



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 11.10.76 (P. 192954)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 24.04.78

Opis patentowy opublikowano: 31.07.1980

Int. Cl.² C09B 47/08

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej 1

Twórcy wynalazku: Stanisław Wardyn, Czesław Sosnowski, Jan Gmaj,
Adam Siekierzyński, Jan Zimnicki

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

Sposób otrzymywania nowych rozpuszczalnych w wodzie barwników ftalocyjaninowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania nowych rozpuszczalnych w wodzie barwników ftalocyjaninowych posiadających zdolność w wysokim stopniu trwałego chemicznego wiązania się z włóknem celulozowym podczas procesu barwienia.

W procesie barwienia reaktywnymi barwnikami ftalocyjaninowymi obok pożądanej reakcji barwnika z włóknem zachodzi ubocznie w pewnym stopniu jego reakcja z wodą, w wyniku czego część użytego do barwienia barwnika traci zdolność chemicznego wiązania się z włóknem. Ta zhydrolizowana część barwnika winna być dokładnie usunięta z wybarwionego materiału, w przeciwnym razie następuje bowiem obniżenie odporności wybarwień na pranie i tarcie. Następstwem więc reakcji ubocznej barwnika z wodą jest zarówno strata barwnika, jak i konieczność wykonywania dodatkowej pracochłonnej i uciążliwej czynności spierania zhydrolizowanego barwnika z wybarwionego włókna. Czynność ta nie daje często pożądanych wyników, a uzyskane wybarwienia mają niskie odporności na obróbkę moką.

Sposobem według wynalazku otrzymuje się reaktywne barwniki ftalocyjaninowe o wysokim stopniu utrwalenia na włóknie, przekraczającym 90%. Dzięki temu proces barwienia przebiega w sposób bardziej ekonomiczny, strata barwnika reaktywnego jest nieznaczna, a usunięcie nieprze-

2

reagowanego i zhydrolizowanego barwnika następuje łatwo w wyniku jednorazowego i krótkotrwałego prania wybarwionego materiału.

Otrzymywane sposobem według wynalazku barwniki przedstawiono w postaci wolnych kwasów za pomocą ogólnego wzoru 1, w którym Fc oznacza resztę ftalocyjaniny miedziowej, A oznacza grupę alkilenową o 2–3 atomach węgla, R₁ oznacza atom wodoru lub grupę alkilową o 1–3 atomach węgla, R₂ i R₃ oznaczają atomy wodoru lub grupę alkilową albo hydroksyalkilową o 1–3 atomach węgla i mogą być jednakowe lub różne, X oznacza grupę sulfonową, alkoksyłową o 1–3 atomach węgla, arylooksyłową, aminową, alkiloaminową, aryloaminową, hydroksyalkiloaminową, N-alkiloaryloaminową lub cykloheksyloaminową, a, b i c oznaczają przeciętne wartości liczbowe odpowiadające ilościom grup sulfonowych lub sulfonamidowych związanych w barwniku z układem ftalocyjaniny, przy czym a oznacza wartość liczbowa 0–1, b oznacza wartość liczbowa 0,5–1, c oznacza wartość liczbowa 2,5–3, a suma wartości a + b + c nie przekracza 4. Podstawniki, których ilości oznaczają we wzorze 1 symbole a, b i c, związane są z pierścieniami benzenowymi układu ftalocyjaniny w pozycji 3 lub 4.

Występujące w barwnikach otrzymywanych sposobem według wynalazku grupy sulfonowe związane bezpośrednio z układem 1,3,5-trójazyny spełniają podwójną rolę. Z jednej strony są to

grupy reaktywne, kosztem których następuje wiązanie barwnika z celulozą, z drugiej natomiast jako grupy hydrofilowe nadają one barwnikowi pewną rozpuszczalność. Nie jest ona jednak wystarczająca, aby sprostać wymaganiom stawianym w tym zakresie barwnikom reaktywnym stosowanym do druku. W celu zwiększenia rozpuszczalności barwnika konieczna jest jeszcze obecność w cząsteczce barwnika grupy sulfonowej niereaktywnej. Może ona być związana bezpośrednio z układem ftalocyjaniny, lecz korzystniej, jeśli jest z nim połączona za pośrednictwem układu metylenosulfonamidowego. W tym ostatnim przypadku uzyskuje się znacznie większą poprawę rozpuszczalności barwnika, co ma korzystny wpływ na przebieg jego syntezy oraz na jego własności kolorystyczno-użytkowe.

