

URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

59081

Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 21.IV.1966 (P 114 159)

Pierwszeństwo: 12.V.1965 Szwajcaria
dla zastrz. 2 i 3

Opublikowano: 1.IV.1970

Kl. 22 a, ~~F~~ 62/02

MKP C 09 b 62/02

UKD

Właściciel patentu: CIBA Société Anonyme, Bazylea (Szwajcaria)

Sposób wytwarzania nowych barwników azowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych barwników azowych o ogólnym wzorze 1, w którym X oznacza atom wodoru lub grupę SO_3H , Y oznacza atom wodoru, rodnik metylowy lub grupę SO_3H , Z oznacza podstawnik reagujący z włóknem, korzystnie heterocykliczny, a zwłaszcza zawierający chlor, rodnik triazynowy, pirymidynowy, ftalazynowy, benzotiazolowy, benzoksazolowy, chinazolinowy lub chinoksalinowy, a n oznacza liczbę całkowitą nie mniejszą niż 2, przy czym przynajmniej jeden z symboli X i Y oznacza grupę SO_3H .

Sposób według wynalazku polega na tym, że aminę o wzorze 2, w którym X, Y i Z mają wyżej podane znaczenie, poddaje się kondensacji ze związkiem $\text{Z}-\text{Cl}$, w którym Z oznacza zawierający chlor rodnik triazynowy, pirymidynowy, ftalazynowy, chinazolinowy lub chinoksazolinowy, przy czym w związku o wzorze $\text{Z}-\text{Cl}$ znajdują się co najmniej 2 zdolne do reakcji atomy chloru i otrzymaną aminę o wzorze 3, w którym X, Y i Z mają wyżej podane znaczenie, dwuazuje się lub tetrazuje a w przypadku, gdy w podstawniku Z znajduje się grupa aminowa dająca się dwuazować i następnie sprzęga z kwasem 1-(dwu- lub trój-sulfonaftylo)-5-pirazolonokarbonowym-3, w którym rodnik naftyłowy jest związany z pierścieniem pirazolonowym korzystnie w pozycji β . Powstały barwnik azowy traktuje się ewentualnie trzeciorzędową aminą lub pochodną hydrazyny, na przykład dwumetylohydrazyną, w celu przeprowadzenia go w czwartorzędowy barwnik

2

reaktywny, albo też, gdy Z oznacza rodnik dwuchlorotriazynowy, otrzymany barwnik ewentualnie poddaje się kondensacji z amoniakiem lub aminą w celu wymiany jednego atomu chloru.

5

Zgodnie z wynalazkiem barwnik o wzorze 1 otrzymuje się również w ten sposób, że chroniony za pomocą grupy acylowej, korzystnie grupy acetylowej, dwuaminobenzen o wzorze 4, w którym Ac oznacza atom wodoru lub dającą się odszczepiać grupę acylową, a X i Y mają wyżej podane znaczenie, przy czym X oznacza korzystnie grupę sulfonową, a Y oznacza atom wodoru, dwuazuje się i sprzęga z kwasem 1-(dwu- lub trój-sulfonaftylo)-5-pirazolonokarbonowym-3, w którym rodnik naftyłowy jest korzystnie połączony z pierścieniem pirazolonowym w pozycji β , po czym odszczepia się ewentualnie obecną grupę acylową i otrzymany barwnik aminoazowy kondensuje przy grupie aminowej z mającym powinowactwo do włókna omówionym wyżej związkiem o wzorze $\text{Z}-\text{Cl}$ i otrzymany barwnik azowy, mający powinowactwo do włókna, traktuje ewentualnie trzeciorzędową aminą lub pochodną hydrazyną, taką jak dwumetylohydrazyną, w celu przeprowadzenia go w czwartorzędowy barwnik mający powinowactwo do włókna, a w przypadku, gdy w barwniku tym Z oznacza rodnik dwuchlorotriazynowy, barwnik ten poddaje się ewentualnie kondensacji z amoniakiem lub aminą, w celu zastąpienia jednego atomu chloru.

10

15

20

25

30

Jako związki pirazolonowe stosuje się na przykład następujące: kwas 1-naftylo-(2')-3-karboksy-5-pirazolono-4',8'- lub -6',8'- lub 5',7'-dwusulfonowy, kwas 1-naftylo-(2')-3-karboksy-5-pirazolono-4',6',8'-trójsulfonowy, kwas 1-naftylo-(2')-3-karboksy-5-pirazolono-3',5',7'-trójsulfonowy, kwas 1-naftylo-(1')-3-karboksy-5-pirazolono-3',6'-dwusulfonowy, kwas 1-naftylo-(1')-3-karboksy-5-pirazolono-3', 6', 8'-trójsulfonowy.

Te kwasy pirazolono-3-karboksyloze wytwarza się przez kondensację odpowiednich kwasów hydrazyno-naftaleno-sulfonowych (otrzymanych przez redukcję kwasu dwuazonaftalenosulfonowego chlorkiem cynku) z solą sodową estru monoetylowego kwasu octowo-szczawiowego (otrzymanego przez porcjalne zmydlenie estru dwuetylowego kwasu octowo-szczawiowego za pomocą równoważnikowej ilości NaOH) w środowisku słabo kwaśnym do obojętnego i przez następne zamknięcie pierścienia utworzonego hydrazonu w środowisku alkalicznym.

