



Patent dodatkowy

do patentu nr _____

Zgłoszono: 22.08.74 (P. 173626)

Pierwszeństwo: 19.06.74 Wielka Brytania

Zgłoszenie ogłoszono: 17.01.76

Opis patentowy opublikowano: 30.06.1978

MKP C09b 62/46

Int. Cl.²
C09B 62/46

CZYTELNIA

Urzedu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórca wynalazku _____

Uprawniony z patentu: Imperial Chemical Industries Limited, Londyn
(Wielka Brytania)

Sposób wytwarzania nowych barwników reaktywnych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych barwników reaktywnych, rozpuszczalnych w wodzie, należących do grupy barwników azynowych.

Nowe barwniki objęte są wzorem ogólnym 1, w którym B oznacza atom wodoru, grupę alkilową lub alkoksy o 1—4 atomach węgla, jeden z symboli Y¹ i Y² oznacza atom wodoru lub grupę SO₃H a drugi oznacza atom wodoru, grupę alkilową lub alkoksy o 1—4 atomach węgla, X¹ oznacza grupę alkilową lub alkoksy o 1—4 atomach węgla, atom chloru lub grupę CO₂H, X² oznacza atom wodoru lub grupę SO₃H, X³ oznacza atom wodoru, grupę alkilową o 1—4 atomach lub SO₃H, R¹ i R² są jednakowe lub różne i niezależnie oznaczają grupę benzylową, sulfobenzylową lub alkilową o 1—4 atomach węgla, ewentualnie podstawione grupą OH lub CN, Q oznacza grupę reaktywną w stosunku do celulozy, n oznacza 1 lub 2, przy tym grupa lub grupy NHQ występują w przyłączonych pierścieniach benzenowych oraz cała cząsteczka barwnika zawiera co najmniej dwie grupy sulfonowe.

Grupy sulfonowe w barwniku o wzorze 1 mogą występować jako podstawniki X², X³, Y¹ i Y² i/lub jako dodatkowe grupy sulfonowe w pierścieniach aromatycznych.

Określenie „grupa reaktywna w stosunku do celulozy” oznacza grupę zawierającą wiązanie nie-

2

nasycone lub podstawnik zdolny do reakcji z grupami hydroksylowymi celulozy w obecności substancji alkalicznej i wiązania cząsteczki barwnika wiązaniem kowalencyjnym.

Grupą reaktywną w stosunku do celulozy może być rodnik heterocykliczny zawierający 2 lub 3 atomy azotu w pierścieniu i co najmniej jeden podstawnik reaktywny w stosunku do celulozy przy atomie węgla pierścienia.

Jako przykłady takich heterocyklicznych rodników wymienia się rodnik 3,6-dwuchloropirydazy-no-4-karbonylowy, 2,3-dwuchlorochinoksalino-5-lub -6-sulfonylowy, 2,3-dwuchlorochinoksalino-5-lub -6-karbonylowy, 2,4-dwuchlorochinazolino-6-lub -7-sulfonylowy, 2,4,6-trójdychlorochinazolino-7-lub -8-sulfonylowy, 2,4,7- lub 2,4,8-trójdychlorochinazolino-6-sulfonylowy, 2,4-dwuchloro-chinazolino-6-karbonylowy, 1,4-dwuchloro-ftalazyno-6-karbonylowy, 4,5-dwuchloropirydazonylowy-1, 2,4-dwuchloropirymidyno-5-karbonylowy, 4-/4',5'-dwuchloropirydazon-6'-ylo-1'-benzoylowy, 4-/4',5'-dwuchloropirydazon-6'-ylo-1'-fenylosulfonylowy, 5-chloro-2-metylosulfonylo-6-metylopirymidylo-4, 2,4-dwufuoro-5-chloropirymidylo-6, a zwłaszcza rodniki: s-triazynylo-2 i pirymidynylo-2 lub pirymidynylo-4, zawierające w pozostałych pozycjach 2, 4 i 6 co najmniej jeden atom bromu, lub korzystniej atom chloru, grupę sulfonową, tiocyjanianową, grupę aryloksy lub arylobio, w których

występuje podstawnik elektroujemny, taki jak sulfofenoksy, sulfofenylotio, nitrosulfofenoksy, dwusulfofenoksy i sulfonaftoksy, albo grupę o wzorze 2, w którym Y^3 oznacza grupę atomów niezbędnych do utworzenia 5- lub 6-członowego pierścienia heterocyklicznego, który może posiadać podstawniki lub tworzyć część skondensowanego układu pierścieniowego; albo czwartorzędową grupę amoniową lub pirydyniową; albo grupę o wzorze 3, w którym R^3 i R^4 są takie same lub różne i każdy oznacza grupę alkilową, cykloalkilową, aryłową lub aralkilową, albo R^3 i R^4 razem z atomem azotu tworzą 5- lub 6-członowy pierścień heterocykliczny lub grupę o wzorze 4, w którym R^5 i R^6 są takie same lub różne i każdy z nich oznacza atom wodoru, grupę alkilową, aryłową lub aralkilową. Gdy pierścień pirymidyny lub triazyny zawiera tylko jeden z takich podstawników reaktywnych, wówczas może zawierać również podstawnik niereaktywny przy pozostałych atomach węgla.

