



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 04.05.1971 (P. 147 925)

Pierwszeństwo: 06.05.1970 Szwajcaria

Zgłoszenie ogłoszono: 25.04.1973

Opis patentowy opublikowano: 30.04.1976

MKP C09b 45/00

Int. Cl.² C09B 45/00

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórca wynalazku _____

Uprawniony z patentu: Ciba-Geigy A.G. Bazylea (Szwajcaria)

**Sposób wytwarzania nowych barwników azowych stanowiących
związki kompleksowe metalu ciężkiego**

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych barwników azowych stanowiących związek kompleksowy metalu ciężkiego, jak zwłaszcza miedzi, niklu, chromu lub kobaltu, z jedną lub dwoma cząsteczkami barwnika monoazowego o ogólnym wzorze $D-N=N-K$, w którym K oznacza resztę biernego składnika, stanowiącą resztę chlorowco-2,3-dwuhydroksypirydyny, a D oznacza 5-6 członowy czynny składnik sprzęgania zawierający jedną grupę zdolną do tworzenia kompleksu oddzieloną od mostka azowego jednym lub dwoma atomami węgla i ewentualnie jedną grupę reaktywną wobec włókna lub zdolną do acylowania grupy aminowej, zwłaszcza taki jak reszta pirydyny, chinoliny, tiazolu, tiadiazolu, benzotiazolu, benzoizotiazolu, indazolu, pyrazolu, triazolu, benzotriazolu, benzoimidazolu, akrydyny lub karbazolu.

Barwniki wytworzone sposobem według wynalazku można stosować do barwienia również i metodą drukowania najrozmaitszych materiałów, a zwłaszcza materiałów pochodzenia zwierzęcego, jak jedwab, skóra a zwłaszcza wełna, jak i syntetycznych włókien a zwłaszcza włókien z superpoliamidu lub superpoliuretanu albo poliakrylonitrylu.

Grupami zdolnymi do tworzenia kompleksów w cząsteczce barwnika są grupy jonizujące, zdolne do tworzenia związku kompleksowego, jak np. wodorotlenowe, karboksylowe, alkoksylowe lub aminowe, a zwłaszcza nie ulegające jonizacji atomy w cząsteczce zdolne do tworzenia wiązań koordy-

2

nacyjnych jak np. atomy azotu. Jeden lub dwa atomy oddzielające grupę azową od pozycji, w której tworzy się wiązanie kompleksujące mogą stanowić takie heteroatomy, umiejscowione ewentualnie w pierścieniu, jak np. atomy tlenu lub siarki, a zwłaszcza węgla.

Stwierdzono, że można wytworzyć nowe barwniki stanowiące związki kompleksowe metalu ciężkiego, jak zwłaszcza miedzi, niklu, chromu lub kobaltu, z jedną lub dwoma cząsteczkami barwnika monoazowego o wzorze 2, w którym Br oznacza chlorowiec, a zwłaszcza brom, a D ma wyżej podane znaczenie, jeśli barwnik monoazowy o wzorze 2, w którym Br i D mają wyżej podane znaczenie, poddaje się reakcji ze środkiem oddającym metal, korzystnie taki jak miedź, nikiel, chrom lub kobalt w warunkach odpowiednich do wytworzenia związku kompleksowego zawierającego 1 atom metalu ciężkiego na 1 lub 2 cząsteczki związku azowego i otrzymany związek kompleksowy ewentualnie acyluje się środkiem acylującym zawierającym w reszcie acylowy grupę reaktywną wobec włókna.

Szczególnie cenne są kompleksy metali ciężkich ze związkami azowymi, w których trzy atomy pierścienia heterocyklicznego składnika dwuazowego tworzą wspólnie z mostkiem azowym w jednej z możliwych form granicznych (mezomerycznych lub tautomerycznych) system skoniugowanych wiązań podwójnych o strukturze określonej wzorem

1, w którym jeden z symboli X lub Y oznacza atom azotu, podczas gdy drugi z tych symboli oznacza atom azotu lub węgla. Jako metale kompleksujące odpowiednie są np. żelazo, kobalt, chrom a zwłaszcza miedź i nikiel. Kompleksy mogą zawierać na jeden atom tworzącego kompleksu metalu jedną lub dwie cząsteczki odpowiedniego związku dwuazowego (kompleksy 1:2 muszą odpowiadać podanej definicji).

Zgodnie z wynalazkiem szczególnie cenne są związki kompleksowe 1:1 miedzi lub niklu. Heterocyklicznymi komponentami dwuazowymi są zwłaszcza związki zawierające heterocykliczne reszty 5- lub 6-członowe. Reszty te mogą zawierać korzystnie dwa lub kilka heteroatomów, zwłaszcza atomów azotu, jak np. reszty imidazolowa, tiadiazolowa, triazolowa, lub mogą zawierać dokondensowany pierścień benzenowy jak np. reszta chinolinowa. Grupa azowa może być związana bezpośrednio z pierścieniem heterocyklicznym lub wolnym od heteroatomu pierścieniem dekondensowanym. Reszty dwuazowe mogą zawierać dalsze podstawniki, jak atomy chlorowców, grupy nitrowe, alkilowe, alkoksylowe, aryłowe, fenyłowe, acylaminowe, karboksylowe lub arylazowe a szczególnie grupy sulfonowe i reszty reaktywne, przede wszystkim związane poprzez grupy aminowe reaktywne atomy lub zawierające reaktywne grupy atomów reszty alifatycznych kwasów karboksylowych, jak np. reszta α , β -dwubromopropionylowa lub α -bromoakrylowa.

Resztę składnika biernego stanowi 5-bromo-2,3-dwuhydroksypirydyna.

Korzystne są kompleksy metali ciężkich związków azowych o wzorze 2, w którym D oznacza resztę chinolinową, związaną mostkiem azowym w położeniu 8-, i ewentualnie podstawioną atomem chlorowca, grupą sulfonową, metylową, acyloaminową lub aryloazową, a zwłaszcza kompleksy metali ciężkich związków azowych, które odpowiadają wzorowi 3, w którym Z oznacza atom chlorowca, np. atom chloru, grupę sulfonową lub acyloaminową, jak acetyloaminową, lub też grupę aryloazową. Jako grupę aryloazową, wymienia się korzystnie grupę fenyloazową zwłaszcza zawierającą resztę reaktywną, jak np. w związku disazowym o wzorze 4. Reszty dwuazowe, tworzące struktury odpowiadające wzorowi 1 nie muszą posiadać grup tworzących kompleksy, jak np. grup hydroksylowych, karboksylowych czy alkoksylowych, ponieważ atom metalu związany jest nie tylko z grupą —OH umiejscowioną w położeniu orto- do grupy azowej w reszcie składnika biernego, ale koordynacyjnie również i z grupą azową i z atomem azotu wykazującym obecność pojedynczej pary elektronowej, znajdującym się w heterocyklicznej reszcie dwuazowej.