Jako aminy, których związki dwuazowe lub tetra-
zowe sprzęga się według wynalazku z tymi kompo-
nentami, stosuje się kwasy m- lub p-dwuaminoben-
zenomono- lub dwusulfonowego albo ich produkty
kondensacji z halogenkami kwasowymi, zawierają-
cymi reagującą z włóknem, korzystnie heterocy-
kliczną, resztę acylową.

Jako takie halogenki kwasowe stosuje się na przykład chlorek kwasu akrylowego, chlorek kwa-
su β -chloro- lub β -bromopropionowego, chlorek lub
bromek kwasu α -chloro- lub α -bromoakrylowego,
chlorek kwasu α,β -dwuchloropropionowego, chlorek
kwasu chlorokrotonowego, a korzystnie chlorki kwa-
su 2-chlorobenzoksazolokarboksyloвого, chlorek
kwasu 4,5-dwuchloro-1-fenylpirydazonokarboksylo-
wego, lub- sulfonowego, chlorek kwasu 4,5-dwuchloro-
pirydazonopropionowego, chlorek kwasu 3,6-dwu-
chloropirydyzyno-5-karboksyloвого, chlorek kwasu
1,4-dwuchlorofitalazynokarboksyloвого lub- sulfono-
wego, chlorek kwasu 2,3-dwuchlorochinoksalinokar-
boksyloвого lub- sulfonowego, chlorek kwasu 2,4-
dwuchlorochinazolinokarboksyloвого lub- sulfono-
wego, chlorek kwasu 2-chlorobenzotiazolo-5-,6-,7-
karboksyloвого, chlorek kwasu 2-chlorobenzotiazolo-
6- lub 7-sulfonowego, czterochloropirydazyna,
2,4,6-trój- lub 2,4,5,6-czterochloropirymidyna, kwas
2,4-dwuchloropirymidyno-5-sulfonowy, 5-nitro- lub
5-cyjano-2,4,6-trójchloropirymidyna, 5-nitro-6-mety-
lo-2,4-dwuchloropirymidyna, chlorek kwasu 2,6-
dwuchloropirymidyno-4-karboksyloвого, chlorek
kwasu 2,4-dwuchloropirymidyno-5-sulfonowego, 2,4,
6-trójchloro-1,3,5-triazyna, jak też 4,6-dwuchloro-1,
3,5-triazyny podstawione w pozycji 2 resztą arylo-
wą lub alkilową, na przykład fenyłową, metylową
lub etylową albo resztą alifatycznego lub aroma-
tycznego związanego poprzez atom siarki związku
merkaptu, lub związku hydroksyloвого związanego
przez atom tlenu, albo zwłaszcza przez grupę
HO—NH— lub grupę NH₂ lub przez resztę związku
hydrazynowego, mocznikowego lub związanego po-
przez atom azotu, heterocyklicznego lub aromatycz-
nego związku aminowego. Takimi związkami, któ-
rych reszty po przereagowaniu z trójhalenotriazy-
nami mogą przyłączyć się do pierścienia triazyny
w pozycji 2, wymienione są na przykład następu-
jące: alifatyczne lub aromatyczne związki merkaptu

— lub hydroksylowe, takie jak tioalkohole, kwas
tioglikolowy, tiomocznik, tiofenole, alkohol metylo-
wy, -etylowy, -izopropylowy, kwas glikolowy, fenol,
chloro- lub nitrofenole, kwasy fenolokarboksylowe
lub — sulfonowe, naftole, kwasy naftalenosulfono-
we itd.; zwłaszcza jednak amoniak i dające się acy-
lować związki, zawierające grupy aminowe jak hy-
droksyloamina, alkoksyloaminy, hydrazyna, fenylo-
hydrazyna, kwasy fenylohydrazynosulfonowe, kwas
karbaminowy i jego pochodne, semi- i tiosemikar-
bazydy i- karbazony, metylo-, etylo-, izopropyl-,
metoksyetylo-, metoksypropyloamina, dwumetylo-,
dwuetylo-, metylofenylo-, etylofenyloamina, chlo-
roetyloamina, etanoloamina, propanoloamina, benzy-
loamina, cykloheksyloamina, morfolina, piperidyna,
piperazyna, ester kwasu aminowęglowego, ester ety-
lowy kwasu aminooctowego, kwas aminoetanosulfo-
nowy, kwas N-metyloaminoetanosulfonowy, przede
wszystkim jednak aromatyczne aminy, jak anilina,
N-metyloanilina, toluidyny, ksylidyny, chloroaniliny,
p-względnie m-aminoacetanilid, nitroaniliny, ami-
nofenole, nitrotoluidyny, fenyldwuaminy, toluileno-
dwuaminy, anizydyna, fenetydyna, dwufenyloamina,
naftyloamina, aminonaftole, dwuaminonaftaleny, a
zwłaszcza aniliny zawierające grupy kwasowe jak
kwas sulfanilowy, metanilowy, ortanilowy, kwas
anilinodwu-sulfonowy, kwas anilino- ω -metanosulfo-
nowy, — aminodwubenzoesowy, kwas naftyloamino-
mono-, dwu- i trójsulfonowy, kwasy aminobenzoe-
sowe jak kwas 2-hydroksy-5-aminobenzoesowy,
kwasy aminonaftolo-mono-, dwu- i trójsulfonowe
itd., dalej związki zabarwione względnie związki
o charakterze barwników, na przykład kwas 4-ni-
tro-4'-aminostilbenodwu-sulfonowy, kwas 2-nitro-4'-
aminodwufenyloamino-4,3'-dwusulfonowy, a zwłasz-
cza barwniki aminoazowe lub aminoantrachinony
lub ftalocyjaniny, które zawierają jeszcze co naj-
mniej jedną reaktywną grupę aminową, na przy-
kład związki o wzorze 5, w którym X oznacza atom
wodoru, atom chlorowca lub grupę sulfonową, R oz-
nacza ewentualnie podstawioną resztę etylenową,
fenylenową lub dwufenylenową, a Z oznacza atom
wodoru lub rodnik alkilowy lub związki o wzorze
6, w którym Pc oznacza grupę ftalocyjaninową, W
oznacza grupę wodorotlenową lub aminową, a n
i m oznaczają 1, 2 lub 3.

