



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 21.04.1970 (P. 140168)

Pierwszeństwo: 05.03.1970 Szwajcaria

Zgłoszenie ogłoszono: 10.05.1973

Opis patentowy opublikowano: 30.04.1976

MKP C09b 1/46

Int. Cl.²
C09B 1/46

CZYTELNIKA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Ciba-Geigy AG, Bazylea (Szwajcaria)

Sposób wytwarzania nowych barwników kadziowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych barwników kadziowych o ogólnym wzorze 1, w którym A oznacza ewentualnie podstawioną podatną do kadziowania resztę antrachinona, X oznacza resztę 1,3,5-triazyny związaną z grupą —NH— poprzez atom węgla pierścienia, Y oznacza atom tlenu lub siarki, R oznacza ewentualnie podstawioną resztę aromatyczną, wolną od grup azowych, zwłaszcza z szeregu benzenu, naftalenu lub antrachinonu lub aromatyczną resztę heterocykliczną związaną z atomem tlenu lub atomem siarki oznaczonym symbolem Y poprzez atom węgla pierścienia aromatycznego, przy czym, gdy R oznacza heterocykliczną resztę aromatyczną, jest to co najmniej 6-członowa heterocykliczna reszta aromatyczna, Z oznacza resztę o wzorze —NH—A' lub resztę o wzorze —Y—A', w których to wzorach Y ma wyżej podane znaczenie, a A' oznacza podatną do kadziowania resztę z szeregu antrachinonu, przy czym gdy Z oznacza grupę o wzorze —NH—A' oraz gdy A, A' i Z oraz X mają wyżej podane ogólne znaczenie i Y oznacza atom tlenu to R oznacza resztę fenyłową zawierającą podstawniki ułatwiające rozpuszczalność w wodzie lub resztę fenyłową z podstawnikami o łącznym ciężarze cząsteczkowym większym od 138, albo resztę fenyłową ewentualnie podstawioną, zawierającą co najmniej 8 atomów węgla jak zwłaszcza reszta fenyłowa podstawiona alifatycznie lub aromatycznie lub zawierająca dokondensowany

2

pierścień, tak jak zwłaszcza reszta naftyłowa lub antrachinonowa, przy czym wymienione ograniczenia nie obowiązują jeżeli A oznacza resztę metoksyantrachinonową lub resztę antrachinonową podstawioną atomami chlorowców albo gdy Y oznacza atom siarki, R oznacza niepodstawioną resztę naftyłową, a Z oznacza resztę o wzorze —NH—A', wówczas A i A' muszą oznaczać podstawione reszty antrachinonowe.

Jako podatne do kadziowania reszty A i A' odpowiednie są reszty policyklicznych chinonów, jak np. indantronu, pirantronu, dwubenzantronu a przede wszystkim ftaloiloakrydonu i antrachinonu.

Jako heterocykliczne reszty oznaczone symbolem X odpowiednie są zarówno proste związki pierścieniowe jak również takie związki heterocykliczne, które zawierają skondensowane pierścienie. Szczególnie interesujące są barwniki o wzorze 1, w którym reszta X oznacza resztę 1,3,5-triazynową.

Jako aromatyczna reszta oznaczona symbolem R korzystna jest reszta benzenowa, naftalenowa lub antrachinonowa. Reszty R mogą zawierać w pierścieniach aromatycznych podstawniki, przy czym w tych przypadkach, w których R oznacza resztę fenyłową lub naftyłową, obowiązują wyżej podane ograniczenia. Jako reszty R odpowiednie są również heterocykliczne reszty aryłowe lub reszty aryłowe zawierające skondensowane pierścienie

3

heterocykliczne. Reszta R nie może jednak zawierać grupy azowej.

Jeżeli we wzorze 1, Z oznacza grupę —NH—A' , wówczas reszty A i A' mogą być jednakowe lub różne, jednak korzystniej jest gdy barwniki zawierają takie same reszty A i A', zwłaszcza reszty antrachinonowe. Reszty antrachinonowe mogą być związane z mostkiem —NH— w pozycji 1 i 2. Cenne są barwniki, które zawierają resztę metoksyantrachinonową, np. resztę 1-amino-4-metoksyantrachinonową lub resztę chlorowcoantrachinonową, np. resztę 1-amino-2-, -3- lub -4-chloroantrachinonową lub 2-amino-3- lub -4-chloroantrachinonową, zwłaszcza resztę o ogólnym wzorze 2, w którym Y ma wyżej podane znaczenie, Z₁ 15 oznacza atom chlorowca a R oznacza resztę benzenową, która może być podstawiona atomami chlorowców, grupami wodorotlenowymi lub karboksylowymi, alkilowymi, aryłowymi, aralkilowymi, resztami amidów kwasów karboksylowych lub resztami karboalkoksylowymi, albo resztę heterocykliczną lub antrachinonową. Barwnikami tego rodzaju są na przykład barwniki o wzorach 3 i 4.

Również wartościowe są barwniki o wzorze 1, które jako reszty A i A' zawierają jednakowe, niepodstawione reszty antrachinonowe, np. barwniki o wzorze 2, w którym Z₁ oznacza atom wodoru, przy czym należy uwzględnić wyżej wymienione ograniczenia.

Podobnie, cenne są również te barwniki, które zawierają resztę acyloantrachinonową, jak na przykład 1-amino-4- lub -5-benzoiloaminoantrachinonową lub barwniki zawierające dwie jednakowe reszty wymienionego rodzaju, zwłaszcza barwniki o ogólnym wzorze 5, w którym Y i R mają znaczenie podane w objaśnieniu do wzoru 1.

Grupami nadającymi cechę rozpuszczalności, wymienionymi w warunkach ograniczających mogą być np. grupy wodorotlenowe, a zwłaszcza sulfonowe. Jako reszty fenyłowe z podstawnikami o łącznym ciężarze cząsteczkowym większym od 138, ale zawierające mniej niż 9 atomów węgla, należy wymienić chlorowcowane reszty fenyłowe, jak np. resztę pięciochlorofenyłową. Resztami fenyłowymi, zawierającymi więcej niż 8 atomów węgla mogą być zarówno reszty fenyłowe z podstawnikami alifatycznymi lub aromatycznymi, jak też reszty fenyłowe, zawierające dalsze skondensowane pierścienie, jak np. reszta naftyłowa lub antrachinonyłowa. Jako co najmniej 6-członową heterocykliczną resztę aromatyczną określa się resztę, która stanowi heterocykliczny układ aromatyczny, jak np. pierścień triazynowy (1, 3, 5), lub resztę heterocykliczną, zawierającą skondensowaną resztę aromatyczną, jak na przykład resztę kumarynową. Także w tym przypadku reszta może być podstawiona.

Przykładami wyżej wymienionych barwników, zawierających dwie jednakowe niepodstawione reszty antrachinonowe lub benzoiloaminoantrachinonowe, stanowiącymi zarazem przykłady ograniczeń wymienionych pod a) są barwniki o wzorach; 6, 7, 8, 9, 10 i 11.

Jeżeli w ogólnym wzorze 1, Z oznacza resztę —Y—A' , w której Y oznacza atom tlenu lub siar-

4

ki, wówczas A, A' i R nie podlegają żadnym ograniczeniom. Przykładem tego przypadku może być barwnik o wzorze 12.

Należy szczególnie podkreślić, że możliwy jest także przypadek, gdy każdy z symboli A, A' i R 5 oznacza resztę antrachinonową, jak np. w barwniku o wzorze 13 lub 14.

Barwniki o ogólnym wzorze 1, otrzymuje się sposobem według wynalazku przez poddanie kondensacji halogenku cyjanuru z aminoantrachinonem lub z aminoantrachinonem i hydroksy- albo merkaptantrachinonem jak i aromatycznym hydroksy- lub merkaptozwiązkiem zwłaszcza z szeregu benzenu, naftalenu lub antrachinonu, prowadzonej przy przepuszczaniu strumienia obojętnego gazu przez mieszaninę reakcyjną. Halogenki cyjanuru mogą zawierać jako dalsze podstawniki na przykład, reszty alkiłowe lub aryłowe, grupy aminowe, jak na przykład: grupy alkiloaminowe, aryloaminowe lub grupę NH_2 , zetyfikowane, grupy wodorotlenowe lub merkaptanowe, jak na przykład grupy alkoksylowe, alkilo- lub arylomerkaptanowe, nitrowe, cyjanowe albo grupy ClCO— . Po otrzymaniu barwników o wzorze 1 można do reszt A, A' i R wprowadzać dalsze podstawniki lub od- 25 szczepiać występujące już w nich podstawniki.

Związkami heterocyklicznymi, nadającymi się do otrzymywania barwników według wynalazku, są takie związki jak:

3,5,6-trójkloro-1,2,4-triazyna,
2,4,6-trójkfluoro-1,3,5-triazyna
a zwłaszcza
2,4,6-trójkloro-1,3,5-triazyna lub 2,4,6-trójbromo-
-1,3,5-triazyna
2,4,6-trójsulfonofenylo-1,3,5-triazyna,
4,6-dwuchloro-1,3,5-triazyna, które w pozycji 2 30 podstawione są resztą aryłową lub alkiłową, na przykład resztą fenyłową, metylową lub etylową albo resztą alifatycznego lub aromatycznego związku merkaptanowego, związanego poprzez atom siarki, względnie związku wodorotlenowego, związanego poprzez atom tlenu a zwłaszcza grupą —NH_2 lub resztą alifatycznego, heterocyklicznego lub aromatycznego związku aminowego, związane- 35 go poprzez atom azotu.

