

Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl. 22a,62/60

Zgłoszono: 05.IX.1967 (P 122 461)

Pierwszeństwo: 07.IX.1966 Szwajcaria

MKP C09b 62/60

Opublikowano: 29.IX.1973

UKD

Właściciel patentu: Ciba-Geigy A.G., Bazylea (Szwajcaria)

Sposób wytwarzania nowych barwników organicznych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych barwników organicznych o wzorze 1, w którym F oznacza grupę barwnika azowego, antrachinonowego, stylbenowego lub ftalocyjaninowego, Y oznacza grupę $-\text{CO}-$ lub $-\text{SO}_2-$, R oznacza rodnik fenylenowy związany w położeniach meta lub para względem grupy Y i grupy chlorowcopirymidynowej, Z i Z_1 oznaczają atom bromu lub zwłaszcza chloru, m oznacza liczbę 1 lub 2, a n oznacza liczbę całkowitą 1—5.

Szczególnie cenne są takie barwniki, które oprócz wyżej podanej grupy zawierają grupę nadającą rozpuszczalność w wodzie, taką jak ewentualnie acylowana grupa sulfanamidowa, alkilosulfonowa, korzystnie jednak silnie kwaśną grupę nadającą rozpuszczalność w wodzie, taką jak grupa $\text{O}-\text{SO}_3-\text{H}-$, $-\text{COOH}-$, zwłaszcza jednak grupa $-\text{SO}_3\text{H}$. Do barwników wytworzonych sposobem według wynalazku zaliczają się zwłaszcza takie barwniki wyżej podanego rodzaju, które należą do szeregu barwników antrachinonowych, azowych lub ftalocyjaninowych.

Sposób wytwarzania nowych barwników polega według wynalazku na tym, że albo związek o wzorze $-\text{F}-\text{NH}-\text{C}_{n-1}\text{H}_{2n-1}$ kondensuje się ze związkiem o wzorze 2, w których to wzorach F, Y, R, n i m mają wyżej podane znaczenie, a X_2 oznacza atom bromu lub zwłaszcza chloru, albo w przypadku wytwarzania barwników o wzorze 1, w którym F oznacza resztę barwnika azowego, sprzęga się dwu-

2

azowaną aminę o wzorze 3 ze składnikiem sprzęgania o wzorze 4, w których to wzorach R, Y, Z i Z_1 mają wyżej podane znaczenie, p oraz q oznacza liczby 1, 2 lub 3 i $p+q=n+2$, przy czym n ma wyżej podane znaczenie, a D i K oznaczają razem wyżej podaną grupę barwnika F.

Jako substraty stosuje się zwłaszcza barwniki monoazowe zawierające grupy kwasu sulfonowego i wykazujące obecność grup aminowych dających się acylować. Stosować też można związki metalo-

kompleksowe takich związków azowych. Jako środek acylujący stosuje się 4,6-dwuchloro-5-(chloro-karbonylofenylo)-pirymidynę ewentualnie zawierającą w pierścieniu fenylovym dalsze podstawniki. Szczególnie odpowiednim jest środek acylujący o wzorze 28, w którym m oznacza liczbę całkowitą od 1 do 5.

W przypadku wytwarzania barwników o wzorze 1, w którym F oznacza resztę barwnika azowego, w sposobie według wynalazku korzystnie postępuje się tak, że sprzęga się zdwuazowaną aminę i składnik bierny, przy czym co najmniej jeden z tych składników zawiera grupę o wzorze 29, w którym m oznacza liczbę całkowitą od 1 do 5.