Za podstawnik niereaktywny uważa się taką grupę, która przyłączona jest do atomu węgla w pierścieniu triazyny lub pirymidyny za pośrednictwem wiązania kowalencyjnego nie ulegającego naruszeniu w warunkach stosowania takiego barwnika reaktywnego.

Jako przykłady wspomnianych podstawników wymienia się pierwszorzędowe grupy aminowe, grupy hydroksylowe, grupy aminowe jedno- lub dwupodstawione, eteryfikowane grupy hydroksylowe i eteryfikowane grupy merkaptanowe. Z podstawionych grup aminowych wymienia się np. grupy jedno- i dwualkiloaminowe, w których rodnik alkilowy korzystnie zawiera do 4 atomów węgla i w których mogą również występować podstawniki takie jak grupa hydroksylowa lub alkoksy, oraz grupy feniloaminowe, korzystnie sulfonowane, ewentualnie zawierające również podstawnik w pierścieniu, taki jak CH_3 , OCH_3 , CO_2H lub Cl , albo przy atomie azotu podstawnik taki jak CH_3 , C_2H_5 , grupy hydroksyetylowe albo sulfo-metylowe i grupy naftyloaminowe korzystnie zawierające do 3 grup sulfonowych. Z eteryfikowanych grup hydroksylowych i merkaptanowych wymienia się np. grupy alkoksy i alkilotio, korzystnie o niskim ciężarze cząsteczkowym, czyli do 4 atomów węgla, grupy fenoksy, fenylotio, naftoksy lub naftyliotio. Ze wszystkich tych grup jako szczególnie korzystne wymienia się grupę metyloaminową, etyloaminową, dwumetyloaminową, β -hydroksyetyloaminową, dwu- β -hydroksyetylo-aminową, β -chloroetyloaminową, cykloheksyloaminową, anilinową o-, m- i p-sulfoanilinową, 2,4-, 2,5- i 3,5-dwusulfoanilinową, N-metylosulfoanilinową, N-p-hydroksyetylosulfoanilinową, mono-, dwu- i trójsulfoaniloaminową, 4- i 5-sulfo-o-toliloaminową, o-, m- i p-karboksyanilinową, 4- i 5-sulfo-2- β -karboksyanilinową, N- ω -sulfo-metyloaminową, metoksy, etoksy, butoksy, fenoksy, sulfofenoksy, o-chlorofenoksy i fenylotio. Atomy chloru, grupa cyjanowa, nitrowa, karboksylowa i karboalkoksy w pozycji 5 rodnika pirymidynylowego zaliczane są do podstawników niereaktywnych.

Grupę reaktywną w stosunku do celulozy może

również określać wzór -Hu-Dm-Q, w którym Ht oznacza resztę s-triazyny zawierającą reaktywny w stosunku do celulozy atom chloru lub bromu, Dm oznacza resztę dwuaminy łączącą Ht i Q dwoma grupami aminowymi, a Q ma wyżej podane znaczenie.

Gdy Q oznacza pierścień s-triazyny zawierający atom chloru i podstawnik niereaktywny, to tym podstawnikiem niereaktywnym może być reszta barwnej aminy, np. z grupy barwników azowych, antrachinonowych lub ftalocyjaninowych, a zwłaszcza reszta aminy o wzorze 12, tak że barwnik w całej swojej cząsteczce zawiera dwie takie grupy o wzorze 12 połączone rodnikiem chloro-s-triazynowym lub dwie takie grupy połączone poprzez dwie grupy chloro-s-triazynowe i rodnik dwuaminy.

Korzystną grupę stanowią te barwniki o wzorze 1, w którym B, Y^1 i Y^2 oznaczają atomy wodoru, R^1 oznacza grupę alkilową, R^2 oznacza grupę alkilową lub, korzystniej, benzylową ewentualnie sulfonowaną, X^1 oznacza Cl , OCH_3 lub CH_3 , X^2 i X^3 mają wyżej podane znaczenia, pierścień benzenowy, w którym występuje podstawnik X^3 , zawiera również wyżej określoną grupę NH_2 oraz cząsteczka barwnika zawiera w sumie co najmniej dwie grupy sulfonowe. W obrębie tej grupy szczególnie korzystne są barwniki, w których Q oznacza lub zawiera resztę pirydazyny, pirymidyny lub s-triazyny, w których występuje chlorowec, a zwłaszcza gdy Q oznacza resztę jedno- lub dwuchloro-s-triazyny.