Sposobem według wynalazku poddaje się wielosulfochlorek ftalocyjaniny o ogólnym wzorze 2, w którym Fc i a mają wyżej podane znaczenia, a d oznacza wartość liczbową w granicach 3—4, odpowiadającą przeciętnej zawartości grup chlorosulfonowych w cząsteczce wielosulfochlorku, równocześnie lub w dowolnej kolejności reakcjom kondensacji ze związkiem aminometylenosulfonowym o ogólnym wzorze 3, w którym R₁ ma wyżej podane znaczenie i z dwuaminą alifatyczną o ogólnym wzorze 4, w którym symbole mają wyżej podane znaczenia. Reakcje kondensacji prowadzi się w takich warunkach ilościowych, by 0,5—1 grupy chlorosulfonowej wielosulfochlorku ftalocyjaniny przereagowało ze związkiem aminometylenosulfonowym, a 2,5—3 grup chlorosulfonowych — z dwuaminą.

Otrzymany związek, przedstawiony w postaci wolnego kwasu za pomocą ogólnego wzoru 5, w którym symbole mają wyżej podane znaczenia, kondensuje się z 1,3,5-trójazyną o ogólnym wzorze 6, w którym symbole mają wyżej podane znaczenia, a następnie poddaje wytworzony związek, przedstawiony w postaci wolnego kwasu za pomocą ogólnego wzoru 7, w którym symbole mają wyżej podane znaczenia, reakcji z siarczynem sodowym lub potasowym.

Związek o ogólnym wzorze 5 można sposobem według wynalazku poddać również reakcji kondensacji z chlorkiem cyjanuru, po czym działa się na produkt kondensacji amoniakiem lub odpowiednią alkilo-, arylo- bądź hydroksyalkiloaminą albo N-alkiloaryloaminą lub cykloheksyloaminą, a następnie poddaje wytworzony związek, przedstawiony w postaci wolnego kwasu za pomocą ogólnego wzoru 7, w którym symbole mają wyżej podane znaczenia, reakcji z siarczynem sodowym lub potasowym.

Reakcję kondensacji wielosulfochlorku ftalocyjaniny o ogólnym wzorze 2 ze związkiem aminometylenosulfonowym o ogólnym wzorze 3 oraz z dwuaminą alifatyczną o ogólnym wzorze 4 prowadzi się w środowisku wodnym w obecności środków wiążących chlorowodór — takich, jak ług sodowy, węglan lub kwaśny węglan sodowy albo amoniak.

Reakcję kondensacji związku o ogólnym wzorze 5 z 1,3,5-trójazyną o ogólnym wzorze 6 prowadzi

się przy stosunku molowym związku o ogólnym wzorze 5 do 1,3,5-trójazyny, jak 1:2,5—3, w środowisku wodnym, w temperaturze 35—40°C, utrzymując za pomocą środków wiążących chlorowodór — takich, jak wodorotlenek lub węglan sodowy — pH środowiska w granicach 6—7, ewentualnie w obecności mocznika lub dwumetyloformamidu, które zwiększają rozpuszczalność związku o ogólnym wzorze 5, ułatwiając w ten sposób przebieg reakcji.

Reakcję kondensacji związku o ogólnym wzorze 5 z chlorkiem cyjanuru prowadzi się przy stosunku molowym związku o ogólnym wzorze 5 do chlorku cyjanuru, jak 1:2,5—3, w środowisku wodnym, w temperaturze 0—5°C, utrzymując za pomocą środków wiążących chlorowodór — takich, jak wodorotlenek lub węglan sodowy — pH środowiska w granicach 6—7, ewentualnie w obecności związków ułatwiających rozpuszczalność — takich, jak mocznik lub dwumetyloformamid.

Reakcję związku o ogólnym wzorze 7 z siarczynem sodowym lub potasowym prowadzi się w środowisku wodnym, w temperaturze 40—80°C, ewentualnie w obecności środka ułatwiającego rozpuszczalność — takiego, jak mocznik lub dwumetyloformamid oraz w obecności trzeciorzędowej aminy, jak pirydyna lub trójmetyloamina, ułatwiającej wymianę czynnego chloru na grupę sulfonową.

Wytworzone opisanym wyżej sposobem barwniki wydziela się z masy poreakcyjnej znanym sposobem — przez wysolenie lub suszenie rozpyłowe, ewentualnie po uprzednim dodaniu jako stabilizatorów mieszaniny fosforanów jedno- i dwusodowych lub -potasowych.

Stosowany w sposobie według wynalazku jako jeden ze związków wyjściowych wielosulfochlorek ftalocyjaniny miedziowej winien stanowić produkt o wysokim stopniu podstawienia ftalocyjaniny grupami chlorosulfonowymi i sulfonowymi, przy czym ilość grup chlorosulfonowych przypadających na 1 cząsteczkę ftalocyjaniny nie może być mniejsza niż 3.

Omawiane nowe barwniki ftalocyjaninowe mogą być stosowane jako substancje jednorodne lub w mieszaninach z innymi barwnikami reaktywnymi bądź z barwnikami z innych klas do barwienia i drukowania materiałów celulozowych — takich, jak bawełna i jedwab wiskozowy lub materiałów z mieszanych włókien; np. poliestrowo-celulozowych, metodami barwienia lub drukowania barwnikami reaktywnymi. Otrzymywane wybarwienia i druki odznaczają się żywym zielono-błękitnym kolorem, dobrymi odpornościami na światło i czynniki mokre oraz wysokim stopniem utrwalenia barwnika na włóknie. Niezwiązaną podczas procesu barwienia chemicznie z włóknem zhydrolizowaną część barwnika można z łatwością usunąć z wybarwionego materiału drogą prania.