Jako przykłady barwników, zawierających dające się acylować grupy aminowe i stosowanych jako surowce wyjściowe, wymienia się następujące: barwniki aminoazowe, otrzymane przez zmydlenie barwników acyloaminoazowych, przez redukcję grupy nitrowej barwników azowych zawierających

grupy nitrowe lub przez sprzęganie zdwuazowanych amin aromatycznych ze składnikami biernymi sprzęgania, zawierającymi poddające się acylowaniu grupy aminowe, jak na przykład 1-amino-3-alkilo- lub acyloaminobenzeny, arylidy kwasów β -ketokarboksylowych, m- lub p-aminofenilo-5-pirazolony, kwasy aminonaftolosulfonowe, zwłaszcza kwasy aminonaftolosulfonowe zawierające grupę aminową w położeniu β , jak na przykład kwas 2-amino-8-hydroksynaftaleno-6-sulfonowy i kwas 3-amino-8-hydroksynaftaleno-6-sulfonowy i podobne, ponadto można stosować jako surowce wyjściowe barwniki szeregu antrachinonu, zawierające grupę aminową, jak i kwas 1-amino-4-(3'- lub 4'-aminofeniloamino)- antrachinono- 2- sulfonowy, kwas 1-amino-4-(4'-aminofeniloamino)-antrachinono-2'-sulfonowy, kwas 1-amino-4-(4'-aminofeniloamino)-antrachinono-2,2'-dwusulfonowy, kwas 1-amino- 4- (4'- aminofeniloamino)- antrachinono-2,2',5-trójsulfonowy, dalej kwas 1,5-dwuhydroksy, 4,8-dwuaminoantrachinono-2,6-dwusulfonowy, kwas 1,4- lub 1,5-dwuaminoantrachinono-2-sulfonowy, ponadto otrzymuje się wartościowe barwniki stosowane jako surowce wyjściowe w niniejszym sposobie, na przykład z mola dwu- trój- lub czterosulfochloroku barwnej pochodnej antrachinonu lub mola trój- lub czterosulfochloroku ftalocyjaniny przez częściowe amidowanie jednym molem dwuaminy, na przykład jednym molem kwasu dwuaminobenzenosulfonowego lub jego jednoacylowych pochodnych, przy czym barwniki te po hydrolizie nieprzereagowanych grup sulfochloroku lub ewentualnie obecnej grupy acyloaminowej zawierają poddającą się acylowaniu grupę aminową, którą zgodnie ze sposobem według wynalazku można kondensować z wyżej podanymi halogenkami kwasu pirymidylo-arylokarboksylowego- lub sulfonowego. Ponadto wchodzi w rachubę jako surowce wyjściowe także metalizowane barwniki aminoazowe, jak na przykład kompleksy niklu lub zwłaszcza miedzi, kobaltu lub chromu barwników o-karboksy-0'-hydroksy, o-hydroksy-o'-amino- lub o,o'-dwuhydroksyazowych.

Barwniki według wynalazku otrzymuje się również przez kondensację na przykład chlorków sulfotftalocyjaniny lub kwasu antrachinonosulfonowego z poddającymi się acylowaniu aminami, które zawierają wyżej podaną grupę kwasu pirymidylo-arylokarboksylowego- lub sulfonowego.

Kondensację barwników zawierających acylowaną grupę aminową z halogenkiem kwasu pirymidylo-arylokarboksylowego- lub -sulfonowego przeprowadza się najlepiej w obecności środka wiążącego kwas jak octan sodu, wodorotlenek sodu, lub węgiel sodu, na przykład w organicznych rozpuszczalnikach, w środowisku wodno-organicznym lub wodnym. Barwniki azowe według wynalazku można także otrzymać na drodze sprzęgania, przy czym co najmniej jeden ze składników musi zawierać najwyżej dwuchlorowcowaną grupę kwasu pirymidylo-(5)-arylokarboksylowego- lub -sulfonowego podstawioną w położeniach 4 i 6 pierścienia pirymidyny atomem chlorowca.