Według wynalazku, sposób wytwarzania nowych barwników reaktywnych o wzorze ogólnym 1, w którym B, Y^1 , Y^2 , X^1 , X^2 , X^3 , R^1 , R^2 , Q i n mają znaczenia podane wyżej przy definiowaniu tego wzoru, polega na tym, że związek o wzorze 12, w którym B, Y^1 , Y^2 , X^1 , X^2 , X^3 , R^1 , R^2 i n mają wyżej podane znaczenia oraz grupa lub grupy NH_2 występują w przyłączonych pierścieniach benzenowych, poddaje się reakcji ze związkiem heterocyklicznym, który zawiera atom chlorowca oraz co najmniej jeden podstawnik reaktywny w stosunku do celulozy znajdujący się przy atomie węgla w pierścieniu, przy tym oba reagenty zawierają w sumie co najmniej dwie grupy sulfonowe.

Sposób wykonuje się dogodnie mieszając reagenty w środowisku wodnym, ewentualnie w obecności rozpuszczalnika organicznego mieszającego się z wodą, w temperaturze 0–100°C, korzystnie przy pH 5–8.

Jako przykłady odpowiednich wyjściowych związków heterocyklicznych stosowanych w sposobie według wynalazku wymienia się związki heterocykliczne, w których pierścieniu występują co najmniej dwa atomy azotu i które zawierają dwa lub więcej atomów chlorowca, zwłaszcza chloru, w pozycjach orto do atomów azotu, mianowicie: chlorek 2,3-dwuchlorochinoksalino-5- i -6-karbonylu, chlorek 2,3-dwuchlorochinoksalino-5- i -6-sulfonylu, chlorek 2,4-dwuchlorochinazolino-6- i -7-sulfonylu, chlorek 2,4,6-trójklorochinazolino-7- i -8-sulfonylu, chlorek 2,4,7- i 2,4,8-trójklorochinazolino-6-sulfonylu, chlorek 2,4-dwuchlorochin-

zolino-6-karbonylu, chlorek 1,4-dwuchloroftalazy-no-6-karbonylu, chlorek 2,4-dwuchloropirymidyno-5-karbonylu, chlorek β -4,5-dwuchloropirydazono-1/-propionylu, 1-4'-chlorokarbonylofenilo/-4,5-dwuchloro-6-pirydazon, 1-4'-chlorosulfonylofenilo/-4,5-dwuchloro-6-pirydazon, 2,4,6-trójbromo- i -trójkloropirymidyna, 2,4,5,6-czterochloropirymidyna, 2,4,6-trójkloro-5-cyjanopirymidyna, 2,4-dwuchloro-5-nitro-6-metylopirymidyna, 2,4-dwuchloro-5-nitropirymidyna, 2,4,6-trójkloro-5-cyjanopirymidyna, 5-etoksykarbonylo-2,4-dwuchloropirymidyna, chlorek 2,4-dwuchloropirymidyno-5-karbonylu, 4,5-dwuchloro-2-metylosulfonylo-6-metylopirymidyna, 2,4,6-trójkloro-5-chloropirymidyna, bromek cyjanurowy, chlorek cyjanurowy; produkty pojedynczej kondensacji bromu cyjanurowego lub chlorku cyjanurowego z amoniakiem, siarczynem metalu alkalicznego lub tiocyjanianem albo merkaptanem, związkami hydroksylowym lub z pierwszorzędową lub drugorzędową aminą organiczną, to znaczy ze związkiem takim np. jak: metanol, etanol, izopropanol, fenol, o-, m- i p-chlorofenol, o-, m- i p-krezol, o-, m- i p-sulfofenol, tiofenol, kwas tioglikolowy, kwas dwumetylokarbaminowy, merkaptobenzotiazol, tioacetamid, metylo-, dwumetylo-, etylo-, dwuetylo-, n-propylo-, izopropylo-, butylo-, hektylo- i cykloheksyloamina, toluidyna, piperidyna, morfolina, metoksyetyloamina, etanoloamina, dwuetanoloamina, kwas aminooctowy, kwas anilino-2,4-, -2,5- i -3,5-dwusulfonowy, kwas ortanilowy, metanilowy i sulfanilowy, kwas 2-, 3- i 4-aminobenzoesowy, kwas 4- i 5-sulfo-2-aminobenzoesowy, 4- i 5-sulfo-o-toluidyna, kwas N-metylometanilowy, ω -sulfometyloanilina, kwas 2-aminoetanosulfonowy, kwas aminonafalenomono-dwu- i trójsulfonowy, kwas amino- i N-metyloaminoetanosulfonowy; a także produkty podwójnej kondensacji chlorku cyjanurowego z siarczanem metalu alkalicznego, tiocyjanianem metalu alkalicznego oraz fenolami i tiofenolami zawierającymi elektroujemny podstawnik i ze związkami o wzorach 5, 6 lub 7.