Jeżeli mający powinowactwo do włókna związek
o wzorze Z Cl kondensuje się najpierw z kwasem
m- lub p-dwuaminobenzeno-mono- i dwusulfonowy,
wówczas produkt kondensacji można dwuazować w
zwykły sposób, a jeżeli grupa Z zabiera grupę ami-
nową dającą się dwuazować, wówczas można rów-
nież stosować tetrazowanie. Sprzęganie następuje
również bardzo łatwo w środowisku wodnym.

Według wynalazku barwnik o wzorze 1 otrzymuje
się również, jeżeli reakcję prowadzi się w odwrot-
nym porządku, a mianowicie kwas 1,3- lub 1,4-dwu-
aminobenzeno-mono- lub dwusulfonowy, względnie
jego pochodne monoacetylowe najpierw dwuazuje
się, a następnie łączy z przytoczonymi komponenta-
mi sprzęgania i otrzymane barwniki monoazowe,
które (ewentualnie po odszczepieniu grupy acetylo-
wej) zawierają w reszcie dwuazowej wolną grupę
aminową, poddaje kondensacji z wymienionymi
środkami acylującymi, o wzorze Z—Cl, zawierają-
cymi podstawnik reagujący z włóknem.

W barwnikach otrzymanych sposobem według wynalazku ruchliwe atomy chlorowca w podstawniku reagującym z włóknem można łatwo zastąpić na przykład przez reakcję z trzeciorzędową aminą albo z hydrazynami (jak dwumetylohydrazyna), przy czym powstają barwniki reagujące z włóknem, których dający się odszczepić podstawnik stanowi czwartorzędową grupę amoniową lub hydrazyniową związaną z atomem węgla, zwłaszcza reszty heterocyklicznej, to znaczy na przykład grupę o wzorze 7, w którym Z_2 oznacza atom wodoru, grupę aminową, ewentualnie podstawioną albo zeteryfikowaną grupę wodorotlenową lub merkapto.

Barwniki otrzymane sposobem według wynalazku są nowe. Są one barwnikami wartościowymi, które nadają się do barwienia i drukowania najróżniejszych materiałów, zwłaszcza materiałów polihydrosylowanych o strukturze włóknistej, jak materiałów zawierających celulozę, a także zarówno włókien syntetycznych na przykład z regenerowanej celulozy, jak też naturalnych materiałów celulozowych na przykład celulozy, lnu, a przede wszystkim bawełny. Nadają się one do barwienia tzw. bezpośrednią metodą barwienia z obfitej kąpieli farbiarskiej, z alkalicznej, ewentualnie silnie zasolonej wodnej kąpieli, jak też metodą druku i metodą polegającą na tym, że barwniki nanosi się na towar poddawany farbowaniu przez drukowanie lub napawanie i utrwala za pomocą środków wiążących kwasy, ewentualnie w podwyższonej temperaturze.

W celu polepszenia odporności na obróbkę mokrą zaleca się tak otrzymane wybarwienia i druki poddać dokładnemu płukaniu zimną lub gorącą wodą, ewentualnie z dodatkiem środka działającego dyspergująco i pobudzającego dyfuzję nie utrwalonych części barwnika.

Barwniki otrzymane sposobem według wynalazku odznaczają się przede wszystkim wysokim stopniem utrwalenia, łatwą wymywalnością części barwnika nieutrwalonych, a otrzymane wybarwienia są bardzo odporne na pranie.

Szczególnie wartościowe są barwniki o wzorze 1 mające w pozycji 1 pierścienia pirazolonowego resztę kwasu β -naftylo-dwu- lub -trójsulfonowego, a z powodu łatwej dostępności przede wszystkim te, które zawierają resztę takiego kwasu β -naftylo-dwu- lub trójsulfonowego, która w sąsiedztwie wiązania z pirazolonem nie jest podstawiona.

W porównaniu ze znanymi, najbliższymi spokrewnionymi barwnikami z odpowiednich pirazolonów z grupą metylową w pozycji 3, produkty otrzymane sposobem według wynalazku posiadają szereg zalet, a mianowicie większą trwałość past do druku i lepszą równomierność wybarwienia wytworzonych druków. Charakteryzują się one także większą siłą barwienia i dają dlatego wybarwienie i druki o większej intensywności barwy.