Jako przykłady amin, których związki dwuazoniowe przydatne są do wytwarzania barwników według wynalazku, można wymienić następujące:

amilina, o-, m-, p-toluidyna, o-anizydyna, kwas chloro i/lub — 1-aminobenzeno-2-, -3-, lub -4-sulfonowy, kwas 1-aminobenzeno-3- lub -4-karboksylowy, kwas 1-aminobenzeno-2,5-dwusulfonowy, kwas 4-amino-1-metoksybenzeno-2-sulfonowy, kwas 2-amino-1-metoksybenzeno-4-sulfonowy, kwas 3-amino-6-hydroksy-benzoesowy-5-sulfonowy, kwas 5-acetyloamino-2-aminobenzeno-1-sulfonowy, kwas 4-acetyloamino-2-aminobenzeno-1-sulfonowy, kwas 5-acetyloamino- lub benzoiloamino-2-aminobenzeno-1-karboksylowy, kwas 1-amino-3-(2',4'-dwuchlorotriazynylo(6)-amino-benzeno-4-sulfonowy, kwas 1-amino-3-(2'-chloro-4'-aminotriazynylo-(6)-amino-benzeno-4-sulfonowy, kwas chloro- lub nitroamino-benzenosulfonowy, kwas 1-aminonaftaleno-4-, -6- lub -7-sulfonowy, kwas 2-aminonaftaleno-4-, -6-, -7- lub -8-sulfonowy, kwas 1-aminonaftaleno-1-sulfonowy, kwas 1-aminonaftaleno-3, 6-dwusulfonowy, kwas 2-aminonaftaleno-1, 5-dwusulfonowy, kwas 2-aminonaftaleno-3, -6-, -4,8-, -5,7- lub -6,8-dwusulfonowy kwas 1-(3'- lub 4'-aminobenzoilo)-amino-benzeno-3-sulfonowy, kwas 3-aminopireno-8- lub 10-jednosulfonowy, kwas 3-aminopireno-5,8- lub -5,10-dwusulfonowy, kwas 4-nitro-4'-aminostilbeno-2, 2'-dwusulfonowy, 0-acylowe pochodne kwasów aminonaftalosulfonowych, na przykład 0-acylowe pochodne kwasu 1-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6- lub 4,6-dwusulfonowego, kwas dehydrotoluidynosulfonowy i następnie aminy, które dają barwniki poddające się metalizacji jak 4-chloro-, 4-nitro, lub 4-metylo-2-aminofenol, kwas 6-chloro-, 6-nitro-, lub 6-acetyloamino-2-aminofenolo-4-sulfonowy, kwas 2-aminofenolo-4- lub 5-sulfonowy, kwas 3-amino-2-hydroksy-benzoesowy-5-sulfonowy, amid kwasu 2-aminofenolo-4- lub -5-sulfonowego, 4,6-dwunitro- lub 4,6-dwuchloro-2-aminofenol, kwas 4-chloro- lub 4-nitro-2-aminofenolo-6-sulfonowy, 4-nitro-6-chloro-2-aminofenol, 4-nitro-6-acetyloamino-2-aminofenol; oprócz tego produkty kondensacji halogenków kwasów pirymidylo-(5)-arylokarboksylowego- lub -sulfonowego zawierających w położeniach 4- lub -6 pierścienia pirymidyny atom chlorowca z na przykład monoaminami, które zawierają oprócz dostatecznie zasadowej grupy aminowej zdolne do reakcji z podanymi sulfochlorkami kwasu karboksylowego i sulfonowego jeszcze dodatkowo podstawnik przeprowadzalny w dającą się zdwuazoniować grupę aminową, lub z dwuaminami, które można monoacylować. Do monoacylowania nadają się zwłaszcza aromatyczne dwuaminy, które zawierają w położeniu orto do grupy aminowej nadający ujemność podstawnik, na przykład grupę sulfonową, karboksylową lub atom chloru, jak przykładowo kwas 2,4-dwuaminobenzeno-1-sulfonowy lub 1,4-dwuaminobenzeno-2-sulfonowy.

