



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 24.07.76 (P. 191408)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 18.12.78

Opis patentowy opublikowano: 15.09.1980

Int. Cl.² C09B 67/00



Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Sandoz Aktiengesellschaft, Bazylea (Szwajcaria)

Środek do barwienia i drukowania

1

Przedmiotem wynalazku jest środek do barwienia i drukowania zawierający czyste asymetryczne kobaltowe kompleksowe związki azowe 1:2 i ich mieszaniny jako składnik barwiący.

Czyste asymetryczne kobaltowe kompleksowe związki azowe 1:2 przedstawione są wzorem 1, w którym X oznacza atom wodoru lub grupę nitrową, R₁ i R₂ niezależnie od siebie oznaczają atomy wodoru, rodniki alkilowe o 1—4 atomach węgla, grupy alkoksylowe o 1—4 atomach węgla, atomy chloru, bromu lub grupy nitrowe, albo R₁ oznacza atom wodoru, chloru lub grupę nitrową, a R₂ oznacza grupę —SO₂NR₃R₄, przy czym grupa sulfonamidowa względnie podstawnik R₃ występują w pozycjach 4 i 5, R₃ oznacza atom wodoru lub ewentualnie podstawiony rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla, R₄ oznacza atom wodoru lub ewentualnie podstawiony rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla, rodnik cykloalkilowy o 5—7 atomach węgla lub rodnik fenyłowy, albo R₃ i R₄ wraz z atomem azotu, z którym są związane, ewentualnie z włączeniem dalszego heteroatomu tworzą niearomatyczny 5- lub 6-członowy pierścień heterocykliczny, B oznacza dwuwartościową grupę składnika biernego szeregu 1- lub 2-naftolu, która ulega sprzęganiu w pozycji 2 lub 1 w położeniu orto w stosunku do grupy hydroksylowej i związana jest z atomem kobaltu poprzez atom tlenu, D oznacza dwuwartościową grupę składnika biernego szeregu 2-naftyloaminy, która ulega sprzęganiu w pozycji 1 w położeniu

2

orto w stosunku do grupy aminowej, albo szeregu 5-aminopirazolu, która ulega sprzęganiu w pozycji sąsiadującej z atomem C związanym z grupą aminową, przy czym atom kobaltu każdorazowo związany jest poprzez funkcję aminową, a M oznacza atom wodoru lub równoważnik bezbarwnego kationu, przy czym cząsteczka zawiera jedną grupę kwasu sulfonowego, która występuje w postaci soli i dodatkowo może zawierać tylko jedną grupę sulfonamidową jako podstawnik R₂ albo w podstawniku D, a poza tym nie zawiera grup —N—C—O—.

Jeżeli R₁ lub R₂ oznacza rodnik alkilowy, to oznaczają one korzystnie rodnik metylowy lub etylowy, zwłaszcza metylowy. Jeżeli R₁ lub R₂ oznacza grupę alkoksylową, to oznaczają one korzystnie grupę metoksylową lub etoksylową.

Jeżeli R₃ lub R₄ oznacza niepodstawiony rodnik alkilowy, to rodnik ten może być liniowy lub rozgałęziony i zawiera korzystnie 1—3 atomy węgla, oznaczając zwłaszcza rodnik metylowy, etylowy lub izopropylowy.

Podstawniki R₃ lub R₄ jako podstawione grupy alkilowe oznaczają proste lub rozgałęzione rodniki alkilowe podstawione jednym lub kilkoma podstawnikami zwykle występującymi w chemii anionowych barwników azowych. Korzystne są rodniki alkilowe zawierające do dwóch podstawników, takich jak atomy chlorowca, korzystnie chloru lub

bromu, grupy hydroksylowe, cyjanowe, grupy alkoksylowe o 1—4 atomach węgla, zwłaszcza grupy metoksylowe lub etoksylowe, albo rodniki fenyłowe, przy czym szczególnie korzystnymi podstawnikami są grupy hydroksylowe, metoksylowe lub etoksylowe, a szczególnie korzystnie występuje tylko jeden podstawnik.

Jeżeli R_1 oznacza podstawiony rodnik cykloalkilowy lub rodnik fenyłowy, to jako podstawniki wchodzi w grę grupy zwykle występujące w chemii anionowych barwników azowych.

Jeżeli R_1 oznacza rodnik cykloalkilowy o 5—7 atomach węgla, to zawiera on korzystnie 5 lub 6 atomów węgla i oznacza zwłaszcza rodnik cykloheksylowy. Podstawiony rodnik cykloalkilowy jest korzystnie podstawiony 1—3 grupami metylowymi.

Rodnik fenyłowy stanowiący R_1 jest korzystnie niepodstawiony. W przypadku, gdy R_1 oznacza podstawiony rodnik fenyłowy, to rodnik fenyłowy zawiera korzystnie do trzech podstawników, takich jak atomy chlorowca, grupy nitrowe (najwyżej dwie), rodniki alkilowe o 1—4 atomach węgla lub grupy alkoksylowe o 1—4 atomach węgla. Rodnik fenyłowy jest korzystnie monopodstawiony chlorem, grupą nitrową, metylową, metoksylową lub etoksylową albo dwupodstawiony dwoma grupami metylowymi, metoksylowymi lub etoksylowymi.

Chlorowiec jako podstawnik rodnika fenyłowego oznacza fluor, chlor lub brom, korzystnie chlor i brom.

W przypadku, gdy R_1 i R_2 wraz z atomem azotu, z którym są związane, tworzą pierścień heterocykliczny, to stanowi on zwłaszcza pierścień piroldynowy, piperydynowy lub morfolinowy.

Podstawnik R_1 korzystnie oznacza R'_1 , który stanowi atom wodoru, rodnik alkilowy o 1—3 atomach węgla lub grupę β - lub γ -hydroksyalkilową o 2 lub 3 atomach węgla, a zwłaszcza atom wodoru. Podstawnik R_1 korzystnie oznacza R''_1 , który stanowi atom wodoru, rodnik alkilowy o 1—3 atomach węgla, rodnik β - lub γ -hydroksyalkilowy o 2 lub 3 atomach węgla, grupę $R_{11}O-(CH_2)_n$, w której R_{11} oznacza grupę metylową lub etylową, a n oznacza 2, 3 lub 4, korzystnie 2 lub 3, niepodstawiony rodnik fenyłowy, rodnik fenyłowy monopodstawiony chlorem, grupą nitrową, metylową, metoksylową lub etoksylową, albo rodnik fenyłowy dwupodstawiony dwoma grupami metylowymi, metoksylowymi lub etoksylowymi, a zwłaszcza oznacza R'''_1 , który stanowi rodnik metylowy, etylowy, izopropylowy, 2-hydroksyetyłowy, grupę $-CH_2-CH(OH)-CH_3$, $-(CH_2)_3-OCH_3$ lub rodnik fenyłowy, a szczególnie korzystnie oznacza R''''_1 , który stanowi rodnik metylowy, grupę $-(CH_2)_3-OCH_3$ lub rodnik fenyłowy.

Korzystnie R_1 oznacza R'_1 , który stanowi atom wodoru, rodnik metylowy, atom chloru lub grupę nitrową, a zwłaszcza atom wodoru, chloru lub grupę nitrową, a R_1 korzystnie oznacza R'_1 , który stanowi atom chloru lub grupę nitrową, albo też, gdy R_1 oznacza atom wodoru, oznacza grupę $-SO_2NHR_4''$, a zwłaszcza grupę $-SO_2NHR_4'''$. Szczególnie korzystnie R_1 i R_2 oznaczają grupę nitrową i/lub chlor.