Jako związki wodorotlenowe lub merkaptanowe odpowiednie do wytwarzania barwników o wzorze 1, wymienia się na przykład: 2-hydroksynaftalen, pięciochlorotiofenol, 1-hydroksy-4-fenylobenzen, 1-hydroksy-3-metylo-6-izopropylbenzen, 1,2-
50 -dwyhydroksy-4-(1,1-dwumetyloetylo)-benzen, 1-hydroksy-2-metylo-4,6-dwuchlorobenzen, 1-hydroksy-4-nitrobenzen, 1-hydroksy-2-chloro-4,6-dwunitrobenzen, 1-hydroksy-2,4,6-trójkchlorobenzen, 1-
55 -hydroksy-4-metoksybenzen, o-, m- i p-krezol, ksylenele, o- i p-chlorofenol, kwas salicylowy, kwas 1-hydroksybenzenokarboksylowy-4, kwas 2-hydroksynaftalenokarboksylowy-3, kwas 1-hydroksybenzenosulfonowy-4, kwas 1-hydroksy-2-chlorobenzenosulfonowy-4, alkohol 2-fenyloetylowy, pięciochloro-
60 fenol, 1-hydroksy-3-(4-metylofenyloamino)-benzen, 1-hydroksy-4-karboksypropylbenzen, 4-hydroksykumaryna, 8-hydroksychinolina, 2-hydroksyantrachinon, 2-merkaptantrachinon, 2-merkaptanaf-
65 talen, 1-hydroksy-4-(4-metylofenylosulfonamido)-

-antrachinon, 1-hydroksy-2-izopropyl-4-chloro-5-metylobenzen, 1-hydroksy-2-chloro-4-fenylobenzen, 1-merkapt-2-karboksybenzen, 1-hydroksy-2,3,5-trójmetylobenzen, hydroksybenzen, 1-hydroksy-4-[antrachinonylo-(1)-aminokarbonylo]-benzen, dalej wielowartościowe hydroksy- lub merkaptowizwiązki, zawierające co najmniej dwie podatne do kondensacji grupy —OH, pierścieniowe związki z połączeniem glikozydowym, przede wszystkim jednak aromatyczne lub heterocykliczne związki, zawierające co najmniej 2 grupy wodorotlenowe z ruchliwymi atomami wodoru, jak na przykład dwu- i trójhydroksybenzeny, na przykład rezorcyna, hydrochinon i ich produkty podstawienia, floroglucyna, pirogalol i produkty podstawienia, pochodne dwuhydroksydwufenylu, dwuhydroksynaftaleny lub naftochinony, na przykład 1,4-dwuhydroksynaftalen lub naftazaryna, dwuhydroksyantraceny, na przykład rufol (1,5), chrysazol (1,8), dwuhydroksychryzen: dwuhydroksyantrachinony i ich produkty podstawienia, na przykład chinizaryna (1,4), antrarfina (1,5), chrysazyna (1,8), purpuryna (1,2,4-trój), flawopurpuryna (1,2,6-trój), antrapurpuryna (1,2,7-trój), związki wielowodorotlenowe, jak na przykład heksozy, cellobioza, celuloza, a zwłaszcza polihydroksyantrachinony, jak 1,2,5,8-czterohydroksyantrachinon (= bordo alizarynowe), 1,2,4,5,6,8-sześciohydroksyantrachinon (= błękit antracenyowy), dwuhydroksyindantron, dwuhydroksybenzantron, dwuhydroksyzodwubenzantron, imid kwasu dwuhydroksy-dwufenyloperylene-czterokarboksyłowego lub na przykład związki: o wzorze 15 czyli dwuhydroksydwufenylopropan, o wzorze 16 czyli fenoloftaleina, o wzorze 17 czyli fluoresceina, o wzorze 18 czyli kwas elagowy, 1,3-, 1,4- i 1,5-dwuhydroksynaftalen, 2,6-dwuhydroksytoluen, dwu- lub trójhydroksy- względnie -merkaptowizwiązki heterocykliczne, jak na przykład 2-fenylo-4,6-dwuhydroksytriazyna, 2,4,6-trójhydroksypiryrimidyna, 2,4,6-trójhydroksytriazyna, 3,6-dwuhydroksypirydazyna, 1,4-dwuhydroksyftaloazyna, 1,3-dwuhydroksychinazolina, 2,3-dwuhydroksychinoksalina, 2,5-dwumerkapto-1,3,4-tiadiazol, 3,6-dwuhydroksy-1,2,4-trójmetylobenzen, 4-metylouracyl, dwu-β-naftol, czterohydroksydwufenyl, kwas trójhydroksybenzoesowy.

Zamiast dwuhydroksy- lub dwumerkaptozwiązków można stosować również takie związki, które zawierają zarówno grupę wodorotlenową jak i grupę merkaptanową, jak na przykład 2-merkapt-4-hydroksypiryrimidynę, 2-tiouracyl lub 4-metylotiouracyl.

Spośród wielopierścieniowych, chinonów znacznie mają przede wszystkim te, które są podatne do kadziowania. W celu otrzymania barwników według wynalazku chinony, zawierające podstawniki zdolne do kondensacji, jak na przykład pierwszorzędowe lub drugorzędowe grupy aminowe, poddaje się w znany sposób reakcji z wyżej wymienionymi związkami, zawierającymi łatwooddzielne podstawniki, jak na przykład atomy

chlorowców. Pojęcie chinonu podatnego do kadziowania obejmuje układ chromoforowy, ulegający w wyniku redukcji przekształceniu w tak zwaną postać leuko lub inaczej kadt, która posiada lepsze powinowactwo do włókien z naturalnej lub regenerowanej celulozy niż postać nieredukowana i którą przez utlenianie można przekształcić ponownie w wyjściowy układ chromoforowy.

W niniejszym sposobie nie stosuje się więc chinonów wielopierścieniowych typu kwasu 1-amino-4-aryloaminoantrachinonosulfonowego-2, gdyż wprawdzie ulegają one redukcji, ale podlegają przy tym tak dużej modyfikacji chemicznej, że nie dają się już przekształcać w wyjściowy układ chromoforowy, na przykład można wymienić następujące związki podatne do kadziowania: imidy kwasu naftalenoczterokarboksyłowego, jak również wielopierścieniowe chinony, jak na przykład imidy kwasu perylenoczterokarboksyłowego, zwłaszcza fenyloimidy, antrapiryrimidyny, antrapirydony, izotiazolantrony, chinazolinoantrachinony, oksazolinoantrachinony, tiazoloantrachinony, oksadiazoloantrachinony, antrachinonylotriazole, pirazonoantrachinony, dwupirazonoantrony, pirazynoantrachinony, azabenzantrony, indantrony, tioksantoantrachinony, antrimidy, antrimidokarbazole, dihydroakrydyny, antantrony, pirantrony, dwubenzopirenochinony, dwubenzantrony, izodwubenzantrony, flavantrony, acedwantrony a zwłaszcza antrachinoakrydony i same antrachinony, do których należy zaliczyć nie tylko pochodne z czystymi pierścieniami 9,10-dwuketoantracenowymi, lecz także pochodne z resztami tiofantronowymi i tym podobnymi, jak również związki antrachinonowe, zawierające pierścienie 9,10-dwuketoantracenowe z popularnymi podstawnikami takimi jak atomy chlorowców, grupy alkoksylowe, alkilowe, sulfonamidowe, sulfonowe i acyloamidowe oraz ewentualnie dalsze skondensowane pierścienie karbocykliczne i heterocykliczne.

Jako przykłady odpowiednich chinonów, zawierających grupy aminowe podatne do kondensacji, wymienia się na przykład: 1-amino-2-chloroantrachinon, 1-amino-3-chloroantrachinon, 2-amino-3-chloroantrachinon, 1-amino-5-chloroantrachinon, 2-amino-4-chloroantrachinon, 1-amino-4-chloroantrachinon, 1-amino-6-chloroantrachinon, 1-amino-8-chloroantrachinon, 1-amino-3-chloro-6-metyloantrachinon, 1-amino-6,7-dwuchloroantrachinon, 1-amino-4-benzoiloaminoantrachinon, 1-amino-4-metoksyantrachinon, 2-amino-3,4-ftaloiloakrydon, 1,4-dwuamino-2-acetyloaminoantrachinon, aminoantrapiryrimidyny, 1-aroiloamino-4- lub -5-aminoantrachinon, 1,4-dwuamino-2-acetyloantrachinon, 1-amino-7-chloroantrachinon, 1-amino-2-metylo-3-chloroantrachinon, 4-aminoantrachinon-2,1(N)-akrydon, 4,4'-, 4,5'- lub 5,5'-dwuamino-1,1'-dwuantrimidokarbazol, aminopirantrony, mono- i dwuaminoacedwantron, aminoizodwubenzantron, aminodwubenzantron, aminoantantron, aminoflawantron, aminopirantron, aminoizotiazolantrony, 4-, 5- lub 8-amino-1,1'-dwuantrimidokarbazol, aminoindantrony, 4- lub 5'-amino-5'-benzoiloaminodwuantrimidokarbazol, 4-amino-4'-benzoiloaminodwuantrimidokarbazol, aminodwubenzopirenochinon, dalej mono- i

dwuaminotrójantrimidokarbazole, na przykład 8', 8''-dwuamino-1,1',4,1''-trójantrimidokarbazol, dalej dwu-(p- lub m-aminofenyl)-amid kwasu perylenocząterokarboksylowego oraz dwuimidy kwasu naftalenocząterokarboksylowego, jak również związek o wzorze 19, w którym X oznacza atom tlenu lub siarki oraz związki o wzorach 20 i 21, przy czym w tym ostatnim wzorze jeden z symboli R_1 oznacza atom wodoru, a drugi ugrupowanie o wzorze $-(NH-CO-R_4)_{n-1}NH_2$, gdzie $n=1$ lub 2, jeden z symboli R_2 , R_3 i R_5 oznacza atom chlorowca, grupę alkoksylową, aryloksylową, arylomerkaptanową lub acyloaminową a zwłaszcza grupę benzoiloaminową, jak grupy chloro-, metylo-, sulfo- lub fluorobenzoiloaminowe i niepodstawiona grupa C_6H_5CO- , inny z symboli R_2 , R_3 i R_5 oznacza atom wodoru lub chlorowca przy czym jedna z par symboli R_2 , R_2 ; R_3 , R_3 lub R_5 , R_5 może oznaczać ugrupowanie o wzorze 22 lub 23 a R_4 oznacza resztę arylenową, zwłaszcza resztę szeregu benzenowego, związek o wzorze 24, w którym R oznacza grupę benzoilową lub atom wodoru.

Reakcję między związkami heterocyklicznymi a hydroksy- lub merkaptozwiązkami i wielopierścieniowymi chinonami można prowadzić w dowolnej kolejności.

I tak na przykład hydroksy- lub merkaptozwiązki można najpierw poddawać reakcji z reaktywnymi związkami heterocyklicznymi a otrzymane produkty przekształcać na drodze reakcji z podatnymi do kadziowania związkami na gotowe barwniki. Można jednak również najpierw wytwarzać połączenia związku heterocyklicznego ze związkami podatnymi do kadziowania, a otrzymane produkty dopiero kondensować z hydroksy- lub merkaptozwiązkami. Korzystniej jest jednak, gdy reakcję z hydroksy- lub merkaptozwiązkami reszty R prowadzi się na końcu. Kondensacja z chinonami podatnymi do kadziowania przebiega korzystnie w podwyższonej temperaturze.

Spośród barwników wytworzonych sposobem według wynalazku szczególnie korzystny jest barwnik o wzorze 26, w którym Cy oznacza resztę triazyny wytwarzany przez kondensację chlorku cyjanuru z 1-amino-3-chloroantrachinonem i 2-naftolem, przy stosowaniu wyżej wymienionych składników w proporcji molowej, odpowiednio jak 1:2:1, jak i barwnik o wzorze 27, w którym Cy oznacza resztę triazyny wytwarzany przez podanie reakcji chlorku cyjanuru z 1-amino-3-chloroantrachinonem i pięciochlorotiofenolem w proporcji molowej, odpowiednio jak 1:2:1, jak barwnik o wzorze 3, wytwarzany przez kondensację chlorku cyjanuru, z 1-amino-3-chloroantrachinonem i okrezolem w proporcji molowej odpowiednio jak 1:2:1.