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

Przykład I. 57,6 części ftalocyjaniny mie-

dziowej wprowadza się do 315 części kwasu chłorosulfonowego i ogrzewa w temperaturze 135–140° w ciągu 3 godzin. Następnie w temperaturze 75–80° wkrapla się 50 części chlorku tionylu i miesza całość w temperaturze 80–85° w ciągu 2 godzin. Masę poreakcyjną wylewa się na mieszaninę wody z lodem, odfiltrowuje wydzielony sulfochlorok ftałocyjaniny i przemywa zimną wodą.

Otrzymany osad sulfochloroku ftałocyjaniny miesza się z 200 częściami lodu i 1000 częściami wody, neutralizuje się roztworem wodorotlenku sodowego. Następnie dodaje się 31 części N-β-hydroksyetylo/-etylenodwuaminy i prowadzi kondensację w ciągu 5–6 godzin, podnosząc stopniowo temperaturę do 40° i wkraplając równocześnie roztwór węglanu sodowego w taki sposób, aby wartość pH środowiska reakcji utrzymywana była w granicach 8–8,5. Następnie do masy reakcyjnej dodaje się 11,1 części kwasu aminometylenosulfonowego i podgrzewa stopniowo do temperatury 50–60° utrzymując w dalszym ciągu wartość pH w granicach 8–8,5 przez stopniowe dodawanie roztworu węglanu sodowego. Reakcję kondensacji w temperaturze 50–60° prowadzi się w ciągu około 2 godzin. Wytrącony osad odsącza się i przemywa 10% roztworem chlorku sodowego.

Otrzymany produkt kondensacji sulfochloroku ftałocyjaniny z N-β-hydroksyetylo/-etylenodwuaminą i z kwasem aminometylenosulfonowym miesza się w 1000 częściach wody, dodaje 200 części mocznika i 50 części 6-metoksy-2,4-dwuchlorotrójazyny, po czym całość miesza się i ogrzewa w temperaturze 35–40° w ciągu 1,5–2 godzin, utrzymując wartość pH w granicach 6–7 przez wkraplanie roztworu wodorotlenku sodowego. Do otrzymanej zawiesiny poreakcyjnej dodaje się 120 części siarczynu sodowego i 2,5 części pirydyny, po czym miesza w temperaturze 60–70° w ciągu 2–3 godzin. Do otrzymanego roztworu dodaje się 250 części chlorku sodowego i wytrącony barwnik odsącza się, po czym przemywa 500 częściami 15% roztworu chlorku sodowego i suszy. Otrzymany barwnik barwi włókna celulozowe na kolor turkusowy, a uzyskane wybarwienia wykazują wysokie odporności na światło i obróbkę moką.

Przykład II. Osad sulfochloroku ftałocyjaniny otrzymany sposobem opisanym w przykładzie I na drodze chlorosulfonowania ftałocyjaniny miesza się z 200 częściami lodu i 1000 częściami wody, neutralizuje się roztworem wodorotlenku sodowego. Następnie dodaje się 31 części N-β-hydroksyetylo/-etylenodwuaminy oraz 11,1 części kwasu aminometylenosulfonowego i prowadzi się kondensację sulfochloroku ftałocyjaniny równocześnie z obydwoma dodanymi związkami, utrzymując wartość pH środowiska reakcji w granicach 8–8,5 przez wkraplanie roztworu węglanu sodowego.

W początkowej fazie kondensacji w ciągu 4–5 godzin utrzymuje się temperaturę w granicach 10–20°, następnie podgrzewa się do około 40° i miesza w ciągu dalszych około 2 godzin, po czym podnosi się temperaturę do 50–60° i prowadzi

kondensację jeszcze w ciągu 1–2 godzin. Otrzymany produkt odsącza się, przemywa 10% roztworem chlorku sodowego i poddaje reakcji z 6-metoksy-2,4-dwuchlorotrójazyną a następnie z siarczynem sodowym według sposobu opisanego w przykładzie I. Otrzymany barwnik zabarwia włókno celulozowe na kolor turkusowy. Wybarwienia te charakteryzują się dobrymi odpornościami na światło i obróbkę moką.

Przykład III. Osad sulfochloroku ftałocyjaniny otrzymany sposobem opisanym w przykładzie I miesza się z 200 częściami lodu oraz 1000 częściami wody i neutralizuje się roztworem wodorotlenku sodowego. Do otrzymanej zawiesiny dodaje się 11,1 części kwasu aminometylenosulfonowego i utrzymując przez wkraplanie roztworu węglanu sodowego wartość pH w granicach 7–7,5 prowadzi się reakcję kondensacji w temperaturze 10–20° w ciągu 1 godziny. Następnie dodaje się 31 części N-β-hydroksyetylo/-etylenodwuaminy i miesza w temperaturze około 20° w ciągu dalszych 4–5 godzin, po czym podnosi się stopniowo temperaturę w ciągu około 2 godzin do 50–60° i miesza w tej temperaturze 1–2 godzin.