Do wytwarzania sposobem według wynalazku barwników o wzorze 1, w którym Q oznacza określoną wyżej grupę -Ht-Dm-Q, stosuje się związek heterocykliczny o wzorze 8, w którym Dm i Q mają wyżej podane znaczenie, a hal oznacza atom chloru lub bromu. Związek o wzorze 8 można otrzymać przez poddanie reakcji dwuaminy z 1 molem chlorku cyjanurowego lub bromku cyjanurowego i 1 molem związku heterocyklicznego zawierającego atom chlorowca oraz co najmniej jeden podstawnik reaktywny w stosunku do celulozy przyłączony do atomu węgla w pierścieniu.

Jako przykłady dwuamin, które można w tej reakcji stosować, wymienia się dwuaminy heterocykliczne, np. piperazynę, dwuaminy alifatyczne, np. alkileno- hydroksyalkileno- lub siarczanoalkilenodwuaminy, takie jak etylenodwuamina, 1,2- i 1,3-propylenodwuamina, 1,6-dwuaminoheksan, β -hydroksyetyloaminoetyloamina, 2-hydroksy-1,3-dwuaminopropan, 2-siarczano-1,3-dwuaminopropan, inne związki α ω -dwuaminoalifatyczne, takie jak trójetylenoczteroamina, dwu-/ β -aminoetylo-

-eter, kwasy naftylenodwuamino-sulfonowe, takie jak kwas 2,6-dwuaminoanftaleno-1,5 i -4,8-dwu-sulfonowy, kwas 1,5-dwuaminoanftaleno-3,7-dwu-sulfonowy i pochodne dwuaminowe związków jedno- i dwucyklicznych z grupy benzeny, takie jak m- i p-fenylenodwuamina, kwas 1,3-fenylenodwu-amino-5-sulfonowy i -4,6-dwusulfonowy, kwas 1,4-fenylenodwuamino-2-sulfonowy i -2,5-dwusulfonowy, kwas 4,4'-dwuaminoetylo-2,2'-dwusulfonowy, kwas benzyldyno-2-sulfonowy i 2,2'-dwusulfonowy, 3,3'- i 4,4'-dwuaminodwufenyloamocznik, 2,2'- i 3,3'-dwusulfo-4,4'-dwuaminodwufenyloamocznik, kwas 4,4'-dwuaminodwufenyloamino-2,2'-dwusulfonowy, 4,4'-dwuaminodwufenyloamocznik, kwas 4,4'-dwuaminodwufenyloamocznik, 4,4'-dwuaminodwufenyloamocznik, 4,4'-dwuaminodwufenylosulfon oraz kwas 4-metyloamino- i 4-etyloaminoanilino-2-sulfonowy.

Związki o wzorze 12 stosowane w sposobie według wynalazku można otrzymać przez kondensację ewentualnie sulfonowanego związku nitroaminodwufenyloaminowego o wzorze 9 z aminą ewentualnie sulfonowaną o wzorze 10, w temperaturze 10–30°C, kondensację otrzymanego związku z aminą ewentualnie sulfonowaną o wzorze 11, w temperaturze 50–100°C, przy czym obie kondensacje prowadzi się w obecności czynnika utleniającego, i wreszcie redukuje tak wytworzony produkt.

Związki pośrednie zawierają w sumie dwie lub więcej grup sulfonowych.

Jako przykłady odpowiednich związków o wzorze 9 wymienia się: kwas 4-nitro-4'-aminodwufenyloamino-2-sulfonowy, kwas 4-nitro-4'-amino-3'-metylodwufenyloamino-2-sulfonowy, kwas 4-nitro-4'-amino-3'-etylodwufenyloamino-2-sulfonowy i kwas 4-nitro-4'-amino-3'-metoksydwufenyloamino-2-sulfonowy.

Jako przykłady odpowiednich związków o wzorze 10 wymienia się N-metylo-N-/3'-sulfobenzoylo/-anilinę, N-etylo-N-/3'-sulfobenzoylo/-anilinę, N-n-propylo-N-/3'-sulfobenzoylo/-anilinę, dwumetylo- i dwuetyloanilinę, dwu-/ β -hydroksyetylo/-anilinę, dwu-/ β -cyanoetylo/-anilinę, N-metylo i N-etylo-N-benzoyloanilinę i dwubenzoyloanilinę.

Jako przykłady odpowiednich związków o wzorze 11 wymienia się kwas 4-chloro-anilino-3-sulfonowy, kwas 4-metyloanilino-3-sulfonowy, kwas 4-metoksyanilino-3-sulfonowy, kwas 3-metyloanilino-4-sulfonowy, kwas 3-metoksyanilino-4-sulfonowy i kwas 4-chloroanilino-3-sulfonowy.

Nowe barwniki można stosować do barwienia różnych materiałów, np. naturalnych i syntetycznych materiałów poliamidowych, takich jak wełna i nylon, a zwłaszcza naturalnych lub sztucznych materiałów celulozowych, takich jak barwełna, len i jedwab wiskozowy. Barwniki te mają zastosowanie do barwienia z kąpielą lub metodą druku, w obecności alkaliów, dodając żywe, niebieskie i czerwono-niebieskie odcienie o doskonałej odporności na pranie.