W przypadku, gdy jeden z podstawników R_1 i R_2 oznacza atom wodoru, a drugi z tych podstawników

ma znaczenie inne niż atom wodoru, to podstawnik występuje korzystnie w położeniu 4 lub 5. Jeżeli obydwa podstawniki R_1 i R_2 mają znaczenie inne, niż atom wodoru, to podstawniki te występują korzystnie w położeniu 4 i 6, z tym ograniczeniem, że jeżeli R_2 oznacza grupę $-SO_2NR_3R_4$, to obydwa podstawniki występują w położeniu 4 i 5.

Dwuwartościowa grupa B oznacza korzystnie grupę o wzorze (a), (b), (c) lub (d), przy czym Y_1 oznacza atom wodoru, grupę alkilową lub alkoksylową o 1 lub 2 atomach węgla w rodnikach alkilowych, zwłaszcza grupę metylową lub metoksylową, albo atom chloru lub bromu.

Korzystnie Y_1 oznacza Y'_1 , który stanowi atom wodoru, rodnik metylowy lub grupę metoksylową.

Szczególnie korzystnie B oznacza B' , który oznacza grupę o wzorze (a), (c), (d) albo grupę o wzorze (b), w którym Y_1 oznacza Y'_1 .

Dwuwartościowa grupa D oznacza korzystnie grupę o wzorze (e) lub (f), przy czym R_5 oznacza atom wodoru, rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla lub grupę o wzorze (g) lub (h), jeden z symboli R_5 i R_7 oznacza atom wodoru, a drugi oznacza atom wodoru, chloru, bromu, grupę alkilową lub alkoksylową o 1 lub 2 atomach węgla w rodnikach alkilowych, korzystnie grupę metylową lub metoksylową, albo grupę trójfluorometylową, R_5 oznacza atom wodoru lub grupę metylową, R_6 oznacza grupę metylową, albo R_5 oznacza atom wodoru, a R_6 oznacza atom chloru lub bromu, Y_2 oznacza atom wodoru albo grupę $-SO_2NHR_{10}$ w pozycji 5 lub 6, R_{10} oznacza atom wodoru, rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla lub rodnik hydroksyalkilowy o 2—4 atomach węgla, R_{11} oznacza atom wodoru, rodnik alkilowy o 1—4, korzystnie 1 lub 2 atomach węgla, zwłaszcza rodnik metylowy, grupę alkoksylową o 1 lub 2 atomach węgla w rodnikach alkilowych, korzystnie grupę metoksylową, albo rodnik fenyłowy, R_{12} oznacza atom wodoru, rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla, zwłaszcza 1 lub 2 atomach węgla, rodnik fenyloalkilowy o 1—4, zwłaszcza 1 lub 2 atomach węgla w części alkilowej, grupę o wzorze 5, rodnik cykloheksylowy albo grupę o wzorze (i), w której Z_1 oznacza atom wodoru, a Z_2 oznacza atom wodoru, fluoru, chloru, bromu, rodnik alkilowy o 1—4, korzystnie 1 albo 2 atomach węgla, grupę alkoksylową o 1 albo 2 atomach węgla w części alkilowej, grupę nitrową lub trójfluorometylową we wszelkich możliwych położeniach, albo $Z_1=Z_2$ i oznaczają atomy chloru, bromu, grupy metylowe lub metoksylowe, przy czym gdy $Z_1=Z_2$ i oznaczają atomy chloru, obydwa atomy chloru mogą występować w pozycjach 2,3; 2,4; 2,5; 2,6 lub 3,4, gdy $Z_1=Z_2$ i oznaczają atomy bromu, obydwa atomy bromu mogą występować w pozycjach 2,4 lub 3,5, gdy $Z_1=Z_2$ i oznaczają rodniki metylowe, obydwa rodniki metylowe mogą występować w pozycjach 2,3; 2,4; 2,5; 2,6 lub 3,5, a gdy $Z_1=Z_2$ i oznaczają grupy metoksylowe, obydwa grupy metoksylowe mogą występować w pozycjach 3,4, albo gdy $Z_1 \neq Z_2$, to stanowią one podstawnik 3-chloro-2-metyłowy, 4-chloro-2-metyłowy, 5-chloro-2-metyłowy, 4-bromo-2-metyłowy lub 5-chloro-2-metoksyłowy.

Podstawniki Z_1 i Z_2 stanowią korzystnie pod-

stawniki Z'_1 i Z'_2 i oznaczają niezależnie od siebie atomy wodoru, chloru lub rodniki metylowe. Jeżeli R_4 oznacza rodnik alkilowy, to oznacza korzystnie rodnik metylowy lub etylowy.

Jeżeli R_4 oznacza grupę o wzorze (g), to korzystnie jeden z podstawników R_4 i R_7 oznacza atom wodoru, a drugi oznacza atom wodoru, chloru, rodnik metylowy lub grupę metoksylową, a zwłaszcza oznacza atom wodoru, chloru lub grupę metylową.

Jeżeli R_4 oznacza grupę o wzorze (h), to R_4 oznacza korzystnie atom wodoru lub rodnik metylowy, a R_4 oznacza rodnik metylowy, albo R_4 oznacza atom wodoru, a R_4 oznacza chlor.

Korzystnie R_4 oznacza R'_1 , który stanowi atom wodoru, rodnik fenylowy, 2-, 3- lub 4-chlorofenylowy, 2- lub 4-metylofenylowy lub 2,6-dwumetylofenylowy, a zwłaszcza oznacza R'_1 , który stanowi atom wodoru lub rodnik fenylowy, szczególnie korzystnie rodnik fenylowy.

Podstawnik R_{10} jako rodnik alkilowy zawiera korzystnie 1 lub 2 atomy węgla i oznacza zwłaszcza rodnik metylowy, jako rodnik hydroksyalkilowy R_{10} zawiera korzystnie 2 lub 3 atomy węgla z grupą hydroksylową w położeniu β lub γ , przy czym korzystna jest zwłaszcza grupa β -hydroksyalkilowa. Podstawnik R_{10} oznacza korzystnie R'_{10} , który stanowi atom wodoru, rodnik metylowy lub grupę β -hydroksyalkilową o 2 lub 3 atomach węgla.

Korzystnie Y_1 oznacza atom wodoru, zwłaszcza gdy R_4 nie oznacza atomu wodoru, albo grupę $-\text{SO}_2\text{NHR}'_{10}$, zwłaszcza gdy R_4 oznacza atom wodoru, przy czym szczególnie korzystnie oznacza atom wodoru.

Grupa o wzorze (e) korzystnie oznacza grupę o wzorze (e), w którym R_4 ma znaczenie podane dla R'_1 , a Y_1 oznacza atom wodoru lub grupę $-\text{SO}_2\text{NHR}'_{10}$. Korzystnie grupa o wzorze (e) oznacza grupę o wzorze (e'). We wzorze (f) R_{10} oznacza korzystnie rodnik metylowy, a R_{10} oznacza korzystnie grupę o wzorze (i).

Grupa o wzorze (f) oznacza korzystnie grupę o wzorze (f'), przy czym Z_1 i Z_2 korzystnie oznaczają Z'_1 i Z'_2 w wyżej podanych położeniach.