W poniższych przykładach części o ile nie podano inaczej, oznaczają części wagowe, procenty — procenty wagowe i temperatury podane są w stopniach Celsjusza.

Przykład I. 33,7 części pierwszorzędowego produktu kondensacji 1 mola chlorku cyjanurowego z 1 molem kwasu 1,3-dwuaminobenzenu-6-sulfonowego dwuazuje się i sprzęga z 41,4 częściami

kwasu 1-naftylo-(2')-3-karboksy-5-pirazolono-4',8'-dwusulfonowego, w obecności wodorowęglanu sodowego. Powstały barwnik dwuchlorotriazynowy wysala się i odsacza, a pastę miesza z wodnym roztworem z 5 części fosforanu dwusodowego i 5 części fosforanu jednosodowego i suszy w temperaturze 40°. Otrzymany barwnik barwi bawełnę w bardzo trwałych, żółtych odcieniach.

Jeżeli jako komponent bierny zastosuje się kwas 1-naftylo-(2')-3-karboksy-5-pirazolono-4', 6', 8'-trójsulfonowy, wówczas otrzymuje się barwnik o podobnych właściwościach.

Przykład II. Do otrzymanego w sposób podany w przykładzie I roztworu pochodnej dwuchlorotriazyny, po sprzęganiu wprowadza się 50 części 10% roztworu amoniaku i miesza w ciągu 3 godzin w temperaturze 35°. Powstały barwnik monochlorotriazynowy wysala się, odsacza i suszy. Barwi on bawełnę w czystych odcieniach żółtych odpornych na światło.

Przykład III. 46,7 części dwurzędowego produktu kondensacji 1 mola chlorku cyjanurowego, 1 mola kwasu aminobenzenu-3-sulfonowego i 1 mola kwasu 1,3-dwuaminobenzenu-6-sulfonowego, dwuazuje się w wodnym roztworze zawierającym 25 części 30% kwasu solnego i w roztworze zawierającym 6,9 części azotynu sodowego i przenosi do słabo zakalizowanego węglanem sodowym roztworu zawierającego 41,4 części kwasu 1-naftylo-(2')-3-karboksy-5-pirazolono-4',8'-dwusulfonowego. Przez dodanie węglanu sodowego utrzymuje się słabo alkaliczne środowisko reakcji. Po zakończonym sprzęganiu wysala się barwnik monoazowy, oddziela przez odsączenie i suszy. Zabarwia on bawełnę w bardzo trwałych żółtych odcieniach.

Jeżeli jako komponent bierny zastosuje się kwas 1-naftylo-2(')-3-karboksy-5-pirazolono-4', 6', 8-trójsulfonowy, wówczas otrzymuje się barwnik o podobnych właściwościach.

Przykład IV. Kwas 3-acetyloamino-1-amino-benzenu-6-sulfonowy dwuazuje się, a związek dwuazowy sprzęga z kwasem 1-naftylo-(2')-3-karboksy-5-pirazolono-4',8'-dwusulfonowym i z otrzymanego produktu odszczepia przez ogrzewanie z roztworem NaOH grupą acetylową.

61,4 części otrzymanego barwnika aminoazowego rozpuszcza się w 800 częściach wody i wprowadza do lodowato zimnej zawiesiny 19 części chlorku cyjanurowego. Mieszaninę miesza się w ciągu kilku godzin w temperaturze 5—10° i utrzymuje wartość pH 4—5 przez dodanie rozcieńczonego roztworu NaOH. Po zakończonej kondensacji zadaje się roztworem 53,3 części soli dwusodowej kwasu 1-amino-4-(3'-aminofeniloamino)-antrachinono-2, 4'-dwusulfonowego. Mieszaninę reakcyjną ogrzewa się do temperatury 60° i utrzymuje w tej temperaturze w ciągu 4—6 godzin, utrzymując wartość pH = 5—7. Powstały zielony barwnik wysala się, odsacza i suszy. Barwi on bawełnę na intensywny trwały kolor zielony o odcieniu żółtym.

Jeżeli jako komponent błękitu zastosuje się kwas 1-amino-4-(4'-aminofeniloamino)-antrachinono-2, 3'-dwusulfonowy, wówczas otrzymuje się barwnik o podobnych właściwościach.

Jeżeli przy wytwarzaniu barwnika monoazowego zastosuje się jako komponent sprzęgania kwas 1-naftylo-(2')-3-karboksy-4', 6', 8',-trójsulfonowy, wówczas otrzymuje się barwnik o podobnych właściwościach.

Przepis farbowania: 2 części barwnika rozpuszcza się w 100 częściach wody. Tym roztworem impregnuje się na napawarce tkaninę bawełnianą i wyciska nadmiar cieczy tak, że materiał zatrzymuje roztwór barwnika w ilości 75% w stosunku do wagi materiału.

Tak zaimpregnowany wyrób suszy się, a następnie impregnuje w temperaturze pokojowej za pomocą roztworu, który zawiera w 1 litrze 10 części NaOH i 30 części NaCl, odciska aż do wchłonięcia 75% roztworu i obrabia parą w ciągu 60 sekund w temperaturze 100–101°. Następnie płucze się, traktuje 0,5% roztworem wodorowęglanu sodowego, płucze, mydli w temperaturze wrzenia w ciągu kwadransa 0,3% roztworem niejonowego środka myjącego, płucze i suszy.