Podczas reakcji kondensacji z N-β-hydroksyetylo/-etylenodwuaminą utrzymuje się wartość pH mieszaniny reakcyjnej w granicach 8–8,5 przez wkraplanie roztworu węglanu sodowego. Otrzymany produkt odsącza się, przemywa 10% roztworem chlorku sodowego i poddaje reakcji z 6-metoksy-2,4-dwuchlorotrójazyną, a następnie z siarczynem sodowym według sposobu opisanego w przykładzie I.

Otrzymany barwnik stosuje się do barwienia włókien celulozowych na kolor turkusowy, przy czym wybarwienia posiadają dobre odporności użytkowe szczególnie na światło i obróbkę moką.

Przykład IV. Postępując sposobem opisanym w przykładach I, II lub III zamiast 31 części N-β-hydroksyetylo/-etylenodwuaminy stosuje się 18 części etylenodwuaminy lub 22 części propylenodwuaminy lub 22,2 części N-metyloaminoetylenoaminy lub 26,4 części N-etyloaminoetylenoaminy lub 30,6 części N-propyloaminoetylenoaminy. Otrzymane barwniki mogą być stosowane do barwienia włókien celulozowych na kolor turkusowy.

Przykład V. Postępując sposobem opisanym w przykładach I–IV zamiast 11,1 części kwasu aminometylenosulfonowego stosuje się 12,6 części kwasu N-metyloaminometylenosulfonowego lub 14,0 części kwasu N-etyloaminometylenosulfonowego.

W przypadku zastosowania kwasu N-metyloaminometylenosulfonowego otrzymuje się barwniki odpowiadające ogólnemu wzorowi 1, w którym R₁ oznacza grupę metylową, natomiast stosując kwas N-etyloaminometylenosulfonowy otrzymuje się barwniki o wzorze ogólnym 1, w którym R₁ oznacza grupę etylową. Barwniki te na włóknach celulozowych dają trwałe wybarwienia w kolorze turkusowym.

Przykład VI. Postępując sposobem opisanym w przykładach I—V zamiast 50 części 6-metoksy-2,4-dwuchlorotrójazyny stosuje się:

- a) 67,0 części 6-fenoksy-2,4-dwuchlorotrójazyny lub
- b) 71,0 części 6-o-metylofenoksy-2,4-dwuchlorotrójazyny lub
- c) 54,3 części 6-etoksy-2,4-dwuchlorotrójazyny lub
- d) 66,0 części 6-anilino-2,4-dwuchlorotrójazyny lub
- e) 54,0 części 6-etyloamino-2,4-dwuchlorotrójazyny lub
- f) 58,5 części 6-etanoloamino-2,4-dwuchlorotrójazyny lub
- g) 71,4 części 6-N-metyloanilino-2,4-dwuchlorotrójazyny lub
- h) 69,1 części 6-cykloheksyloamino-2,4-dwuchlorotrójazyny

Otrzymuje się barwniki odpowiadające ogólnemu wzorowi 1, w którym X oznacza:

- a) grupę fenoksy
- b) grupę o-metylofenoksy
- c) grupę etoksy
- d) grupę anilinową
- e) grupę etyloaminową
- f) grupę etanoloaminową
- g) grupę N-metyloanilinową
- h) grupę cykloheksyloaminową

Barwniki te zabarwiają trwale włókna celulozowe na kolor turkusowy.

Przykład VII. Produkt kondensacji sulfochloroku ftalocyjaniny z kwasem aminometylenosulfonowym o ogólnym wzorze 3 oraz z dwuaminiami o ogólnym wzorze 4, otrzymany sposobem opisanym w przykładach I—V miesza się z 1000 częściami wody, 200 częściami mocznika i 200 częściami lodu. Następnie dodaje się roztwór 52 części chlorku cyjanuru w 400 częściach acetonu i miesza w temperaturze 0—5° utrzymując wartość pH w granicach 6,5—7,0 przez wkraplanie 4% roztworu wodorotlenku sodowego. Reakcję prowadzi się w ciągu 1,5—2 godzin.

Do otrzymanej zawiesiny dodaje się 380 części 4n wodnego roztworu amoniaku i miesza całość w temperaturze 40—45° w ciągu 2—2,5 godzin. Następnie dodaje się 120 części siarczynu sodowego, 2,5 części pirydyny i miesza w temperaturze 60—70° w ciągu 2—3 godzin. Po ochłodzeniu otrzymanego roztworu do temperatury 20° dodaje się 300 części chlorku sodowego. Wytrącony barwnik odsącza się, przemywa 500 częściami 15% roztworu chlorku sodowego i suszy. Otrzymany barwnik stosuje się do barwienia włókien celulozowych na kolor turkusowy.