W ten sposób jeden atom metalu tworzy np. z jedną cząsteczką barwnika o wzorze 3 jeden pierścień pięcioczłonowy i jeden sześcioczłonowy, a jeden atom metalu tworzy z dwiema cząsteczkami barwnika o wzorze 3 odpowiednio dwa pierścienie pięcio- i dwa sześcioczłonowe których struktury charakteryzują szczególną stabilnością. Ładunek jonu zawierającego atom metalu, zależy od obec-

ności kwaśnych grup w cząsteczce kompleksu zwłaszcza grup sulfonowych, lub grup zasadowych, jak np. czwartorzędowych grup aminowych. Ugrupowanie atomów o wzorze 1, w którym X oznacza atom azotu, a Y atom węgla, istnieją np. w związkach azowych, zawierających resztę 2-aminoazolu o wzorze 5. Odpowiedni związek azowy w którym X i Y są atomami azotu, zawiera np. resztę 5-amino-2-fenyl-1,3,4-tiadiazolu o wzorze 6.

Przypadek, gdzie X jest atomem węgla, a Y atomem azotu, występuje w związkach, które posiadają resztę 8-amino-chinoliny o wzorze 7, która zawiera również odpowiednie ugrupowanie atomów w cząsteczce z dwoma skoniugowanymi wiązaniami, zgodne ze wzorem 1. Spośród kompleksów metali ciężkich według wynalazku, szczególnie cenne są kompleksy nie zawierające grup polepszających rozpuszczalność w wodzie, zwłaszcza takie związki kompleksowe, które są rozpuszczalne w wodzie, a więc zawierają np. grupy sulfonowe lub karboksylowe. Związki te mogą korzystnie zawierać jedną lub więcej niż jedną grupę reaktywną, zwłaszcza w komponencie dwuazowej. Jako reaktywne grupy odpowiednie są ugrupowania zdolne do reakcji z grupami hydroksylowymi celulozy lub grupami aminowymi poliamidów, z wytworzeniem kowalencyjnego wiązania chemicznego.

Takie ugrupowanie stanowi korzystnie niskocząsteczkową resztę alkanoilową lub alkilosulfonylową, podstawioną odszczepialnym atomem lub odszczepialną grupą, niskocząsteczkową resztę alkanoilową lub alkanosulfonylową ewentualnie podstawioną przez odszczepialny atom lub odszczepialną grupę, resztę zawierającą 4-, 5- lub 6-członowy karbo- lub heterocykliczny pierścień, podstawiony odszczepialnym atomem lub odszczepialną grupą, jak reszta triazynowa lub pirymidynowa związana bezpośrednio poprzez atom węgla z resztą kompleksu podstawioną odszczepialnym atomem lub odszczepialną grupą.

Spośród wytworzonych sposobem według wynalazku nowych barwników szczególnie cenne są barwniki wytworzone przez poddanie reakcji związku o wzorze 24, w którym D oznacza resztę chinolinową podstawioną w położeniu 8 atomem chlorowca lub grupą sulfonową, metylową, acyloaminową lub aryloazową ze środkiem oddającym metal.

Równie cenne barwniki otrzymuje się przez podanie reakcji ze środkiem oddającym metal, związku o wzorze 25, w którym Z oznacza atom chlorowca, grupę sulfonową, acyloaminową lub aryloazową.

Jako środek oddający metal stosuje się zwłaszcza odpowiednie związki miedzi lub niklu korzystnie w postaci soli, której kationem jest wyżej wymieniony metal.

Uprzywilejowaną jest grupa reaktywna, zawierająca grupę acylową, związaną poprzez grupę —NH—, która z kolei zawiera rodniki alifatyczne, nasycone lub nienasycone a zwłaszcza atomy chlorowca, szczególnie zaś grupę α , β -dwubromopropionylową, lub α -bromoakrylową. Otrzymywanie związków kompleksowych zgodnie z wynalazkiem następuje w reakcji związków azowych opisanego rodzaju ze związkami oddającymi metal w taki

sposób, że powstają kompleksy metali, gdzie na każdą cząsteczkę związku azowego przypada jeden lub pół atomu metalu w wiązaniu kompleksowym.

Zgodnie z tym metalizację prowadzi się korzystnie takimi środkami oddającymi metal i według takich metod, które zgodnie z doświadczeniem, dają związki kompleksowe o tym składzie. Wytworzenie kompleksów metalicznych 1:2 można przeprowadzić w procesie jednostopniowym, przez poddanie reakcji 1 mola związku oddającego metal ciężki z 2 mólami odpowiedniego związku azowego. W procesie dwustopniowym z odpowiedniego związku azowego, np. o wzorze 2, wytwarza się najpierw kompleks 1:1 przez dodanie odpowiedniego środka oddającego metal, korzystnie chrom, a następnie otrzymany kompleks poddaje się dodatkowo działaniu równoważnej ilości odpowiedniego, wolnego od metalu związku azowego do uzyskania związku kompleksowego 1:2. Ten sposób jest odpowiedni zwłaszcza do wytwarzania związków kompleksowych chromu 1:2 o niejednakowych komponentach barwników azowych.

Zamiast poddania reakcji kompleksu chromowego 1:1, z odpowiednim drugim komponentem w stosunku molowym 1:1 według wyżej podanego sposobu, można również odpowiednio niemetalizowane związki azowe w mieszaninie 1:1, poddać reakcji ze związkiem oddającym metal, w odpowiednim rozpuszczalniku. Jest to tzw. metalizowanie mieszane. Reakcję ze związkiem oddającym metal ciężki prowadzi się w znany sposób w różnych rozpuszczalnikach, w zależności od rozpuszczalności komponentów, jak np. w wodzie, etanolu, formamidzie, eterze glikolu, pirydynie, ewentualnie w podwyższonej temperaturze, w roztworach słabo kwaśnych lub alkalicznych.

Przemianę prowadzi się korzystnie w temperaturze podwyższonej, w naczyniu otwartym lub pod ciśnieniem, ewentualnie w obecności odpowiednich dodatków, np. soli kwasów organicznych, zasad lub innych czynników sprzyjających tworzeniu się kompleksów. Szczególnie cenne związki kompleksowe otrzymuje się jeśli jako związki oddające metal stosuje się sole miedzi^{II} względnie niklu^{II}.

Jako środki oddające miedź można stosować np. sole zawierające miedź w postaci kationu, jak np. siarczan miedzi, octan miedzi. W niektórych przypadkach korzystne jest stosowanie kompleksowych związków miedzi, np. w formie kompleksów amino-miedziowych, jak czteroaminosiarczanu miedzi, z siarczanem miedzi i amoniakiem, pirydyną lub monoetanoloaminą, lub w formie związków, które zawierają miedź związaną kompleksowo, np. kompleksowych związków miedzi w postaci alkalicznych soli alifatycznych kwasów karboksylowych, hydroksykarboksylowych lub dwukarboksylowych, jak kwasu glikolowego, kwasu mlekowego, kwasu szczawowego a zwłaszcza kwasu winowego, jak winianu sodowomiedziowego, alifatycznych kwasów trójkarboksylowych, jak kwasu cytrynowego, lub aromatycznych kwasów hydroksykarboksylowych, jak np. salicylowego.