Jako przykłady biernych składników stosowanych w sposobie według wynalazku należy wymienić: kwas 1-(2',5'-dwuchlorofenilo)-3-metylo-5-pirazolono-4'-sulfonowy, kwas 1-(2'-chlorofenilo)-3-metylo-5-pirazolono-5'-sulfonowy, kwas 1-(naftylo(2'))-3-metylo-5-pirazolono-4', 8'-dwusulfonowy, kwas 1-(2'-chlorofenilo)-3-metylo-5-aminopirazolono-5'-sulfonowego, o-anizydyd acetylooctowego, kwas barbiturowy, kwas 2-hydroksynaftaleno-6-sulfonowy, kwas 2-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy, kwas 2-hydroksynaftaleno-6,8-dwusulfonowy, kwas

2-naftyloamino-5,7-dwusulfonowy, kwas 1-hydroksynaftaleno-4-sulfonowy, kwas 1-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy, kwas 1-aminonaftaleno-6- lub -7-sulfonowy, m-toluidyna, krezydyna, eter dwumetylowy aminohydrochinonu, acetylo-m-fenilenodwumina, kwas 2-akryloamino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy, kwas 5-ureido-5-hydroksynaftaleno-7-sulfonowy, kwas 1-acetyloamino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy, kwas 1-benzoiloamino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy, kwas 1-benzoiloamino-8-hydroksynaftaleno-4,6-dwusulfonowy, kwas 1-amino-2-(4'-nitro-fenylazo)-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy jak również kompleks miedziowy lub kompleks kobaltowy 1:2 kwasu 1-hydroksy-2-(2'-, 4'-dwohydroksy-fenylazo)-benzeno-4-sulfonowego.

Ponadto należy wymienić produkty kondensacji halogenków kwasów pirymidylo(5)-arylo-karboksylowego lub -sulfonowego zawierających w położeniach 4 lub 6 pierścienia pirymidyny atom chlorowca lub dalszy ujemny podstawnik ze związkami, które zawierają oprócz warunkującej sprzęganie grupy aminowej lub hydroksylowej, względnie ketometylenowej, grupę aminową acylującą się podanymi halogenkami kwasu pirymidyloarylokarboksylowego lub -sulfonowego lub podstawnik dający się przeprowadzić po sprzęganiu w taką grupę aminową, przykładowo kwas 2-amino-5-hydroksynaftaleno-7-sulfonowy, lub kwas 1-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6- lub 4,6-dwusulfonowe.

Możliwy sposób wytworzenia halogenków kwasów pirymidylo(5)-arylokarboksylowych, zawierających w położeniach 4 lub 6 pierścienia pirymidyny atom chloru lub bromu może być objaśniony na przykładzie 5-(chlorokarbonylofenylo)-4,6-dwuchloropirymidyny 5-fenyl-4, 6-dwuchloropirymidyna otrzymana sposobem podanym przez Z. Bude-skiński, F. Rubinek i E. Svatek, Coll., Czech. Chem. Comm. 30, 3730 (1956) może być przeprowadzona według brytyjskiego opisu patentowego nr 977 697 przez traktowanie fosgenem lub chlorkiem kwasu szczawiowego w obecności chlorku glinu jako katalizatora w 5-(karboksyfenylo)-4,6-dwuchloropirymidynę. Z tego związku łatwo otrzymuje się 5-(chlorokarbonylofenylo)-4,6-dwuchloropirymidynę przez traktowanie znanymi środkami chłorującymi jak chlorek tionylu, tlenochlorek fosforu, pięciochlorek fosforu itd. Niekiedy jest korzystne przedestylowanie chlorku kwasowego przed reakcją z barwnikiem lub półproduktem. (Temperatura wrzenia 136°C (0,02 mm).

Odpowiednie halogenki kwasów dwuchlorowcopirymidyloarylosulfonowych można przykładowo otrzymać przez sulfochlorowanie odpowiedniej dwuchlorowcoarylopirymidyny, znanym sposobem na przykład za pomocą kwasu chlorosulfonowego i następnie wprowadzenie na lód. Barwniki według wynalazku są nowe. Barwniki te nadają się do barwienia i drukowania najrozmaitszych materiałów, zwłaszcza materiałów o strukturze włóknistej, zawierających wiele grup hydroksylowych, jak substancje zawierające celulozę i to zarówno syntetycznych włókien, na przykład z regenerowanej celulozy, jak też materiałów naturalnych, na przykład lnu, a przede wszystkim bawełny.