Przykład VIII. Postępuje się sposobem opisanym w przykładzie VII zastępując 380 części 4n wodnego roztworu amoniaku równoważną ilością metyloaminy lub dwumetyloaminy lub monopropyloaminy lub dwuetanoloaminy lub propanoloaminy lub cykloheksyloaminy, otrzymuje się barwniki zabarwiające włókna celulozowe na ko-

lor turkusowy o wysokich odpornościach wybarwień.

Przykład IX. Otrzymaną sposobem opisanym w przykładzie VII zawiesinę po kondensacji barwnika z chlorkiem cyjanuru poddaje się reakcji z siarczynem sodowym z pominięciem reakcji z amoniakiem. Do zawiesiny dodaje się 180 części siarczynu sodowego i 2,5 części pirydyny, po czym miesza się w ciągu 1,5—2 godzin w temperaturze 45—50° a następnie w temperaturze 60° miesza jeszcze w ciągu 2 godzin.

Do otrzymanego roztworu po ochłodzeniu dodaje się roztwór 21 części fosforanu dwusodowego i 42 części fosforanu jednosodowego w 200 częściach wody, po czym wysala się barwnik przy pomocy 300 części chlorku sodowego. Wytrącony osad odsącza się i suszy. Otrzymany barwnik odpowiada ogólnemu wzorowi 1, w którym X oznacza grupę sulfonową. Barwnik ten zabarwia włókna celulozowe w sposób trwały na kolor turkusowy.

Przykład X. Postępując sposobem opisanym w przykładzie VII zamiast 380 części 4n wodnego roztworu amoniaku stosuje się 25,7 części aniliny lub 29,7 części N-metyloaniliny, przy czym reakcję kondensacji z tymi aminami prowadzi się w temperaturze 35—40°, przy wartości pH masy reakcyjnej w granicach 6,5—7,0 utrzymywanej przez wkraplanie 10% roztworu węgla sodowego.

Proces trwa 4—5 godzin. Reakcję z siarczynem sodowym oraz wydzielanie barwnika z roztworu wykonuje się sposobem opisanym w przykładzie VII. Otrzymane barwniki służą do zabarwiania włókien celulozowych na kolor turkusowy, przy czym wybarwienia charakteryzują się wysokimi odpornościami użytkowymi.

Przykład XI. Postępując sposobem opisanym w przykładach I—X, zastępuje się 2,5 części pirydyny dodawanej do środowiska reakcji z siarczynem sodowym 20 częściami trójmetyloaminy, masę reakcyjną miesza się w temperaturze 60° w ciągu 5—6 godzin. Wydzielanie barwnika prowadzi się sposobem opisanym w przykładach I—X. Otrzymane barwniki zabarwiają włókna celulozowe na kolor turkusowy, przy czym wybarwienia te charakteryzują się dobrymi odpornościami użytkowymi.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania nowych rozpuszczalnych w wodzie barwników ftalocyjaninowych, przedstawionych na rysunku w postaci wolnych kwasów za pomocą ogólnego wzoru 1, w którym Fc oznacza resztę ftalocyjaniny miedziowej, A oznacza grupę alkilenową o 2—3 atomach węgla, R₁ oznacza atom wodoru lub grupę alkilową, R₂ i R₃ oznaczają atomy wodoru lub grupę alkilową albo hydroksyalkilową o 1—3 atomach węgla i mogą być jednakowe lub różne, X oznacza grupę sul-

fonową, alkoksylową o 1—3 atomach węgla, arylooksyłową, aminową, alkiloaminową, aryloaminową, hydroksyalkiloaminową, N-alkiloaryloaminową lub cykloheksyloaminową, a, b i c oznaczają odpowiednio wartości liczbowe 0—1, 0,5—1 i 2,5—3, przy czym suma wartości $a + b + c$ nie przekracza 4, **znamienny tym**, że wielosulfochlorek ftalocyjaniny o ogólnym wzorze 2, w którym Fc i a mają wyżej podane znaczenia, a d oznacza wartość liczbową w granicach 3—4, poddaje się równocześnie kondensacji ze związkiem aminometylenosulfonowym o ogólnym wzorze 3, w którym R_1 ma wyżej podane znaczenie i z dwuaminą alifatyczną o ogólnym wzorze 4, w którym symbole mają wyżej podane znaczenia — w takim stosunku ilościowym, by 0,5—1 grupy chlorosulfonowej wielosulfochlorku ftalocyjaniny przereagowało ze związkiem aminometylenosulfonowym, a 2,5—3 grup chlorosulfonowych — z dwuaminą, po czym kondensuje się otrzymany związek, przedstawiony w postaci wolnego kwasu za pomocą ogólnego wzoru 5, w którym symbole mają wyżej podane znaczenia, z 1,3,5-trójazyną o ogólnym wzorze 6, w którym X ma wyżej podane znaczenie, a następnie poddaje wytworzony związek, przedstawiony w postaci wolnego kwasu za pomocą ogólnego wzoru 7, w którym symbole mają wyżej podane znaczenia, reakcji z siarczynem sodowym lub potasowym.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję związku o ogólnym wzorze 7, w którym symbole mają wyżej podane znaczenia, z siarczynem sodowym lub potasowym, prowadzi się w środowisku wodnym, w temperaturze 40—80°C, ewentualnie w obecności środka ułatwiającego rozpuszczalność — takiego, jak mocznik lub dwumetyloformamid oraz w obecności trzeciorzędowej aminy, jak pirydyna lub trójmetyloamina.

