



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 15.07.75 (P. 182093)

Pierwszeństwo: 16.07.74 dla zastrz. 1—6
Szwajcaria

Zgłoszenie ogłoszono: 05.06.76

Opis patentowy opublikowano: 30.09.1980

Int. Cl.² C09B 45/00

Twórca wynalazku _____

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

Sposób wytwarzania nowych metalizowanych barwników

1
Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych metalizowanych barwników stanowiących związki kompleksowe miedzi, niklu, chromu i kobaltu z barwnikami azowymi lub zometinowymi o ogólnym wzorze 1, w którym D oznacza resztę z szeregu benzenu lub naftalenu, X oznacza atom azotu lub grupę CH-, Y oznacza grupę wodorotlenową, metoksyłową lub karboksylową Y' oznacza grupę wodorotlenową, metoksyłową lub grupę aminową, przy czym Y i Y' jednocześnie nie mogą oznaczać grup metoksyłowych, a w którym symbol E, w przypadku gdy X jest atomem azotu, oznacza resztę składnika sprzężania z szeregu fenolu, naftolu lub naftylaminy, albo z szeregu 5-hydroksypirazolu, 5-aminopirazolu, acetanilidu, 2,4-dwuhydroksychinoliny lub 6-hydroksypirydonu-2 albo resztę 2,4-dwuamino-5-cyjano- lub 5-karbonamidopirydyny, która jest podstawiona w pozycji 6 ewentualnie podstawiona grupą aminową, alkoksylową, aryloksylową, alkilomerkaptanową lub arylomerkaptanową, a w przypadku gdy X jest grupą metinową, oznacza resztę aldehydu kwasu o-hydroksybezoowego lub aldehydu kwasu o-hydroksynaftoesowego, a w którym jedna z reszt oznaczonych symbolem D lub E oznacza grupę o wzorze $(N=N-Ar)_{m-1}Z-R_2-U$, w którym Z oznacza człon mostka o wzorze $-SO_2-$, $-SO_2-N(R_1)-$ lub $-CO-N(R_1)-$, w którym R_1 oznacza atom wodoru lub niskocząsteczkową grupę alkilową, R_2 oznacza niskocząsteczkową resztę alkilenową lub arylenową,

2
Ar oznacza resztę arylenową, symbol m oznacza wartość liczbową 1 lub 2, a symbol U oznacza grupę sulfonową lub karboksylową i przy czym symbole D i E poza tą grupą zawierają znane podstawniki niejonotwórcze i nie nadające rozpuszczalności w wodzie, jak i razem najwyżej jeszcze jedną następną grupę sulfonową.

Grupy sulfonowe i karboksylowe mogą oczywiście występować również w postaci zjonizowanej, np. jako siarczany lub karboksylany metali alkalicznych lub amonu. Jednak dla uproszczenia w niniejszym opisie barwniki będą zawsze przedstawiane w postaci wolnych kwasów. Kompleksy te wytwarza się przez poddanie reakcji związku azowego lub metinowego o wzorze 1, w którym Y, D, X, E i Y' mają wyżej podane znaczenie, w proporcji 1:1, ze środkami oddającymi miedź, nikiel lub chrom, albo w proporcji 1:2 ze środkami oddającymi chrom lub kobalt.

Symbol Y oznacza przede wszystkim grupę hydroksylową, a Y' korzystnie oznacza również grupę hydroksylową. Jeśli Y' oznacza grupę aminową, to przede wszystkim jest to grupa NH_2 lub niskocząsteczkowa grupa NH-alkilowa.

Określenie „niskocząsteczkowa” oznacza tu reszty alkilowe o 1—4 atomach węgla.

Określenie „arylen” oznacza ewentualnie podstawioną resztę naftylenową lub fenylenową. Jako podstawniki tych reszt występują np. atomy chlorowca, szczególnie chloru i grupy niskocząsteczkowe, takie

jak grupa metylowa i metoksylova. Symbol R_2 określony jako reszta arylenowa oznacza zwłaszcza fenylene.

Wynalazek dotyczy przede wszystkim kompleksów miedziowych i niklowych barwników azowych o wzorze 2, w którym symbol p oznacza wartość liczbowa 1 lub 2, a symbole D i E mają wyżej podane znaczenie, przy czym reszta o wyżej objaśnionym wzorze $(N=N-Ar)_{m-1}Z-R_2-U$ związana jest z oznaczoną symbolem D resztą składnika dwuazowego.

Związki azowe i azometinowe o wzorze 1 i 2 wytwarza się w znany sposób przez sprzęganie względnie przez kondensację aminy z aldehydem.

Reszta oznaczona symbolem D wywodzi się z aminofenolu lub z aminonaftolu albo z odpowiednich związków metoksylowych lub z kwasu antranilowego i poza grupą o wzorze $(N=N-Ar)_{m-1}Z-R_2-U$ może zawierać jeden lub dwa następujące podstawniki, jak chlor, brom, grupę nitrową, grupę trójfluorometylową, niskocząsteczkowy alkil i niskocząsteczkowy alkil i niskocząsteczkowy alkoksyl.

Odpowiednimi aromatycznymi aminami z których wywodzi się reszta D są następujące: 2-amino-1-hydroksybenzeno-4- lub 5-N-(o-sulfofenylo)-sulfonamid, 2-amino-1-karboksybenzeno-4- lub 4-N-(p-sulfofenylo)sulfonamid, 2-amino-1-hydroksybenzeno-5-N-metylo-N-(p-sulfofenylo)-sulfonamid, 2-amino-1-metoksybenzeno-4-N-(m-sulfonylo)-sulfonamid, 4-nitro- lub 4-chloro-2-amino-1-hydroksybenzeno-5-N-(β -sulfoetylo)-sulfonamid; 6-chloro-2-amino-1-hydroksybenzeno-4-(γ -sulfopropylo)-sulfonamid.

6- lub 5-nitro-2-amino-1-hydroksybenzeno-4-N-(sulfoetylo)-sulfonamid,
1-amino-2-hydroksynaftaleno-6-N-(p-sulfofenylo)-sulfonamid,
1-amino-2-metoksynaftaleno-6-N-(p-sulfofenylo)-sulfonamid,
2-amino-1-hydroksynaftaleno-3-N-(β -sulfoetylo)-sulfonamid,
2-amino-1-hydroksynaftaleno-4-N-(β -sulfoetylo)-sulfonamid,
2-amino-1-hydroksynaftaleno-6-N-(o-sulfoetylo)-sulfonamid,
2-amino-1-karboksybenzeno-4- lub 5-(o-karboksyfenylo)-sulfonamid,
2-amino-1-hydroksybenzeno-4-N-(o-karboksyfenylo)-sulfonamid,
2-amino-1-hydroksybenzeno-5-(o-sulfofenylo)-sulfon.

Jeśli składowa sprzęgania zawiera grupę o wzorze $(N=N-Ar)_{m-1}Z-R_2-U$, to jako składnik dwuazowy stosuje się również np. następujące aminy: kwas antranilowy, kwas 3- lub 5-chloroantranilowy, 2-amino-1-metoksybenzen, 4-chloro- i 4,6-dwuchloro-2-amino-1-hydroksybenzen, 4- lub 5-nitro-2-amino-1-hydroksybenzen, 4-metylo-2-amino-1-hydroksybenzen.

Reszta oznaczona symbolem E może wywodzić się z następujących grup składnika sprzęgania: -1- lub 2-naftoli, które ewentualnie są podstawione atomami chloru, bromu, grupami acyloaminowymi, nisko-

cząsteczkowymi alkilami, niskocząsteczkowymi grupami alkoksylowymi, jak i grupami sulfonowymi. Fenoli, które są podstawione niskocząsteczkowymi grupami dwualkiloaminowymi, grupami acyloaminowymi, jak i zawierającymi 1—4 atomy węgla grupami alkilowymi sprzęgającymi w pozycji orto.

-2,6-dwuhydroksy-3-cyjano- lub 3-karbonamido-4-alkilopirydyny i 6-hydroksypirydon-2, które są podstawione w pozycji 1 niskocząsteczkowym, ewentualnie podstawionym alkilem, np. grupą metylową, izopropylową, β -hydroksyetylową, β -aminoetylową, p-izopropoksypropylową lub grupą NH_2 lub podstawioną grupą aminową, jak np. dwumetyloaminowa lub dwuetyloaminowa, w pozycji 3 zawierają grupę cyjanową lub karbonamidową, a w pozycji 4 zawierają niskocząsteczkową grupę alkilową, zwłaszcza metylową. -5-pirazolonu lub 5-aminopirazoli, które w pozycji 1 zawierają resztę fenyłową lub naftyłową ewentualnie podstawioną chlorem, grupą nitrową, niskocząsteczkowymi grupami alkilowymi i alkoksylowymi lub sulfonowymi. Anilidu kwasu acetylooctowego, który w rdzeniu anilidowym podstawiony jest ewentualnie niskocząsteczkowymi grupami alkilowymi i alkoksylowymi, grupami sulfonowymi i chlorowcem, zwłaszcza chlorem. -2,4-dwuamino-5-karbonamido- lub 5-cyjanopirydyn, które w pozycji 6 zawierają ewentualnie podstawioną grupę aminową, np. grupę fenyloaminową, sulfofenyloaminową, pirolidynową, piperidynową, morfolinową lub niskocząsteczkową grupę alkilo- lub dwualkiloaminową.