Barwniki są rozpuszczalne w wodzie, zatem na-

dają się do barwienia sposobem tak zwanego barwienia bezpośredniego, a także sposobem drukowania lub przez napawanie. Barwniki mogą być utrwalone chemicznie na barwionym materiale przez obróbkę alkaliczną i ciepłą, na przykład parowanie, z wysoką wydajnością i ogólnie w bardzo krótkim czasie. W zasadzie można je stosować i utrwalac także odpowiednim sposobem barwienia na zimno, na przykład sposobem barwienia i długotrwałego utrwalania na zimno.

W celu poprawienia odporności na obróbki mokre zaleca się poddanie dokładnemu płukaniu tak otrzymane wybarwienia i druki wodą zimną i gorącą, ewentualnie przy dodatku środka działającego dyspergującego, lub środka przyspieszającego dyfuzję niezwiązanych części barwnika. Wybarwienia otrzymane na włóknach celulozowych za pomocą barwników według wynalazku odznaczają się z reguły czystością kolorów, dobrą trwałością na światło, a przede wszystkim doskonałą odpornością na obróbkę moką. W szczególności odznaczają się doskonałą odpornością na hydrolizę czynnikami kwaśnymi lub alkalicznymi.

Barwniki według wynalazku nadają się także do barwienia i drukowania materiałów włókienniczych zawierających azot jak skóra, jedwab, a przede wszystkim wełna, jak również włókien superpoliuretanowych z kąpieli słabo alkalicznej, obojętnej lub kwaśnej na przykład z kąpieli z kwasu octowego. Wybarwienia otrzymane na wełnie są wybitnie odporne na pranie i spłśnienie. W poniższych przykładach części oznaczają części wagowe, jeśli nie podano inaczej, procenty oznaczają procenty wagowe, a temperaturę podano w stopniach Celsjusza.

Przykład I. Do zlewki wprowadzono 150 części roztworu 2n octanu sodu i 50 części 10% roztworu węglanu sodu i dodano do tego przy temperaturze pokojowej i mieszaniu kolejno 28,7 części drobno sproszkowanej 5-(chlorokarbonylofenylo)-4,6-dwuchloropirymidyny (produkt surowy) i 36,3 części soli dwusodowej kwasu 1-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowego. Mieszano intensywnie w ciągu 3 godzin przy temperaturze pokojowej i dodano dalej 14,3 części 5-(chlorokarbonylofenylo)-4,6-dwuchloropirymidyny. Mieszano przy temperaturze pokojowej w ciągu 20 godzin. Po stwierdzeniu po tym czasie braku nieacylowanego kwasu 1-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-sulfonowego, odsączono trudno rozpuszczalne produkty uboczne, a z przesączu wytrącono produkt acylowania za pomocą chlorku sodu. Osad zebrano z nuczy.

Wilgotną pozostałość filtracyjną zdyspergowano w wodzie i zdano przy mieszaniu roztworem związku dwuazoniowego 17,3 części kwasu 1-aminobenzeno-2-sulfonowego, otrzymanego znanym sposobem, aż do stwierdzenia nadmiaru związku dwuazoniowego. W czasie sprzęgania utrzymano wartość pH 4—5 za pomocą węglanu sodu. Wysolono chlorkiem sodu i zebrano barwnik na nuczy. Otrzymany produkt barwi włókna celulozowe na kolor czerwony. Przy zastosowaniu zamiast kwasu 1-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowego równych ilości kwasu 1-amino-8-hydroksynaftaleno-4,6-dwusulfonowego i przy sposobie postępowania

wyżej podanym otrzymano barwnik o podobnych właściwościach.