Reakcję ze środkiem oddającym miedź można prowadzić w znany sposób, np. w temperaturze pokojowej, jeśli związki wyjściowe łatwo się meta-

lizują, lub w temperaturze 50°—120° w otwartych naczyniach np. pod chłodnicą zwrotną lub ewentualnie w naczyniu zamkniętym pod ciśnieniem. Reakcję prowadzi się przy wartości pH zależnej od wybranej metody metalizowania, np. kwaśne miedziowanie siarczanem miedzi, alkaliczne miedziowanie związkiem miedziowo-cztero-aminowym. W razie potrzeby mogą być dodane przy metalizowaniu również rozpuszczalniki jak np. alkohol, dwumetyloformamid, itd. Reakcję ze środkami oddającymi nikiel prowadzi się również w wyżej określonych warunkach.

Przy wytwarzaniu związku kompleksowego z metalem, stosuje się korzystnie jako substancję wyjściową jednorodny związek azowy. Produkty wyjściowe stanowiące związki azowe wytwarza się przez sprzęgnięcie zdwuazowanej pierwszorzędowej aminy heterocyklicznej z chlorowco-2,3-dwuhydroksy-pirydynami. Dwuazowanie amin heterocyklicznych prowadzi się według ogólnie znanych sposobów, np. za pomocą kwasu solnego i azotynu sodu. Sprzęgnięcie z chlorowco-2,3-dwuhydroksy-pirydynami prowadzi się również według znanych sposobów, w środowisku kwaśnym lub alkalicznym.

Po zakończeniu reakcji sprzęgania otrzymane związki można wyodrębnić z roztworu poreakcyjnego przez odsączenie, po czym uzyskany płatek pofiltracyjny można stosować bezpośrednio do metalizacji bez suszenia. W niektórych przypadkach traktuje się bezpośrednio mieszaninę sprzęgającą środkami oddającymi metal bez odsączenia wytworzonego barwnika. Komponenty dwuazowe mogą zawierać szereg podstawników jak np. atomy chloru lub bromu, grupę nitrową, cyjanową, nisko-alkilową, zwłaszcza metylową, nisko-alkoksylową, a zwłaszcza metoksylową, nisko-alkilosulfonylową, jak metylo-sulfonylową lub etylo-sulfonylową, grupa sulfonowa, karboksylowa, sulfonamidowa i podstawiona sulfonamidowa, np. N-nisko-alkilo-sulfonamidowa, i N-nisko-alkilo-sulfonamidowa, nisko-cząsteczkowa N-hydroksy-alkilo-sulfonamidowa, np. N-metylo-sulfonamidowa, N,N-dwuetylo-sulfonamidowa, N-(β-hydroksyetylo)-sulfonamidowa i N,N-dwu-(β-hydroksyetylo)-sulfonamidowa podstawione lub niepodstawione lub niepodstawione grupy fenyloazowe lub naftyloazowe, acyloaminowe, jak formyloaminowe, acetyloaminowe, benzoilaminowe, benzenosulfonamidowe, p-toluenosulfonyloaminowe, metanosulfonyloaminowe, karbometoksyaminowe, karboetoksyaminowe, dwumetylosulfonyloaminowe, karboizopropoksyaminowe, jak również grupy reaktywne.

Jako przykłady do otrzymywania związków azowych należy wymienić następujące pierwszorzędowe aminy heterocykliczne. 2-aminopirydynę, 2-aminochinolinę, 2-aminobenzotiazol, 2-amino-6-metoksybenzotiazol, 2-amino-6-nitrobenzotiazol, 3-aminoindazol, 5-amino-6-chloroindazol, 3-amino-6-metoksyindazol, 7-aminoindazol, 7-amino-4-nitroindazol, kwas 5-aminotriazolo-3-karboksylowy, 3-amino-4-fenilo-5-metylpirazol, 4-aminobenzotriazol, 7-amino-5-chlorobenzimidazol, 4-amino-5-chlorobenzotiazol, 2-aminotiazol, 2-amino-4-metylotiazol, 3-amino-1,2,4-triazol, 5-amino-1,2,4-triazol-1-fenilo-2,3-dwuetylo-4-aminopirazolon-5, 5-amino-2-fe-

nylo-3,4-tiadiazol, 5-amino-3-fenilo-1,2,4-tiadiazol, 8-aminochinolinę, kwas 8-aminochinolino-5-sulfonowy, 5-chloro-8-aminochinolinę, 5-acetyloamino-8-aminochinolinę, 2-metylo-8-aminochinolinę, 4-aminoakrydę, 1-aminokarbazol, 2-amino-5-nitrotiazol, 5-amino-3-pirydylo-1,2,4-tiadiazol, 4-amino-3-metylopirazon-5-5,7-dwubromo-8-aminochinolinę, 8-amino-5-(4'-sulfofenyloazo)-chinolinę, 5(2'-sulfo-5'-α, β-dwubromopropionyloamino-1'-fenyloazo)-8-aminochinolina, 2-amino-5-metylotio-1,3,4-tiadiazol, 2-amino-5-etylotio-1,3,4-tiadiazol, 2-amino-5-fenylotio-1,3,4-tiadiazol, 2-amino-5-cykloheksylo-1,3,4-tiadiazol, 2-amino-5-metylosulfonylo-1,3,4-tiadiazol, 2-amino-5-metylo-1,3,4-tiadiazol, 2-amino-5-amino-5-acetyloamino-1,3,4-tiadiazol, 2-amino-fenylosulfonylo-1,3,4-tiadiazol, 2-amino-5-chloro-1,3,4-tiadiazol, 2-amino-5-karbometoksyetylo-1,3,4-tiadiazol, 3-amino-2,1-benzoizotiazol, 3-amino-5-metylo-2,1-benzoizotiazol, 3-amino-4-etylo-2,1-benzoizotiazol, 3-amino-4,7-dwumetylo-2,1-benzoizotiazol, 3-amino-4-metoksy-2,1-benzoizotiazol, 3-amino-5-, -6- lub 7-chloro-2,1-benzoizotiazol, 3-amino-5,7-dwuchloro- lub dwubromo-2,1-benzoizotiazol, 3-amino-4-, -5-, -6- lub -7-bromo-benzoizotiazol, 3-amino-5- lub -6-cyjano-2,1-benzoizotiazol, 3-amino-4, 6-dwuchloro-5-cyjano-2,1-benzoizotiazol, 3-amino-7-chloro-5-cyjano-2,1-benzoizotiazol, 3-amino-5-chloro-7-cyjano-2,1-benzoizotiazol, 3-amino-4-metylo-6-cyjano-2,1-benzoizotiazol, 3-amino-4-, -5-, -6- lub 7-nitro-2,1-benzoizotiazol, 3-amino-5,7-dwunitro-2,1-benzoizotiazol, 3-amino-5-nitro-7-chloro-2,1-benzoizotiazol, 3-nitro-7-bromo-2,1-benzoizotiazol, 3-amino-5-(N-metylosulfonamido)-2,1-benzoizotiazol, 3-amino-5-(N,N-dwumetylosulfonamido)-2,1-benzoizotiazol, 3-amino-5-metylosulfonyl-2,1-benzoizotiazol.