Podstawnik D oznacza korzystnie grupę o wzorze (e), w którym R_4 ma znaczenie podane dla R'_1 , a Y_1 oznacza atom wodoru lub grupę $-\text{SO}_2\text{NHR}'_{10}$, albo grupę o wzorze (f'), a szczególnie korzystnie D oznacza grupę o wzorze (e').

Podstawnik M jako równoważnik bezbarwnego kationu oznacza korzystnie jon metalu alkalicznego, taki jak jon litu, sodu lub potasu, a zwłaszcza sodu, a także jon amonowy, albo jon wywodzący się od organicznych amin, takich jak niepodstawione lub podstawione alkiloaminy, w których niepodstawione grupy alkilowe zawierają korzystnie 1–3 atomy węgla i w których grupy alkilowe korzystnie podstawione grupami hydroksylowymi zawierają 2–4 atomy węgla. Jako przykłady takich jonów alkiloamoniowych wymienia się jon mono-, dwu-, trój- i czterometyloamoniowy, trójetyloamoniowy i mono-, dwu- i trójetanoloamoniowy.

Można również stosować aminy, których obecność w postaci jonu amoniowego w kobaltowych związkach kompleksowych 1:2 obniża ich rozpuszczalność w wodzie, tak że można je rozpuszczać jedynie w

rozpuszczalnikach organicznych lub z dodatkiem rozpuszczalników organicznych. Jako aminy takie wymienia się na przykład N-etylo-N-heksyloaminę, cykloheksyloaminę, N,N-dwucykloheksyloaminę lub też aminy cykliczne, na przykład morfolinę.

Kobaltowe związki kompleksowe 1:2 o wzorze 1, w którym M oznacza atom wodoru, mogą również być niekiedy trudno rozpuszczalne w wodzie. Kation grupy sulfonowej może być taki sam lub inny, jak kation wymieniony dla M, z wyjątkiem wodoru.

Korzystne kobaltowe związki kompleksowe 1:2 odpowiadają wzorowi 1a, w którym dwuwartościowa grupa D' oznacza grupę o wzorze (e) lub (f) z tym, że jeżeli D' oznacza grupę o wzorze (e), R_4 tylko wtedy oznacza atom wodoru, gdy Y_1 oznacza grupę $-\text{SO}_2\text{NHR}'_{10}$ albo B oznacza grupę o wzorze (b), (c) lub (d). Spośród związków o wzorze 1a korzystne są te, w których R_4 ma znaczenie podane dla R'_1 , a Y_1 oznacza atom wodoru lub grupę $-\text{SO}_2\text{NHR}'_{10}$.

Szczególnie korzystne związki odpowiadają wzorowi 1b, w którym R'_1 oznacza atom wodoru, rodnik metylowy, atom chloru lub grupę nitrową, a zwłaszcza atom wodoru, chloru lub grupę nitrową; a R'_1 oznacza atom chloru lub grupę nitrową, albo R'_1 oznacza atom wodoru, a R'_1 oznacza grupę $-\text{SO}_2\text{NHR}'_4$, a szczególnie korzystnie grupę $-\text{SO}_2\text{NHR}'_4$ w pozycji 4 lub 5, a B' oznacza grupę o wzorze (a), (c), (d) lub (b), w których Y_1 ma znaczenie podane dla Y'_1 , albo też wzorowi 1c, w którym podstawniki mają znaczenie wyżej podane.

Spośród związków o wzorze 1b szczególnie korzystne są związki, w których jeden z podstawników R_4 i R_7 oznacza atom wodoru, a drugi oznacza atom wodoru, chloru, grupę metylową lub metoksylową, a zwłaszcza atom wodoru, chloru lub rodnik metylowy.

Spośród związków o wzorze 1c szczególnie korzystne są te, w których Z_1 i Z_2 mają znaczenie podane dla Z'_1 i Z'_2 .

Kobaltowe związki kompleksowe 1:2 można stosować również w postaci ich mieszanin. Mieszaniny takie można otrzymać przez zmieszanie odpowiednich kobaltowych związków kompleksowych 1:2 o wzorze 1, albo też już przy wytwarzaniu związków o wzorze 1 przez wprowadzanie mieszanin jednego lub drugiego składnika wyjściowego.

Czyste asymetryczne kobaltowe związki kompleksowe 1:2 o wzorze 1 lub ich mieszaniny otrzymuje się w ten sposób, że kobaltowy związek kompleksowy 1:1, który w postaci wolnego kwasu odpowiada wzorowi 2, w którym L_1 i L_2 oznaczają ligandy o jednym ząbieniu, a X i B mają znaczenie wyżej podane, albo mieszaninę związków o wzorze 2, poddaje się reakcji ze związkiem o wzorze 3, w którym R_4 , R_4 i D mają znaczenie wyżej podane, albo z mieszaniną związków o wzorze 3.

Do reakcji wytwarzania asymetrycznych kobaltowych związków kompleksowych 1:2 stosuje się korzystnie związki wyjściowe w ilościach stechiometrycznych. Jako ligandy o jednym ząbieniu L_1 i L_2 stosuje się na przykład bezbarwne cząsteczki nieorganiczne lub organiczne, zawierające ugrupowanie tlenowe lub azotowe o właściwościach do-

natora elektronów, a zwłaszcza cząsteczki wody. Reakcję można prowadzić na przykład w roztworze wodnym i/lub w rozpuszczalniku organicznym, takim jak niższy alkohol alifatyczny, na przykład etanol, albo amid kwasu karboksylowego, na przykład formamid, lub ich alkilowane pochodne, albo też glikole, na przykład glikol etylenowy, glikol dwu- lub trójetylenowy albo ich etery. Reakcję prowadzi się korzystnie w środowisku obojętnym lub alkalicznym, przy czym ulega ona zakończeniu po przereagowaniu całości wprowadzonego kompleksu kobaltowego 1:1. Następnie kobaltowy związek kompleksowy 1:2 wyodrębnia się w znany sposób, na przykład drogą wysalania lub słabego zakwaszenia i po przemyciu roztworem soli zbiera i suszy.

Tak otrzymane asymetryczne kobaltowe związki kompleksowe 1:2 o wzorze 1 odznaczają się bardzo wysokim stopniem czystości, zawierają one możliwe symetryczne kompleksy kobaltowe 1:2 w nie spodziewanie niewielkiej ilości (mniej niż 10%).

Stosowane jako związki wyjściowe kompleksy kobaltowe 1:1 o wzorze 2 można wytwarzać na przykład w ten sposób, że na 1 mol związku o wzorze 4, w którym X i B mają znaczenie wyżej podane, działa się co najmniej 1 molem oddającego kobalt związku w postaci soli kobaltu (II) w obecności nieorganicznego azotynu w stosunku 2—6 moli azotynu na 1 gramoatom kobaltu. Takie kobaltowanie 1:1 prowadzi się analogicznie do znanych metod.

Asymetryczne kompleksy kobaltowe 1:2 o wzorze 1 lub ich mieszaniny można również otrzymać wychodząc z odpowiedniego zawierającego azotyn kompleksu kobaltowego 1:1 ze związku o wzorze 3 lub ich mieszanin przez reakcję z wolnym od metalu związkiem o wzorze 4 lub ich mieszaniną.