3. Sposób otrzymywania nowych rozpuszczalnych w wodzie barwników ftalocyjaninowych, przedstawionych na rysunku w postaci wolnych kwasów za pomocą ogólnego wzoru 1, w którym Fc oznacza resztę ftalocyjaniny miedziowej, A oznacza grupę alkilenową o 2—3 atomach węgla, R_1 oznacza atom wodoru lub grupę alkilową, R_2 i R_3 oznaczają atomy wodoru lub grupę alkilową albo hydroksyalkilową o 1—3 atomach węgla i mogą być jednakowe lub różne, X oznacza grupę sulfonową, alkoksylową o 1—3 atomach węgla, arylooksyłową, aminową, alkiloaminową, aryloaminową, hydroksyalkiloaminową, N-alkiloaryloaminową lub cykloheksyloaminową, a, b i c oznaczają odpowiednio wartości liczbowe 0—1, 0,5—1 i 2,5—3, przy czym suma wartości $a + b + c$ nie przekracza 4, **znamienny tym**, że wielosulfochlorek ftalocyjaniny o ogólnym wzorze 2, w którym Fc i a mają wyżej podane znaczenia, a d oznacza wartość liczbową w granicach 3—4, poddaje się kolejno reakcjom kondensacji — ze związkiem aminometylenosulfonowym o ogólnym wzorze 3, w którym R_1 ma wyżej podane znaczenie, a następnie z dwuaminą alifatyczną o ogólnym wzorze 4, w którym symbole mają wyżej podane znaczenia — w takich stosunkach ilościowych, by 0,5—1 grupy chlorosulfonowej wielosulfochlorku

ftalocyjaniny przereagowało ze związkiem aminometylenosulfonowym, a 2,5—3 grup chlorosulfonowych — z dwuaminą, po czym kondensuje się otrzymany związek, przedstawiony w postaci wolnego kwasu za pomocą ogólnego wzoru 5, w którym symbole mają wyżej podane znaczenia, z 1,3,5-trójazyną o ogólnym wzorze 6, w którym X ma wyżej podane znaczenie, a następnie poddaje wytworzony związek, przedstawiony w postaci wolnego kwasu za pomocą ogólnego wzoru 7, w którym symbole mają wyżej podane znaczenia, reakcji z siarczynem sodowym lub potasowym.

4. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że reakcję związku o ogólnym wzorze 7, w którym symbole mają wyżej podane znaczenia, z siarczynem sodowym lub potasowym, prowadzi się w środowisku wodnym, w temperaturze 40—80°C, ewentualnie w obecności środka ułatwiającego rozpuszczalność — takiego, jak mocznik lub dwumetyloformamid oraz w obecności trzeciorzędowej aminy, jak pirydyna lub trójmetyloamina.

5. Sposób otrzymywania nowych rozpuszczalnych w wodzie barwników ftalocyjaninowych, przedstawionych na rysunku w postaci wolnych kwasów za pomocą ogólnego wzoru 1, w którym Fc oznacza resztę ftalocyjaniny miedziowej, A oznacza grupę alkilenową o 2—3 atomach węgla, R_1 oznacza atom wodoru lub grupę alkilową, R_2 i R_3 oznaczają atomy wodoru lub grupę alkilową albo hydroksyalkilową o 1—3 atomach węgla i mogą być jednakowe lub różne, X oznacza grupę sulfonową, alkoksylową o 1—3 atomach węgla, arylooksyłową, aminową, alkiloaminową, aryloaminową, hydroksyalkiloaminową, N-alkiloaryloaminową lub cykloheksyloaminową, a, b i c oznaczają odpowiednio wartości liczbowe 0—1, 0,5—1 i 2,5—3, przy czym suma wartości $a + b + c$ nie przekracza 4, **znamienny tym**, że wielosulfochlorek ftalocyjaniny o ogólnym wzorze 2, w którym Fc i a mają wyżej podane znaczenia, a d oznacza wartość liczbową w granicach 3—4, poddaje się kolejno reakcjom kondensacji — z dwuaminą alifatyczną o ogólnym wzorze 4, w którym symbole mają wyżej podane znaczenia, a następnie ze związkiem aminometylenosulfonowym o ogólnym wzorze 3, w którym R_1 ma wyżej podane znaczenie, w takich stosunkach ilościowych, by 2,5—3 grup chlorosulfonowych wielosulfochlorku ftalocyjaniny przereagowało z dwuaminą, a 0,5—1 grupy chlorosulfonowej — ze związkiem aminometylenosulfonowym, po czym kondensuje się otrzymany związek, przedstawiony w postaci wolnego kwasu za pomocą ogólnego wzoru 5, w którym symbole mają wyżej podane znaczenia, z 1,3,5-trójazyną o ogólnym wzorze 6, w którym X ma wyżej podane znaczenie, a następnie poddaje wytworzony związek, przedstawiony w postaci wolnego kwasu za pomocą ogólnego wzoru 7, w którym symbole mają wyżej podane znaczenia, reakcji z siarczynem sodowym lub potasowym.