Przepis drukowania: 2 części barwnika miesza się z 20 częściami mocznika, rozpuszcza w 28 częściach wody i wprowadza mieszając do 40 części 5% zagęstnika z alginianu sodowego. Następnie dodaje się 10 części 10% roztworu węglanu sodowego.

Za pomocą tak otrzymanej pasty do druku drukuje się tkaninę bawełnianą na drukarce wałowej, suszy i zadrukowany materiał paruje nasyconą parą w ciągu 8 minut w temperaturze 100°. Zadrukowaną tkaninę płucze się następnie w zimnej i gorącej wodzie i suszy.

Przykład V. Kwas 3-acetyloamino-1-aminobenzeno-6-sulfonowy dwuazuje się, związek dwuazowy sprzęga z kwasem 1-naftylo-(2')-3-karboksy-5-pirazolono-4',6',8'-trójsulfonowym, a z otrzymanego produktu odszczepia grupę acetylową przez ogrzewanie z roztworem NaOH.

69,4 części otrzymanego barwnika aminoazowego rozpuszcza się w 800 częściach wody i wprowadza do lodowato zimnej zawiesiny 19 części chlorku cyjanurowego. Mieszaninę miesza się w ciągu kilku godzin w temperaturze 5–10° i utrzymuje wartość pH = 4–5 przez dodanie rozcieńczonego roztworu

NaOH. Po ukończonej kondensacji dodaje się 20 części 25% amoniaku i ogrzewa w ciągu 3–4 godzin do temperatury 35–40°. Powstały żółty barwnik wysala się, odsacza i suszy. Barwi on bawełnę na intensywnie żółte odcienie.

Jeżeli w przykładzie tym zastąpi się kwas 3-acetyloamino-1-aminobenzeno-6-sulfonowy kwasem 4-acetyloamino-1-aminobenzeno-3-sulfonowym, wówczas otrzymuje się barwnik, który barwi bawełnę na odcienie pomarańczowo-żółte.

Przykład VI. Do roztworu barwnika, otrzymanego według przykładu V, w 800 częściach wody dodaje się kroplami 6 części asymetrycznej dwumetylohydrazyny i miesza w ciągu 1 godziny w temperaturze pokojowej. Otrzymany roztwór odparowuje się następnie do suchości pod zmniejszonym ciśnieniem w niskiej temperaturze. Otrzymany barwnik, nie zawierający organicznego chloru, barwi bawełnę w czystych żółtych odcieniach.

Przykład VII. Do obojętnego roztworu 37,6 części kwasu 1,3-fenyleneodwuamino-6-sulfonowego w 600 częściach wody dodaje się roztwór 19 części chlorku cyjanurowego w 60 częściach acetonu. Mieszaninę miesza się najpierw w ciągu 1 godziny w temperaturze 5–10°, a następnie w ciągu dalszych dwóch godzin w temperaturze 20°, przy czym przez dodatek rozcieńczonego roztworu NaOH utrzymuje środowisko reakcji stale słabo kwaśne do obojętnego. Po skończonej kondensacji tetrazuje się za pomocą kwasu solnego i 14 części azotynu sodu i wprowadza związek tetrazowy do wodnego roztworu ze 100 części kwasu 1-naftylo-(2')-3-karboksy-5-pirazolono-4',6',8'-trójsulfonowego, który zneutralizowano wodorotlenkiem sodowym i 40 części wodorowęglanu sodowego. Po zakończonym sprzęganiu wytrąca się barwnik przez dodanie KCl, odsacza i suszy. Barwi on bawełnę w czystych żółtych odcieniach.

Poniższa tablica podaje dalsze przykłady barwników otrzymywanych w sposób opisany w przykładzie III, przy czym komponenty czynne, otrzymane ze związków przytoczonych w kolumnie 1 i 2 sprzęga się z pirazolonomi przytoczonymi w kolumnie 3.

	1	2	3	4
1	Kwas 2,4-dwuchloro-6-fenyloamino-1,3,5-triazyno-2-sulfonowy	Kwas 1,3-dwuaminobenzeno-6-sulfonowy	Kwas 1-naftylo-(2')-3-karboksy-5-pirazolono-4',6',8'-dwusulfonowy	żółty
2	Kwas 2,4-dwuchloro-6-fenylo-1,3,5-triazyno-2-karboksylowy	"	"	"
3	Kwas 2,4-dwuchloro-6-fenyloamino-1,3,5-triazyno-2',5-dwusulfonowy	"	Kwas 1-naftylo-(2')-3-karboksy-5-pirazolono-6',8'-dwusulfonowy	"
4	2,4-dwuchloro-6-amino-1,3,5-triazyna	"	Kwas 1-naftylo-(1')-3-karboksy-5-pirazolono-3',6'-dwusulfonowy	"
5	2,4-dwuchloro-6-amino-1,3,5-triazyna	Kwas 1,3-dwuaminobenzeno-6-sulfonowy	Kwas 1-naftylo-(1')-3-karboksy-5-pirazolono-3',6',8'-trójsulfonowy	"
6	"	"	Kwas 1-naftylo-(2')-3-karboksy-5-pirazolono-3',6',8'-trójsulfonowy	"