Równie cenne są barwniki jak o wzorze 4 wytwarzane przez kondensację chlorku cyjanuru z 1-amino-4-metoksyantrachinonem i tiofenolem w proporcji molowej odpowiednio jak 1:2:1, jak i barwnik o wzorze 78 wytwarzany przez kondensację chlorku cyjanuru, z 2-amino-3,4-ftaloiloakrydonem i tiofenolem przy użyciu wyżej wymienionych składników reakcji w proporcji molowej, odpowiednio jak 1:2:1, oraz dwuimidy kwasu na-

ftalenocząterokarboksylowego, jak również związek o wzorze 19, w którym X oznacza atom tlenu lub siarki oraz związki o wzorach 20 i 21, przy czym w tym ostatnim wzorze jeden z symboli R_1 oznacza atom wodoru a drugi ugrupowanie o wzorze $-(NH-CO-R_4)_{n-1}NH_2$, gdzie $n=1$ lub 2, jeden z symboli R_2 , R_3 i R_5 oznacza atom chlorowca, grupę alkoksylową, aryloksylową, arylomerkaptanową lub acyloaminową a zwłaszcza grupę benzoiloaminową, jak grupy chloro-, metylo-, sulfo- lub fluorobenzoiloaminowe i niepodstawiona grupa C_6H_5CO- , inny z symboli R_2 , R_3 i R_5 oznacza atom wodoru lub chlorowca przy czym jedna z par symboli R_2 , R_2 ; R_3 , R_3 lub R_5 , R_5 może oznaczać ugrupowanie o wzorze 22 lub 23 a R_4 oznacza resztę arylenową, zwłaszcza resztę szeregu benzenowego, związek o wzorze 24, w którym R oznacza grupę benzoilową, lub atom wodoru.

Reakcje między związkami heterocyklicznymi a hydroksy- lub merkaptozwiązkami i wielopierścieniowymi chinonami można wykonywać w dowolnej kolejności.

I tak na przykład hydroksy- lub merkaptozwiązki można najpierw poddawać reakcji z reaktywnymi związkami heterocyklicznymi a otrzymane produkty przekształcać na drodze reakcji z podatnymi do kadziowania związkami na gotowe barwniki. Można jednak również najpierw wytwarzać połączenia związku heterocyklicznego ze związkami podatnymi do kadziowania, a otrzymane produkty dopiero kondensować z hydroksy- lub merkaptozwiązkami. Korzystniej jest jednak, gdy reakcję z hydroksy- lub merkaptozwiązkami reszty R prowadzi się na końcu. Kondensacja z chinonami podatnymi do kadziowania przebiega korzystnie w podwyższonej temperaturze.

Reakcje kondensacji przeprowadza się w środowisku obojętnego chemicznie rozpuszczalnika i ewentualnie w obecności środka wiążącego kwasu, jak na przykład węglanu sodowego, octanu sodowego, dwumetyloformamidu lub korzystnie trzeciorzędowej aminy a zwłaszcza pirydyny.

Jako środowiska reakcji stosuje się zależnie od rodzaju i kolejności przeprowadzanych reakcji mieszaniny wodne jak na przykład woda/acetone lub rozpuszczalniki organiczne, jak nitrobenzen, dwu- lub tróchlorobenzeny, dwumetyloanilinę, N-metylopirolidynę, pirydynę lub ewentualnie fenol.

Jeżeli jako związek heterocykliczny stosuje się 2,4,6-tróchloro-1,3,5-triazynę, wówczas korzystnie prowadzi się reakcję w środowisku wysokowrzącego rozpuszczalnika, na przykład nitrobenzenu, o-dwuchlorobenzeny, naftalenu lub fenolu, gdyż trzeci podstawnik reszty triazynowej niekiedy trudno ulega wymianie. Reakcja przebiega korzystnie w temperaturze powyżej 100°C. Wymianę trzeciego podstawnika w pierścieniu triazynowym można również ułatwić przez dodanie niewielkiej ilości aromatycznego kwasu sulfonowego, jak kwasu benzeno-, p-tolueno- a zwłaszcza m-nitrobenzenosulfonowego.

Barwniki według wynalazku można otrzymać również w ten sposób, że jako surowce wyjściowe wybiera się związki zawierające zamiast chromo-

forowych grup aminowych na przykład odpowiednie chlorowcozwiązki, jak na przykład zamiast aminoantrachinonu chloroantrachinon i poddaje je reakcji z aminotriazynami przed lub po skondensowaniu ich z hydroksy- lub merkaptotwórczymi. Inna odmiana sposobu otrzymywania barwników polega na tym, że triazyny, zawierające odszczepialne podstawniki, jak na przykład chlorowcotriazyny, poddaje się reakcji z hydroksy- lub merkaptotwórczym w stosunku molowym 1:1 a po zmianie dwóch odszczepialnych podstawników w triazynie na grupy aminowe kondensuje z wielopierścieniowymi związkami aromatycznymi, podatnymi do kadziowania i zawierającymi odszczepialne podstawniki, takimi jak na przykład chlorowcoantrichinony. Przez zastosowanie odpowiedniej kombinacji dwóch różnych podatnych do kadziowania związków można otrzymywać cenne barwy mieszane. Jeżeli podatny do kadziowania związek zawiera co najmniej dwie grupy aminowe i poddaje się go reakcji ze związkiem heterocyklicznym, który zawiera także co najmniej dwa zdolne do kondensacji podstawniki, wówczas możliwe jest także otrzymywanie spolimeryzowanych, dwu- lub wielocząsteczkowych barwników.

Korzystnie może działać również chwilowe lub ciągle przepuszczanie strumienia powietrza lub azotu przez mieszaninę reakcyjną w czasie trwania reakcji. Barwniki według wynalazku mogą także zawierać grupy sulfonowe. Niekiedy otrzymuje się produkty ciągnące lepiej na włókno, gdy barwniki nie zawierające grup sulfonowych podda się sulfonowaniu jedną ze znanych metod.

Wybarwienia, otrzymane przy użyciu barwników według wynalazku, odznaczają się żywymi, czystymi odcieniami. Szczególnego podkreślenia wymagają korzystne własności związane ze stosowaniem tych barwników. Metodą według wynalazku otrzymuje się między innymi barwniki, których zastosowanie w wysokim stopniu jest niezależne od temperatury. Barwić można różnymi metodami a mianowicie metodą ciągnięcia na włókno, napawania, jak na przykład metodą „pad-jig”, „pad-steam” lub na zimno. Należy także podkreślić, że przy barwieniu wszystkimi metodami otrzymuje się dobrą wydajność barwników oraz że większość barwników według wynalazku można syntetyzować prawie z teoretyczną wydajnością. Szczególnie korzystny jest fakt, że otrzymuje się bardzo szeroką paletę barw, tak że za pomocą barwników według wynalazku można praktycznie otrzymać wszystkie odcienie.

Produkty, otrzymane sposobem według wynalazku, nadają się do barwienia i drukowania najrozmaitszych materiałów, a zwłaszcza na barwienie i drukowanie włókien z naturalnej i regenerowanej celulozy w obecności środków redukujących, jak na przykład podsiarczyny. Otrzymane wybarwienia odznaczają się bardzo dobrą trwałością na czynniki mokre a zwłaszcza trwałością na gotowanie z sodą i na działanie chloru, jak również dobrą lub nawet bardzo dobrą trwałością na światło.

Nowe barwniki można również używać jako pigmenty. Dzięki ich dobrym własnościom, mogą

one znaleźć najrozmaitsze zastosowania jako pigmenty, na przykład w postaci bardzo rozdrobnionej do barwienia w masie przedniej sztucznej jedwabiu i wiskozy lub eterów albo estrów celulozy lub superpoliamidów, względnie superpoliuretanów albo poliestrów, do otrzymywania barwnych lakierów lub materiałów lakierniczych, rozтворów lub produktów z acetylcelulozy, nitrocelulozy, naturalnych lub sztucznych żywic polimerizacyjnych lub kondensacyjnych, na przykład aminoplastów, żywic alkidowych, fenoplastów, poliolefin, jak polistyrenu, polichloru winylu, polietylenu, polipropylenu, poliakrylonitrylu, gumy, kauczyny, silikonów i żywic silikonowych. Ponadto można jest stosować także do wytwarzania kolorowych ołówków, preparatów kosmetycznych albo płyt laminowanych.

W poniższych przykładach części oznaczają części wagowe, jeżeli nie podano inaczej a procenty oznaczają procenty wagowe. Symbol P_y oznacza resztę o wzorze 25.

Przykład I. 6,3 części produktu reakcji 1 mola chlorku cyjanuru z 2 molami 1-amino-3-chloroantrachinonu, mieszając ogrzewa się do temperatury 205—210°C w 120 częściach nitrobenzenu z 1,7 części 2-naftolu z dodatkiem 0,3 części pirydyny. Mieszaninę reakcyjną utrzymuje się w ciągu 5,5 godzin w tej temperaturze, przepuszczając przez nią w czasie trwania kondensacji lekki strumień azotu lub powietrza.

Ciecz poreakcyjną chłodzi się do temperatury około 100°C, odsącza na gorąco, otrzymany osad przemycza nitrobenzenem a następnie metanolem i suszy pod obniżonym ciśnieniem. Wyodrębniony barwnik o wzorze 26 barwi bawełnę, sztuczny jedwab wiskozowy lub włókno cięte metodą zwykłego barwienia kadziowego na kolor żółty o odcieniu zielonkawym.

Wyniki analizy

	% C	% H	% Cl
obliczono	67,04	2,88	9,65
znaleziono	67,1	2,9	9,8

Jeżeli zamiast 1-amino-3-chloroantrachinonu zastosuje się 2-aminoacedwuantron, 4- lub 5-amino-1,1'-dwantrimidokarbazol albo 4-aminoantrachinono-2,1(N)-akrydon, otrzymuje się także barwniki o podobnych własnościach.

Przykład II. 6,3 części produktu reakcji 1 mola chlorku cyjanuru z 2 molami 1-amino-3-chloroantrachinonu poddaje się reakcji z 2,9 części pięciochlorotiofenolu w środowisku 100 części nitrobenzenu, w sposób opisany w przykładzie I.

Mieszaninę reakcyjną utrzymuje się w ciągu 1 godziny w temperaturze wrzenia, następnie pozostawia ją do ostygnięcia do temperatury pokojowej i miesza jeszcze w ciągu 2 godzin. Wytrącony produkt o wzorze 27 odsącza się, przemycza nitrobenzenem i metanolem i suszy. Przy zastosowaniu zwykłej metody barwienia kadziowego barwi on bawełnę na kolor żółty o odcieniu zielonawym.