Niebieskie barwniki reaktywne dostępne w handlu są na ogół barwnikami zawierającymi antrachinonowe grupy chromaforowe lub grupy chromaforowe miedziowych barwników azowych. Nowe barwniki w porównaniu z wymienionymi są korzystniejsze przede wszystkim ze względu na

dużo wyższą zdolność wybarwiania a także lepszą odporność na pranie i to zarówno gdy stosuje się te barwniki same jak i w połączeniu z barwnikami ftalocyjaninowymi.

Wynalazek objaśniają poniższe przykłady, w których części oznaczają części wagowe, a wag/obj. oznacza kg/l.

Przykład I. Do mieszanego roztworu 15,5 części kwasu 4-amino-4'-nitrodwufenyloamino-2-sulfonowego i 13,9 części N-metylo-N-3'-sulfo-benzyloaniliny w 250 częściach wody, o pH 6—7 i temperaturze 10°C, dodano szybko roztwór 10,2 części dwuwodzianu dwuchromianu sodu w 60 częściach wody i 13 częściach kwasu siarkowego, całość przez 20 minut mieszano energicznie w 10—20°C, następnie dodano roztwór 10,4 części kwasu 4-chloroanilino-3-sulfonowego w 50 częściach wody, o pH 7,0 i temperaturze 15°C, potem szybko dodano roztwór 9,9 części dwuwodzianu dwuchromianu sodu w 20 częściach wody i ogrzewano przez 20 minut w temperaturze 90—95°C. Po ochłodzeniu do 65°C i doprowadzeniu do pH 5,5 kwasem octowym dodano 15 części pyłu cynkowego i mieszano przez 20 minut w temperaturze 65—70°C. Mieszaninę po reakcji przesączono w temperaturze 70°C i przesącz zalkalizowano wobec wskaźnika Brilliant Yellow przez dodanie węgla sodu i ponownie przesączono. Do przesączu dodano 20% wag/obj. chlorku sodu i pozostawiono do chłodzenia.

Wytrąconą aminofenazynę (przypuszczalnie o wzorze 13, w którym $X^2 = SO_3H$, $X^1 = Cl$, $R^1 = CH_3$, R^2 oznacza grupę m-sulfobenzylową, $Y = H$) odsączono, przemyto 25% solanką i wysuszono w 40°C.

Do roztworu 8,95 części otrzymanej aminofenazyny w 300 częściach wody, o pH 6,5 i temperaturze 0—5°C, dodano mieszając roztwór 2,3 części chlorku cyjanurowego w 30 częściach acetonu, mieszano przez 30 minut w temperaturze 0—5°C utrzymując pH 6—7 przez dodawanie 2N roztworu węgla sodu, przesączono i przesącz wysolono chlorkiem sodu do 15% wag/obj. Wytrącony barwnik odsączono i wymieszano z 1,5 częściami mieszaniny składającej się z 1 części wodorofosforanu i 2 części dwuwodorofosforanu potasu, po czym wysuszono pod próżnią.

Barwnik zastosowany do materiałów włókienniczych z bawełny lub z jedwabiu wiskozowego dawał wybarwienia w żywych czerwono-niebieskich odcieniach o bardzo dobrej odporności na pranie i dostatecznej odporności na światło.

Niżej zestawiono tabelarycznie kolejne przykłady II—LXX. Kolumny 2—6 zawierają (w podanej kolejności) znaczenia X^1 , X^2 , Y , R^1 , R^2 dla substratu o wzorze 13. Substrat ten poddawano reakcji z drugim substratem, czyli związkiem heterocyklicznym, określonym w kolumnie 7. Skrót dct w kol. 7 zastępuje 2,4-dwuchloro-s-triazynę.

Wszystkie wytworzone produkty dawały wybarwienia w odcieniach czerwono-niebieskich.