Przykład II. Do zlewki wprowadzono 200 części 2n roztworu octanu sodu i 200 części 10% roztworu węglanu sodu. Do tego dodano przy dobrym mieszaniu 43 części drobno sproszkowanej 5- (chlorokarbonylofenylo)- 4,6- dwuchloropirymidyny i zobojętniony węglan sodu roztwór 53,3 części kwasu 1-amino-4-(2'-sulfo-6'-karboksy-4'-amino-fenylo)-aminoantrachinono-2-sulfonowego. Mieszano w ciągu 24 godzin przy temperaturze pokojowej. Po zakończonym acylowaniu odsączono trudno rozpuszczalne produkty uboczne. Z przesączu wytrącono powstały barwnik przez dodanie chlorku sodu. Zebrano osad na nuczcy i przemyto roztworem chlorku sodu, a następnie małą ilością wody. Osad wysuszono pod próżnią i sproszkowano. Tak otrzymany barwnik barwi włókna celulozowe na czyste żywe niebieskie kolory. Przy zastosowaniu zamiast kwasu 1-amino-4-(2'-sulfo-6'-karboksy-4'-aminofenylo)-aminoantrachinono-2-sulfonowego równoważnych ilości związków podanych w kolumnie I poniższej tabeli i przy zastosowaniu wyżej podanego sposobu otrzymano barwniki, które barwią włókna celulozowe na kolory podane w kolumnie II.

Nr	I	II
(2)	kwas 1-amino-4-(4'-amino-2'-sulfofenylo)-aminoantrachinono-2,6-dwusulfonowy	niebieski z odcieniem zielonym
(3)	kwas 1-amino-4-(4'-amino-2'-karboksyfenylo)-aminoantrachinono-2-, 6-dwusulfonowy	zielony z odcieniem niebieskim
(4)	kwas 1-amino-4-(3'-amino-4'-sulfofenylo)-aminoantrachinono-2-sulfonowy	niebieski
(5)	kwas 1-amino-4-(4'-amino-5'-sulfofenylo)-aminoantrachinono-2-sulfonowy	niebieski
(6)	kwas 1-amino-4-(2', 4', 6'-trójmetylo-3'-sulfo-5'-aminofenylo)-aminoantrachinono-2-sulfonowy	niebieski

Przykład III. W naczyniu z mieszaniem zamieszono w 500 częściach wody 52 części barwnika o wzorze 5, zobojętniono roztworem wodorotlenku sodu i zadano 300 częściami 2n roztworu octanu sodu i 100 częściami 10% roztworu węglanu sodu. Do tego dodano 28,7 części drobno sproszkowanej 5- (chlorokarbonylofenylo)- 4,6- dwuchloropirymidyny i mieszano intensywnie w ciągu 3 godzin przy temperaturze pokojowej. Następnie dodano dalsze 14,3 części 5-(chlorokarbonylofenylo)-4,6-dwuchloropirymidyny i mieszano przez noc. Po stwierdzeniu braku reakcji na poddający się acylowaniu związek wyjściowy przesączono i wysolono chlor-

kiem sodu. Osad oddzielono na nuczcy, wysuszono pod próżnią i sproszkowano. Otrzymany produkt barwi włókna celulozowe na silne żółte kolory z odcieniem zielonym.

Przykład IV. Rozpuszczono przy mieszaniu 84,7 części barwnika o wzorze 6 w 300 częściach 2n roztworu octanu sodu i dodano 50 części 10% roztworu węglanu sodu. Do tego dodano przy intensywnym mieszaniu 28,7 części świeżo przedestylowanej drobno sproszkowanej 5-(chlorokarbonylofenylo)-4,6-dwuchloropirymidyny i mieszano w ciągu 38 godzin przy temperaturze pokojowej. Otrzymany drobnokrystaliczny osad zebrano na nuczcy i przemywano 10% roztworem chlorku sodu do uzyskania bezbarwnego odcieku, pokryto następnie wodą i silnie odcisnięto. Osad wysuszono pod próżnią. Tak otrzymany barwnik barwi włókna celulozowe na żywe, czyste złoto-żółte kolory.

Przykład V. 43,8 części barwnika o wzorze 7 zmieszano z 1800 częściami wody. Wartość pH doprowadzono do 6,5—7 za pomocą 40% roztworu wodorotlenku sodu. Następnie wprowadzono porcjami przy intensywnym mieszaniu 60 części 5-(3'-chlorosulfonylofenylo)- 4,6- dwuchloropirymidyny (substancja surowa). Mieszano w ciągu nocy przy temperaturze pokojowej i utrzymano pH przy wartości obojętnej za pomocą rozcieńczonego roztworu wodorotlenku sodu. Odsączono, dodano do przesączu, 20 części chlorku sodu i mieszano przez pewien czas. Osad zebrano na nuczcy. Po suszeniu pod próżnią otrzymano barwnik, który barwi włókna celulozowe na żywe, czyste, czerwone kolory.