Jako komponenty bierne sprzęgające szczególnie odpowiednie są związki, jak 5-bromo-2,3-dwuhydroksypirydyna i 5-chloro-2,3-dwuhydroksypirydyna. Kompleksy metali ciężkich zawierające jedną lub kilka grup reaktywnych, mogą być otrzymywane w ten sposób, że stosuje się komponenty dwuazowe, które zawierają już grupy reaktywne w cząsteczce. W wielu przypadkach jest możliwe wprowadzenie grup reaktywnych do gotowych związków azowych. Wprowadzenie to może nastąpić po sprzęganiu lub po metalizowaniu.

Szczególnie interesujące są takie związki które zawierają sześcioczłonową resztę heterocykliczną związaną poprzez grupę aminową lub reaktywną resztę alifatyczną zawierającą nie więcej jak trzy atomy węgla. Reszty reaktywne wprowadza się przede wszystkim przez acylowanie odpowiednich związków azowych, zawierających dającą się acylować grupę aminową, względnie odpowiedniego komponentu dwuazowego, który zawiera poza przeznaczoną do dwuazowania grupę aminową, jeszcze jedną grupę aminową, do acylowania, lub grupę, która daje się przeprowadzić poprzez redukcję czy zmodyfikowanie w grupę aminową dającą się acylować, taką, jak grupa nitrowa względnie acetyloaminowa. Odpowiednie do acylowania są zwłaszcza heterocykliczne komponenty dwuazowe, zawierające grupę aminoaryloazową, jak np. 5-(3'-amino-4'-sulfofenyloazo)-8-amino-chinolinę, 5-(4'-amino-2'-sulfo-

fenyloazo)-8-amino-chinolina lub 5-(4'-amino-2,5'-dwusulfonyloazo)-8-amino-chinolinę, które mogą być przeprowadzone w reaktywne komponenty dwuazowe przez acylowanie grupy aminowej związanej z resztą fenylową. Jako związki azowe, do których mogą być wprowadzone reszty reaktywne po reakcji sprzęgania lub metalizowania, zgodnie z wynalazkiem, odpowiednie są produkty sprzęgania wymienionych komponentów dwuazowych z chlorowcem 2,3-dwuhydroksypirydyną.

Jako środki acylujące, które zawierają resztę reaktywną, szczególnie odpowiednie są chlorki kwasowe lub bezwodniki kwasów organicznych, posiadające łatwo wymienialne atomy lub grupy atomów w cząsteczce. Jako środki acylujące zawierające resztę reaktywną należy wymienić np. następujące: chlorek chloro- lub bromoacetylu, chlorek 8-chloro- lub β-bromopropionylu, chlorek α,β-dwuchloro- lub α,β-bromopropionylu, bezwodnik kwasu chloromaleinowego, siarczany karbylu, chlorek akrylu, chlorek chloro- lub bromoakrylu, chlorek α-chloro- lub β-bromoakrylu, chlorek α,β-dwuchloro- lub α,β-dwubromoakrylu, chlorek trójchloroakrylu, chlorek chlorokrotonylu, chlorek kwasu propiolowego, chlorek kwasu 3,5-dwunitro-4-chlorobenzenosulfonowego lub -karboksylowego, chlorek kwasu 3-nitro-4-chlorobenzenosulfonowego lub -karboksylowego, chlorek kwasu 2,2,3,3-czterofluorocyklobutano-1-karboksylowego, chlorek kwasu β-chloroetylosulfonylo-edometyleno-cykloheksanokarboksylowego a przede wszystkim heterocykliczne chlorki kwasowe i ich pochodne, jak chlorki kwasów 2-chlorobenzoksazolakarboksylowych lub -sulfonowych a zwłaszcza następujące związki zawierające 2 atomy azotu jako heteroatomy 6-członowego pierścienia: chlorek kwasu 4,5-dwuchloro-1-fenylpirydazonokarboksylowego lub -sulfonowego, chlorek kwasu 4,5-dwuchloropirydazonopropionowego, chlorek kwasu 1,4-dwuchloroftalazynokarboksylowego lub -sulfonowego, chlorek kwasu 2,3-dwuchlorochinoksalinokarboksylowego lub -sulfonowego, chlorek kwasu 2,4-dwuchlorochinazolinokarboksylowego lub -sulfonowego, 2-metanosulfonylo-4-chloro-6-metylopirymidyna, czterochloropirydazyna, 2,4-bis-metanosulfonylo-6-metylopirymidyna, 2,4,6-trój- lub 2,4,5,6-czterochloropirydazyna, 2,4,6-trój- lub 2,4,5,6-czterobromopirydazyna, 2-metanosulfonylo-4,5-dwuchloro-6-metylopirymidyna, kwas 2,4-dwuchloropirydazyno-5-sulfonowy, 5-nitro- lub 5-cyjano-2,4,6-trójchloropirydazyna, chlorek kwasu 2,6-bis-metanosulfonylopirydazyno-4-karboksylowego, 2,4-dwuchloro-5-chlorometylo-6-metylopirymidyna, 2,4-dwubromo-5-bromometylo-6-metylopirymidyna, 2,4-dwuchloro-5-chlorometylopirymidyna, 2,4-dwubromo-5-bromometylopirymidyna, 2,5,6-trójchloro-4-metylo-pirydazyna, 2,6-dwuchloro-4-trójchlorometylopirymidyna lub szczególnie 2,4-dwumetanosulfonylo-5-chloro-6-metylopirymidyna, 2,4,6-trójmetanosulfonylo-1,3,5-triazyna, 2,4-dwuchloropirydazyna, 3,6-dwuchloropirydazyna, chlorek kwasu 3,6-dwuchloropirydazyno-5-karboksylowego, 2,6-dwuchloro- lub 2,6-dwubromo-4-karboetoksypirydazyna, 2,4,5-trójchloropirydazyna, chlorek kwasu 2,4-dwuchloropirydazyno-6-karboksylowego, chlorek kwasu 2,4-dwuchloro-