W zależności od zastosowanych warunków reakcji i wyodrębniania (na przykład od zasady stosowanej w reakcji do uzyskania alkalicznych wartości pH albo od soli stosowanej do wysalania barwnika) otrzymuje się związki o wzorze 1, w którym M korzystnie oznacza jon metalu alkalicznego, takiego jak lit, sód lub potas albo jon amonowy, przy czym M może mieć także samo znaczenie, jak kation w grupie sulfonowej występującej w postaci soli lub też znaczenie inne. Jeżeli wyodrębnianie prowadzi się w środowisku słabo kwaśnym, to otrzymuje się kompleksy kobaltowe 1:2, w których M oznacza atom wodoru, lecz grupa sulfonowa występuje w postaci soli. Związki takie można ewentualnie przeprowadzić w odpowiednie sole metali alkalicznych lub sole amoniowe drogą reakcji z wodorotlenkami metali alkalicznych lub organicznymi aminami, przy czym ewentualnie następuje również wymiana kationu grupy sulfonowej.

Związki o wzorze 3 i 4 są znane lub można je otrzymać w znany sposób ze znanych związków wyjściowych.

Asymetryczne kobaltowe związki kompleksowe 1:2 o wzorze 1 oraz ich mieszaniny, które korzystnie stosuje się w postaci soli, takich jak sole metali alkalicznych, zwłaszcza sodu, a także sole amonowe lub sole amin organicznych, nadają się do barwienia i drukowania organicznych substratów zawierających azot, zwłaszcza naturalnych i synte-

tycznych poliamidów, takich jak wełna, jedwab lub nylon, albo poliuretanów oraz do barwienia skóry, przy czym uzyskuje się wybarwienia szare lub czarne w tonach czerwonych, zielonkawych lub niebieskawych, a zwłaszcza obojętnych (w zależności od stosowanej ilości barwnika), a także wybarwienia czerwone do brązowych.

Związki o wzorze 1, które ze względu na zawarte w nich kationy są dobrze rozpuszczalne w wodzie, można stosować również do barwienia metali, zwłaszcza do uzyskanych metodą anodową warstw oksydowanych na metalicznym gli ie.

Związki o wzorze 1, które ze względu na zawarte w nich kationy są rozpuszczalne w rozpuszczalnikach organicznych, a trudno rozpuszczalne lub nie rozpuszczalne w wodzie, można stosować do wytwarzania lakierów drukarskich i tuszu do długopisów.

Barwniki o wzorze 1 można stosować same albo w postaci ciekłych lub stałych preparatów.

Do ciekłych preparatów farbiarskich w postaci trwałych stężonych roztworów podstawowych stosuje się korzystnie rozpuszczalne w wodzie rozpuszczalniki organiczne ewentualnie w mieszaninie z wodą, przy czym można dodawać również zwykłe środki pomocnicze, takie jak środki ułatwiające rozpuszczanie, np. mocznik lub alkalicznie reagujące substancje organiczne lub nieorganiczne. Te roztwory podstawowe można rozcieńczać wodą. Preparaty takie można wytwarzać na przykład według niemieckiego opisu wyłożeniowego nr 1 619 470 lub ogłoszonego niemieckiego opisu nr 2 033 989. Można stosować również stężone trwałe preparaty wodne, do których dodano zwykłe środki pomocnicze.

Stale preparaty farbiarskie, które można stosować w postaci proszku lub w postaci granulatu o średniej wielkości ziarna co najmniej 20 μ , zawierają zwykle dla takich preparatów środki pomocnicze, takie jak określone ilości środków do nastawiania barwnika oraz dalsze dodatki. Takie stałe preparaty można otrzymać na przykład według angielskiego opisu patentowego nr 1 370 845. Stałe preparaty farbiarskie są łatwo rozpuszczalne w wodzie, tak że można w prosty sposób uzyskiwać kąpiele farbiarskie o precyzyjnych możliwościach dozowania.

Wybarwienia uzyskiwane za pomocą kobaltowych związków kompleksowych 1:2 mają bardzo dobre właściwości, zwłaszcza odporność na działanie światła zarówno w przypadku powyższych związków samych, jak i w połączeniu ze strukturalnie podobnymi barwnikami, a także odporność na działanie wilgoci. Ponadto są odporne na ścieranie i wykazują dobrą odporność na karbonizację, prasowanie, chlorowanie wełny oraz na kwasy i alkalia.

Nowe barwniki dzięki swej asymetrycznej budowie ciągną na włókna poliamidowe ze środowiska obojętnego i wykazują pożądaną właściwość wyciągania w tym samym tonie. W jednokąpielowych procesach farbiarskich wykazują one ponadto jednakową zdolność wbudowywania się na wełnie i na nylonie. Nowe barwniki nadają się również dobrze do kombinowanego barwienia z innymi asymetrycznymi lub symetrycznymi azowymi barwnikami

kompleksowymi z metalem 1:2. Przy drukowaniu wykazują one bardzo dobrą rozpuszczalność, przy czym uzyskuje się trwałe pasty do drukowania dobrze wbudowujące się na wszystkich rodzajach poliamidów.

W poniższych przykładach bliżej objaśniających wynalazek części oznaczają części wagowe, części objętościowe występują do części wagowych w stosunku litr na kg. Temperatury podane są w stopniach Celsjusza.

Przykład I. W 600 częściach wody i 300 częściach etanolu miesza się 45 części barwnika otrzymanego przez kwaśne sprzęganie dwuazowanego 2-amino-4,6-dwunitro-1-hydroksybenzen z 2-(3'-chlorofenylo)-aminonaftalenem oraz pastę kompleksu kobaltowego 1:1 otrzymanego z 44 części barwnika monoazowego z kwasu 1-amino-2-hydroksy-6-nitronaftaleno-4-sulfonowego i 2 hydroksy-naftalenu, którego wytwarzanie opisano poniżej, i przez dodanie roztworu wodorotlenku sodowego nastawia się wartość pH na 11,0—11,5. Następnie ogrzewa się do temperatury 30° i miesza w ciągu 24 godzin w tej temperaturze. Jeżeli po upływie tego okresu mieszania jeszcze stwierdza się obecność produktów wyjściowych, to temperaturę podwyższa się w ciągu 2 godzin do 80° i tak długo miesza, aż obydwa związki wyjściowe znikną całkowicie. Podczas całego procesu należy utrzymywać wartość pH 11,0—11,5.

Chromatogram tak utworzonego asymetrycznego kompleksu kobaltowego 1:2 nie może uwidocznić barwnika wolnego od metalu lub tylko jego nieznaczne ślady, a kompleksu kobaltowego 1:1 nie może uwidocznić w ogóle. Barwnik wysala się dodatkiem chlorku sodowego, odsącza, przemywa 5% roztworem chlorku sodu i suszy. Barwnik ten odpowiada wzorowi 6 i odznacza się wysokim stopniem czystości (łącznie najwyżej 5% wprowadzonych barwników monoazowych ulega przekształceniu w symetryczne kompleksy 1:2). Barwnik rozpuszcza się bardzo dobrze w wodzie i barwi naturalne i syntetyczne włókna poliamidowe, takie jak wełna i nylon, w odcieniach szarych lub czarnych, przy czym barwnik ciągnie bardzo dobrze i w równej tonacji z obojętnej kąpieli.

Wybarwienia posiadają bardzo dobrą ogólną odporność na wilgoć i doskonałą odporność na światło, ponadto dobrą odporność na ścieranie.