Stosując składniki podane w poniższej tabeli otrzymuje się dalsze barwniki w sposób opisany w przykładzie I.

Lp.	Składnik reaktywny	Związek wodorotlenowy lub merkaptanowy	Kolor na bawełnie
1	2	3	4
1	Wzór 28	Wzór 29	żółty o odcieniu zielonawym
2	" 28	" 30	żółty o odcieniu zielonawym
3	" 28	" 31	żółty o odcieniu zielonawym
4	" 28	" 32	żółty o odcieniu zielonawym
5	" 28	" 33	żółty o odcieniu zielonawym
6	" 28	" 34	żółty o odcieniu zielonawym
7	" 35	" 36	żółty
8	" 35	" 29	"
9	" 35	" 37	"
10	" 35	" 38	"
11	" 35	" 39	"
12	" 35	" 40	"
13	" 35	" 41	"
14	" 35	" 42	"
15	" 35	" 43	"
16	" 44	" 45	żółtopomarańczowy
17	Wzór 44	Wzór 46	żółtopomarańczowy
18	" 44	" 29	"
19	" 47	" 29	czerwony
20	" 47	" 33	"
21	" 47	" 48	"
22	" 47	" 33	"
23	" 47	" 49	"
24	" 50	" 29	niebieski
25	" 28	" 51	żółty o odcieniu zielonawym
26	" 28	" 52	żółty o odcieniu zielonawym
27	" 35	" 53	żółty
28	" 57	" 47	"
29	" 54	" 42-1 mol	"
		" 29-1 mol	
30	" 55	" 56	czerwonopomarańczowy
31	" 28	" 56	żółty o odcieniu zielonawym
32	" 28	" 57	żółty o odcieniu zielonawym
33	" 28	" 58	żółty o odcieniu zielonawym
34	" 28	" 59	żółty o odcieniu zielonawym
35	" 35	" 60	żółty
36	" 35	" 61	"
37	" 35	" 52	"
38	" 35	" 62	"

	1	2	3	4
5	39	Wzór 44	" 32	żółtopomarańczowy
	40	" 44	" 33	żółtopomarańczowy
	41	" 44	" 39	żółtopomarańczowy
10	42	" 44	Wzór 52	żółtopomarańczowy
	43	" 55	" 59	czerwonopomarańczowy
	44	" 55	" 42	czerwonopomarańczowy
15	45	" 55	" 43	czerwonopomarańczowy
	46	" 55	" 60	czerwonopomarańczowy
20	47	" 35	" 56	żółty o odcieniu zielonawym
	48	" 35	" 63	żółty o odcieniu zielonawym
	49	" 35	" 45	żółty o odcieniu zielonawym
25	50	" 35	" 29	żółty o odcieniu zielonawym
	51	" 35	" 39	żółty o odcieniu zielonawym
30	52	" 35	" 42	żółty o odcieniu zielonawym
	53	" 47	" 32	czerwony
	54	" 47	" 36	"
	55	" 47	" 52	"
35	56	" 47	" 64	"
	57	" 47	" 40	"
	58	" 47	" 65	"
	59	" 50	" 45	niebieski
	60	" 50	" 39	"
40	61	" 50	" 52	"
	62	" 50	" 43	"
	63	" 50	" 36	"
	64	" 66	" 56	szaroniebieski
	65	" 67	" 56	"
45	66	" 68	" 56	"

Przykład III. 5,6 części produktu reakcji 1 mola chlorku cyjanuru z 2 molami 1-amino-antrachinonu poddaje się reakcji z 1,4 części kwasu 4-hydroksybenzoesowego w 160 częściach nitrobenzenu z dodatkiem 0,3 części pirydyny podobnie jak w przykładzie I. Po zakończeniu reakcji pozostawia się całość do ostygnięcia do temperatury 90°C, dodaje 2 części chlorku tionylu i trzyma w ciągu 2 godzin w tej temperaturze. Następnie usuwa się nadmiar chlorku tionylu przez odparowanie pod zmniejszonym ciśnieniem i dodaje 2,3 części 1-aminoantrachinonu. Mieszaninę reakcyjną miesza się w ciągu 2 godzin w temperaturze 125—130°C a następnie jeszcze w ciągu 1 godziny w temperaturze 155—160°C. Później pozostawia się całość do ostygnięcia do temperatury 100°C, odsącza na gorąco i wydziela produkt w zwykły sposób.

Otrzymany barwnik o wzorze 69 barwi bawełnę na kolor żółty odznaczający się dobrymi trwałościami.

Przykład IV. 6,2 części związku o wzorze 70 ogrzewa się w temperaturze wrzenia w 80 częściach nitrobenzenu z dodatkiem 1,5 części 2-naftolu i 0,3 części pirydyny, przepuszczając równocześnie lekki strumień azotu przez środowisko reakcji. Ogrzewanie kontynuuje się aż do ustania wywiązywania się chlorowodoru, po czym mieszaninę porażkową pozostawia się do ostygnięcia do temperatury około 80°C, odsącza osad, przemywa go nitrobenzenem a następnie metanolem i suszy pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze około 80°C.

Otrzymany barwnik o wzorze 71 barwi polichlorek winylu na kolor żółty o doskonałych własnościach migracyjnych.

Przykład V. Do mieszaniny 148 części chlorku cyjanuru, 90 części 1-aminoantrachinonu i 960 części nitrobenzenu dodaje się przy ciągłym mieszaniu w temperaturze 60°C w ciągu 1 godziny 93,5 części dwuetyloaniliny. Całość miesza się w ciągu 22 godzin w temperaturze 65—70°C, odsącza produkt reakcji, przemywa go nitrobenzenem, acetonem, rozcieńczonym kwasem solnym, wodą i na koniec znów acetonem i suszy. Otrzymuje się 143 części żółtego produktu o wzorze 72, co stanowi 96% wydajności teoretycznej. Z o-dwuchlorobenzenu krystalizuje on w postaci dużych, żółtych płytek.

37,1 części tego produktu, 39,0 części 1-(2'-hydroksynaftoilo-3')-amino - benzoilo-4-benzoiloaminobenzenu, 600 części nitrobenzenu i 47 części dwuetyloaniliny miesza się w ciągu 17 godzin w temperaturze 120—125°C. Dalsze operacje wykonuje się w wyżej podany sposób. Otrzymuje się 61,7 części produktu reakcji o wzorze 73, co stanowi 86% wydajności teoretycznej.

36 części powyższego produktu, 17 części 2-amino-3,4-ftaloiloakrydonu i 300 części fenolu miesza się w ciągu 3 godzin w temperaturze 150°C. Stopioną mieszaninę chłodzi się do temperatury 90°C i dodaje do niej 300 części pirydyny. Po ochłodzeniu do temperatury pokojowej odsącza się wytrącony barwnik o wzorze 74 przemywa go pirydyną i metanolem i suszy. Barwnik ten barwi bawełnę z kadzi koloru bordo na kolor oliwkowozielony.

Przykład VI. W wyniku reakcji 73 części chlorku cyjanuru z 68,4 częściami 1-amino-4-benzoiloaminoantrachinonu w 480 częściach nitrobenzenu z dodatkiem 47 części dwuetyloaniliny, przeprowadzonej w sposób opisany w części 1 przykładu V, otrzymuje się produkt o wzorze 75.

9,8 części tego produktu, 7,8 części 1-(2'-hydroksynaftoilo-3')-amino-4-benzoiloaminobenzenu, 130 części nitrobenzenu i 14 części dwuetyloaniliny miesza się w ciągu 17 godzin w temperaturze 120°C. Produkt reakcji o wzorze 76 wydziela się w wyżej podany sposób.

4,2 części tego produktu miesza się w ciągu 3 godzin w temperaturze 150°C z 1,4 części 1-aminoantrachinonu i 30 częściami fenolu. Barwnik o

wzorze 77, otrzymany metodą według przykładu V barwi bawełnę z kadzi koloru bordo na równomierny kolor pomarańczowy.

Przepis barwienia kąpielowego. 1 część barwnika kadziuje się w temperaturze 50—70°C z 10 częściami objętościowymi ługu sodowego 36°Be i 5 częściami podsiarczynu sodowego w 200 częściach wody.

Otrzymaną w ten sposób kadt podstawową dodaje się do kąpeli farbiarskiej, składającej się z 2000 części wody, 5 części objętościowych ługu sodowego 36°Be oraz 3,7 części podsiarczynu sodowego oraz zanurza w niej w temperaturze 40°C 100 części bawełny. Po upływie 10 minut dodaje się 15 części chlorku sodowego, po upływie 20 minut dalsze 15 części i barwi w temperaturze 40°C w ciągu 45 minut. Następnie bawełnę wyciska się, utlenia i wykończa w zwykły sposób.

Barwienie pigmentowe. 5 części barwnika, wymienionego w przykładzie II, miesza się z 95 częściami ftalenu dwuoktylu i miele w młynie kulowym tak długo, aż uzyska się produkt, którego cząstki są mniejsze od 3 μ .

0,8 części tej pasty ftalanu dwuoktylu miesza się z 13 częściami polichlorku winylu, 7 częściami ftalanu dwuoktylu i 0,1 części stearynianu kadmowego a następnie walcuje w ciągu 5 minut w temperaturze 140°C na dwuwalcach.

Otrzymuje się materiał o zabarwieniu żółtym z odcieniem zielonawym, posiadający dobre własności migracyjne i dobrą trwałość na światło.

Jeżeli natomiast wyżej wymienionego barwnika zastosuje się barwnik Nr 9 według powyższej tabeli i postąpi tak samo jak opisano na początku przykładu, wówczas otrzymuje się materiał zabarwiony na kolor zielonożółty o dobrych własnościach migracyjnych i o dobrej trwałości na światło.

Jeżeli zamiast wyżej wymienionego barwnika zastosuje się barwnik Nr 1, 40, 41 lub 45 według powyższej tabeli i postąpi w sposób opisany na początku, wówczas otrzymuje się materiały zabarwione na kolory o podobnie dobrych własnościach migracyjnych i dobrych trwałościach na światło.

Barwienie za pomocą lakierów. 40 części lakieru nitrocelulozowego, 2,375 części tlenku tytanu i 0,125 części barwnika Nr 39 miele się w ciągu 16 godzin w młynie prętowym. Następnie maluje się folię aluminiową cienką warstwą otrzymanego lakieru.

Otrzymuje się pomarańczowe wybarwienie o doskonałej trwałości na światło.