pirymidyno-5-karboksylowego, amid względnie chlorek kwasu 2,6-dwuchloro- lub 2,6-dwubromo-pirymidyno-4- lub -5-karboksylowego lub 4- lub 5-sulfonowego, 2,4,5,6-czterochloropirydazyna, 5-bromo-2,4,6-trójdichloropirymidyna, 5-acetylo-2,4,6-trójdichloropirymidyna, 5-nitro-6-metylo-2,4-dwuchloropirymidyna, chlorek kwasu 2-chlorobenzotiazolo-6-karboksylowego, chlorek kwasu 2-chlorobenzotiazolo-6-sulfonowego, 5-nitro-6-metylo-2,4-dwuchloropirymidyna, 2,4,6-trójdifluorochloropirymidyna, 2,4,5,6-czterofluoropirymidyna, 2,4,5-trójdifluoropirymidyna, 2,4,6-trójdichloro(-trójbromo- lub trójdifluoro)-1,3,5-triazyna, jak również 4,6-dwuchloro(-dwubromo- lub -dwufluoro)-1,3,5-triazyna, które są podstawione w położeniu 2- resztą arylową lub alkilową, np. resztą fenylową, metylową lub etylową lub też alifatyczną lub aromatyczną resztą związku merkaptto- względnie hydroksylowego związanego poprzez siarkę lub atom tlenu lub też korzystnie resztą alifatycznego, heterocyklicznego lub aromatycznego związku aminowego związanego poprzez atom azotu. Jako związki, których reszty dają się związać z pierścieniem triazynowym w położeniu 2- poprzez reakcję z trójdichlorowco-triazyną, należy wymienić np. następujące: alifatyczne lub aromatyczne związki merkaptto- lub hydroksylowe, jak tioalkohole, kwas tioglikolowy, tiofenole, alkoksyalkanoły, alkohol metylowy, etylowy, izopropylowy, kwas glikolowy, fenol, chloro lub nitrofenole, kwasy fenolkarboksylowe lub -sulfonowe, naftole, kwasy naftolosulfonowe itd., szczególnie jednak związki pochodne amoniaku zawierające grupy aminowe i dające się acylować grupy aminowe, jak hydroksyloamina, hydrazyna, fenylohydrazyna, kwasy fenylohydrazynosulfonowe, eter glikolomonoalkilowy, metyloamina, etyloamina, izopropylamina, metoksyetyloamina, metoksypropylamina, dwumetyloamina, dwuetyloamina, metylofenyloamina, chloroetyloamina, etanoloamina, propanoloamina, benzyloamina, cykloheksyloamina, morfolina, piperidyna, piperazyna, ester kwasu aminowęglowego, ester etylowy kwasu aminooctowego, kwas aminooctanosulfonowy, kwas N-metyloaminoetanosulfonowy, przede wszystkim jednak aminy aromatyczne, jak anilina, N-metyloanilina, toluidyna, ksylidyna, chloroaniliny, p-względnie m- aminoacetoaniliny, anizydyna, fenetydyna, a szczególnie aniliny zawierające grupy kwaśne, kwas sulfanilowy, metanilowy, ortanilowy, kwas anilinodwusulfony, kwas aminobenzylosulfonowy, kwas anilinometanosulfonowy, kwasy aminobenzenodwukarboksylowe, kwasy naftyloaminomono-, -dwo- lub -trój-sulfonowe, kwasy aminobenzoesowe, jak kwas 2-hydroksy-5-aminobenzoesowy, dalej także barwniki, względnie związki o charakterze barwników, np. kwas 4-nitro-4'-aminostilbenodwusulfonowy, kwas 2-nitro-4'-aminodwufenyloamino-4,3'-stilbenodwusulfonowy, kwas 2-nitro-4'-aminodwufenyloamino-4,3'-dwusulfonowy, a szczególnie barwniki aminozowe lub aminoantrachinony lub ftalocyjaniny, które zawierają co najmniej jeszcze jedną zdolną do reakcji grupę aminową.

Wprowadzenie podstawnika w położenie 2-reszty triazynowej można przeprowadzić również po kondensacji z wyjściową dwuaminą lub też

zgodnie z wynalazkiem po wprowadzeniu reszty triazynowej do związku dwuazowego. Poza resztami reaktywnymi wprowadzanymi za pomocą acylowania należy wymienić jeszcze jako reszty reagujące z włóknem: resztę winylosulfonoamidową, β -siarczanową lub tiosiarczanoetylosulfonoamidową, β -tiosiarczanopropionyloamidową, grupy β -tiosiarczanoetylosulfonylomidową lub N, β -siarczanoetyloamidową kwasu sulfonowego, które są wprowadzane, np. przez tworzenie estrów lub tioestrów. Jako związki zawierające resztę reaktywną w stosunku do włókna nie wprowadzoną poprzez acylowanie, tj. związki, w których reszta aktywna w stosunku do włókna nie jest związana poprzez grupę aminową lecz bezpośrednio z resztą benzenową, należy wymienić zwłaszcza sulfoestry następujących sulfonów: 1-amino-2-metoksy-5-(β -hydroksyetylo)-fenylosulfon, 1-aminobenzeno-3- lub -4- β -hydroksyetylosulfon, 1-amino-2-metylo-benzeno-5- β -hydroksyetylosulfon, 1-amino-4-(β -hydroksyetylosulfonylopropionyloaminometylo)-benzen, 1-amino-4-(β -hydroksyetylosulfonyloamino)-benzen, jak również reaktywne związki otrzymane poprzez metyle we dług Finhorna, jak np. 1-amino-4-chloroacetyloamino-metylobenzen, lub kwas 1-amino-3-chloroacetyloamino-metylobenzeno-6-sulfonowy.

Kondensację z chlorkami kwasowymi lub bezwodnikami lub z heterocyklicznymi związkami chlorowcowymi prowadzi się korzystnie w obecności środków wiążących kwas, jak np. węglan sodu lub wodorotlenku sodu i w takich warunkach, że w gotowym produkcie pozostaje jeszcze jedno nienasycone wiązanie lub też wymienialny atom chlorowca, tzn. na przykład w rozpuszczalnikach organicznych lub w stosunkowo niskich temperaturach w środowisku wodnym.

Wytworzone sposobem według wynalazku kompleksy związków azowych z metalem ciężkim jak 1:1 można stabilizować przez przyłączenie wielu, a zwłaszcza trzech organicznych reszt, które związane są z atomem metalu poprzez atomy azotu. Spośród reszt, które tworzą z metalem kompleks chelatowy za pośrednictwem pierwszo-, drugo, lub trzeciorzędowego atomu azotu co najmniej dwie a korzystnie wszystkie trzy powinny należeć do jednej i tej samej alifatycznej poliaminy, przy czym korzystne jest gdy zawiera ona dwa dalsze atomy, tak, że powstający kompleks przy włączeniu atomu metalu jest związkiem 6- a zwłaszcza 5-członowym.

Jako takie poliaminy wymienia się np.: dwuaminoalkileny, w których mostki alkilenowe zawierają 3, lub zwłaszcza 2 atomy węgla, lub ich N-alkilo-, N-aminoalkilo- lub C-aminoalkilo-pochodnych, np. etylenodwuamina, 1,2- lub 1,3-dwuaminopropan, 1,2- lub 1,3-dwuamino-n-butan, β -(metylamino)-etyloamina, β -(etyloaminy)-etyloamina, β -(dwumetyloamino)-etyloamina, N- β -(hydroksyetylo)-etylenoamina, N,N'-dwumetylenodwuamina, N,N', N'', N'''-czterometyloetylenodwuaminy, N,N', N''-trójmetyloetylenodwuaminy, a zwłaszcza dwuetylenotrójaminy, trójetylenocząteraminy, czteroetylenopięćaminy, dwupropylotrójaminy, jak np. aminy o wzorach: $\text{NH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—NH—CH}_2\text{—CH}_2\text{—NH}_2$, $\text{NH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—NH—CH}_2\text{—CH}_2\text{—NH—CH}_2\text{—CH}_2\text{—NH}_2$,

$\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$, $\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$. Jeśli stosuje się dwuaminy, jako trzeci ligand kompleksu z metalem dochodzi amoniak lub pierwszorzędowa, drugorzędowa lub trzeciorzędowa amina, np. metyloamina, etyloamina, mono- i dwuetyloamina, dwuetyloamina, dwuetyloamina, benzyloamina, anilina, trójetanolamina, piperidyna, lub pirydyna.