Określenie "grupa acyloaminowa" oznacza tu grupy aminowe, które podstawione są resztkami acylowymi alifatycznych lub aromatycznych kwasów sulfonowych zwłaszcza kwasów karboksylowych lub mono-estrem alkilowym lub arylowym kwasu węglowego. Określenie „acyl” obejmuje więc niskocząsteczkowe grupy alkanoilowe, alkoksylkarbonylowe, oraz alkilosulfonylowe, jak grupa acetylowa, chloroacetylowa, propionylowa, butyrylowa, metoksykarbonylowa, etoksykarbonylowa, metylosulfonylowa lub etylosulfonylowa, jak i grupa aroilowa, aryloksykarbonylowa i arylosulfonylowa, jak np. grupa benzoilowa, chlorobenzoilowa, metylobenzoilowa, fenoksykarbonylowa, fenylosulfonylowa, lub p-metylofenylosulfonylowa. Uprzywilejowanymi grupami acyloaminowymi są niskocząsteczkowe grupy alkaniloaminowe, alkoksylkarbonyloaminowe lub ewentualnie podstawione grupy benzoiloaminowe.

Przykładem odpowiednich biernych składników sprzęgania są: 2-naftol, 1-acetyloamino-7-naftol, 1-propioniloamino-7-naftol, 1-karbometoksyamino-7-naftol, 1-karboetoksyamino-7-naftol, 1-karbopropoksyamino-7-naftol, 1-dwuetyloaminosulfonyloamino-7-naftol, 1-naftol, 5-chloro-1-naftol, 5,8-dwuchloro-1-naftol, rezorcyna, kwas 1-naftolo-3-, -4- lub 5-sulfonowy, kwas 2-naftolo-3-, -4-, -5-, -6-, -7- lub -8-sulfonowy, amid kwasu 2-naftolo-3-N-(o-sulfofenylo)-karboksylowego, amid kwasu 2-naftolo-6-N-(p-sulfofenylo)-sulfonowego, 4-metylofenol, 3-dwualkiloaminofenol, szczególnie 3-dwumetyloamino- i 3-dwuetyloaminofenol, 4-III-rzęd.-butylofenol, 4-III-rzęd.-amylofenol, 2- lub 3-acetyloamino-4-metylofenol, 2-metoksykarbonyloamino-4-me-

tylofenol, 2-etoksykarbonyloamino-4-metylofenol, 3,4-dwumetylofenol i 2,4-dwumetylofenol, 2,6-dwu-hydroksy-3-cyjano-4-metylopirydyna, 1-metylo-3-cyjano-4-etylo-6-hydroksypirydon-2, 1-etylo-3-cyjano-4-metylo-6-hydroksypirydon-2, 1-fenilo-3-karbonamido-4-metylo-6-hydroksypirydon-2, 1,3-dwumetylopirazolon, pirazoloimina, 1-fenilo-3-metylo-5-pirazolon, 1-(2', 3'- lub 4'-metylofenilo)-3-metylo-5-pirazolon, 1-(2'-metoksyfenilo)-3-metylo-5-pirazolon, 1-(2', 3'- lub 4'-nitrofenilo)-3-metylo-5-pirazolon, 1-(2', 5'- lub 3',4'-dwuchlorofenilo)-3-metylo-5-pirazolon, 1-(2'-3'- lub 4'-sulfofenilo)-3-metylo-5-pirazolon, acetoacetanilid, acetoacet-o-anizydyd, acetoacet-o-toluidyd, acetoacet-o-chloroanilid, kwas acetoacetanilido-3- lub -4-sulfonowy, acetoacet-m-ksylid, 2,4-dwuhydroksychinolina, 2,4-dwuamino-5-cyjano-6-piperydino-pirydyna, 2,4-dwuamino-5-cyjano-6-feniloamina-pirydyna.

W celu wytworzenia barwników azometinowych o wzorze 1, wyżej wymienione aromatyczne aminy od których wywodzi się reszta oznaczona symbolem D, poddaje się kondensacji, w znany sposób, z o-hydroksynaftyloaldehydem.

Odpowiednimi aldehydami są np.: 2-hydroksybenzaldehyd, 3- i 5-metylo-2-hydroksybenzaldehyd, 3,5- i 3,6-dwumetylo-2-hydroksybenzaldehyd, 3-metylo-5-III-rzęd.-butylo-2-hydroksybenzaldehyd, 3,5-dwuchloro-2-hydroksybenzaldehyd, 3-chloro-5-metylo-2-hydroksybenzaldehyd, 3- i 4- i 5-nitro-2-hydroksybenzaldehyd, 3,5-dwunitro- i 4-chloro-5-nitro-2-hydroksybenzaldehyd, 4-metoksy-2-hydroksybenzaldehyd, 1-hydroksy-2-naftyloaldehyd i jego pochodne chlorowane w pozycji 4.

Spośród kompleksów miedziowych barwników azowych o wzorze 2, szczególne znaczenie mają przede wszystkim te, które określa wzór 3, w którym p, R₁, R₂ i M mają wyżej podane znaczenie, a E' oznacza resztę naftolową ewentualnie podstawioną chlorem, bromem, grupą acyloaminową, sulfonową, niskocząsteczkową alkilową i alkoksylową, resztę fenolu podstawionego niskocząsteczkową grupą dwualkiloaminową, alkiloaminową lub alkilem o 1—5 atomach węgla, resztę 1-arylo-3-metylo-5-pirazolonu, 3-cyjano- lub 3-karbonamido-4-metylo-6-hydroksypirydonu-2, 2,4-dwuamino-5-cyjano- lub 5-karbonamido-pirydyny albo acetoacetanilidu.

Korzystnie symbol p oznacza wartość liczbową 1, a R₁ oznacza wodór lub grupę metylową. Jako składniki sprzęgania, z których wywodzi się reszta oznaczona symbolem E' należy jako specjalnie ważne wymienić następujące:

naftole o wzorze 4 i 5, w których to wzorach Z oznacza atom wodoru lub grupę acyloaminową, a Z₁ i Z₂ niezależnie, każdy oznacza wodór lub chlor albo w którym Z₁ oznacza atom wodoru, a Z₂ oznacza grupę sulfonową.

Pirydyny o wzorze 6, w którym Z₃ oznacza resztę alkilową o 1—4 atomach węgla ewentualnie podstawioną grupą OH, NH₂ lub niskocząsteczkową grupą alkoksylową.

Wytwarzanie nowych kompleksów metali prowadzi się w znany sposób w środowisku wodnym lub organicznym.

Reakcja ta przebiega w zakresie odczynu od słabo kwaśnego do alkalicznego.

Jako środki oddające metal stosuje się sole miedzi, niklu, chromu i kobaltu, jak np. siarczan miedzi, azotan miedzi, siarczan niklu, i octan kobaltu. Można również stosować świeżo strącone wodorotlenki.

Przykładowo, reakcję z siarczanem miedzi prowadzi się w środowisku wodnym w obecności octanu sodu i amoniaku albo z azotanem miedzi w obecności węglanu sodu w środowisku organicznym, jak 2-metoksyetanol.

Na ogół reakcję prowadzi się przy ogrzewaniu, np. nieco poniżej temperatury wrzenia użytego rozpuszczalnika.

Szczególnie korzystne są barwniki o wzorze 71, w którym p oznacza wartość liczbową 1 lub 2, Me oznacza jon niklu lub miedzi a symbole D i E mają znaczenie takie jak podano przy objaśnianiu wzoru 1.

Również korzystne są barwniki wytworzone ze związku o wzorze 72, w którym symbole p, R₁, R₂ i M mają wyżej podane znaczenie, a E' oznacza ewentualnie chlorem, bromem, grupą acyloaminową, sulfonową podstawiony niskocząsteczkowym alkilem i alkoksylem naftol lub resztę fenolu podstawioną niskocząsteczkową grupą dwualkiloaminową, alkiloaminową lub grupą alkilową o 1—5 atomach węgla, resztę 1-arylo-3-metylo-5-pirazolonu, resztę 3-cyjano- lub 3-karbonamido-4-metylo-6-hydroksypirydonu-2, resztę acetoacetanilidu lub resztę 2,4-dwuamino-6-cyjano- lub 5-karbonamidopirydyny, która jest podstawiona w położeniu 6 ewentualnie podstawioną resztą aminową, jak i barwniki wytworzone ze związku o wzorze 72, w którym p, E i M mają wyżej podane znaczenie, R₁ oznacza atom wodoru lub grupę metylową, a R₂ oznacza fenylen lub alkilen o 1—4 atomach węgla.

Cenne są również barwniki o wzorze 73, w którym Z₁ oznacza atom wodoru lub grupę acyloaminową, a R₁, R₂ i M mają wyżej podane znaczenie.

Również jako korzystne należy wymienić barwniki o wzorze 74, w którym R₁ i R₂ mają wyżej podane znaczenie, a Z₂ i Z₃ każde, niezależnie, oznacza atom wodoru lub chloru lub jeden z symboli Z oznacza atom wodoru a drugi grupę sulfonową. Cenne są także barwniki o wzorze 75, w którym R₁, R₂ i M mają wyżej podane znaczenie, a Z₅ oznacza resztę alkilową o 1—4 atomach węgla, ewentualnie podstawioną grupą wodorotlenową, aminową lub alkoksylową o 1—4 atomach węgla, a Z₄ oznacza grupę cyjanową lub CO-NH₂.

Należy również wymienić kompleksy miedziowe lub niklowe ze związkiem o wzorze 76, w którym R₁ i R₂ mają wyżej podane znaczenie, Z₆ oznacza grupę cyjanową lub karbonamidową, a Z₇ oznacza grupę aryloaminową, niskocząsteczkową grupę alkilową lub dwualkiloaminową, piperydynową, pirolidynową lub morfolinową, a M i Me mają wyżej podane znaczenie.