W przypadku zastosowania barwników Nr 41 lub 55 otrzymuje się pomarańczowe lub czerwone wybarwienie lakiernicze, odznaczające się podobnie dobrymi trwałościami na światło.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania barwników kadziowych o ogólnym wzorze 1, w którym A oznacza ewentualnie podstawioną podatną do kadziowania resztę antrachinonu, X oznacza resztę 1,3,5-triazyny związaną z grupą —NH poprzez atom węgla pierścienia, Y oznacza atom tlenu lub siarki, R oznacza

ewentualnie podstawioną resztę aromatyczną, wolną od grup azowych zwłaszcza z szeregu benzeny, naftalenu lub antrachinonu albo aromatyczną resztę heterocykliczną związaną z atomem tlenu lub siarki oznaczonym symbolem Y poprzez atom węgla pierścienia aromatycznego, przy czym, gdy R oznacza heterocykliczną resztę aromatyczną, jest to co najmniej 6-członowa heterocykliczna reszta aromatyczna, Z oznacza resztę o wzorze —NH—A' lub resztę o wzorze —Y—A' , w których to wzorach Y ma wyżej podane znaczenie, a A' oznacza podatną do kadziowania resztę z szeregu antrachinonu, przy czym gdy Z oznacza grupę o wzorze —NH—A' oraz gdy A, A' i X mają wyżej podane ogólne znaczenia, a Y oznacza atom tlenu to R oznacza resztę fenyłową zawierającą podstawniki ułatwiające rozpuszczalność w wodzie lub resztę fenyłową z podstawnikami o łącznym ciężarze cząsteczkowym większym od 138 lub resztę fenyłową ewentualnie podstawioną zawierającą więcej niż 8 atomów węgla jak zwłaszcza reszta fenyłowa podstawiona alifatycznie lub aromatycznie lub zawierająca dokondensowany pierścień, taka jak zwłaszcza reszta naftyłowa lub antrachinonowa, przy czym wymienione ograniczenia nie obowiązują, jeżeli A oznacza resztę metoksyantrachinonową lub resztę antrachinonową podstawioną atomami chlorowców, albo gdy Y oznacza atom siarki, R oznacza niepodstawioną resztę naftyłową, a Z oznacza resztę o wzorze —NH—A' , wówczas A

i A' muszą oznaczać podstawione reszty antrachinonowe, **znamienny tym**, że poddaje się kondensacji halogenek cyjanuru z aminoantrachinonem, lub z aminoantrachinonem i hydroksy- albo merkaptantrachinonem jak i z aromatycznym hydroksy- lub merkaptto związkiem, zwłaszcza z szeregu benzeny, naftalenu lub antrachinonu, przy czym kondensację prowadzi się korzystnie w atmosferze gazu obojętnego przepuszczanego strumieniem przez mieszaninę reakcyjną.

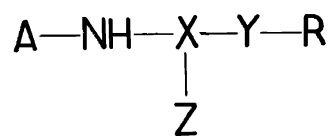
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że poddaje się kondensacji chlorek cyjanuru, z 1-amino-3-chloroantrachinonem i 2-naftolem w proporcji molowej, odpowiednio, jak 1:2:1.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że chlorek cyjanuru poddaje się reakcji z 1-amino-3-chloroantrachinonem i pięciochlorotiofenolem w proporcji molowej odpowiednio, jak 1:2:1.

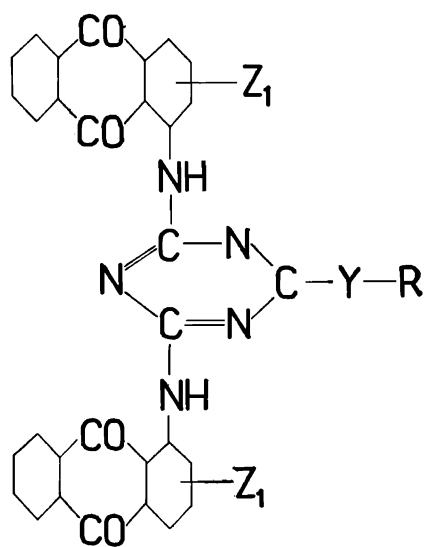
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że kondensuje się chlorek cyjanuru, z 1-amino-3-chloroantrachinonem i o-krezołem w proporcji molowej, odpowiednio jak 1:2:1.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że kondensuje się chlorek cyjanuru z 1-amino-4-metoksy-antrachinonem i tiofenolem w proporcji molowej odpowiednio jak 1:2:1.

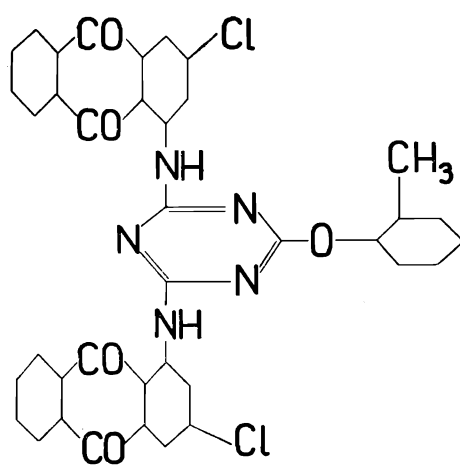
6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że kondensuje się chlorek cyjanuru, z 2-amino-3,4-ftaloiloakrydonem i tiofenolem w proporcji molowej, odpowiednio jak 1:2:1.