Otrzymywanie nowych związków prowadzi się, zwłaszcza w wypadku kompleksów kobaltowych, korzystnie przez metalizowanie mieszaniny związków azowych i aminy względnie amin środkami oddającymi kobalt, przy czym reakcja przebiega praktycznie momentalnie.

W przypadku, gdy w sąsiednim położeniu do grupy azowej znajduje się grupa alkoksy, jest ona przekształcana w czasie metalizowania znanym sposobem w grupę hydroksylową (tzw. odalkilowujące metalizowanie). Można również najpierw otrzymać odpowiednie kompleksy 1:2 kobaltu i aminy poprzez przemianę wspomnianych amin ze środkami oddającymi kobalt a następnie te przeprowadzić we właściwe kompleksy przez przemianę ze związkami azowymi, które dają się metalizować. W przypadku wytwarzania kompleksów chromu, proces może być korzystnie przeprowadzony w ten sposób, że najpierw otrzymuje się kompleksy chromowe 1:1 związku azowego i następnie poddaje się je reakcji z aminą, względnie z aminami.

Jeśli reakcję prowadzi się według wyżej wymienionego korzystnego sposobu, wówczas jest zazwyczaj korzystne użycie środka metalizującego, związku azowego i aminy w stosunkach stechiometrycznych, zgodnie z zamierzonym ich występowaniem w produkcie końcowym. Poza tym zaleca się ogólnie prowadzenie metalizowania w środowisku od słabo kwaśnego do alkalicznego.

Jako środki oddające kobalt odpowiednie są zwłaszcza proste sole kobaltu, jak siarczan kobaltu, lub ewentualnie świeżo strącany wodorotlenek kobaltu. Za pomocą tych prostych soli kobaltu można proces zgodnie z wynalazkiem prowadzić także w słabo kwaśnym środowisku. Przemiana w kompleksowe związki kobaltu przebiega korzystniej w podwyższonej temperaturze, w naczyniu otwartym lub pod ciśnieniem, np. w temperaturze wrzenia mieszaniny reakcyjnej, ewentualnie w obecności odpowiednich dodatków, np. w obecności soli kwasów organicznych, zasad, rozpuszczalników organicznych, jak np. monometylowego estru glikolu, etanolu lub N-butanolu, lub dalszych ułatwiających twórczenie się kompleksów środków. Zaskakującym faktem jest dobra rozpuszczalność tych kompleksów aminowych, które w związkach azowych nie zawierają ani grup karboksylowych ani sulfonowych, nie tylko w alkoholach ale częściowo także i w wodzie.

Wytworzone według wynalazku nowe barwniki azowe zawierające metal, zwłaszcza miedź lub nikiel stosuje się do barwienia i drukowania różnych materiałów, a przede wszystkim do barwienia materiałów pochodzenia zwierzęcego jak jedwab, skóra, korzystnie wełna, jak również do barwienia i drukowania włókien syntetycznych z superpolia-

midów lub superpoliuretanów, włókien poliakrylonitrylowych i podobnych.

Jeżeli związki według wynalazku nie zawierają grup sulfonowych lub podobnych, wówczas ich zdolność rozpuszczania się w wodzie ulega znacznemu obniżeniu, ale znacznie wzrasta rozpuszczalność tych kompleksów w rozpuszczalnikach organicznych, jednak jeśli związki te nie zawierają solwatyujących podstawników, jak np. grup sulfonamidowych lub nitrowych, wówczas rozpuszczalność ich w rozpuszczalnikach organicznych jest mierna. Kompleksy z jedną lub wieloma grupami amin sulfonowego nadają się szczególnie jako barwniki na wełnę, jedwab, skórę, zwłaszcza na poliamidy. Kompleksy zawierające grupy sulfonamidowe dają się stosować jako barwniki lakowe i jako barwniki do barwienia masy przędzalniczej poliamidów. Kompleksy, zawierające grupy reagujące z włóknem, oraz jedną lub kilka grup sulfonowych, mogą być stosowane jako barwniki reaktywne; natomiast jeśli nie zawierają one grup sulfonowych stanowią reaktywne barwniki dyspersyjne.

Kompleksy metali ciężkich, zgodnie z wynalazkiem, zawierające ładunek kationowy, są szczególnie odpowiednie jako barwniki na włókna poliakrylonitrylowe. Nowe barwniki mogą być stosowane do barwienia włókien zawierających azot, jak wełna, np. w kąpielach od zakwaszanych kwasem octowym do naturalnych, ewentualnie przy dodaniu odpowiednich środków dyspergujących jeśli barwniki te są miernie rozpuszczalne w wodzie.

Szczególnie przy użyciu kompleksów dobrze rozpuszczalnych w wodzie, tzn. takich, które w związku azowym zawierają dwie lub kilka grup sulfonowych, celowe jest barwienie z dodatkiem normalnie stosowanych w farbiarniach środków pomocniczych. Włókna zawierające azot, zwłaszcza wełna, mogą być w korzystny sposób barwione barwnikami otrzymywanymi metodą według wynalazku, jeśli w procesie ciągłym, np. na fulardzie, drukuje się włókno preparatem wodnym, zawierającym barwnik i środek pomocniczy, który z wodą i ewentualnie z dodatkami może tworzyć układ rozwarstwionych dwóch faz płynnych.

W obrębie obszaru granicznego tych faz lub w jego pobliżu występuje taki układ ilościowy między środkiem pomocniczym a wodą zawierającą ewentualne dodatki, że faza zawierająca środki pomocnicze odgranicza się już przy stosunkowo niewielkiej ilości środka pomocniczego i stanowi przeważającą część układu.

Następnie materiał pomocniczy zadany roztworem wodnym preparatu barwnika poddaje się obróbce cieplnej. Wybarwienia i druki otrzymane za pomocą nowych barwników charakteryzują się z reguły drobną równomiernością, wytrzymałością na kwasy i alkalia, na światło i odpornością na tarcie i prawie nie zmieniają zabarwienia w świetle sztucznym i częściowo wykazują bardzo interesujące i cenne odcienie. Szczególnie czyste odcienie uzyskuje się za pomocą nowych barwników przy barwieniu poliamidowych włókien, zwłaszcza nylonu-6,6.

Sposób według wynalazku wyjaśniają niżej podane przykłady, w których części o ile nie zaznaczono inaczej, oznaczają części wagowe, procenty

oznaczają procenty wagowe, a temperatury są podane w stopniach Celsjusza. Pomiedzy częściami wagowymi i objętościowymi istnieje taki sam związek jak między gramem a cm^3 .