Korzystne są również barwniki wytworzone ze związku azowego o wzorze 77, w którym R₁, R₂ i M mają wyżej podane znaczenie, jak i ze związku azowego o wzorze 78, w którym R₁ i R₂ i M mają wyżej podane znaczenie, a Z₂ i Z₃ każde, niezależnie, ozna-

cza atom wodoru lub chloru lub jeden z symboli Z oznacza atom wodoru, a drugi oznacza grupę sulfonową, a także i wytworzone z barwnika azowego o wzorze 79, w którym R_1 , R_2 i M mają wyżej podane znaczenie, Z_5 oznacza resztę alkilową o 1—4 atomach węgla, którą może być podstawiona grupą wodorotlenową, aminową lub alkoksylową o 1—4 atomach węgla, a Z_4 oznacza grupę CN lub CONH₂.

Wytworzone sposobem według wynalazku nowe barwniki są odpowiednie do barwienia i drukowania naturalnych lub syntetycznych materiałów poliamidowych, jak wełna lub zwłaszcza nylon. Barwienie prowadzi się w wodnych kąpielach farbiarskich przy wartości pH=4—8.

Wybarwienia uzyskane za pomocą nowych, wytworzonych sposobem według wynalazku barwników odznaczają się dużą czystością, intensywnością barwy i żywością odcieni. Na ogół charakteryzują się one dobrą odpornością na pranie, tarcie oraz odpornością na działanie wody, alkali i kwasów, a przede wszystkim wyjątkową odpornością na działanie światła. Wybarwienia są również bardzo równomierne, ponieważ nowe barwniki doskonale pokrywają prążki na nylonie.

Wynalazek objaśniają następujące przykłady, w których części oznaczają części wagowe, a temperatura podana jest w stopniach Celsjusza.

Przykład I. Wytwarzanie kompleksu o wzorze 7.

10,4 części barwnika otrzymanego przez sprzęganie w środowisku kwasowym zdwuazowanego 2-amino-1-hydroksybenzeno-4-(2'-sulfo)-sulfanilidu, z 3-dwuetiloamino-1-hydroksybenzenem, rozpuszczono w 400 częściach wody, za pomocą dodania wodorotlenku sodu, przy wartości pH = 7,0 i roztwór ogrzano do temperatury 70°C i do otrzymanego roztworu w temperaturze 70—75°C, wkroplono roztwór 6 części krystalicznego siarczany miedzi przy utrzymywaniu wartości pH = 4—5, za pomocą dodania 4 N roztworu octanu sodu. Po zakończeniu reakcji całkowicie wytrącony barwnik odsączono i wysuszono. Otrzymano barwnik w postaci czerwonego proszku, który rozpuszczał się w wodzie z czerwonym zabarwieniem, a wybarwiał poliamid i skórę, ze słabo kwaśnej kąpeli w czerwonym odcieniu o dobrych właściwościach odpornościowych.

Przykład II. Wytwarzanie kompleksu o wzorze 8.

6,88 części 2-amino-1-hydroksybenzeno-4-(2'-sulfo)-sulfanidu i 3,85 części aldehydu kwasu 6-metylo-4-III-rzęd-butyllosalicylowego i 6 części krystalicznego siarczany miedzi w 400 częściach wody ogrzano do temperatury 70—75°C, za pomocą octanu sodu doprowadzono roztwór do wartości pH=4,5 i mieszano w tej temperaturze w ciągu 4 godzin, tj. do zakończenia reakcji.

Otrzymany, całkowicie wytrącony barwnik wyodrębniono przez filtrację, a następnie wysuszono. Otrzymany barwnik w postaci żółtego proszku, który rozpuszczał się w wodzie z żółtym zabarwieniem i barwił poliamid i skórę, ze słabo kwaśnej kąpeli, w odcieniu żółtym o dobrej odporności na światło i wilgoć.

Przykład III. Wytwarzanie kompleksu o wzorze 9.

49,9 części barwnika, otrzymanego przez sprzęgnięcie zdwuazowanego kwasu 2-amino-1-hydroksybenzeno-4-sulfanilido-2'-sulfonowego z 2-naftolem, rozpuszczono w 1000 częściach wody, roztwór ogrzano do temperatury 70°C i za pomocą kwasu octowego doprowadzono do wartości pH=5,0. Następnie dodano 7 części miedzi w postaci siarczany miedzi rozpuszczonego w 100 częściach wody i wartość pH doprowadzono do 4,5 za pomocą octanu sodu i mieszano w ciągu 1 godziny w temperaturze 70—75°C.

Po zakończeniu reakcji barwnik odfiltrowano i wysuszono. Otrzymano ciemnoczerwony proszek, który rozpuszczał się w wodzie barwiąc ją na czerwono i wybarwiał poliamid w odcieniu niebiesko-czerwonym o dobrych właściwościach odpornościowych.

W podany sposób otrzymuje się dalsze barwniki, wymienione w niżej podanej tablicy, o równie dobrych właściwościach odpornościowych, jeśli barwnik o wzorze wymieniony w kolumnie I niżej podanej tablicy kompleksuje się z atomami metali wymienionych w kolumnie II tej tablicy, w proporcji podanej w kolumnie III, przy czym w kolumnie IV podano odcienie uzyskane przy wybarwianiu poliamidu.

Tablica

	I	II	III	IV
35	wzór 10	Cu	1 : 1	żółty z czerwonym odcieniem
	wzór 10	Ni	1 : 1	żółty
	wzór 11	Cu	1 : 1	żółty
40	wzór 11	Ni	1 : 1	jasno żółty
	wzór 11	Co	2 : 1	żółty
	wzór 12	Cu	1 : 1	brunatny
	wzór 13	Cu	1 : 1	fioletowy z czerwonym odcieniem
45	wzór 13	Ni	1 : 1	fioletowy
	wzór 14	Ni	1 : 1	bordeaux o odcieniu żółtawym
	wzór 15	Cu	1 : 1	fioletowy
50	wzór 16	Cu	1 : 1	oranżowy
	wzór 17	Cu	1 : 1	czerwony o niebieskim odcieniu
	wzór 18	Cu	1 : 1	fioletowy
55	wzór 19	Cu	1 : 1	fioletowy o niebieskim odcieniu
	wzór 20	Cu	1 : 1	czerwono-brunatny
	wzór 21	Cu	1 : 1	czerwono-brunatny
60	wzór 22	Cu	1 : 1	czerwony o niebieskim odcieniu
	wzór 23	Cu	1 : 1	czerwony o niebieskim odcieniu
65	wzór 24	Cu	1 : 1	czerwony o niebieskim odcieniu

Tablica (ciąg dalszy)

I	II	III	IV
wzór 25	Cu	1 : 1	fioletowy o czerwono- nawym odcieniu
wzór 26	Cu	1 : 1	niebieskoszary
wzór 27	Cu	1 : 1	fioletowy
wzór 28	Cu	1 : 1	fioletowy
wzór 29	Cu	1 : 1	fioletowy o niebie- skim odcieniu
wzór 30	Cu	1 : 1	fioletowy
wzór 31	Cu	1 : 1	fioletowy o niebie- skim odcieniu
wzór 32	Cu	1 : 1	żółty
wzór 33	Cu	1 : 1	niebieski
wzór 34	Cu	1 : 1	żółty
wzór 35	Cu	1 : 1	żółty
wzór 35	Ni	1 : 1	złocistożółty
wzór 36	Cu	1 : 1	czerwonobrunatny
wzór 37	Ni	1 : 1	oranżowy
wzór 38	Cu	1 : 1	oranżowy o czerwono- nawym odcieniu
wzór 38	Ni	1 : 1	oranżowy
wzór 35	Cu	1 : 1	żółty
wzór 35	Ni	1 : 1	złocistożółty
wzór 36	Cu	1 : 1	czerwonobrunatny
wzór 37	Ni	1 : 1	oranżowy
wzór 38	Cu	1 : 1	oranżowy o czerwono- nawym odcieniu
wzór 38	Ni	1 : 1	oranżowy
wzór 39	Cu	1 : 1	czerwony o niebie- skim odcieniu
wzór 39	Ni	1 : 1	brunatny
wzór 40	Cu	1 : 1	żółty
wzór 41	Cu	1 : 1	czerwony o żółtym odcieniu
wzór 41	Ni	1 : 1	czerwony
wzór 41	Co	2 : 1	bordeaux
wzór 42	Ni	1 : 1	czerwony
wzór 43	Cu	1 : 1	żółtobrunatny
wzór 43	Ni	1 : 1	oranżowy o czerwono- nawym odcieniu
wzór 43	Co	2 : 1	czerwony
wzór 43	Cr	2 : 1	bordeaux
wzór 44	Co	2 : 1	czerwonobrunatny
wzór 45	Cu	1 : 1	oranżowy
wzór 45	Ni	1 : 1	czerwonoooranżowy
wzór 45	Co	2 : 1	szkarłatny
wzór 45	Cr	2 : 1	bordeaux
wzór 46	Cu	1 : 1	oranżowy
wzór 46	Ni	1 : 1	oranżowy
wzór 46	Cr	2 : 1	bordeaux
wzór 46	Co	2 : 1	czerwony
wzór 47	Cu	1 : 1	oranżowy
wzór 47	Ni	1 : 1	żółtooranżowy
wzór 47	Cr	2 : 1	bordeaux

Tablica (ciąg dalszy)