Stosowany jako materiał wyjściowy kompleks kobaltowy 1:1 można wytwarzać w sposób następujący:

W naczyniu szklanym rozpuszcza się 28 części siarczanu kobaltu (II). 7 H₂O i 28 części azotynu sodowego w 500 częściach wody. Następnie dobrze mieszając wprowadza się 44 części barwnika monoazowego z kwasu 1-amino-2-hydroksy-6-nitronaftaleno-4-sulfonowego i 2-hydroksynaftalenu. Wartość pH w czasie i po dodawaniu barwnika monoazowego nastawia się na 5,6—6,0 i utrzymuje w tym zakresie w ciągu około 20 godzin, aż do chwili, gdy barwnik wyjściowy zostanie całkowicie przeprowadzony w kompleks kobaltowy 1:1. W czasie metalizacji utrzymuje się temperaturę 20—30°.

Kompleks kobaltowy 1:1 wytrąca się drogą wyśalania chlorkiem sodu, odsącza i przemywa 20% roztworem chlorku sodowego, aż do uzyskania przesączu pozbawionego kobaltu. Otrzymaną pastę kompleksu kobaltowego 1:1 można bezpośrednio stosować do reakcji otrzymywania asymetrycznych kobaltowych związków kompleksowych 1:2.

W następującej tablicy podana jest budowa dalszych barwników, które można wytwarzać w sposób opisany w przykładzie I. W kolumnie ostatniej podane są wybarwienia uzyskiwane za pomocą tych barwników na poliamidzie, przy czym wybarwienia te wykazują analogiczną trwałość, jak w przypadku barwnika z przykładu I. Podane w ostatniej kolumnie tablicy oznaczenia oznaczają następujące odcienie wybarwień:

- a — czarny
- b — czerwono czarny
- c — zielonkawo czarny
- d — niebieskawo czarny
- e — brązowy
- f — czerwono brązowy
- g — bordowy
- h — czerwono-bordowy
- i — rubinowy

Tablica

Przykład nr	Związki o wzorze 4 (wprowadzane jako kompleks Co 1:1)	Związki o wzorze 3 (wolne od metalu)	Odcień
1	2	3	4
II	Kwas 1-amino-2-hydroksy-6-nitronaftaleno-4-sulfonowy → 2-hydroksy-naftalen	2-amino-4-chloro-1-hydroksy-6-nitrobenzen → 2-fenyloaminonaftalen	a
III	—, —	2-amino-4,6-dwunitro-1-hydroksybenzen → 2-aminonaftalen	a
IV	—, —	2-amino-4,6-dwunitro-1-hydroksybenzen → 2-fenyloaminonaftalen	a
V	—, —	2-amino-1-hydroksybenzen → 2-fenyloaminonaftalen	e
VI	—, —	2-amino-1-hydroksy-4-metylo-6-nitrobenzen → 2-(4'-chlorofenylo)aminonaftalen	a

1	2	3	4
VII	Kwas 1-amino-2-hydroksy-6-nitronaftaleno-4-sulfonowy $\longrightarrow$ 2-hydroksynaftalen	2-amino-1-hydroksy-4-metoksybenzen $\longrightarrow$ 2-fenyloaminonaftalen	a
VIII	—,—	amid kwasu 2-amino-1-hydroksybenzeno-4-sulfonowego $\longrightarrow$ 2-(2',6'-dwumetylofenylo)-aminonaftalen	b
IX	—,—	amid kwasu 2-amino-1-hydroksybenzeno-4-N-(3'-metoksypropylo)-sulfonowego $\longrightarrow$ 2-fenyloaminonaftalen	b
X	—,—	amid kwasu 2-amino-1-hydroksybenzeno-4-N-fenylosulfonowego $\longrightarrow$ 2-fenyloaminonaftalen	b
XI	—,—	amid kwasu 2-amino-1-hydroksybenzeno-5-N-metylosulfonowego $\longrightarrow$ 2-(4'-metylofenylo)-aminonaftalen	a
XII	—,—	amid kwasu 2-amino-1-hydroksybenzeno-4-N-(2'-hydroksypropylo)-sulfonowego $\longrightarrow$ 2-fenyloaminonaftalen	b
XIII	—,—	amid kwasu 2-amino-4-chloro-1-hydroksybenzeno-5-sulfonowego $\longrightarrow$ 2-fenyloaminonaftalen	a
XIV	—,—	2-amino-4,6-dwunitro-1-hydroksybenzen $\longrightarrow$ amid kwasu 2-aminonaftaleno-6-N-(2'-hydroksypropylo)-sulfonowego	a
XV	—,—	2-amino-4,6-dwunitro-1-hydroksybenzen $\longrightarrow$ 2-etyloaminonaftalen	a
XVI	—,—	2-amino-1-hydroksy-5-nitrobenzen $\longrightarrow$ 3-metylo-1-fenylo-5-aminopirazol	e
XVII	—,—	2-amino-4,6-dwunitro-1-hydroksybenzen $\longrightarrow$ 3-metylo-1-fenylo-5-aminopirazol	f
XVIII	kwas 1-amino-2-hydroksy-6-nitronaftaleno-4-sulfonowy $\longrightarrow$ 2-hydroksynaftalen oraz kwas 1-amino-2-hydroksynaftaleno-4-sulfonowy $\longrightarrow$ 2-hydroksynaftalen	2-amino-4,6-dwunitro-1-hydroksybenzen $\longrightarrow$ 2-(3'-chlorofenylo)-aminonaftalen	a
XIX	kwas 1-amino-2-hydroksynaftaleno-4-sulfonowy $\longrightarrow$ 2-hydroksynaftalen	—,—	
XX	—,—	2-amino-4,6-dwunitro-1-hydroksybenzen $\longrightarrow$ 2-fenyloaminonaftalen oraz 2-amino-4,6-dwuchloro-1-hydroksybenzen $\longrightarrow$ 2-fenyloaminonaftalen	a
XXI	—,—	2-amino-4,6-dwunitro-1-hydroksybenzen $\longrightarrow$ 2-aminonaftalen	d
XXII	—,—	2-amino-4,6-dwunitro-1-hydroksybenzen $\longrightarrow$ 2-fenyloaminonaftalen	a
XXIII	—,—	amid kwasu 2-amino-1-hydroksybenzeno-4-N-fenylosulfonowego $\longrightarrow$ 2-fenyloaminonaftalen	b
XXIV	—,—	2-amino-1-hydroksy-5-nitrobenzen $\longrightarrow$ 3-metylo-1-(2',5'-dwuchlorofenylo)-5-aminopirazol	g
XXV	—,—	2-amino-4,6-dwunitro-1-hydroksybenzen $\longrightarrow$ 3-metylo-1-fenylo-5-aminopirazol	i