Przykład I. 22,4 części kwasu 8-aminochinolino-5-sulfonowego dwuazuje się sposobem pośrednim znaną metodą i następnie sprzęga z 19 częściami 2,3-dwuhydroksy-5-bromopirydyną. Otrzymany z doskonałą wydajnością barwnik monoazowy o wzorze 8 wytrąca się z mieszaniny poreakcyjnej za pomocą chlorku sodu, odsączenie i wysuszenie pod obniżonym ciśnieniem, 8,5 części otrzymanego barwnika rozpuszcza się w 200 częściach wody przy 80° w środowisku naturalnym. Po dodaniu 5 części pięciowodnego siarczanu miedzi i 5 części krystalicznego octanu sodu w 50 częściach wody miesza się całość jeszcze w ciągu 30 minut w temperaturze 80° .

Początkowo czerwono-fioletowy barwnik wyjściowy przechodzi w całkowicie klarowny roztwór niebieskiego kompleksu 1:1 z miedzią i zostaje wy-

dzielony przez dodanie chlorku sodowego, odsączony i wysuszony. Włókna poliamidowe barwi się w słabo kwaśnych kąpielach na czyste tony niebieskie z odcieniem czerwonym o bardzo dobrych właściwościach odnośnie trwałości.

Gdy w tym samym procesie zamiast siarczanu miedzi stosuje się 6 części siedmiowodzianu siarczanu niklu, względnie 3 części siedmiowodzianu siarczanu kobaltu II, otrzymuje się odpowiednio kompleks niklowy 1:1, względnie kobaltowy 1:2, którym włókna poliamidowe mogą być barwione ze słabo kwaśnej kąpeli w czystych tonach niebieskich z odcieniem zielonym, 8,5 części wyżej wspomnianego barwnika miesza się w 200 częściach wody o temperaturze 80° z 20 częściami objętościowymi 1-normalnego roztworu wodorotlenku sodu. Po dodaniu 30 części objętościowych roztworu chromianu III sodowodwusalicylowego zawierającego 3% wagowych Cr_2O_3 , mieszaninę reakcyjną tak długo się miesza utrzymując w stanie wrzenia aż zniknie całkowicie barwnik wyjściowy. Powstały, łatwo w

Tablica

Nr kolejny	Komponent dwuazowy związek o wzorze	Komponent azowy związek o wzorze	Metal	Odcień wybarwienia poliamidu
1	9	10	miedź	niebieski
2	9	10	nikiel	szaro-niebieski
3	9	10	kobalt	zielono-niebieski
4	11	12	miedź	niebieski
5	11	12	nikiel	zielono-niebieski
6	11	12	kobalt	" "
7	11	12	chrom	szaro-niebieski
8	13	10	miedź	niebieski
9	13	10	nikiel	zielono-niebieski
10	13	12	kobalt	fioletowy niebieski
11	15	12	miedź	bordo
12	15	12	nikiel	rubin
13	16	12	miedź	zielono-niebieski
14	16	12	nikiel	niebiesko-zielony
15	16	12	kobalt	zielony
16	17	12	miedź	niebieski
17	17	12	nikiel	zielono-niebieski
18	17	12	kobalt	zielony
19	18	12	miedź	fioletowy
20	18	12	nikiel	czerwono-fioletowy
21	18	12	kobalt	niebieski
22	19	10	miedź	niebieski
23	19	10	nikiel	zielono-niebieski
24	20	12	miedź	niebieski
25	20	12	nikiel	zielono-niebieski
26	20	12	kobalt	niebiesko-zielony
27	21	12	miedź	niebieski
28	21	12	nikiel	zielono-niebieski
29	21	12	kobalt	niebiesko-zielony
30	22	10	kobalt	fioletowy
31	23	12	miedź	fioletowy
32	23	12	nikiel	czerwono-fioletowy
32	23	12	kobalt	fioletowy

wodzie rozpuszczalny kompleks chromowy 1:2 otrzymuje się przez odparowanie roztworu; zabarwia on włókna poliamidowe ze słabo kwaśnych kąpeli w czystych niebiesko-zielonych odcieniach

W niżej podanej tablicy podano dalsze związki kompleksowe według wynalazku, przy czym w pierwszych dwóch szpaltach tablicy są wymienione komponenty dwuazowe i składniki biernie z których mogą być otrzymane odpowiednie związki azowe według przytoczonego przykładu, a które następnie z wymienionymi w trzeciej szpalcie metalami mogą tworzyć kompleksy dające zabarwienie opisane w szpalcie czwartej.

Barwienie tkanin wełnianych.

W kąpeli barwiącej, która składa się z 300 części wody, 5 części 40% kwasu octowego, 10 części siarczanu sodu i 2 części produktu przyłączenia tlenu etylenu, którego otrzymywanie opisane jest dalej i 1 części wspomnianego w przykładzie I kompleksu kobaltowego 1:2, zanurza się w temperaturze 50—60°, 100 części tkaniny wełnianej.

Następnie całość ogrzewa się w ciągu pół godziny do wrzenia i wybarwia jeszcze przez godzinę w temperaturze wrzenia. Po przepłukaniu i wysuszeniu otrzymuje się równomierne zielono-niebieskie zabarwienie.

Otrzymanie produktu przyłączenia tlenu etylenu można przeprowadzić następująco: 100 części technicznej oleiloaminy zadaje się 1 częścią dobrze rozdrobnionego sodu i całość ogrzewa się do temperatury 140° a następnie przepuszcza się w temperaturze 135° — 140° tlenek etylenu. Gdy tlenek etylenu zacznie być szybko pochłaniany, temperaturę reakcji obniża się do 120° — 125° i reakcję prowadzi się dalej aż do chłonięcia 115 części tlenu etylenu. Tak otrzymany produkt reakcji jest praktycznie klarownie rozpuszczalny w wodzie.

Przepis na barwienie poliamidu. W kąpeli barwiącej składającej się z 3000 części wody, 5 części 40% kwasu octowego, 10 części siarczanu sodu i 1 części wspomnianego w przykładzie kompleksu miedziowego, zanurza się w temperaturze 50° do 60°, 100 części tkaniny Nylon-6,6. Następnie po doprowadzeniu kąpeli w ciągu 0,5 godziny do wrzenia, utrzymywano tę temperaturę przez następną godzinę. Po przepłukaniu i wysuszeniu otrzymuje się równomierne zielono-niebieskie zabarwienie.

Przepis na barwienie wełny w motkach. W kąpeli barwiącej, składającej się z 3000 części wody, 5 części siarczanu amonu i 1 części opisanego kom-

pleksu chromowego 1:2 zanurza się 100 części w motkach.