I	II	III	IV
wzór 47	Co	2 : 1	czerwony
wzór 48	Cu	1 : 1	żółty o zielonkawym odcieniu
wzór 48	Ni	1 : 1	żółty
wzór 49	Ni	1 : 1	brunatnooranżowy
wzór 50	Cu	1 : 1	fioletowy
wzór 51	Cu	1 : 1	żółty
wzór 52	Co	2 : 1	brunatny
wzór 53	Cu	1 : 1	czerwonobrunatny
wzór 54	Cu	1 : 1	fioletowy
wzór 54	Ni	1 : 1	bordeaux
wzór 55	Ni	1 : 1	oranżowy o czerwono- nawym odcieniu
wzór 56	Cu	1 : 1	żółty
wzór 57	Cu	1 : 1	niebieski o czerwono- nawym odcieniu
wzór 58	Cu	1 : 1	szary
wzór 59	Cu	1 : 1	szary o brunatnym odcieniu
wzór 60	Cu	1 : 1	brunatny o żółtym odcieniu
wzór 61	Cu	1 : 1	fioletowobrunatny
wzór 62	Cu	1 : 1	żółtobrunatny
wzór 63	Cu	1 : 1	niebieski o zielon- kawym odcieniu
wzór 64	Cu	1 : 1	czerwony
wzór 65	Cu	1 : 1	oranżowy
wzór 66	Cu	1 : 1	żółty
wzór 66	Ni	1 : 1	żółty
wzór 67	Ni	1 : 1	czerwony
wzór 68	Ni	1 : 1	czerwonobrunatny
wzór 68	Co	2 : 1	szary o zielonka- wym odcieniu
wzór 69	Ni	1 : 1	fioletowy o czerwono- nawym odcieniu
wzór 70	Cu	1 : 1	żółtobrunatny

Zastrzeżenia patentowe

- 50 1. Sposób wytwarzania nowych metalizowanych barwników, stanowiących związki kompleksowe miedzi, niklu lub kobaltu z barwnikami azowymi lub azometinowymi o ogólnym wzorze 1, w którym D oznacza resztę z szeregu benzenu lub naftalenu,
- 55 X oznacza atom azotu lub grupę CH, Y oznacza grupę wodorotlenową, metoksyłową lub karboksylową, Y' oznacza grupę wodorotlenową, grupę metoksyłową lub grupę aminową, przy czym Y i Y' nie mogą jednocześnie oznaczać grup wodorotlenowych, a w którym w przypadku gdy X jest atomem azotu symbol E oznacza resztę składnika sprzęgania z szeregu fenolu, naftolu, 5-hydroksypirazolu, 5-aminopirazolu, acetoacetoanilidu, 2,4-dwuhydroksychinoliny lub 6-hydroksypirydonu-2, a w przypadku
- 60 65 gdy X jest grupą metinową E oznacza resztę alde-

hydu o-hydroksybenzylowego lub aldehydu o-hydroksynaftylowego i w którym jedna z reszt oznaczonych symbolem D lub E zawiera grupę o wzorze



$-(N=N-Ar)_{m-1}SO_2-N-R_2-SO_3M$ gdzie Ar oznacza resztę arylenową, R_1 oznacza atom wodoru lub niskocząsteczkową grupę alkilową, R_2 oznacza niskocząsteczkową resztę alkilenową lub arylenową, symbol m oznacza wartość liczbową 1 lub 2, a M oznacza atom wodoru, atom metalu alkalicznego lub grupę amonową, przy czym podstawniki oznaczone symbolami D i E poza tą grupą mogą zawierać zwykle podstawniki niejonotwórcze i nie wpływające na rozpuszczalność w wodzie i wspólnie mogą zawierać najwyżej jeszcze jedną grupę SO_3M , **znamienny tym**, że związek azowy lub azometinowy o wzorze 1, w którym wszystkie podstawniki mają wyżej podane znaczenie poddaje się reakcji w proporcji 1:1 ze związkiem oddającym miedź lub nikiel albo w proporcji 1:2 ze związkiem oddającym kobalt, do uzyskania kompleksu tego barwnika z danym metalem.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako barwnik azowy stosuje się barwnik o wzorze 72, w którym R_1 , R_2 i M mają znaczenie jak w zastrz. 1, a zwłaszcza w którym R_1 oznacza atom wodoru lub grupę metylową, a R_2 oznacza fenylen lub alkilen o 1—4 atomach węgla, p oznacza wartość liczbową 1 lub 2, a E oznacza resztę z szeregu naftolu, taką jak naftol ewentualnie podstawiony chlorem, bromem, grupą acyloaminową grupą sulfonową, niskocząsteczkową resztą alkilową i alkoksylową albo fenol podstawiony niskocząsteczkową resztą dwualkiloaminową, alkiloaminową lub grupą alkilową o 1—5 atomach węgla, resztę 1-arylo-3-metylo-5-pirazolonu, 3-cyjano- lub 3-karbonamido-4-metylo-6-hydroksypirydonu-2 lub acetoacetanilidu.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako barwnik azowy stosuje się barwnik o wzorze 76, w którym R_1 , R_2 i M mają znaczenie jak w zastrz. 1, Z_6 oznacza grupę cyjanową lub karbonamidową, a Z_7 oznacza grupę aryloaminową, niskocząsteczkową grupę alkilo- lub dwualkiloaminową, resztę piperidynową, piroolidynową lub morfolinową.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako barwnik azowy stosuje się barwnik o wzorze 77, w którym R_1 oznacza atom wodoru lub niskocząsteczkową grupę alkilową, korzystnie atom wodoru lub grupę metylową, R_2 oznacza niskocząsteczkową resztę alkilenową lub arylenową, korzystnie alkilen o 1—4 atomach węgla lub fenylen, M ma znaczenie jak w zastrz. 1, a Z_1 oznacza atom wodoru lub grupę acyloaminową.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako barwnik azowy stosuje się barwnik o wzorze 78, w którym R_1 oznacza atom wodoru lub niskocząsteczkową grupę alkilową, korzystnie atom wodoru lub grupę metylową, R_2 oznacza niskocząsteczkową resztę alkilenową lub arylenową, korzystnie alkilen o 1—4 atomach węgla lub fenylen, M ma znaczenie jak w zastrz. 1, a Z_2 i Z_3 każde, niezależnie oznaczają atom wodoru lub chloru lub jeden z symboli Z oznacza atom wodoru, a drugi oznacza grupę sulfonową.

6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako barwnik azowy stosuje się barwnik o wzorze 79, w którym R_1 oznacza atom wodoru lub niskocząsteczkową grupę alkilową, korzystnie atom wodoru lub grupę metylową, R_2 oznacza niskocząsteczkową resztę alkilenową lub arylenową, korzystnie fenylen lub alkilen o 1—4 atomach węgla, M ma znaczenie jak w zastrz. 1, Z_5 oznacza resztę alkilową o 1—4 atomach węgla ewentualnie podstawioną grupą OH, NH_2 lub alkoksylową o 1—4 atomach węgla, a Z_4 oznacza grupę CN lub $-CONH_2$.

7. Sposób wytwarzania nowych metalizowanych barwników stanowiących związki kompleksowe chromu z barwnikami azowymi lub azometinowymi o ogólnym wzorze 1, w którym D oznacza resztę z szeregu benzenu lub naftalenu, X oznacza atom azotu lub grupę CH, Y oznacza grupę wodorotlenową, metoksyłową lub karboksylową, Y' oznacza grupę wodorotlenową, grupę metoksyłową lub grupę aminową, przy czym Y i Y' nie mogą jednocześnie oznaczać grup wodorotlenowych, a w którym w przypadku gdy X jest atomem azotu symbol E oznacza resztę składnika sprzęgania z szeregu fenolu, naftolu, 5-hydroksypirazolu, 5-aminopirazolu, acetoacetanilidu, 2,4-dwuhydroksychinolinu lub 6-hydroksypirydonu-2, a gdy X jest grupą metinową E oznacza resztę aldehydu o-hydroksybenzylowego lub aldehydu o-hydroksynaftylowego i w którym jedna z reszt oznaczonych symbolem D lub E zawiera grupę

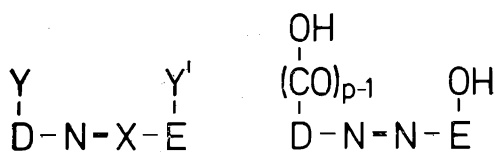


o wzorze $-(N=N-Ar)_{m-1}SO_2-N-R_2-SO_3M$, gdzie Ar oznacza resztę arylenową, R_1 oznacza atom wodoru lub niskocząsteczkową resztę alkilenową lub arylenową, symbol m oznacza wartość liczbową 1 lub 2, a M oznacza atom wodoru, atom metalu alkalicznego lub grupę amonową, przy czym podstawniki oznaczone symbolami D i E poza tą grupą mogą zawierać zwykle podstawniki niejonotwórcze i nie wpływające na rozpuszczalność w wodzie i wspólnie mogą zawierać najwyżej jeszcze jedną grupę SO_3M , **znamienny tym**, że związek azowy lub azometinowy o wzorze 1, w którym wszystkie podstawniki mają wyżej podane znaczenie poddaje się reakcji w proporcji 1:1 lub 1:2 związkiem oddającym chrom, do uzyskania kompleksu barwnika z tym metalem.