6. Sposób według zastrz. 5, **znamienny tym**, że reakcję związku o ogólnym wzorze 7, w którym symbole mają wyżej podane znaczenia, z siarczynem sodowym lub potasowym, prowadzi się w środowisku wodnym, w temperaturze 40—80°C,

ewentualnie w obecności środka ułatwiającego rozpuszczalność — takiego, jak mocznik lub dwumetyloformamid oraz w obecności trzeciorzędowej aminy, jak pirydyna lub trójmetyloamina.

7. Sposób otrzymywania nowych rozpuszczalnych w wodzie barwników ftalocyjaninowych, przedstawionych na rysunku w postaci wolnych kwasów za pomocą ogólnego wzoru 1, w którym Fc oznacza resztę ftalocyjaniny miedziowej, A oznacza grupę alkilenową o 2—3 atomach węgla, R₁ oznacza atom wodoru lub grupę alkilową, R₂ i R₃ oznaczają atomy wodoru lub grupę alkilową albo hydroksyalkilową o 1—3 atomach węgla i mogą być jednakowe lub różne, X oznacza grupę aminową, alkiloaminową, aryloaminową, hydroksyalkiloaminową, N-alkiloaryloaminową lub cykloheksyloaminową, a, b i c oznaczają odpowiednio wartości liczbowe 0—1, 0,5—1 i 2,5—3, przy czym suma wartości a + b + c nie przekracza 4, **znamienny tym**, że wielosulfochlorek ftalocyjaniny o ogólnym wzorze 2, w którym Fc i a mają wyżej podane znaczenia, a d oznacza wartość liczbową w granicach 3—4, poddaje się równocześnie kondensacji ze związkiem aminometylenosulfonowym o ogólnym wzorze 3, w którym R₁ ma wyżej podane znaczenie i z dwuaminą alifatyczną o ogólnym wzorze 4, w którym symbole mają wyżej podane znaczenia — w takim stosunku ilościowym, by 0,5—1 grupy chlorosulfonowej wielosulfochlorku ftalocyjaniny przereagowało ze związkiem aminometylenosulfonowym, a 2,5—3 grup chlorosulfonowych — z dwuaminą, po czym kondensuje się otrzymany związek, przedstawiony w postaci wolnego kwasu za pomocą ogólnego wzoru 5, w którym symbole mają wyżej podane znaczenia, z chlorkiem cyjanuru, działa na produkt kondensacji amoniakiem lub odpowiednią alkilo-, arylo- bądź hydroksyalkiloaminą albo N-alkiloaryloaminą lub cykloheksyloaminą, a następnie poddaje wytworzony związek, przedstawiony w postaci wolnego kwasu za pomocą ogólnego wzoru 7, w którym symbole mają wyżej podane znaczenia, reakcji z siarczynem sodowym lub potasowym.

8. Sposób według zastrz. 7, **znamienny tym**, że reakcję związku o ogólnym wzorze 7, w którym symbole mają wyżej podane znaczenia, z siarczynem sodowym lub potasowym, prowadzi się w środowisku wodnym, w temperaturze 40—80°C, ewentualnie w obecności środka ułatwiającego rozpuszczalność — takiego, jak mocznik lub dwumetyloformamid oraz w obecności trzeciorzędowej aminy, jak pirydyna lub trójmetyloamina.