	1	2	3	4
7	2,4-dwuchloro-6-amino-1,3,5-triazyna	Kwas 1,3 dwuaminobenzeno-6-sulfonowy	Kwas 1-naftylo-(2')-3-karboksy-5-pirazolono-4',6',8'-trójsulfonowy	żółty
8	2,4-dwuchloro-6- β -oksye-tyloamino-1,3,5-triazyna	"	"	"
9	2,4-dwuchloro-6-etyloamino-1,3,5-triazyna	"	"	"
10	2,4-dwuchloro-6-morfolino-1,3,5-triazyna	"	"	"
11	2,4-dwuchloro-6-metoksy-1,3,5-triazyna	"	"	"
12	"	"	Kwas 1-naftylo-(2')-3-karboksy-5-pirazolono-4',6',8'-dwusulfonowy	"
13	2,4-dwuchloro-6-fenoksy-1,3,5-triazyna	"	"	"
14	2,4-dwuchloro-6-fenylamino-1,3,5-triazyna	Kwas 1,3 dwuaminobenzeno-6-sulfonowy	Kwas 1-naftylo-(2')-3-karboksy-5-pirazolono-4',6',8'-trójsulfonowy	"
15	Chlorek kwasu 2,3-dwu-chlorochinoksalino-6-karboksyłowego	"	"	"
16	2,3-dwuchlorochinoksalino-6-sulfochlorek	"	"	"
17	Chlorek kwasu 4,5-dwu-chloropirydazono-(6)-propionowego	"	"	"
18	Chlorek kwasu 2-chloro-benzotiazolo-6-karboksyłowego	"	"	"
19	Chlorek kwasu 2-chloro-benzoksazolo-karboksyłowego	"	Kwas 1-naftylo-(2')-3-karboksy-5-pirazolono-5',7'-dwusulfonowy	"
20	Chlorek kwasu 1,4-dwu-chloroftalazyno-6-karboksyłowego	"	"	"
21	2,4,5,6-czterochloropirymidyna	"	Kwas 1-naftylo-(2')-3-karboksy-5-pirazolono-4',6',8'-dwusulfonowy	"
22	2,4,6-trójdchloropirymidyna	"	Kwas 1-naftylo-(2')-3-karboksy-5-pirazolono-4',6',8'-trójsulfonowy	"
23	2,4,6-trójbromopirymidyna	"	"	"
24	Chlorek kwasu 2,6-dwu-chloropirymidyno-1-karboksyłowego	"	"	"
25	Kwas 2,4-dwuchloropirymidyno-5-sulfonowy	"	"	"
26	5-nitro-6-metylo-2,4-dwu-chloropirymidyna	"	"	"
27	Chlorek kwasu 2,4-dwu-chloropirymidyno-5-karboksyłowego	"	"	"
28	Chlorek kwasu akrylowego	"	"	"
29	Chlorek kwasu β -chloropropionowego	Kwas 1,4-fenilenodwu-amino-6-sulfonowy	Kwas 1-naftylo-(2')-3-karboksy-5-pirazolono-4',6',8'-dwusulfonowy	żółty o odcieniu czerwonym
30	Chlorek kwasu α,β -dwuchloropropionowego	Kwas 1,4-fenilenodwu-amino-6-sulfonowy	"	"
31	Kwas 2,4-dwuchloro-6-fenylaminotriazyno-4-sulfonowy	"	"	żółto-pomarańczowy
32	"	Kwas 1,3-dwuamino-4-metylobenzeno-6-sulfonowy	"	żółty
33	2,4-dwuchloro-6-aminotriazyna	Kwas 1,4-dwuaminobenzeno-2,5-dwusulfonowy	"	żółto-żółty
34	"	"	Kwas 1-naftylo-(2')-3-karboksy-5-pirazolono-4',6',8'-trójsulfonowy	"

Przykład VIII. 30 części ftalocyjaniny miedziowej dodaje się mieszając do 260 części kwasu czterosulfonowego w taki sposób, ażeby temperatura nie przekroczyła 30° i miesza się w ciągu 1/2 godziny w temperaturze pokojowej, po czym doprowadza się w ciągu 1 i 1/2 godziny do temperatury 130—133° i utrzymuje w tej temperaturze w ciągu 4 godzin. Następnie pozostawia się do oziębnienia i mieszając wlewa do mieszaniny 250 części wody, 140 części NaCl i 1500 części rozdrobnionego lodu. Miesza się jeszcze krótko, odsacza i przemywa mieszaninę 300 części objętościowych nasyconego roztworu NaCl i 150 części lodu. Otrzymuje się sulfochlorurek, który w postaci wilgotnej pasty kondensuje się dalej z produktem otrzymanym w ten sposób, że 37 części związku o wzorze 9 w postaci soli sodowej rozpuszcza się w 500 częściach wody i roztwór zobojętnia się. Do otrzymanego roztworu w temperaturze 0—5° z dodatkiem rozdrobnionego lodu dodaje się pastę sulfochlorunku ftalocyjaniny miedziowej, otrzymaną w wyżej opisany sposób i zobojętnia rozcieńczonym roztworem NaOH. Mieszaninę miesza się dokładnie w ciągu 6 godzin w temperaturze 5—10° i utrzymuje wartość pH = 7,5—8 przez wsypywanie porcjami około 15 części węgla sodowego. Następnie dopuszcza się dowolny wzrost temperatury do 20° i miesza dalej w ciągu 12 godzin. Powstały roztwór doprowadza się za pomocą rozcieńczonego kwasu solnego do pH = 7, zadaje 15—20% chlorku sodowego, odsacza, a otrzymany produkt kondensacji przemywa dokładnie 200 częściami objętościowymi 15% roztworu NaCl.