1	2	3	4	5	6	7
II	C	SO ₃ H	H	CH ₃	m-sulfobenzyl	2,4,6-trójkfluoro-5-chloropirymidyna
III	"	"	"	"	"	chlerek 2,4-dwuchloropirymidyno-5-karbonylu
IV	"	"	"	C ₂ H ₅	"	chlerek cyjanurowy
V	"	"	"	"	"	6-/2',5'-dwusulfoanilino/-/dct/
VI	"	"	"	"	"	6-/2'-metylo-4'-sulfoanilino/-/dct/
VII	"	"	"	"	"	6-/2'-metylo-5'-sulfoanilino/-/dct/
VIII	"	"	"	"	"	6-/3'-sulfoanilino/-/dct/
IX	"	"	"	"	"	6-/4'-sulfoanilino/-/dct/
X	"	"	"	"	"	4,5-dwuchloro-6-metylo-2-metylosulfonylopirymidyna
XI	"	"	"	"	"	6-/N-ω-sulfometyloanilino/-/dct/
XII	CH ₃	"	"	"	"	6-/3'-ω-sulfatoetylosulfonyloanilino/-/dct/
XIII	"	"	"	"	"	chlerek cyjanurowy
XIV	"	"	"	"	"	6-/2'-metylo-5'-sulfoanilino/-/dct/
XV	SO ₃ H	CH ₃	OCH ₃	"	"	6-/4-sulfenoksy/-/dct/
XVI	"	OCH ₃	H	"	"	6-/2'-karboksy-5-sulfoanilino/-/dct/
XVII	"	"	"	CH ₃	CH ₃	6-/2',5'-dwusulfoanilino/-/dct/
XVIII	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ OH	-CH ₂ CH ₂ OH	"
XIX	"	CH ₃	"	-CH ₂ CH ₂ CN	-CH ₂ CH ₂ CN	6-/3',5'-dwusulfoanilino/-/dct/
XX	"	"	"	-C ₂ H ₅	benzyl	"
XXI	Cl	SO ₃ H	"	"	-C ₂ H ₅	6-/2'-karboksy-4'-sulfoanilino/-/dct/

1	2	3	4	5	6	7
XXII	Cl	SO ₃ H	H	CH ₃	benzyl	6-/2'-karboksy-4'-sulfoanilino-/dct/
XXIII	"	"	"	benzyl	"	6-/2'-karboksy-4'-sulfoanilino-/dct/
XXIV	OCH ₃	"	"	etyl	3-sulfobenzyl	chlerek cyjanurowy
XXV	"	"	"	"	"	chlerek 3,6-dwuchloropirydazyno-4-karbonylu
XXVI	"	"	"	"	"	bezwodnik kwasu etionowego
XXVII	"	"	"	"	"	chlerek 2,3-dwuchlorochinoksalino-6-karbonylu
XXVIII	"	"	"	"	"	4,5-dwuchloro-6-metylo-2-metylosulfonylopirymidyna
XXIX	"	"	"	"	"	chlerek 2,4-dwuchloropirymidyno-5-karbonylu
XXX	"	"	"	"	"	2,4,6-tróji fluoro-5-chloropirymidyna
XXXI	"	"	"	"	"	chlerek 2,3-dwuchlorochinoksalino-5-karbonylu
XXXII	"	"	"	"	"	2,4,6-tróji chloropirymidyna
XXXIII	"	"	"	"	"	2,4,5,6-czterochloropirymidyna
XXXIV	"	"	"	"	"	5-cyjano-2,4,6-tróji chloropirymidyna
XXXV	"	"	"	"	"	2,4-dwuchloro-6-metoksy-2-triazyna
XXXVI	"	"	"	"	"	2,4-dwuchloro-6-fenoksy-s-triazyna
XXXVII	"	"	"	"	"	2,4-dwuchloro-6-izopropoksy-s-triazyna
XXXVIII	"	"	"	"	"	2,4-dwuchloro-6-etoksy-s-triazyna
XXXIX	"	"	"	"	"	2,4-dwuchloro-6-fenoksy-s-triazyna
XL	"	"	"	"	"	6-/2'-metylo-4'-sulfoanilino-/dct/
XLI	"	"	"	"	"	6-/2'-karboksy-4'-sulfoanilino-/dct/
XLII	"	"	"	"	"	6-/4'-karboksyanilino-/dct/
XLIII	"	"	"	"	"	6-/4'-karboksyanilino-/dct/
XLIV	"	"	"	"	"	6-/3'-sulfoanilino-/dct/
XLV	OCH ₃	SO ₃ H	H	etyl	3-sulfobenzyl	6-/4'-sulfofenoksy-/dct/
XLVI	"	"	"	"	"	6-/2',5'-dwusulfoanilino-/dct/
XLVII	"	"	"	"	"	6-/3',5'-dwusulfoanilino-/dct/
XLVIII	"	"	"	"	"	6-N-ω-sulfometyloanilino-/dct/
XLIX	"	"	"	"	"	6-metyloamino-/dct/
L	"	"	"	"	"	6-/β-sulfoetyloamino-/dct/
LI	"	"	"	"	"	6-/4',8'-dwusulfonaftylamino-2-/dct/
LII	"	"	"	"	"	6-[2',5'-dwusulfo-4'-/2"-chloro-4"-amino-s-triazynyloamino-anilino]-/dct/
LIII	"	"	"	"	"	bromek cyjanurowy
LIV	"	"	"	"	"	chlerek β-/4',5'-dwuchloropirydaz-3'-on-1'-ylo/propionylu
LV	"	"	"	"	"	chlerek 4',5-dwuchloropirydazon-6'-ylo-1'-benzylu
LVI	"	"	"	"	"	5-bromo-2,4,6-dwuchloropirymidyna
LVII	"	"	"	"	"	2,4,6-tróji bromopirymidyna
LVIII	"	"	"	"	"	chlerek 2,2,3,3-czterofluorocyklobutanokarbonylu