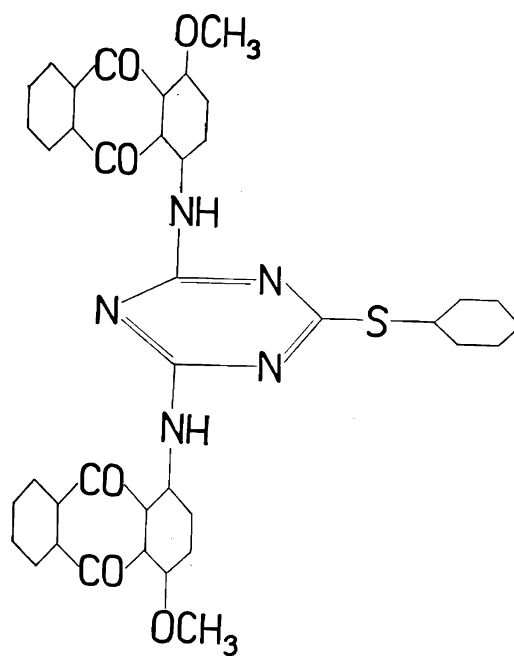
Wzór 1



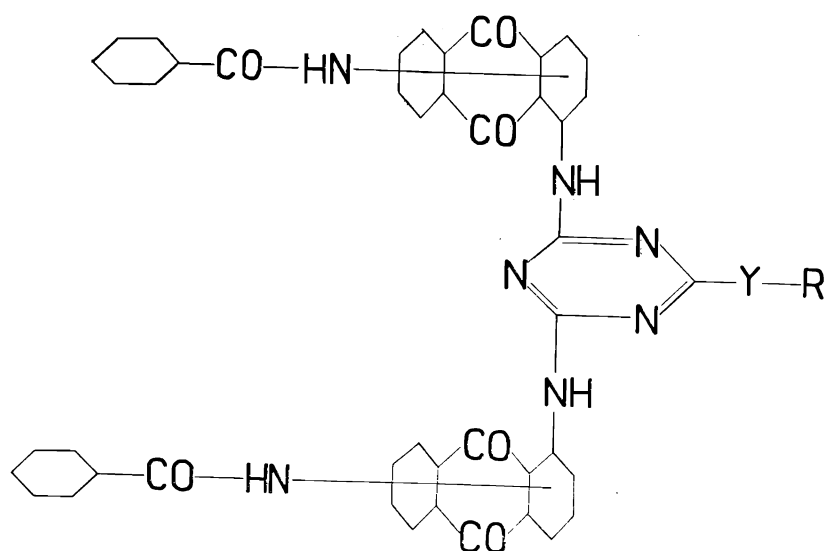
Wzór 2



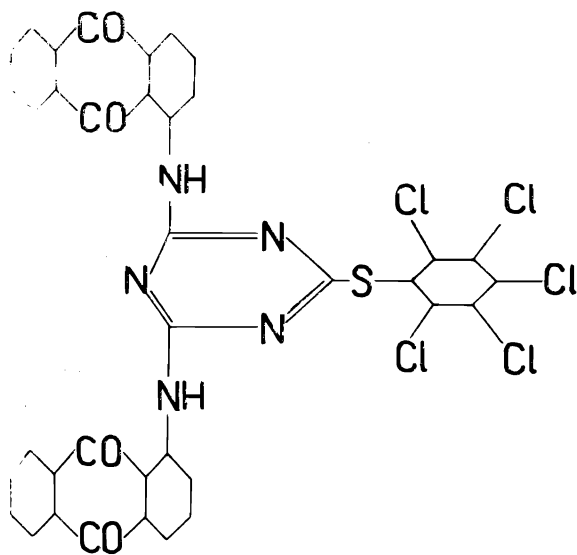
Wzór 3



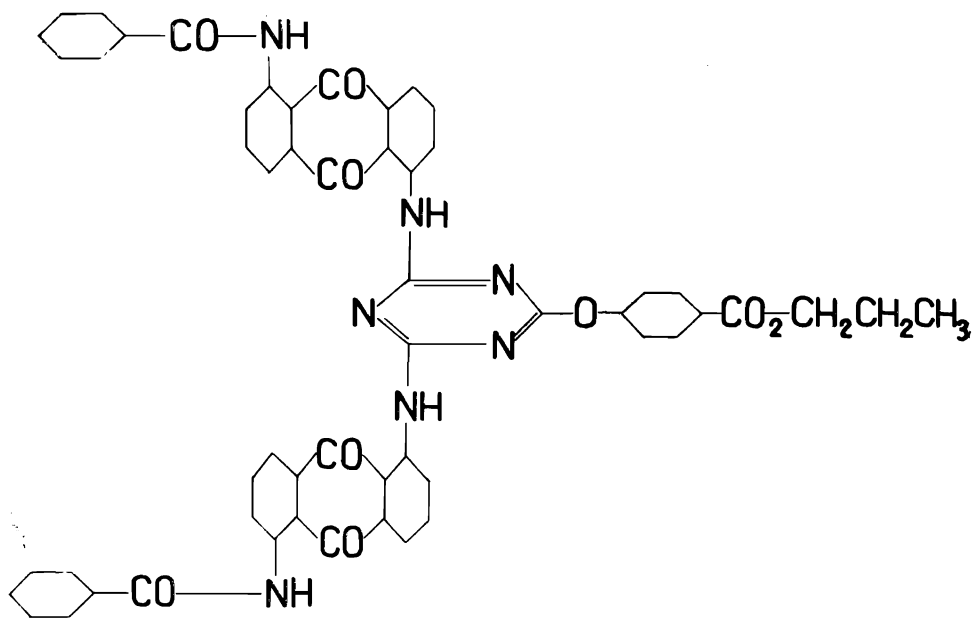
Wzór 4



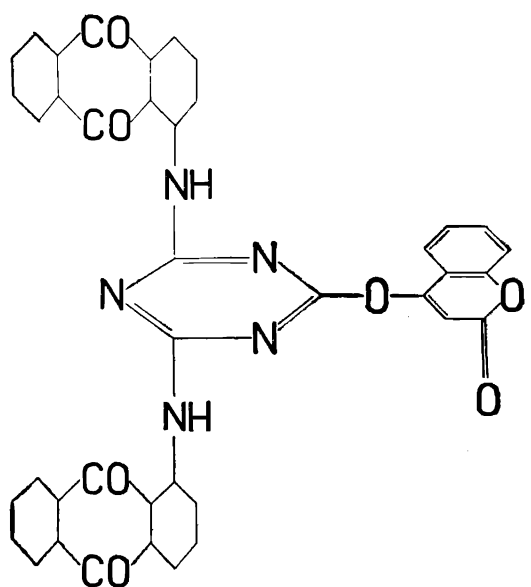
Wzór 5



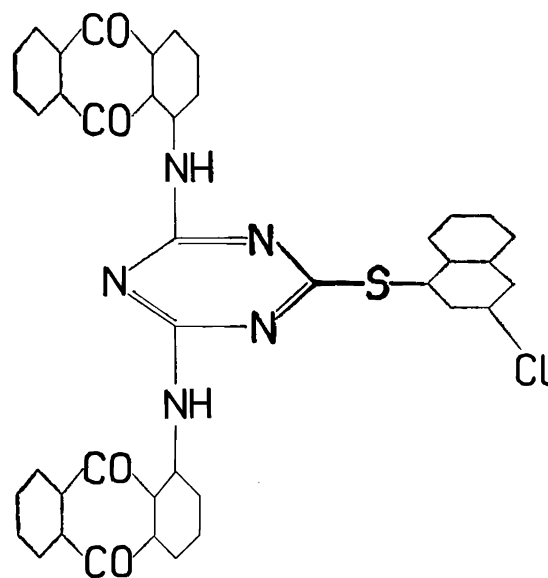
Wzór 8



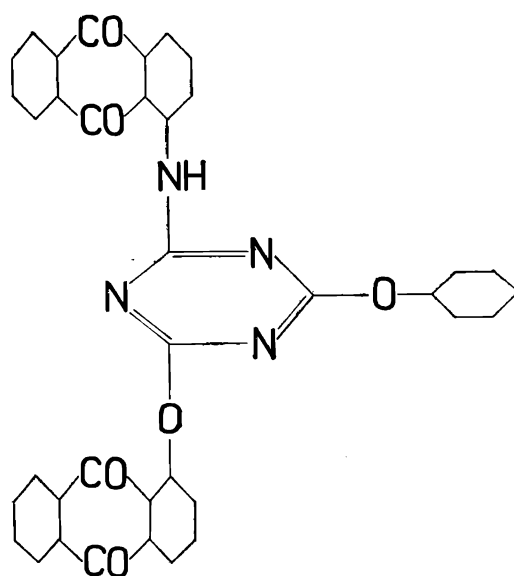
Wzór 9



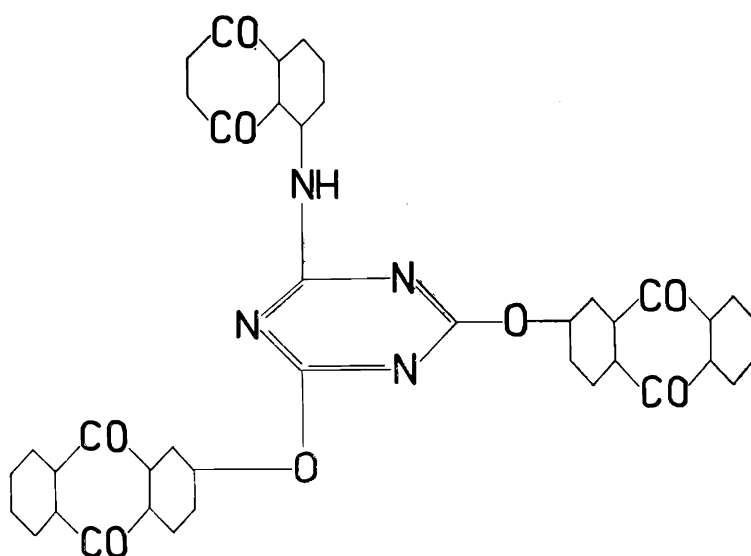
Wzór 10

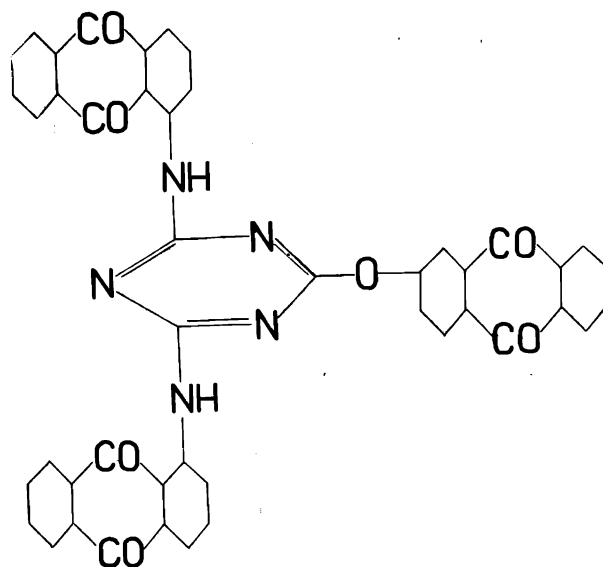


Wzór 11

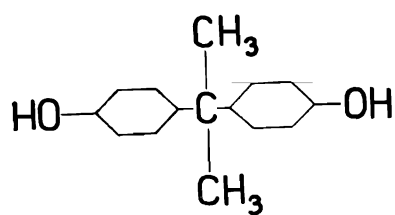


Wzór 12

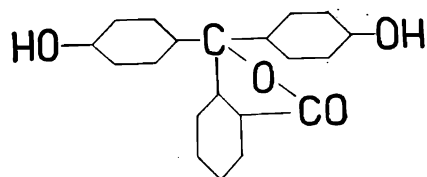




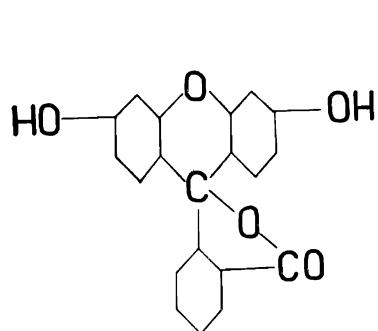
Wzór 14



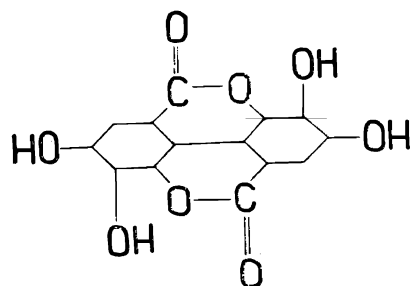
Wzór 15



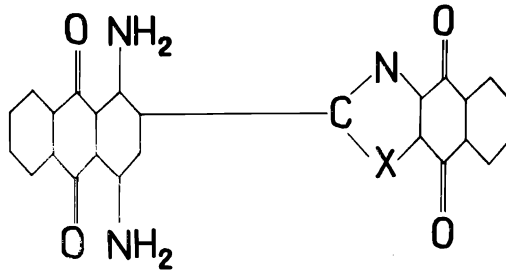
Wzór 16



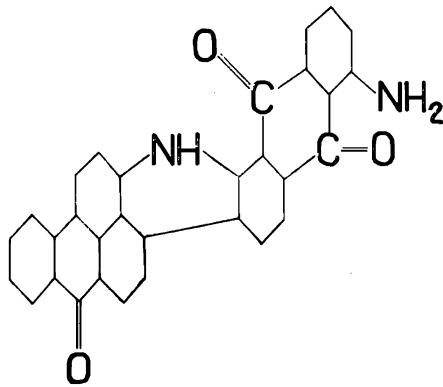
Wzór 17



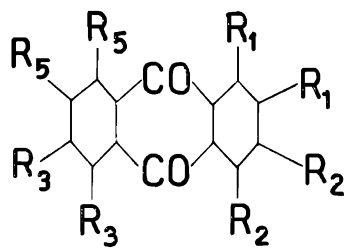
Wzór 18



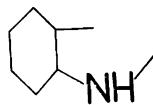
wzór 19



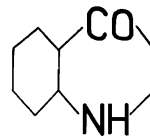
wzór 20



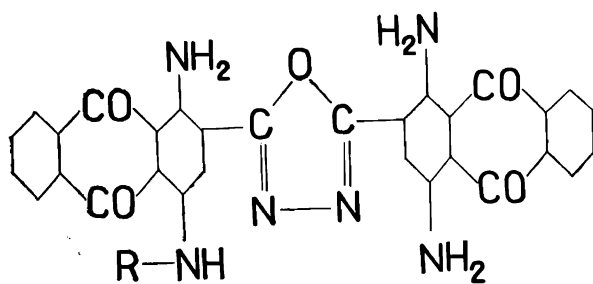
wzór 21



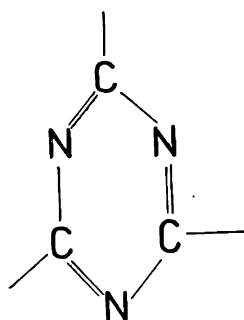
wzór 22



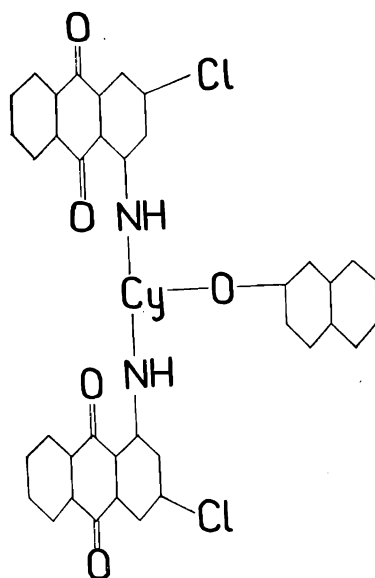
wzór 23



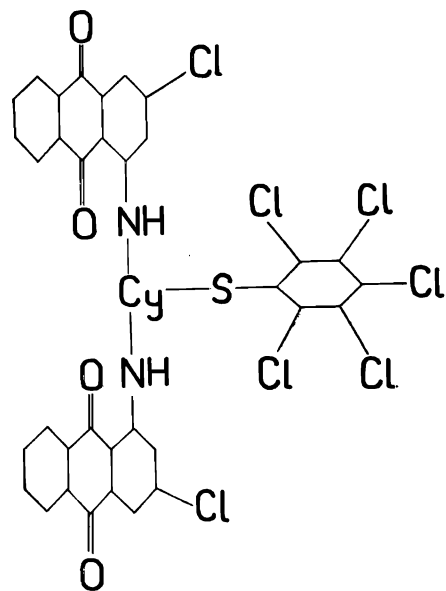
Wzór 24



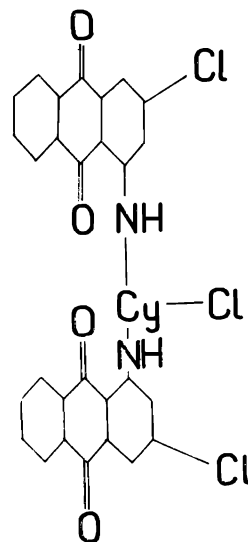
Wzór 25



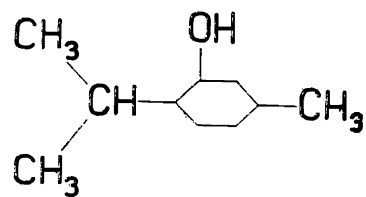
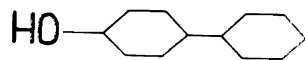
Wzór 26