8. Sposób wytwarzania nowych metalizowanych barwników stanowiących związki kompleksowe miedzi, niklu, kobaltu lub chromu z barwnikami azowymi o ogólnym wzorze 1, w którym D oznacza resztę z szeregu benzenu lub naftalenu, X oznacza atom azotu, Y oznacza grupę wodorotlenową, metoksyłową lub karboksylową, Y' oznacza grupę wodorotlenową, grupę metoksyłową lub grupę aminową, przy czym Y i Y' nie mogą jednocześnie oznaczać grup wodorotlenowych, a w którym symbol E oznacza resztę składnika sprzęgania z szeregu naftylaminy albo resztę 2,4-dwuamino-5-cyjano- lub 5-karbonamidopirydyny zawierającą w położeniu 6 ewentualnie podstawioną grupę aminową, alkoksylową, aryloksylową, alkilomerkapto lub arylomerkapt, a w którym jedna z reszt oznaczonych symbolem D lub E zawiera grupę o wzorze $-(N=N-Ar)_{m-1}Z-R_2-U$, gdzie Ar oznacza resztę arylenową, Z oznacza człon mostka o wzorze $-SO_2-$, $-SO_2-N(R_1)-$

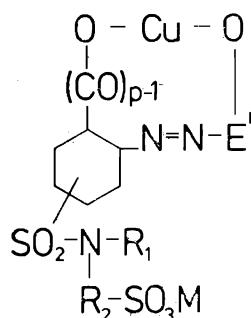
13

lub $-\text{CO}-\text{N}(\text{R}_1)-$, gdzie R_1 oznacza atom wodoru lub niskocząsteczkową grupę alkilową, R_2 oznacza niskocząsteczkowy alken lub resztę arylenową, m oznacza wartość liczbową 2 lub 1, a U oznacza grupę sulfonową lub karboksylową w postaci wolnej lub soli z metalem alkalicznym lub soli amonowej, przy czym reszty oznaczone symbolami D i E oprócz tych grup mogą zawierać znane grupy niejonotwórcze i nie nadające rozpuszczalności w wodzie, przy czym razem mogą one zawierać najwyżej jeszcze jedną grupę sulfonową, **znamienny tym**, że związek o wzorze 1, w którym wszystkie podstawniki mają

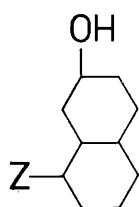


Wzór 1

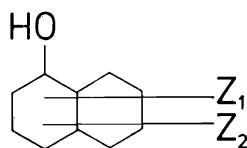
Wzór 2



Wzór 3



Wzór 4

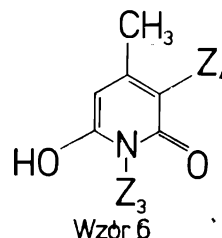


Wzór 5

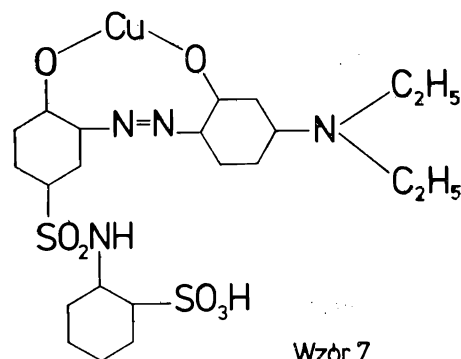
14

wyżej podane znaczenie poddaje się reakcji w proporcji 1:1 ze związkiem oddającym chrom, miedź lub nikiel albo w proporcji 1:2 ze związkiem oddającym kobalt lub chrom, do uzyskania kompleksu tego barwnika z danym metalem.

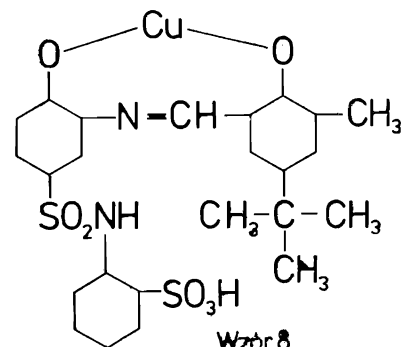
9. Sposób według zastrz. 7, **znamienny tym**, że jako barwnik azowy stosuje się barwnik o wzorze 76, w którym R_1 , R_2 i M mają znaczenie jak w zastrz. 7, Z_6 oznacza grupę cyjanową lub karbonamidową, Z_7 oznacza grupę aryloaminową lub niskocząsteczkową alkilową lub dwualkiloaminową albo resztę piperidynową, pirolidynową lub morfolinową.