1	2	3	4	5	6	7
LIX	OCH ₃	SO ₃ H	H	etyl	3-sulfobenzyl	6-/3',8'-dwusulfonaftyl-1- -amino/-/dct/
LX	"	"	"	"	"	6-/4',7'-dwusulfonaftyl-2- -amino/-/dct/
LXI	OCH ₃	SO ₃ H	H	etyl	3-sulfobenzyl	6-/3',6',8'-trójsulfonaftyl-1- -amino/-/dct/
LXII	"	"	"	"	"	6-/4',6'-8'-trójsulfonaftyl-1- -amino/-/dct/
LXIII	"	"	"	"	"	6-/2',4'-dwumetylo-6-sulfoani- lino/-/dct/
LXIV	"	"	"	"	"	6-/4'-metoksy-3'-sulfoanili- no/-/dct/
LXV	"	"	"	"	"	6-/4'-chloro-3'-sulfoanilino/- -/dct/
LXVI	CO ₂ H	H	"	3-sulfobenzyl	"	6-/2'-sulfoanilino/-/dct/
LXVII	"	"	OC ₂ H ₅	"	"	6-/3'-sulfoanilino/-/dct/
LXVIII	H	CO ₂ H	H	"	"	"
LXIX	OCH ₃	OC ₂ H ₅	"	etyl	"	6-/3'-amino-4'-sulfoanilino/- -/dct/
LXX	"	"	"	"	"	6-/4'-amino-3'-sulfoanilino/- -/dct/

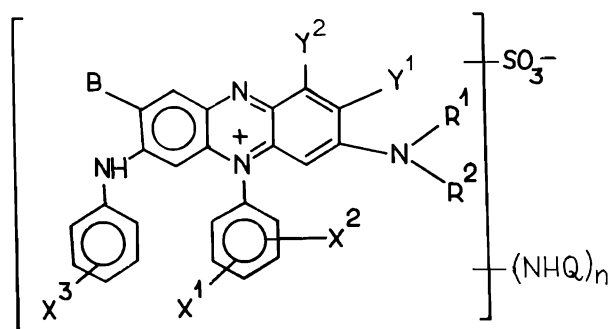
Przykład LXXI. Postępowano jak w przykładzie I, lecz użyto zamiast 10,4 części kwasu 4-chloroanilino-3-sulfonowego równoważną ilość kwasu 4-metoksyanilino-2-sulfonowego. Otrzymaną aminofenazynę o przypuszczalnym wzorze 14 poddano reakcji z chlorkiem cyjanuru, uzyskując barwnik, który wybarwiał tkaniny bawełniane w odcieniach intensywnie czerwono-niebieskich o bardzo dobrej odporności na pranie i dostatecznej odporności na światło.

Przykład LXXII. Postępowano jak w przykładzie I, lecz zamiast 10,4 części kwasu 4-chloroanilino-3-sulfonowego użyto równoważną ilość kwasu 4-metyloanilino-3-sulfonowego. Otrzymaną aminofenazynę o przypuszczalnym wzorze 15 poddano reakcji z chlorkiem cyjanuru, uzyskując barwnik, który bawełnę lub jedwab wiskozowy wybarwiał w odcieniach intensywnie czerwono-niebieskich o bardziej dobrej odporności na pranie i dostatecznej odporności na światło.

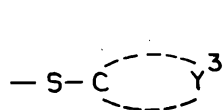
Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania nowych barwników reaktywnych o wzorze ogólnym 1, w którym B oznacza atom wodoru, grupę alkilową lub alkoksy o

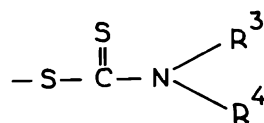
1—4 atomach węgla, jeden z symboli Y¹ i Y² oznacza atom wodoru lub grupę SO₃H a drugi oznacza atom wodoru albo grupę alkilową lub alkoksy o 1—4 atomach węgla, X¹ oznacza grupę alkilową lub alkoksy o 1—4 atomach węgla, atom chloru lub grupę CO₂H, X² oznacza atom wodoru lub grupę SO₃H, X³ oznacza atom wodoru, grupę alkilową o 1—4 atomach węgla lub SO₃H, R¹ i R² są jednakowe lub różne i niezależnie oznaczają grupę benzylową, sulfobenzylową lub alkilową o 1—4 atomach węgla, ewentualnie podstawioną grupą OH lub CN, Q oznacza grupę reaktywną w stosunku do celulozy, n oznacza 1 lub 2, przy tym grupa lub grupy NHQ występują w przyłączonych pierścieniach benzenowych oraz cała cząsteczka barwnika zawiera co najmniej dwie grupy sulfonowe, znamienny tym, że związek o wzorze 12, w którym B, Y¹, Y², X¹, X², X³, R¹, R² i n mają wyżej podane znaczenia, przy czym grupa lub grupy NH₂ występują w przyłączonych pierścieniach benzenowych, poddaje się reakcji ze związkiem heterocyklicznym, który zawiera atom chlorowca i co najmniej jeden podstawnik reaktywny w stosunku do celulozy znajdujący się przy atomie węgla w pierścieniu, przy tym oba reagenty zawierają w sumie co najmniej dwie grupy sulfonowe.