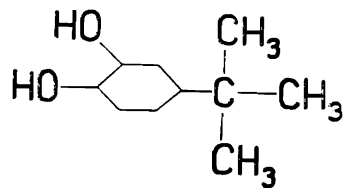
Wzór 27



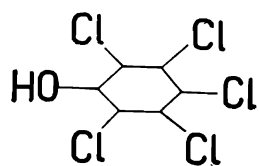
Wzór 28



Mzör 29

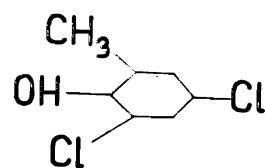


Mzör 31

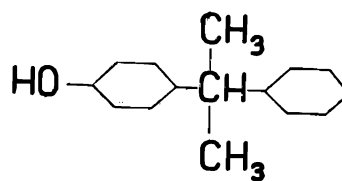


Mzör 33

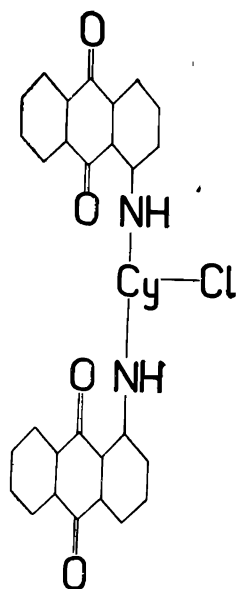
Mzör 30



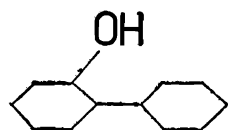
Mzör 32



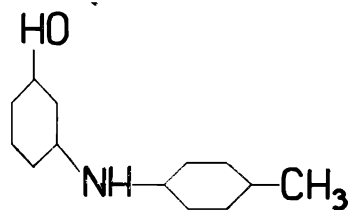
Mzör 34



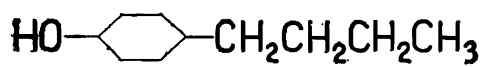
Mzör 35



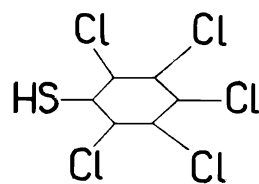
Mzör 36



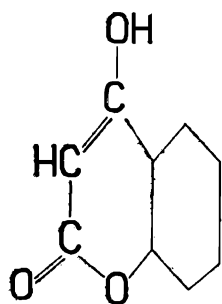
Mzör 37



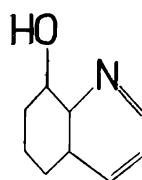
Mzör 38



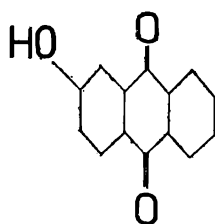
Mzör 39



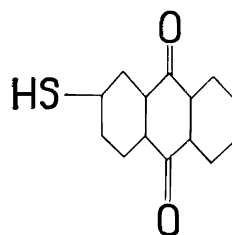
Mzör 40



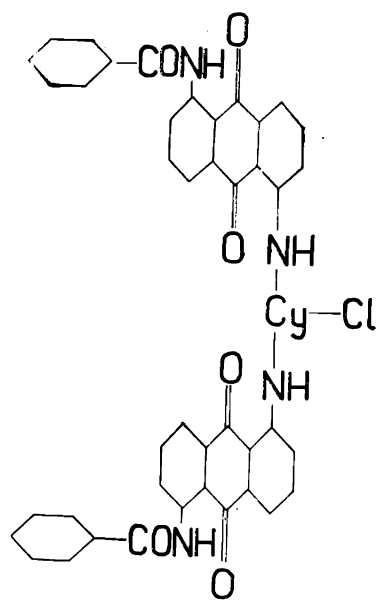
Mzör 41



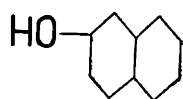
Mzör 42



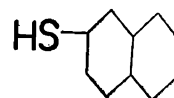
Mzör 43



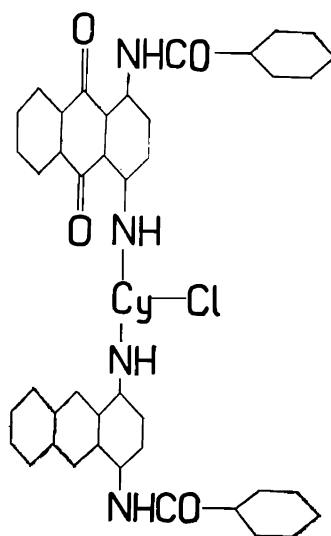
Wzór 44



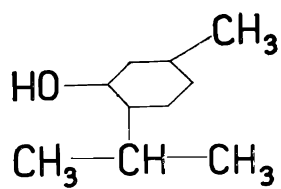
Wzór 45



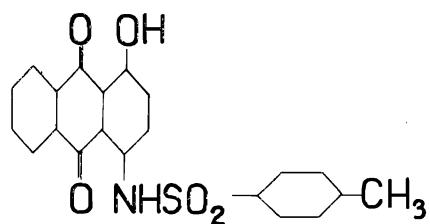
Nzör 46



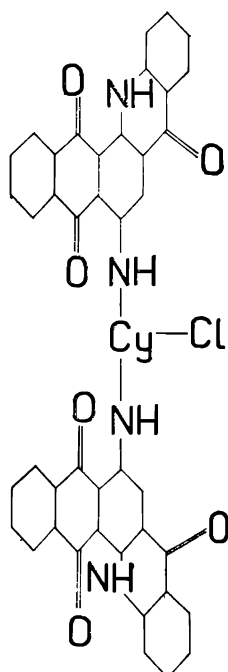
Wzór 47



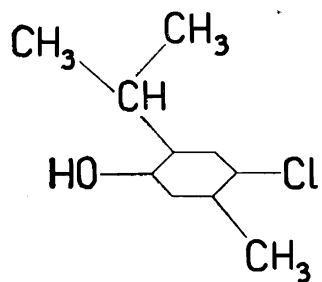
Mzör 48



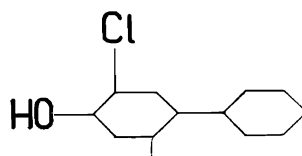
Mzör 49



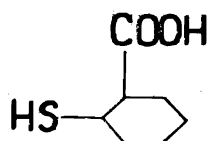
Mzör 50



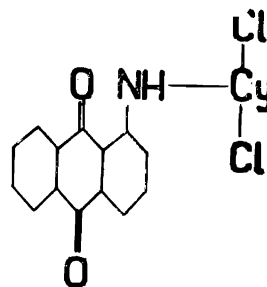
Mzör 51



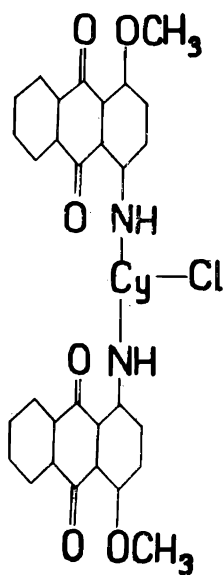