1	2	3	4
XXVI	kwasy 1-amino-2-hydroksy-6-nitronaftaleno-4-sulfonowy $\longrightarrow$ 1-hydroksy-4-metoksynaftalen	2-amino-4,6-dwunitro-1-hydroksy-benzen $\longrightarrow$ 2-fenyloaminonaftalen	c
XXVII	kwasy 1-amino-2-hydroksy-6-nitronaftaleno-4-sulfonowy $\longrightarrow$ 1-hydroksy-4-metylnaftalen	morfolid kwasu 2-amino-1-hydroksy-benzeno-4-sulfonowego $\longrightarrow$ 2-fenyloaminonaftalen	a
XXVIII	—,—	amid kwasu 2-amino-1-hydroksybenzeno-4-N-fenylosulfonowego $\longrightarrow$ 3-metylo-1-fenylo-5-aminopirazol	g
XXIX	kwasy 1-amino-2-hydroksy-naftaleno-4-sulfonowy $\longrightarrow$ 1-hydroksy-4-metoksynaftalen	2-amino-4,6-dwunitro-1-hydroksybenzen $\longrightarrow$ 2-fenyloaminonaftalen	a
XXX	kwasy 1-amino-2-hydroksynaftaleno-4-sulfonowy $\longrightarrow$ 1-hydroksy-4-metylnaftalen	2-amino-6-chloro-4-nitro-1-hydroksybenzen $\longrightarrow$ 2-fenyloaminonaftalen	a
XXXI	kwasy 1-amino-2-hydroksynaftaleno-4-sulfonowy $\longrightarrow$ 1-hydroksy-5-chloronaftalen	1-amino-4,6-dwunitro-1-hydroksybenzen $\longrightarrow$ 2-fenyloaminonaftalen	a
XXXII	kwasy 1-amino-2-hydroksynaftaleno-4-sulfonowy $\longrightarrow$ 1-hydroksy-5,8-dwuchloronaftalen	2-amino-4,6-dwunitro-1-hydroksybenzen $\longrightarrow$ 2-etyloaminonaftalen	a
XXXIII	—,—	amid kwasu 2-amino-1-hydroksybenzeno-4-N,N-dwuetylosulfonowego $\longrightarrow$ 2-fenyloaminonaftalen	b
XXXIV	—,—	2-amino-4-chloro-6-nitro-1-hydroksybenzen $\longrightarrow$ 3-metylo-1-(4'-metylofenylo)-5-aminopirazol	e
XXXV	kwasy 1-amino-2-hydroksy-6-nitronaftaleno-4-sulfonowy $\longrightarrow$ 1-hydroksy-5,8-dwuchloronaftalen	2-amino-4,6-dwuchloro-1-hydroksybenzen $\longrightarrow$ 2-fenyloaminonaftalen	b
XXXVI	kwasy 1-amino-2-hydroksy-6-nitronaftaleno-4-sulfonowy $\longrightarrow$ 1-hydroksy-5,8-dwuchloronaftalen	2-amino-4,6-dwunitro-1-hydroksybenzen $\longrightarrow$ 2-(3'-chlorofenylo)-aminonaftalen	a
XXXVII	—,—	2-amino-4,6-dwuchloro-1-hydroksybenzen $\longrightarrow$ 3-metylo-1-(3'-chlorofenylo)-5-aminopirazol	f
XXXVIII	kwasy 1-amino-2-hydroksy-6-nitronaftaleno-4-sulfonowy $\longrightarrow$ 1-hydroksynaftalen	2-amino-4-chloro-1-hydroksy-5-nitrobenzen $\longrightarrow$ 2-fenyloaminonaftalen	d
XXXIX	kwasy 1-amino-2-hydroksy-6-nitronaftaleno-4-sulfonowy $\longrightarrow$ 2-hydroksynaftale	—,—	d
XL	—,—	2-amino-4-chloro-1-hydroksy-5-nitrobenzen $\longrightarrow$ 2-(3'-chlorofenylo)aminonaftalen	d
XLI	—,—	2-amino-4-chloro-1-hydroksy-5-nitrobenzen $\longrightarrow$ 2-aminonaftalen	d
XLII	—,—	2-amino-4-chloro-1-hydroksy-5-nitrobenzen $\longrightarrow$ 3-metylo-1-fenylo-5-aminopirazol	e
XLIII	—,—	2-amino-1-hydroksy-5-nitrobenzen $\longrightarrow$ 2-fenyloaminonaftalen	d
XLIV	—,—	2-amino-1-hydroksy-5-nitrobenzen $\longrightarrow$ 2-(3'-chlorofenylo)aminonaftalen	d

1	2	3	4
XLV	Kwas-1-amino-2-hydroksy-6-nitronaftaleno-4-sulfonowy $\longrightarrow$ 2-hydroksynaftalen	2-amino-1-hydroksy-5-nitrobenzen $\longrightarrow$ amid kwasu 2-aminonaftaleno-6-N-(2'-hydrokypropylo)sulfonowego	d
XLVI	Kwas-1-amino-2-hydroksynaftaleno-4-sulfonowy $\longrightarrow$ 2-hydroksynaftalen	2-amino-4-chloro-1-hydroksy-5-nitrobenzen $\longrightarrow$ 2-feniloaminonaftalen	d
XLVII	— „ —	2-amino-4-chloro-1-hydroksy-5-nitrobenzen $\longrightarrow$ 3-metylo-1-fenilo-5-aminopirazol	g
XLVIII	— „ —	2-amino-1-hydroksy-5-nitrobenzen $\longrightarrow$ 2-feniloaminonaftalen	d
XLIX	— „ —	2-amino-1-hydroksy-5-nitrobenzen $\longrightarrow$ 3-metylo-1-fenilo-5-aminopirazol	g
L	— „ —	2-amino-1-hydroksy-5-nitrobenzen $\longrightarrow$ 2-aminonaftalen	d

Przykład LI. Barwienie

Rozpuszcza się 0,03 g (w celu uzyskania odcienia szarego) względnie 0,15 g (w celu uzyskania odcienia czarnego) barwnika według przykładu I w 300 częściach wody i dodaje jeszcze 0,2 g siarczanu amonu. Następnie wprowadza się do kąpieli zwilżony materiał (5 g gabardyny wełnianej lub 5 g satyny nylonowej) i ogrzewa w ciągu 30 minut do temperatury wrzenia. Wodę odparowaną w ciągu 30 minut gotowania uzupełnia się, po czym dalej farbuje w ciągu 30 minut w temperaturze wrzenia. Następnie płucze się i suszy, uzyskując wybarwienie szare względnie czarne o bardzo dobrej odporności na światło i wilgoć.

W analogiczny sposób można prowadzić proces barwienia stosując barwniki z przykładów II—L.

Przykład LII. Drukowanie. Poliamid drukuje się pastą drukarską o następującym składzie:

- 50 części barwnika według przykładu IV
- 50 części mocznika
- 50 części środka ułatwiającego rozpuszczanie (np. glikolu tioduetylenowego)
- 300 części wody
- 500 części odpowiedniego zagęszczacza (np. opartego na mące z ziaren chleba świętojańskiego)
- 60 części środka zakwaszającego (np. winianu amonu)
- 60 części tiomocznika

Zadrukowany materiał włókienniczy paruje się w ciągu 40 minut w temperaturze 102° (para nasycona), po czym płucze na zimno, następnie przemycza w ciągu 5 minut w temperaturze 60° rozcieńczonym roztworem handlowego środka piorącego i ponownie płucze na zimno. Uzyskuje się czarny druk o bardzo dobrej odporności na wilgoć i światło.

W analogiczny sposób można wytwarzać i stosować pasty drukarskie zawierające jako składnik barwiący barwniki z przykładu I, II, III lub V—L.

