ług sodowy, fosforan sodowy, mocznik lub trzeciorzędowe zasady organiczne, jak pirydyna bądź trójetanoloamina, z n a m i e n n y t y m, że kondensację prowadzi się w obojętnym lub alkalicznym środowisku wodno-rozpuszczalnikowym, ewentualnie w obecności mocznika i/lub dyspergatorów jonowych lub niejonowych albo soli kuchennej, stosując trój- lub czterosulfochlorek ftalocyjaniny metalu albo ich mieszaninę w postaci wodnej pasty.

10. Sposób według zastrz. 9, z n a m i e n n y t y m, że składniki bierne stosuje się w masie po reakcji ich syntezy.

11. Sposób według zastrz. 9, z n a m i e n n y t y m, że reakcję kondensacji prowadzi się dwuetapowo, w pierwszym etapie – w temperaturze 0–20°C, a w drugim etapie – w temperaturze 40–80°C.

12. Sposób według zastrz. 10, z n a m i e n n y t y m, że reakcję kondensacji prowadzi się dwuetapowo, w pierwszym etapie – w temperaturze 0–20°C, a w drugim etapie – w temperaturze 40–80°C.