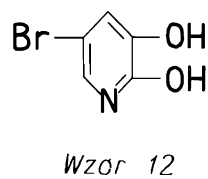
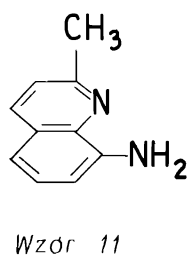
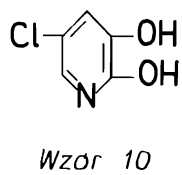
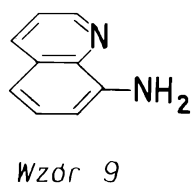
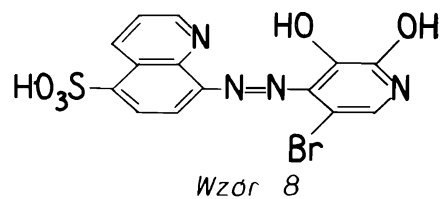
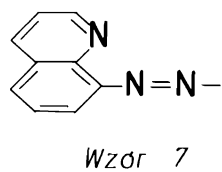
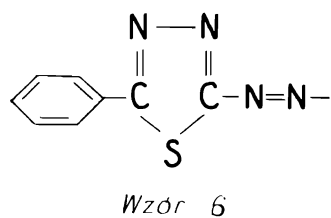
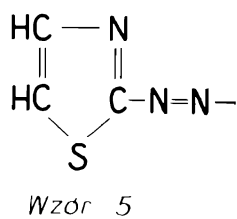
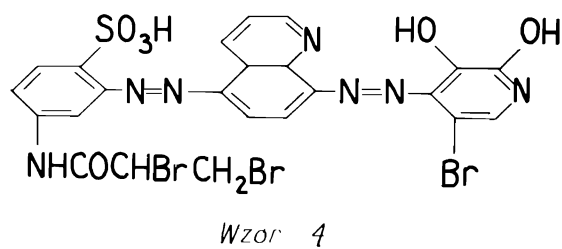
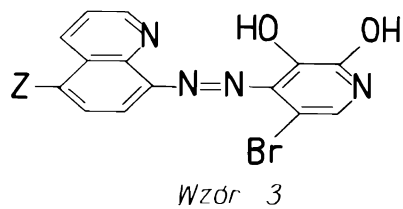
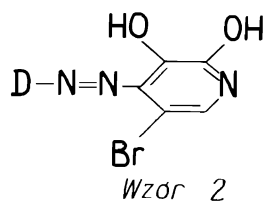
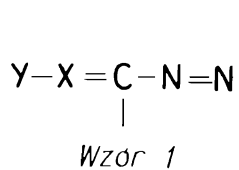
W czasie pół godziny podgrzewa się całość do wrzenia i barwi jeszcze godzinę w temperaturze wrzenia. Następnie płucze się i suszy, otrzymując równomierne zielono-niebieskie zabarwienie.

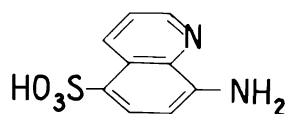
Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania nowych barwników azowych stanowiących związki kompleksowe metalu ciężkiego jak zwłaszcza miedzi, niklu, chromu lub kobaltu z jedną lub dwoma cząsteczkami barwnika monoazowego o ogólnym wzorze $D-N=N-K$, w którym K oznacza resztę biernego składnika sprzęgania, stanowiącą resztę chlorowco-2,3-dwuhydroksypirydyny, a D oznacza 5 — 6 członowy czynny składnik sprzęgania zawierający jedną grupę zdolną do tworzenia kompleksu oddzieloną od mostka azowego jednym lub dwoma atomami węgla i ewentualnie jedną grupę reaktywną wobec włókna lub zdolną do acylowania grupę aminową, zwłaszcza taki jak reszta pirydyny, chinoliny, tiazolu, tiadiazolu, benzotiazolu, benzoizotiazolu, indazolu, pyrazolu, triazolu, benzotriazolu, benzoimidazolu, akrydyny lub karbazolu, **znamienny tym**, że barwnik monoazowy o wzorze 2, w którym Br oznacza chlorowiec zwłaszcza brom i D mają wyżej podane znaczenie poddaje się reakcji, ze środkiem oddającym metal, korzystnie taki jak miedź, nikiel, chrom lub kobalt, w warunkach odpowiednich do wytworzenia związku kompleksowego zawierającego 1 atom metalu ciężkiego na 1 lub 2 cząsteczki związku azowego i otrzymany związek kompleksowy ewentualnie acyluje się środkiem acylującym zawierającym w reszcie acylowej grupę reaktywną wobec włókna.

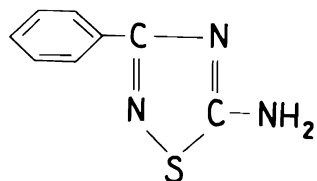
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako reakcji ze środkiem oddającym metal poddaje się związek o wzorze 24, w którym D oznacza resztę chinolinową związaną mostkiem azowym w położeniu 8 i ewentualnie podstawioną atomem chlorowca, grupą sulfonową, metylową, acyloaminową lub aryloazową.

3. Sposób według zastrz. 1 — 2, **znamienny tym**, że jako środek oddający metal stosuje się odpowiedni związek miedzi lub niklu zwłaszcza w postaci soli, której kationem jest wyżej wymieniony metal.

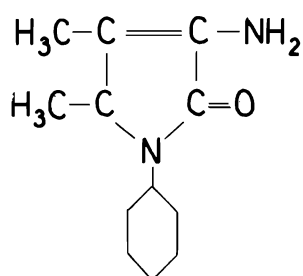




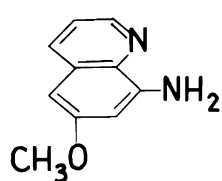
Wzór 13



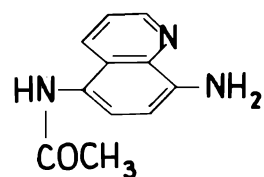
Wzór 14



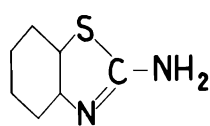
Wzór 15



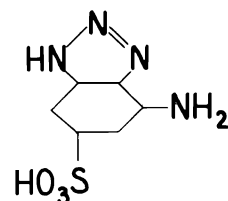
Wzór 20



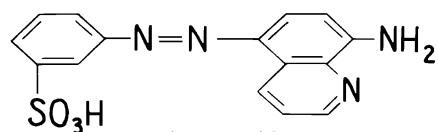
Wzór 21



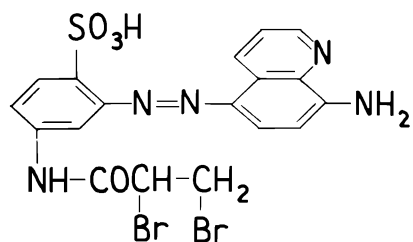
Wzór 22



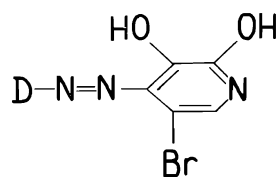
Wzór 23



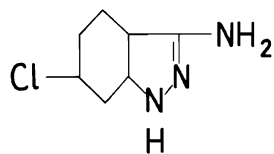
Wzór 16



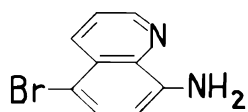
Wzór 17



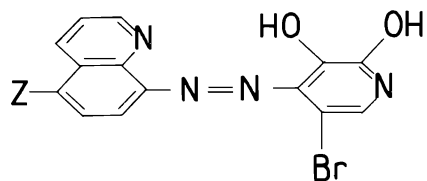
Wzór 24



Wzór 18



Wzór 19



Wzór 25