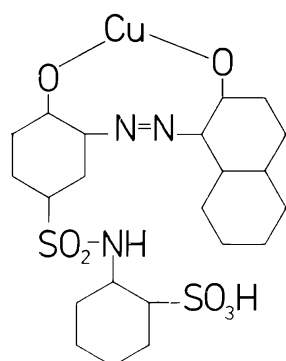
Wzór 6



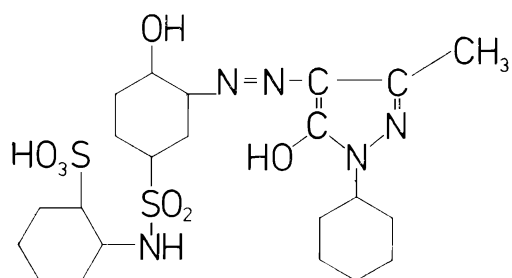
Wzór 7



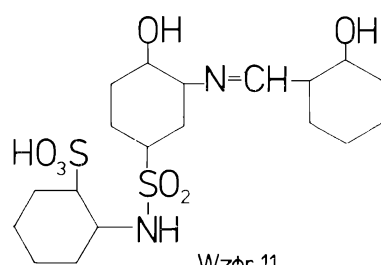
Wzór 8



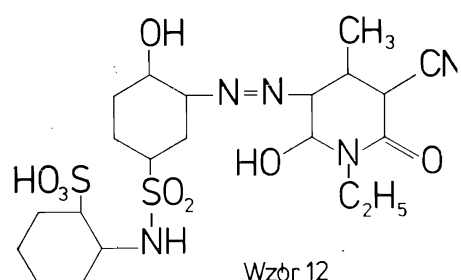
Wzór 9



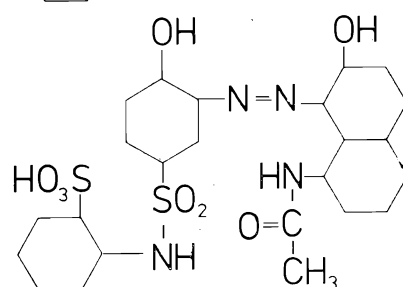
Wzór 10



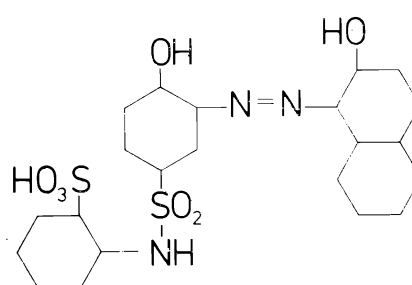
Wzór 11



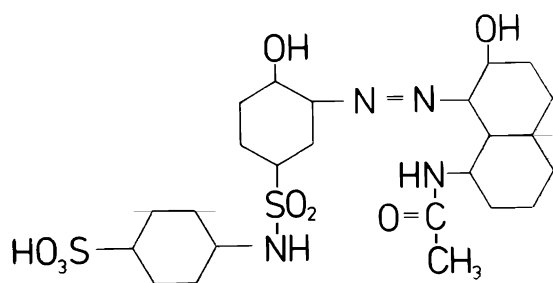
Wzór 12



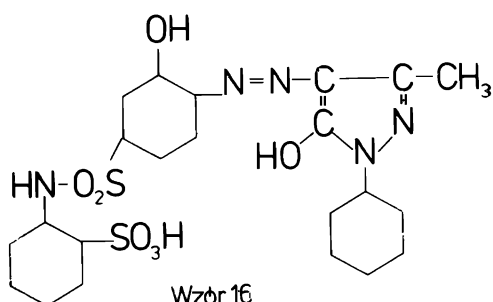
Wzór 13



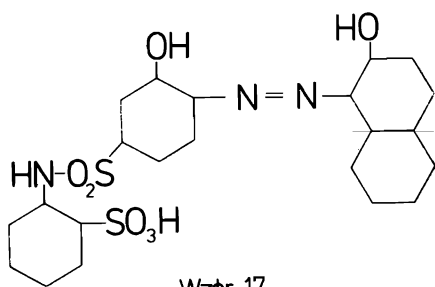
Wzór 14



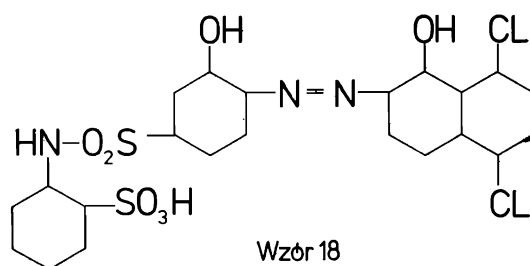
Wzór 15



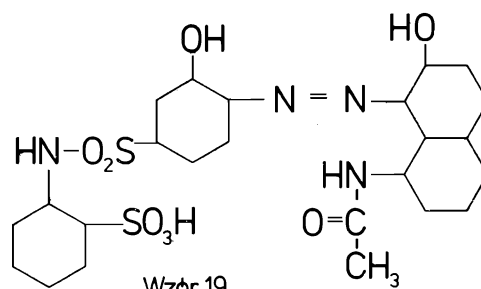
Wzór 16



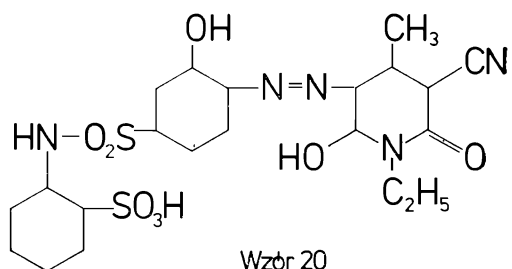
Wzór 17



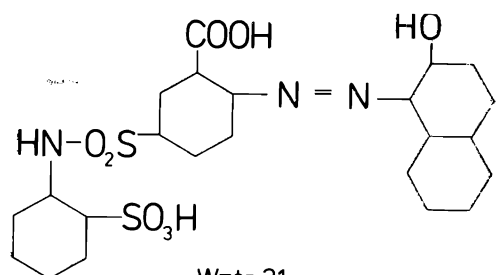
Wzór 18



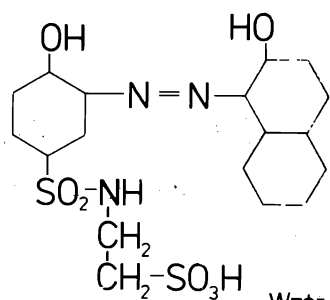
Wzór 19



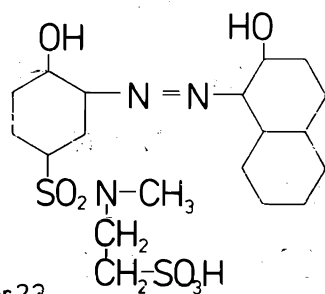
Wzór 20



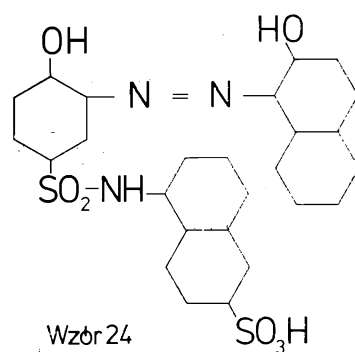
Wzór 21



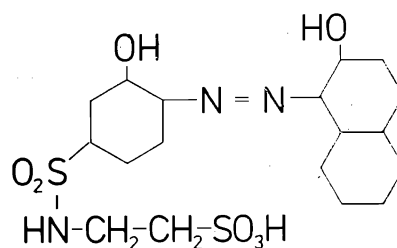
Wzór 22



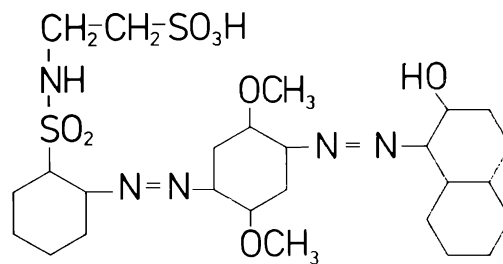
Wzór 23



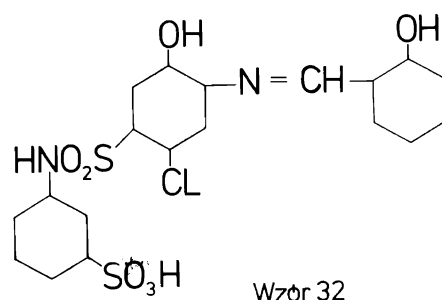
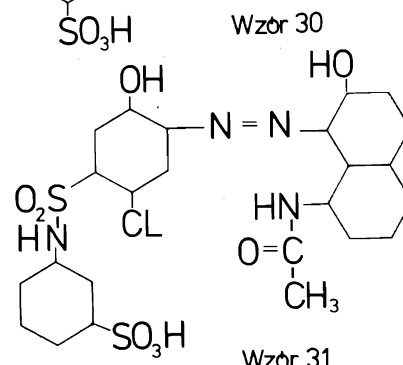
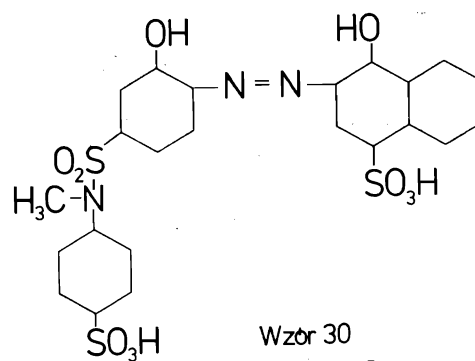
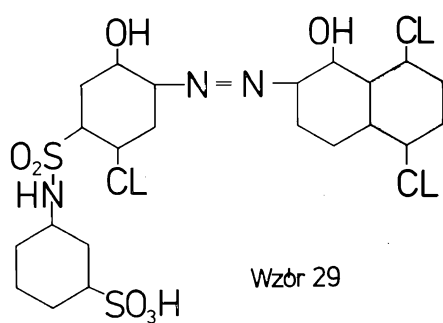
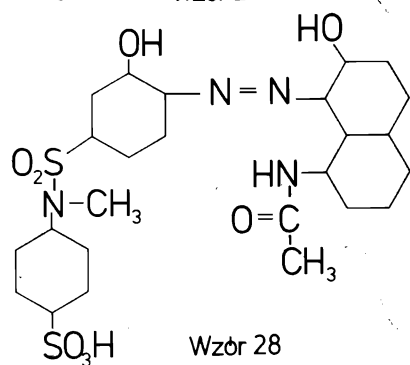
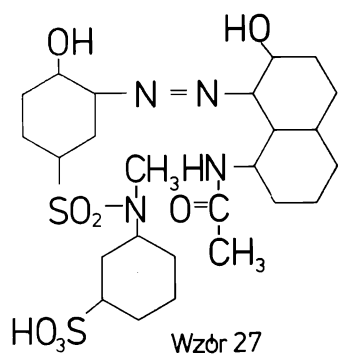
Wzór 24