Zastrzeżenia patentowe

1. Środek do barwienia lub drukowania, **znamienny tym**, że jako składnik barwiący zawiera czyste asymetryczne kobaltowe kompleksowe związki azo-

we 1:2 o wzorze 1, w którym X oznacza atom wodoru lub grupę nitrową, R_1 i R_2 niezależnie od siebie oznaczają atomy wodoru, rodniki alkilowe o 1—4 atomach węgla, grupy alkoksylowe o 1—4 atomach węgla, atomy chloru, bromu lub grupy nitrowe, albo R_1 oznacza atom wodoru, chloru lub grupę nitrową, a R_2 oznacza grupę $-\text{SO}_2\text{NR}_4R_5$, przy czym grupa sulfonamidowa względnie podstawnik R_1 występują w pozycjach 4 i 5, R_3 oznacza atom wodoru lub ewentualnie podstawiony rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla, R_4 oznacza atom wodoru lub ewentualnie podstawiony rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla, rodnik cykloalkilowy o 5—7 atomach węgla lub rodnik fenyłowy, albo R_1 i R_2 wraz z atomem azotu, z którym są związane, i ewentualnie z dalszym heteroatomem tworzą niearomatyczny 5- lub 6-członowy pierścień heterocykliczny, B oznacza dwuwartościową grupę składnika biernego szeregu 1- lub 2-naftolu, która ulega sprzęganiu w pozycji 2 względnie 1 w położeniu orto w stosunku do grupy hydroksylowej i która związana jest z atomem kobaltu poprzez atom tlenu, D oznacza dwuwartościową grupę składnika biernego szeregu 2-naftyloaminy, która ulega sprzęganiu w pozycji 1 w położeniu orto w stosunku do funkcji aminowej, albo szeregu 5-aminopirazolu, która ulega sprzęganiu w położeniu sąsiadującym z atomem węgla związanym z grupą aminową, przy czym atom kobaltu każdorazowo związany jest poprzez funkcję aminową, a M oznacza atom wodoru lub równoważnik bezbarwnego kationu, przy czym cząsteczka zawiera jedną grupę kwasu sulfonowego, która występuje w postaci soli, dodatkowo może zawierać tylko jedną grupę sulfonamidową jako podstawnik R_2 albo w podstawniku D, a poza tym wolna jest od grup $-\text{N}-\overset{\text{I}}{\underset{\text{I}}{\text{C}}}-\text{O}-$, albo mieszaniny tych związków.

2. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera związki o wzorze 1, w którym dwuwartościowa grupa B oznacza grupę o wzorze (a), (b), (c) lub (d), przy czym Y_1 oznacza atom wodoru, grupę alkilową lub alkoksylową o 1 lub 2 atomach

węgla w grupach alkilowych, zwłaszcza grupę metylową lub metoksylową, albo atom chloru lub bromu.

3. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera związki o wzorze 1, w którym dwuwartościowa grupa D oznacza grupę o wzorze (e) lub (f), przy czym R_5 oznacza atom wodoru, rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla lub grupę o wzorze (g) lub (h), jeden z podstawników R_6 i R_7 oznacza atom wodoru, a drugi oznacza atom wodoru, chloru, bromu, grupę alkilową lub alkoksylową o 1 lub 2 atomach węgla w grupach alkilowych, zwłaszcza grupę metylową lub metoksylową, albo grupę trójfluorometylową, R_8 oznacza atom wodoru lub rodnik metylowy, a R_9 oznacza rodnik metylowy, albo R_9 oznacza atom wodoru, a R_9 oznacza atom chloru lub bromu, Y_2 oznacza atom wodoru albo grupę $-SO_2NHR_{10}$ w położeniu 5 lub 6, R_{10} oznacza atom wodoru, rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla lub rodnik hydroksyalkilowy o 2—4 atomach węgla, R_{12} oznacza atom wodoru, rodnik alkilowy o 1—4, zwłaszcza 1 lub 2 atomach węgla, zwłaszcza rodnik metylowy, grupę alkoksylową o 1 lub 2 atomach węgla w grupie alkilowej, zwłaszcza grupę metoksylową, albo rodnik fenyłowy, R_{13} oznacza atom wodoru, rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla, korzystnie o 1 lub 2 atomach węgla, rodnik fenyloalkilowy o 1—4, korzystnie o 1 lub 2 atomach węgla w części alkilowej, grupę o wzorze 5, rodnik cykloheksylowy lub grupę o wzorze (i), w której Z_1 oznacza atom wodoru, a Z_2 oznacza atom wodoru, fluoru, chloru, bromu, rodnik alkilowy o 1—4, korzystnie o 1 lub 2 atomach węgla, grupę alkoksylową o 1 lub 2 atomach węgla w grupie alkilowej, grupę nitrową lub trójfluorometylową we wszelkich możliwych położeniach, albo $Z_1=Z_2$ i oznaczają atomy chloru, bromu, grupy metylowe lub metoksyłowe, przy czym jeżeli $Z_1=Z_2$ i oznacza chlor, to obydwa atomy chloru występują w położeniu 2,3; 2,4; 2,5; 2,6 lub 3,4, jeżeli $Z_1=Z_2$ i oznacza brom,

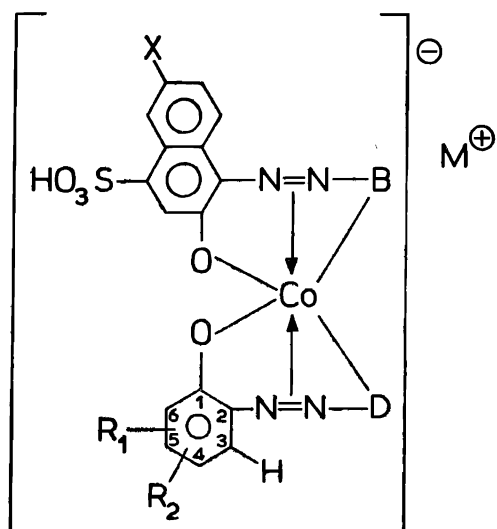
to obydwa atomy bromu występują w położeniu 2,4 lub 3,5, jeżeli $Z_1=Z_2$ i oznacza rodnik metylowy, to obydwie grupy metylowe występują w położeniu 2,3; 2,4; 2,5; 2,6 lub 3,5 i jeżeli $Z_1=Z_2$ i oznacza grupę metoksylową, to obydwie grupy metoksyłowe występują w położeniu 3,4, albo $Z_1 \neq Z_2$ i stanowią podstawnik 3-chloro-2-metyłowy, 4-chloro-2-metyłowy, 5-chloro-2-metyłowy, 4-bromo-2-metyłowy lub 5-chloro-2-metoksyłowy.

4. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera związki o wzorze 1a, w którym dwuwartościowa grupa D' oznacza grupę o wzorze (e) lub (f) według zastrz. 3, z tym, że jeżeli D' oznacza grupę o wzorze (e), R_8 tylko wtedy oznacza atom wodoru, gdy Y_2 oznacza grupę $-SO_2NHR_{10}$ albo B oznacza grupę o wzorze (b), (c) lub (d).

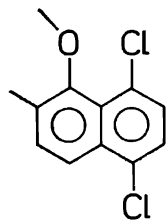
5. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera związki o wzorze 1b, w którym R'_1 oznacza atom wodoru, rodnik metylowy, atom chloru lub grupę nitrową, zwłaszcza atom wodoru, chloru lub grupę nitrową, a R'_2 oznacza atom chloru lub grupę nitrową, albo R'_1 oznacza atom wodoru, a R'_2 oznacza grupę $-SO_2NHR''_4$ w pozycji 4 lub 5, R''_4 oznacza grupę metylową, etylową, izopropylową, 2-hydroksyetylową, grupę $-CH_2-CH(OH)-CH_3$, $-(CH_2)_3-OCH_3$ lub rodnik fenyłowy, B' oznacza grupę o wzorze (a), (c), (d) lub (b), w którym Y_1 oznacza Y'_1 , Y'_1 oznacza atom wodoru, grupę metylową lub metoksylową, a R_6 i R_7 mają znaczenie podane w zastrz. 3.