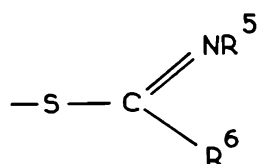
WZÓR 1



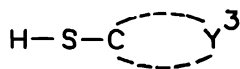
WZÓR 2



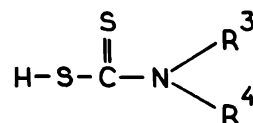
WZÓR 3



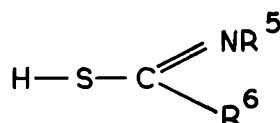
WZÓR 4



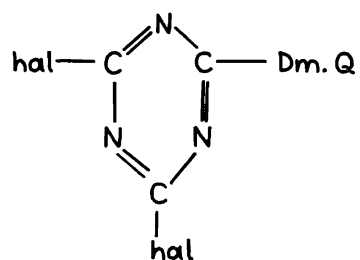
WZÓR 5



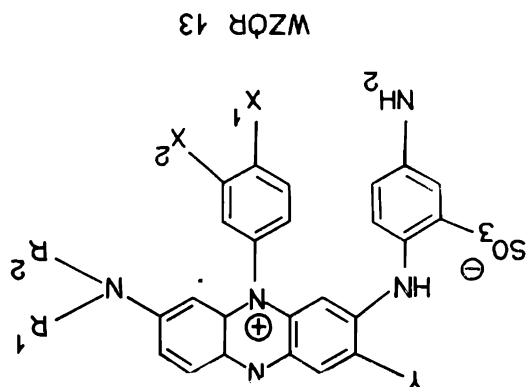
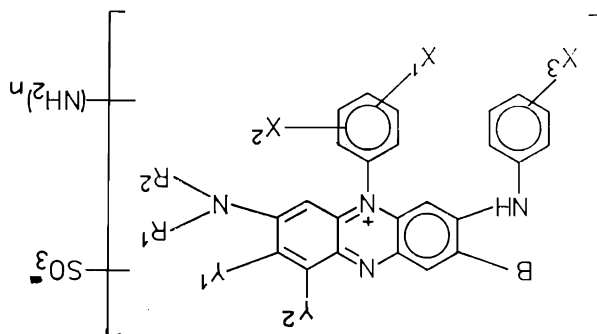
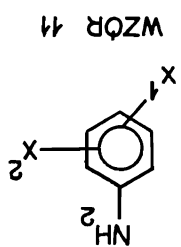
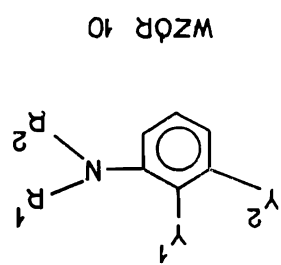
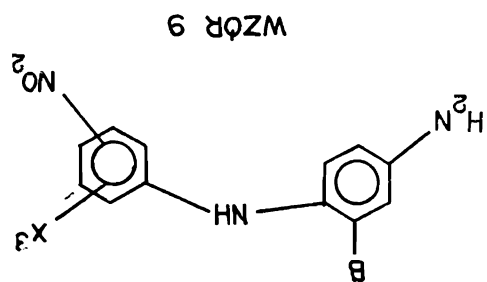
WZÓR 6

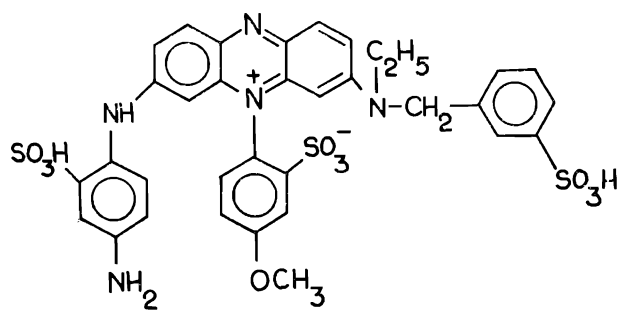


WZÓR 7

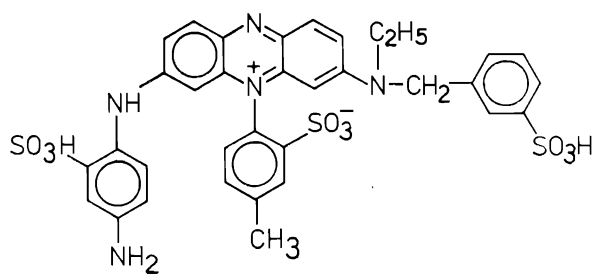


WZÓR 8





WZÓR 14



WZÓR 15