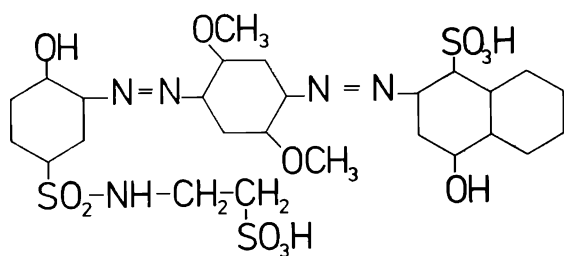


Wzór 25

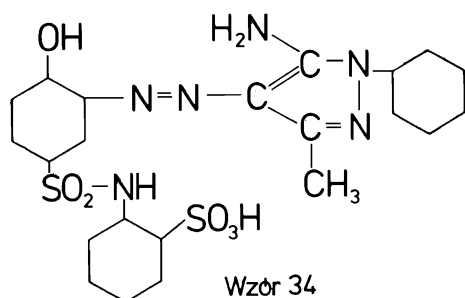


Wzór 26

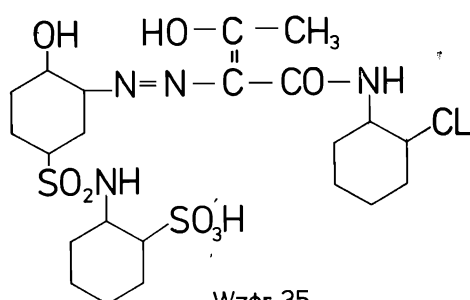




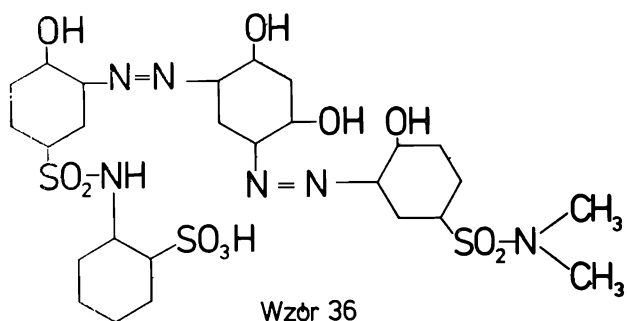
Wzór 33



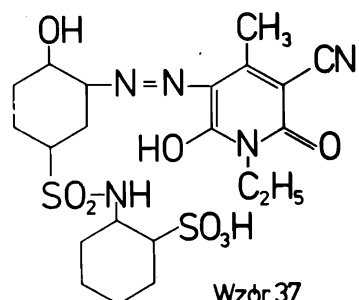
Wzór 34



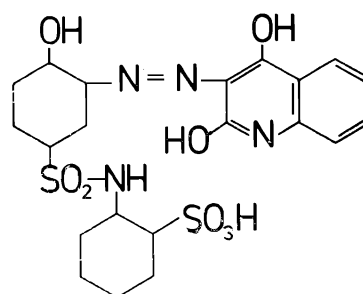
Wzór 35



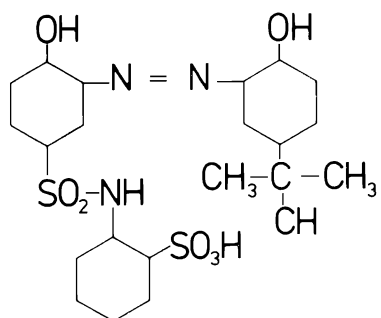
Wzór 36



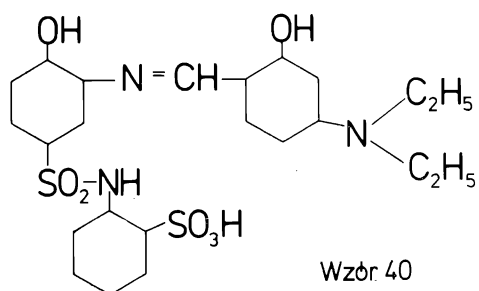
Wzór 37



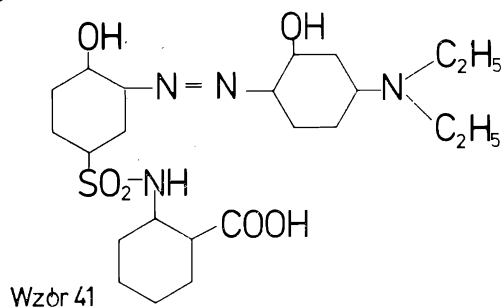
Wzór 38



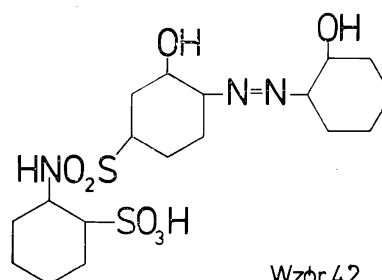
Wzór 39



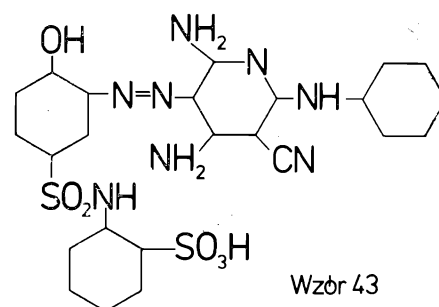
Wzór 40



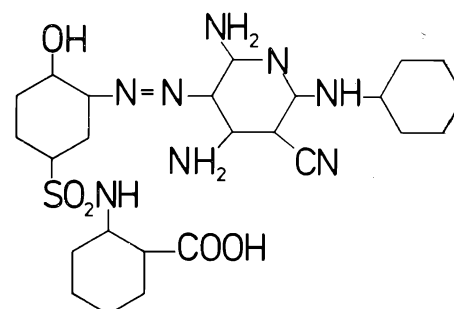
Wzór 41



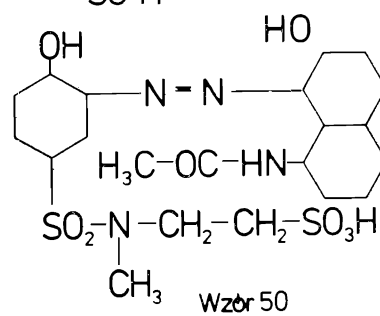
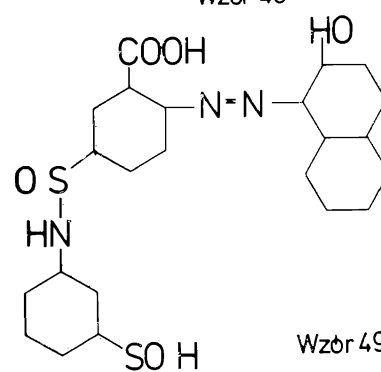
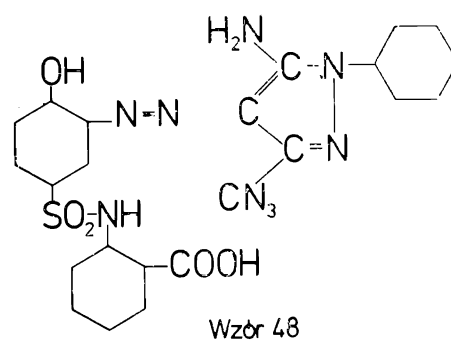
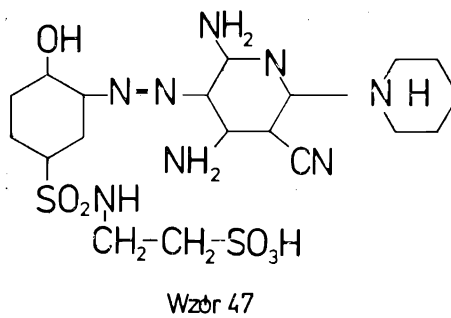
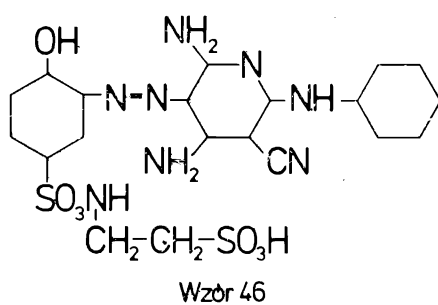
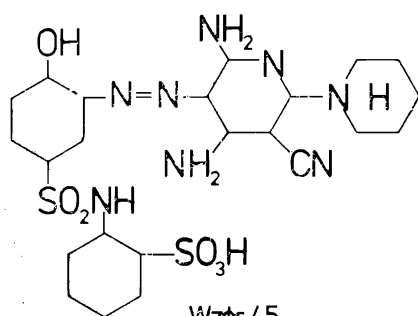
Wzór 42