6. Środek według zastrz. 5, **znamienny tym**, że zawiera związki, w których R'_1 oznacza atom wodoru, R'_2 oznacza grupę $-SO_2NHR_4'''$ w pozycji 4 lub 5, a R_4''' oznacza rodnik metylowy grupę $-(CH_2)_3-OCH_3$ lub rodnik fenyłowy.

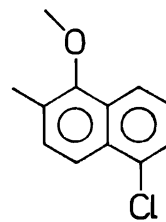
7. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera związki o wzorze 1c, w którym R'_1 , R'_2 i B' mają znaczenie podane w zastrz. 5, a Z_1 i Z_2 mają znaczenie podane w zastrz. 3.



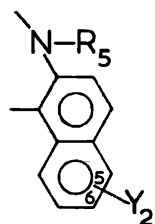
WZÓR 1



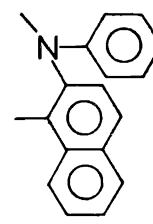
c



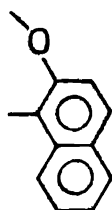
d



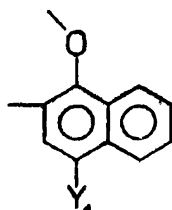
e



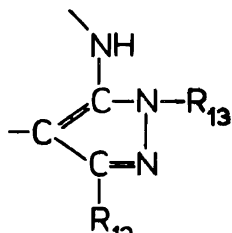
e'



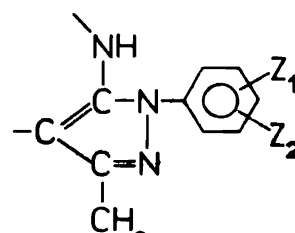
a



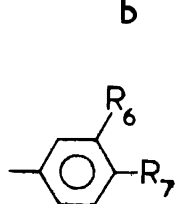
b



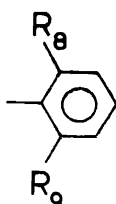
f



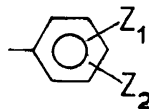
f'



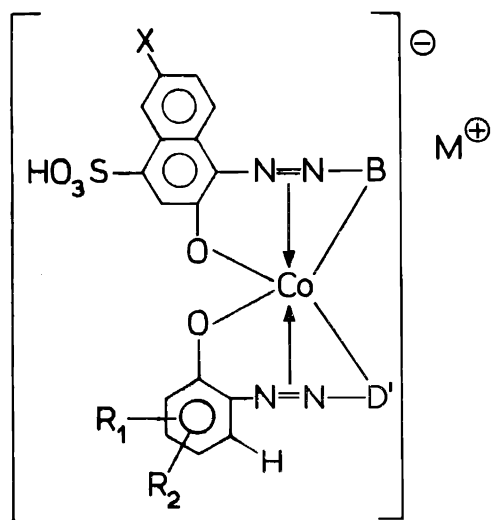
g



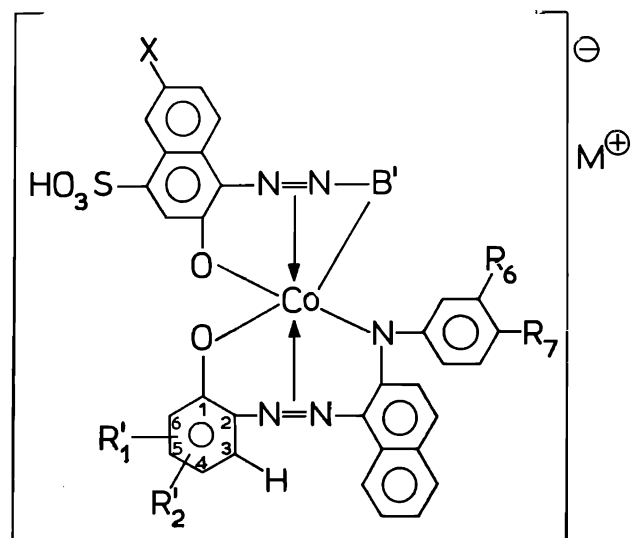
h



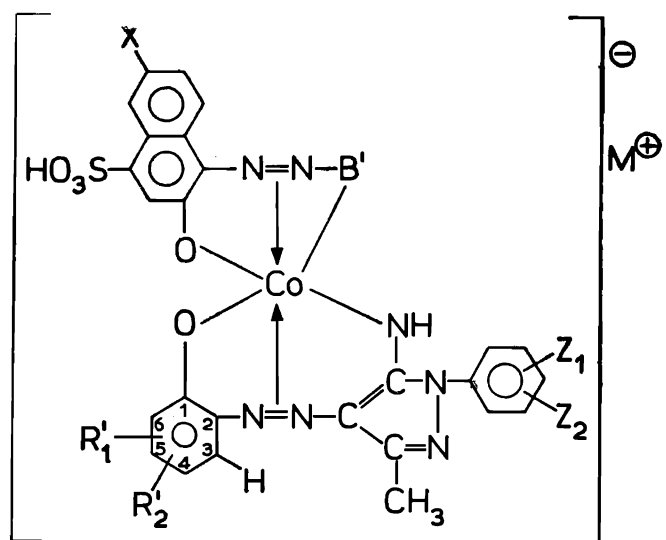
i



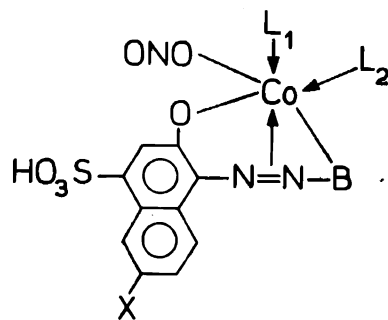
WZÓR 1a



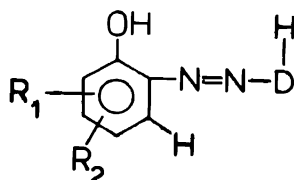
WZÓR 1b



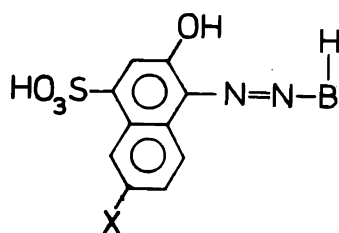
WZÓR 1c



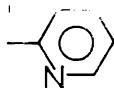
WZÓR 2



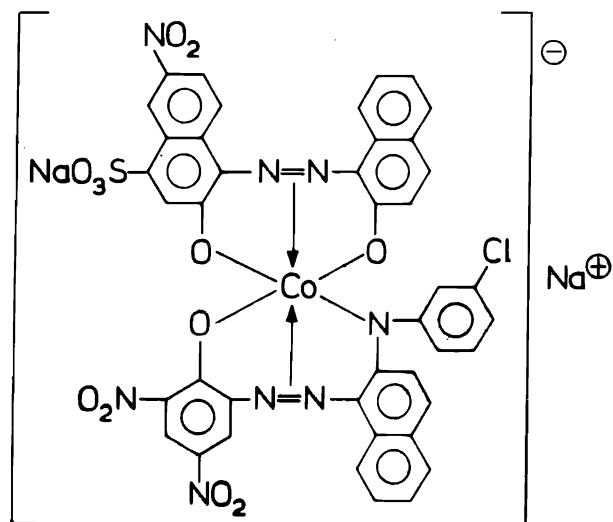
WZÓR 3



WZÓR 4



WZÓR 5



WZÓR 6