Otrzymany wilgotny osad miesza się z 400 częściami lodowatej wody i w temperaturze 0—5°, z dodatkiem 60 części objętościowych 30% wodnego roztworu kwasu α -naftalenosulfonowego, zawierającego kwas siarkowy, dwuazuje 2 n roztworem azotynu sodu. Obliczoną, na podstawie zużycia azotynu, równoważnikową ilość kwasu 1-naftylo-(2')-3'-karboksy-5-pirazolonu-4', 6', 8'-trójsulfonowego, rozpuszcza się w 500 częściach wody z dodatkiem 50 części węgla sodowego; do tego wprowadza się zawieszinę związku dwuazowego.

W ciągu 6 godzin utrzymuje się temperaturę 5—10° przez dodawanie rozdrobnionego lodu ogrzewa powoli do 20° i miesza w ciągu dalszych 15 godzin. Barwnik wydziela się przy 30—35° przez dodanie do mieszaniny reakcyjnej 5% NaCl, po czym odsacza się go i suszy pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze 40—60°.

Otrzymany barwnik barwi bawełnę, wełnę i włókna poliamidowe w błyszczących zielonych kolorach o odcieniu żółtym, odpornych na pranie.

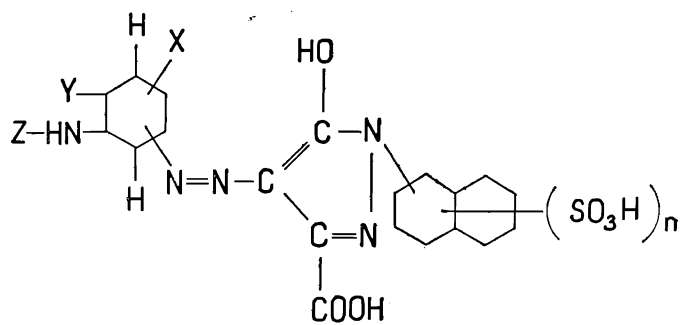
Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania nowych barwników azowych o ogólnym wzorze 1, w którym X oznacza atom wodoru lub grupę SO_3H , Y oznacza atom wodoru, rodnik metylowy lub grupę SO_3H , Z oznacza

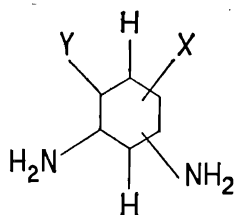
podstawnik reagujący z włóknem, korzystnie heterocykliczny, a zwłaszcza zawierający chlor rodnik triazynowy, pirymidynowy, ftalazynowy, benzotiazolowy, benzoksazolowy, chinazolinowy lub chinoksalinowy, a n oznacza liczbę całkowitą nie mniejszą niż 2, przy czym przynajmniej jeden z symboli X i Y oznacza grupę SO_3H , **znamienny tym**, że aminę o wzorze 2, w którym X, Y i Z mają wyżej podane znaczenie, kondensuje się ze zdolnym do reagowania z włóknem związkiem o wzorze Z-Cl, w którym Z oznacza zawierający chlor rodnik triazynowy, pirymidynowy, ftalazynowy, chinazolinowy lub chinoksazolinowy, przy czym w związku o wzorze Z-Cl znajdują się co najmniej 2 zdolne do reakcji atomy chloru i otrzymaną aminę o wzorze 3, w którym X, Y i Z mają wyżej podane znaczenie, dwuazuje się lub tetrazuje jeżeli w podstawniku Z znajduje się grupa aminowa dająca się dwuazować i następnie sprzęga z kwasem 1-(dwi- lub trój-sulfonafitylo)-5-pirazolonokarboksylowym-3, w którym rodnik naftyłowy jest związany z pierścieniem pirazolonowym korzystnie w pozycji β i otrzymany barwnik mający zdolność reagowania z włóknem traktuje się ewentualnie trzeciorzędową aminą lub pochodną hydrazyny, taką jak dwumetylohydrazyna, w celu przeprowadzenia go w czwartorzędowy barwnik reaktywny albo też, gdy Z oznacza rodnik dwuchlorotriazynowy, otrzymany barwnik poddaje się ewentualnie kondensacji z amoniakiem lub aminą, wymieniając jeden atom chloru albo też chromiony za pomocą grupy acylowej, korzystnie acetylowej, dwuaminobenzen o wzorze 4, w którym Ac oznacza atom wodoru lub dającą się odszczepiać grupę acylową, a X i Y mają wyżej podane znaczenie, przy czym korzystnie X oznacza grupę sulfonową, a Y oznacza atom wodoru, dwuazuje się i sprzęga z kwasem 1-(dwi- lub trój-sulfonafitylo)-5-pirazolonokarboksylowym-3, w którym rodnik naftyłowy jest korzystnie połączony z pierścieniem pirazolonowym w pozycji β , po czym odszczepia się ewentualnie obecną grupę acylową i otrzymany barwnik aminoazowy kondensuje przy grupie aminowej z mającym powinowactwo do włókna wspomnianym wyżej związkiem o wzorze Z-Cl i otrzymany barwnik azowy mający zdolność do reagowania z włóknem traktuje ewentualnie trzeciorzędową aminą lub pochodną hydrazyny taką, jak dwumetylohydrazyna, przeprowadzając go w czwartorzędowy barwnik mający zdolność do reagowania z włóknem, lub w przypadku, gdy w barwniku tym Z oznacza rodnik dwuchlorotriazynowy, barwnik ten poddaje się ewentualnie kondensacji z amoniakiem lub aminą, zastępując jeden atom chloru.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako składnik bierny stosuje się pochodną pirazonu o wzorze 10.