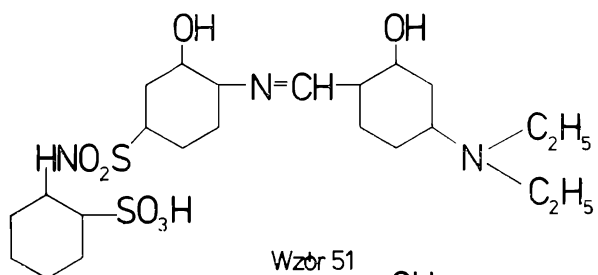


Wzór 43

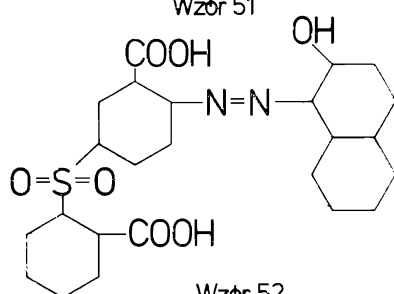


Wzór 44

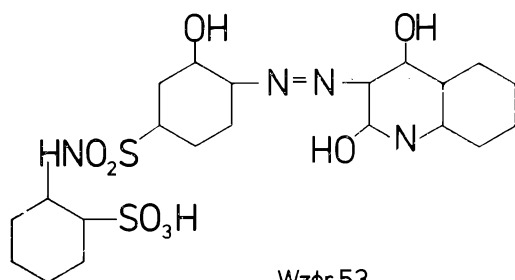




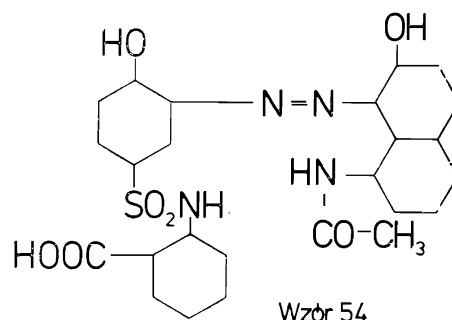
Wzór 51



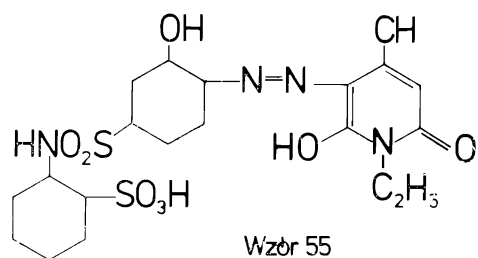
Wzór 52



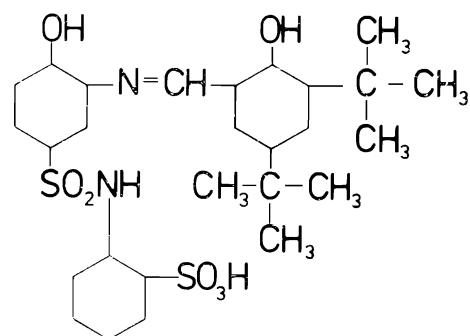
Wzór 53



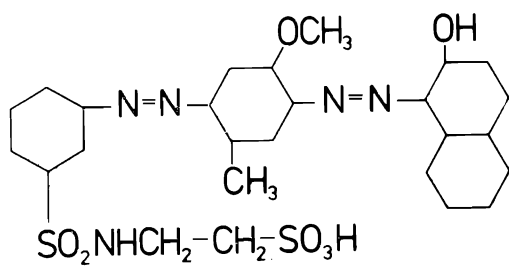
Wzór 54



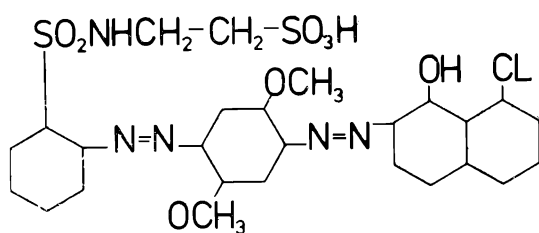
Wzór 55



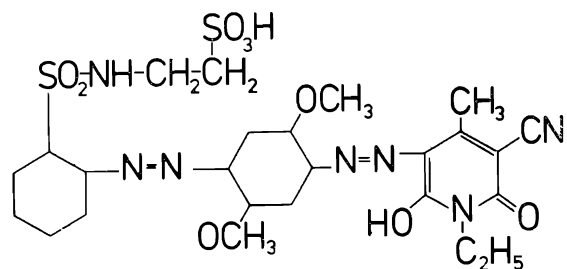
Wzór 56



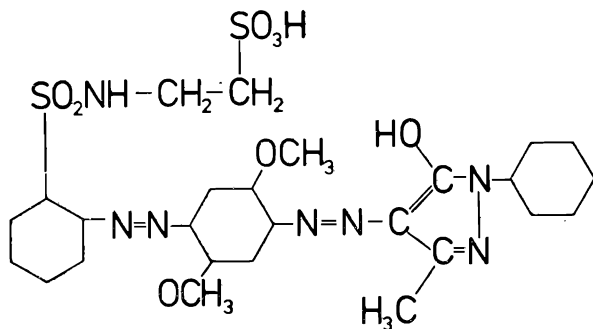
Wzór 57



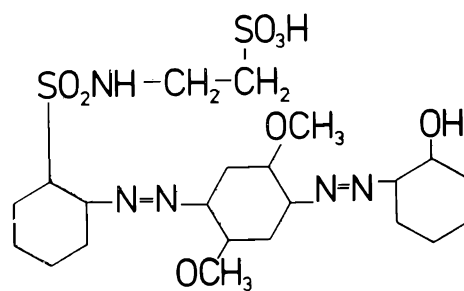
Wzór 58



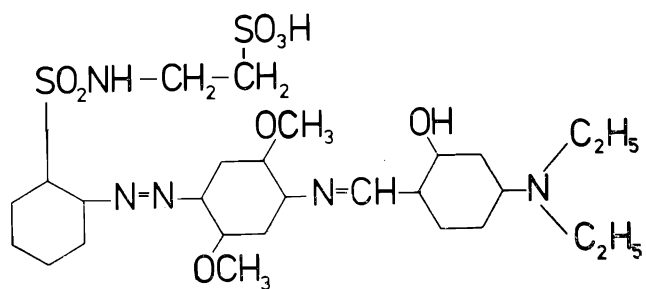
Wzór 60



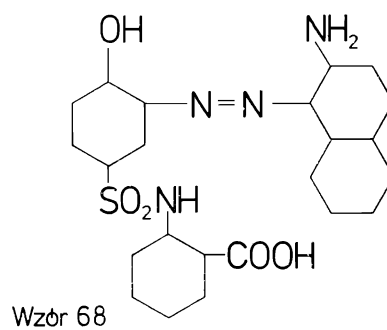
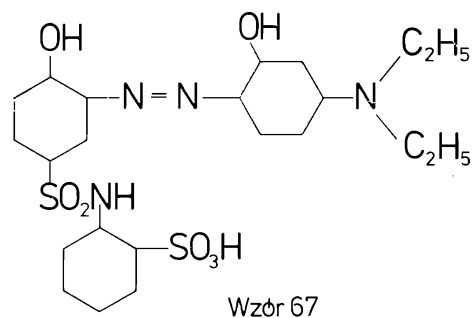
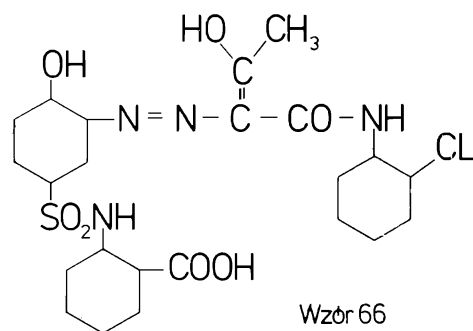
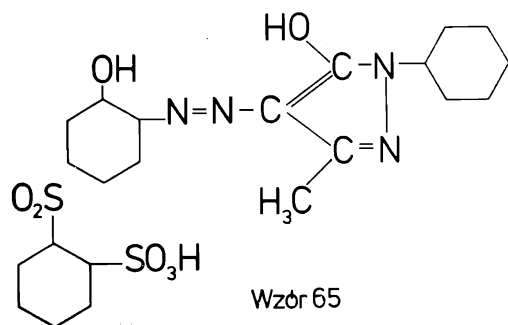
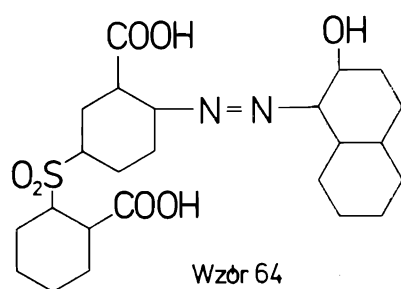
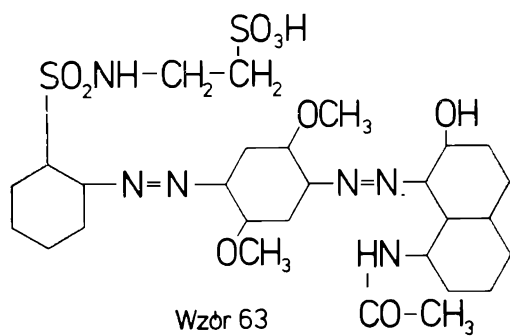
Wzór 59

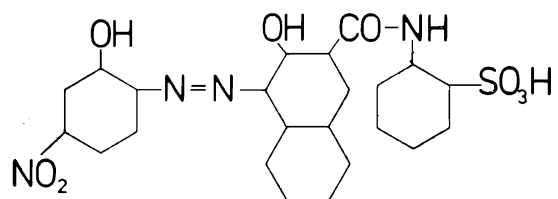


Wzór 61

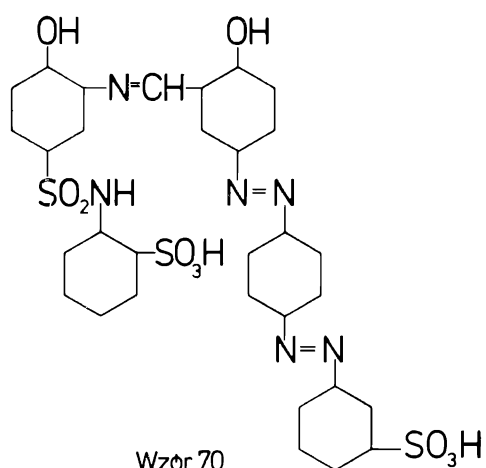


Wzór 62

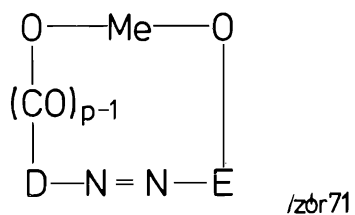




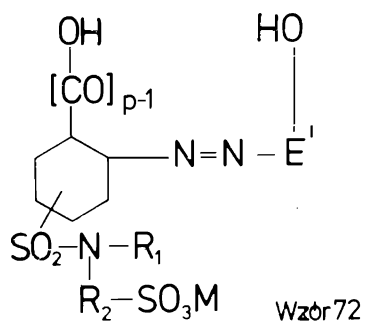
Wzór 69



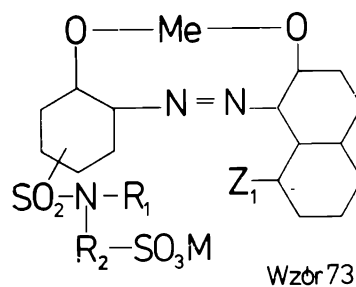
Wzór 70



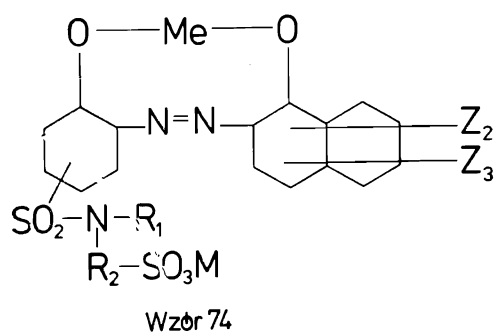
/zór 71



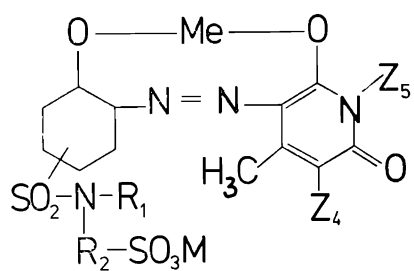
Wzór 72



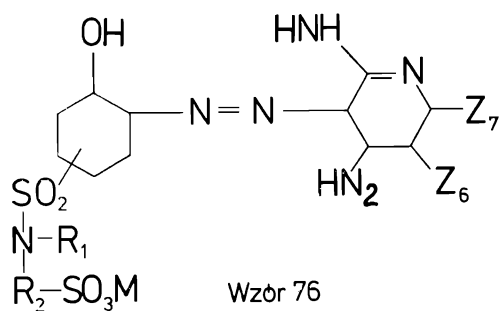
Wzór 73



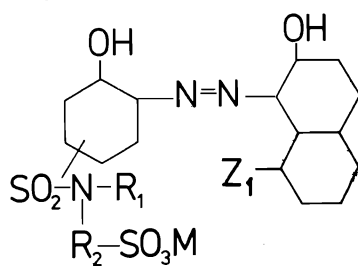
Wzór 74



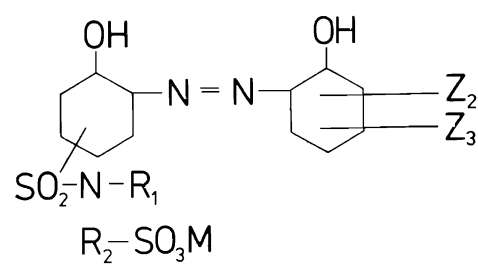
Wzór 75



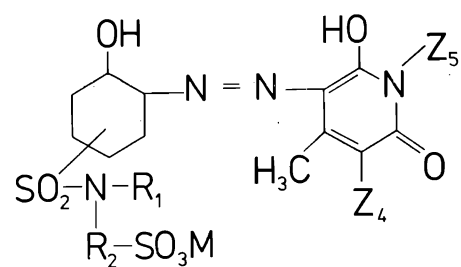
Wzór 76



Wzór 77



Wzór 78



Wzór 79