Mzör 52



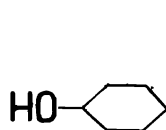
Wzór 53



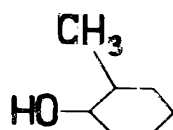
Wzór 54



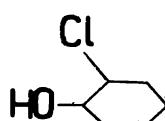
Wzór 55



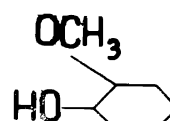
Wzór 56



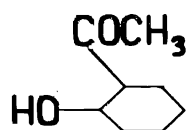
Wzór 57



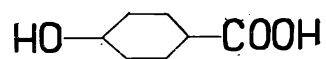
Wzór 58



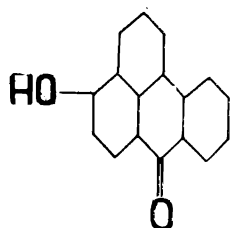
Wzór 59



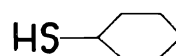
Mzár 60



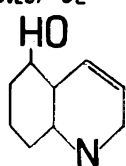
Mzár 61



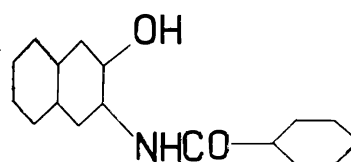
Mzár 62



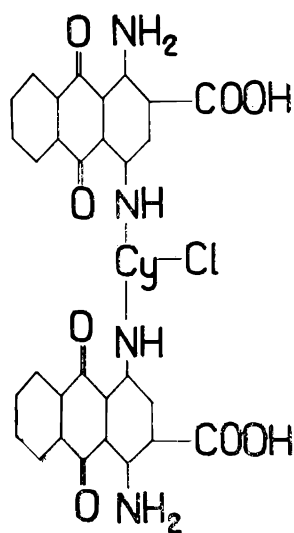
Mzár 63



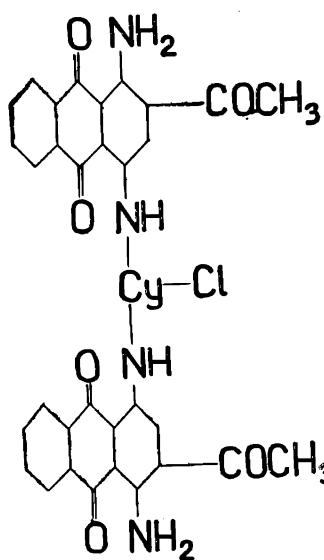
Mzár 64



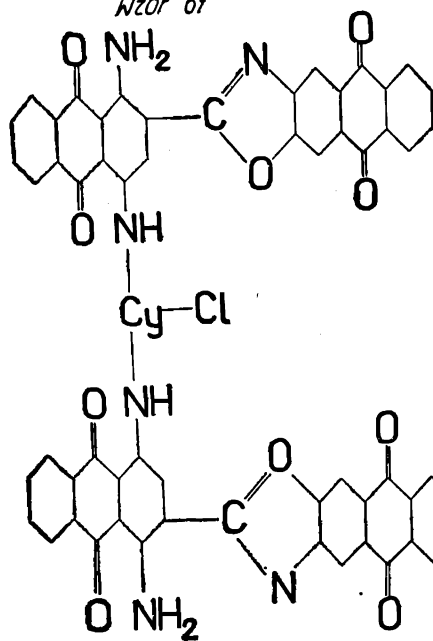
Mzár 65



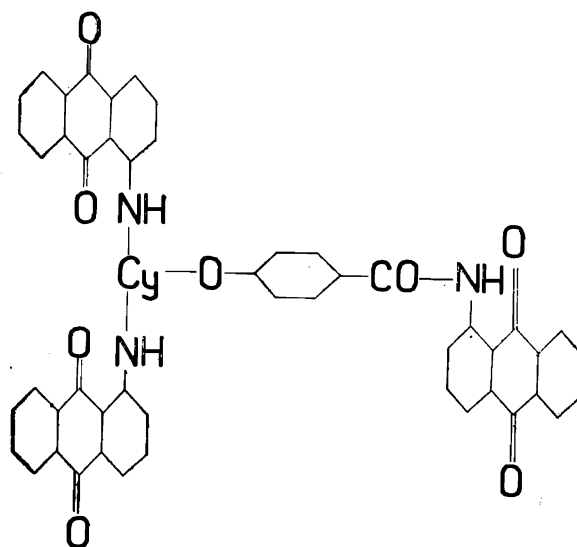
Mzár 66



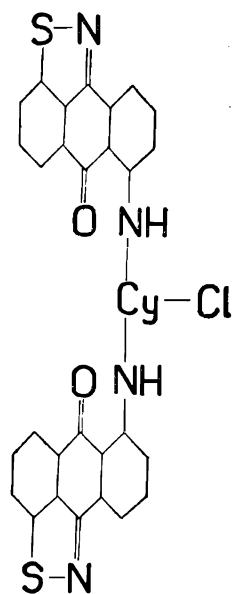
Wzór 67



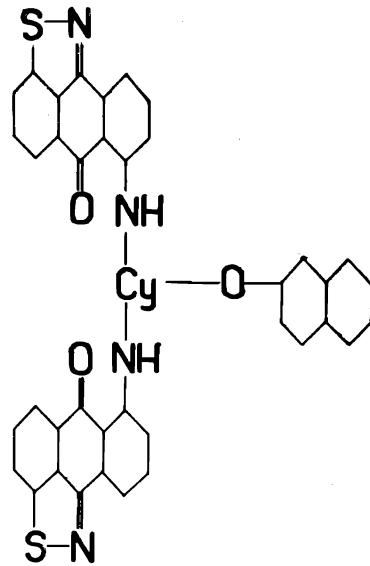
Wzór 68



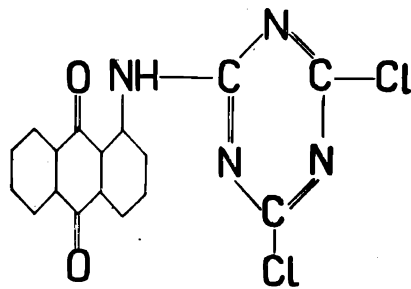
Wzór 69



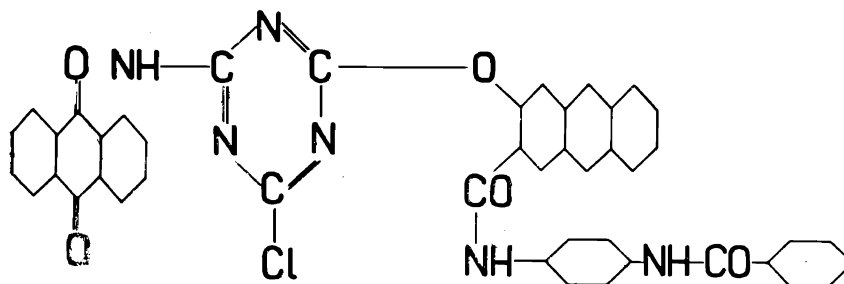
Wzór 70



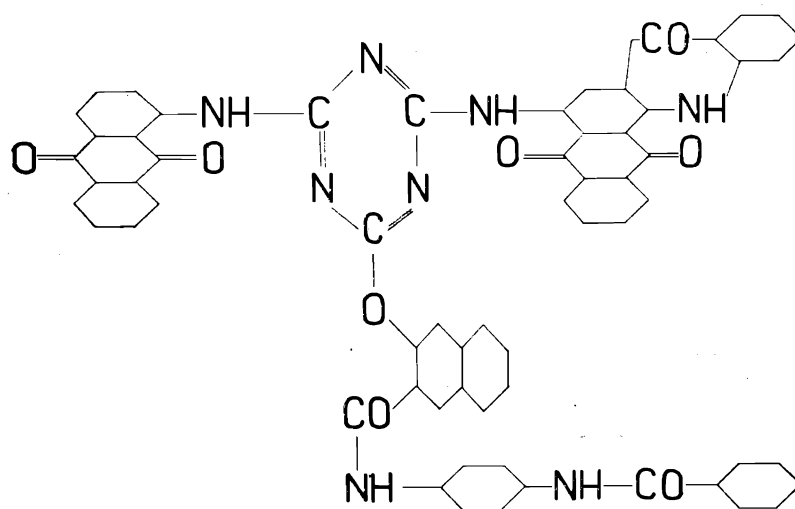
Módo 71



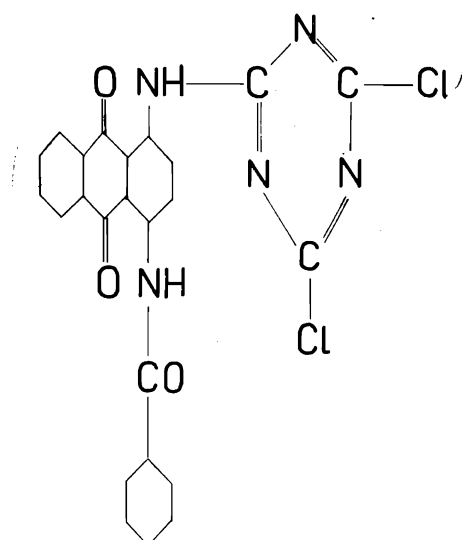
Módo 72



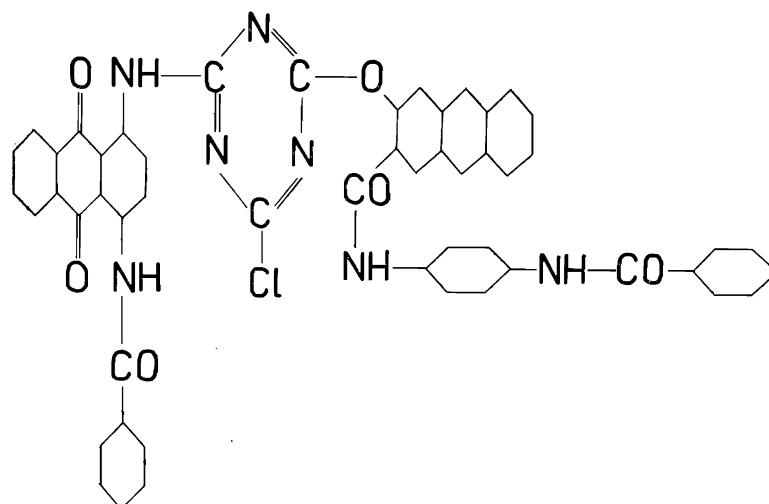
Módo 73



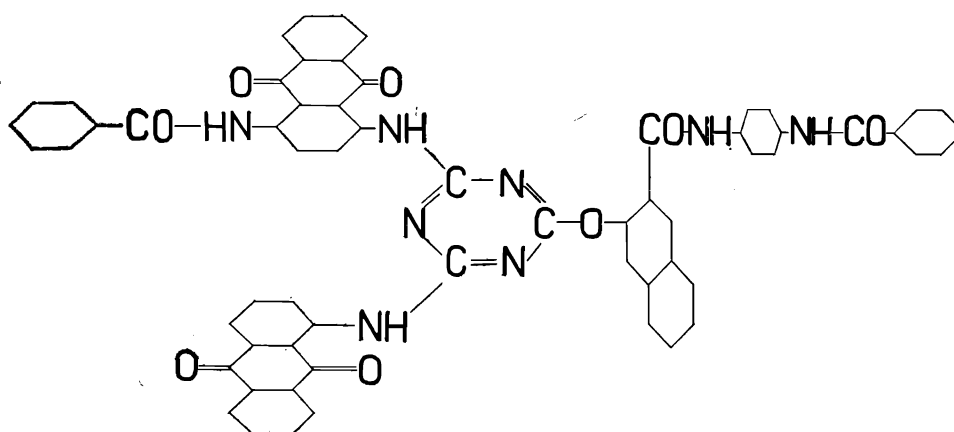
Wzór 74



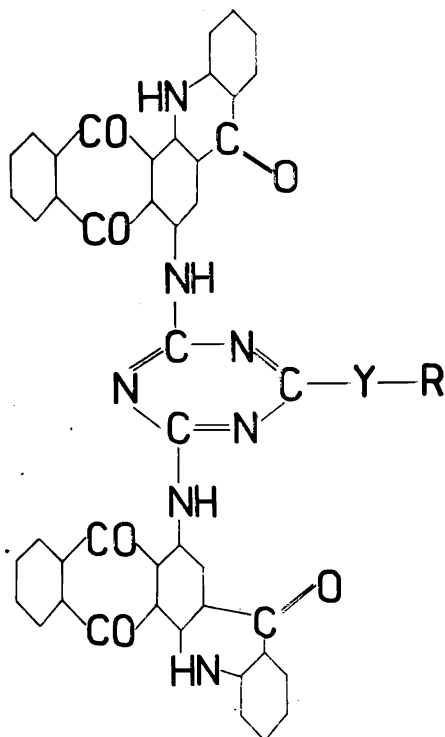
Wzór 75



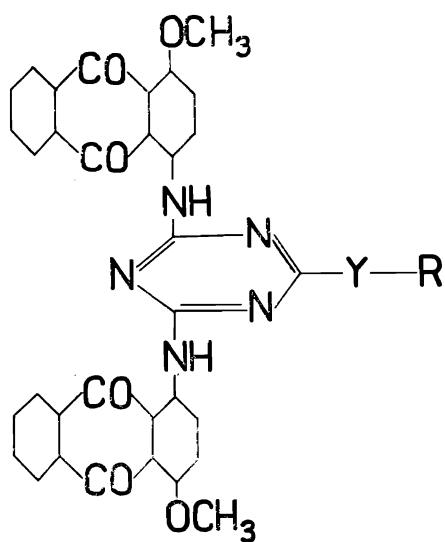
Wzór 76



Wzór 77



Wzór 78



Wzór 79