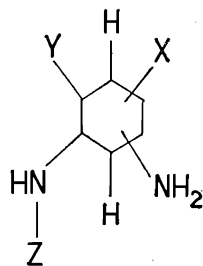
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że barwnik azowy o wzorze 11 sprzęga się przy grupie aminowej z halogenkiem kwasowym, który zawiera resztę acylową mającą chlor i która ma zdolność do reagowania z włóknem.



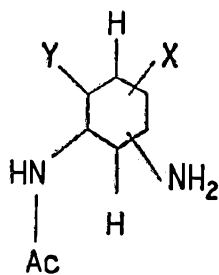
Wzór 1



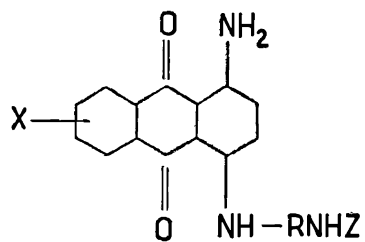
Wzór 2



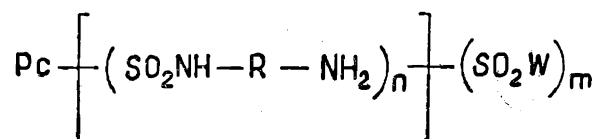
Wzór 3



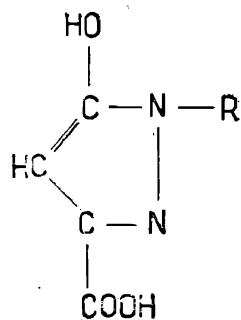
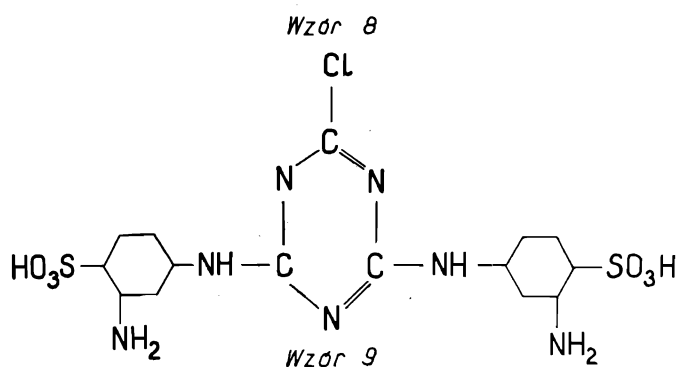
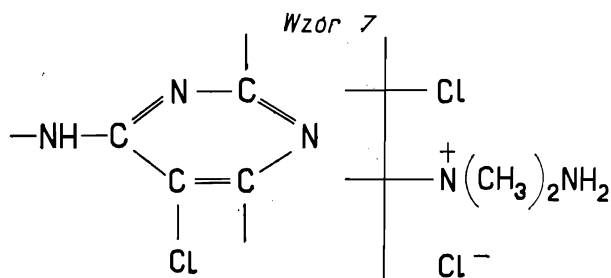
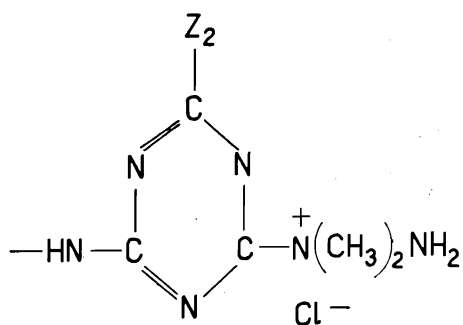
Wzór 4



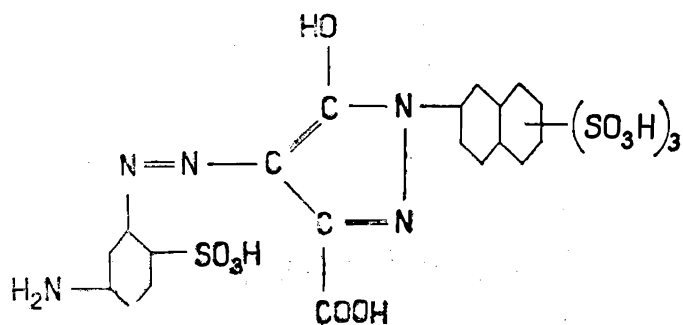
Wzór 5



Wzór 6



Wzór 10



Wzór 11