9. Sposób otrzymywania nowych rozpuszczalnych w wodzie barwników ftalocyjaninowych, przedstawionych na rysunku w postaci wolnych kwasów za pomocą ogólnego wzoru 1, w którym Fc oznacza resztę ftalocyjaniny miedziowej, A oznacza grupę alkilenową o 2—3 atomach węgla, R₁ oznacza atom wodoru lub grupę alkilową, R₂ i R₃ oznaczają atomy wodoru lub grupę alkilową albo hydroksyalkilową o 1—3 atomach węgla i mogą być jednakowe lub różne, X oznacza grupę aminową, alkiloaminową, aryloaminową, hydroksyal-

kiloaminową, N-alkiloaryloaminową lub cykloheksyloaminową, a, b i c oznaczają odpowiednio wartości liczbowe 0—1, 0,5—1 i 2,5—3, przy czym suma wartości a + b + c nie przekracza 4, **znamienny tym**, że wielosulfochlorek ftalocyjaniny o ogólnym wzorze 2, w którym Fc i a mają wyżej podane znaczenia, a d oznacza wartość liczbową w granicach 3—4, poddaje się kolejno reakcjom kondensacji — ze związkiem aminometylenosulfonowym o ogólnym wzorze 3, w którym R₁ ma wyżej podane znaczenie, a następnie z dwuaminą alifatyczną o ogólnym wzorze 4, w którym symbole mają wyżej podane znaczenia — w takich stosunkach ilościowych, by 0,5—1 grupy chlorosulfonowej wielosulfochlorku ftalocyjaniny przereagowało ze związkiem aminometylenosulfonowym, a 2,5—3 grup chlorosulfonowych — z dwuaminą, po czym kondensuje się otrzymany związek, przedstawiony w postaci wolnego kwasu za pomocą ogólnego wzoru 5, w którym symbole mają wyżej podane znaczenia, z chlorkiem cyjanuru, działa na produkt kondensacji amoniakiem lub odpowiednią alkilo- bądź arylo- lub hydroksyalkiloaminą albo N-alkiloaryloaminą lub cykloheksyloaminą, a następnie poddaje wytworzony związek, przedstawiony w postaci wolnego kwasu za pomocą ogólnego wzoru 7, w którym symbole mają wyżej podane znaczenia, reakcji z siarczynem sodowym lub potasowym.

10. Sposób według zastrz. 9, **znamienny tym**, że reakcję związku o ogólnym wzorze 7, w którym symbole mają wyżej podane znaczenia, z siarczynem sodowym lub potasowym, prowadzi się w środowisku wodnym, w temperaturze 40—80°C, ewentualnie w obecności środka ułatwiającego rozpuszczalność — takiego, jak mocznik lub dwumetyloformamid oraz w obecności trzeciorzędowej aminy, jak pirydyna lub trójmetyloamina.

11. Sposób otrzymywania nowych rozpuszczalnych w wodzie barwników ftalocyjaninowych, przedstawionych na rysunku w postaci wolnych kwasów za pomocą ogólnego wzoru 1, w którym Fc oznacza resztę ftalocyjaniny miedziowej, A oznacza grupę alkilenową o 2—3 atomach węgla, R₁ oznacza atom wodoru lub grupę alkilową, R₂ i R₃ oznaczają atomy wodoru lub grupę alkilową albo hydroksyalkilową o 1—3 atomach węgla i mogą być jednakowe lub różne, X oznacza grupę aminową, alkiloaminową, aryloaminową, hydroksyalkiloaminową, N-alkiloaryloaminową lub cykloheksyloaminową, a, b i c oznaczają odpowiednio wartości liczbowe 0—1, 0,5—1, i 2,5—3, przy czym suma wartości a + b + c nie przekracza 4, **znamienny tym**, że wielosulfochlorek ftalocyjaniny o ogólnym wzorze 2, w którym Fc i a mają wyżej podane znaczenia, a d oznacza wartość liczbową w granicach 3—4, poddaje się kolejno reakcjom kondensacji — z dwuaminą alifatyczną o ogólnym wzorze 4, w którym symbole mają wyżej podane znaczenia, a następnie ze związkiem aminometylenosulfonowym o ogólnym wzorze 3, w którym R₁ ma wyżej podane znaczenie w takich stosunkach ilościowych, by 2,5—3 grup chlorosulfonowych wielosulfochlorku ftalocyjaniny przereagowało z dwuaminą, a 0,5—1 grupy

chlorosulfonowej — ze związkiem aminometylenosulfonowym, po czym kondensuje się otrzymany związek, przedstawiony w postaci wolnego kwasu za pomocą ogólnego wzoru 5, w którym symbole mają wyżej podane znaczenia, z chlorkiem cyjanuru, działa na produkt kondensacji amoniakiem lub odpowiednią alkilo-, arylo- bądź hydroksyalkiloaminą albo N-alkiloaryloaminą lub cykloheksyloaminą, a następnie poddaje wytworzony związek, przedstawiony w postaci wolnego kwasu za pomocą ogólnego wzoru 7, w którym symbole

mają wyżej podane znaczenia, reakcji z siarczynem sodowym lub potasowym.

12. Sposób według zastrz. 11, **znamienny tym**, że reakcję związku o ogólnym wzorze 7, w którym symbole mają wyżej podane znaczenia, z siarczynem sodowym lub potasowym, prowadzi się w środowisku wodnym, w temperaturze 40—80°C, ewentualnie w obecności środka ułatwiającego rozpuszczalność — takiego, jak mocznik lub dwumetyloformamid oraz w obecności trzeciorzędowej aminy, jak pirydyna lub trójmetyloamina.