Przy zastosowaniu zamiast wyżej podanego barwnika równoważnych ilości barwników podanych w kolumnie I poniższej tabeli i przy zastosowaniu wyżej podanego sposobu, otrzymano barwniki, które barwią włókna celulozowe na kolory podane w kolumnie II.

Nr	I	II
1	barwnik o wzorze 8	fioletowy
2	barwnik o wzorze 9	rubinowy
3	barwnik o wzorze 10	niebieski
4	barwnik o wzorze 11	niebieski
5	barwnik o wzorze 12	żółto-brązowy
6	kompleks kobaltowy 1 : 2	
7	barwnik o wzorze 13	błękit marynarski
8	kompleks chromowy 1 : 2	
9	barwnik o wzorze 14	orazowy
10	barwnik o wzorze 15	brązowy
11	barwnik o wzorze 16	czarny
12	mieszanina kompleksu chromowego 1 : 2 i kompleksu kobaltowego 1 : 2	
13	barwnik o wzorze 17	niebieski z odcieniem zielonym do czarnego
14	kompleks litowy 1 : 2	

Przykład VI. 12,5 części barwnika o wzorze 18 rozpuszczono w 80 częściach wody przy zobojętnieniu za pomocą 40% roztworu wodorotlenku sodu. Do tego dodano 5 części octanu sodu. Do tak otrzymanego roztworu dodano porcjami 3,2 części 5-(3'-chlorosulfonylofenylo)-4,6-dwuchloropirymidyny przy intensywnym mieszaniu przy temperaturze pokojowej. Mieszano w ciągu 48 godzin i zebrano powstały osad na nuczcy. Pozostałość po odsączeniu wysuszona pod próżnią barwi włókna celulozowe na żywe, czyste, złoto-żółte kolory.

Przykład VII. 67,8 części barwnika o wzorze 19 zmieszano z 700 częściami wody. Doprowadzono pH w roztworze do wartości 7 za pomocą 40% roztworu ługu sodowego. Przy intensywnym mieszanii dodano porcjami 48,4 części 5-(3'-chlorosulfonylofenylo)-4,6-dwuchloropirymidyny. Mieszano przy temperaturze 40—45°C i zobojętniono uwalniający się kwas za pomocą roztworu wodorotlenku sodu. Po zużyciu obliczonej ilości ługu ochłodzono i wysolono. Otrzymany osad zebrano na nuczcy i wysuszono pod próżnią. Produkt barwi włókna celulozowe na żywe, czyste niebieskie kolory.

Przykład VIII. 43,7 części barwnika o wzorze 20 zmieszano z 1400 częściami wody i zobojętniono 40% roztworem wodorotlenku sodu. Przy intensywnym mieszanii wprowadzono 32,3 części 5-(3'-chlorosulfonylofenylo)-4,6-dwuchloropirymidyny. Ogrzano do temperatury 50—55°C i mieszano przy tej temperaturze w ciągu 6—8 godzin, przy czym zobojętniono uwalniający się kwas za pomocą roztworu wodorotlenku sodu. Następnie schłodzono, odsączono i wysolono chlorkiem sodu. Powstały osad oddzielono przez sączenie. Osad wysuszono pod próżnią. Barwi on włókna celulozowe na czyste, żywe oranżowe kolory.

Przykład IX. Wmieszano 50,7 części kwasu 1,3-dwuaminobenzenu-4-sulfonowego do 1000 części wody, zobojętniono za pomocą 40% roztworu wodorotlenku sodu i dodano przy intensywnym mieszanii 60,3 części drobno sproszkowanej 5-(chlorokarbonylo-fenylo)-4,6-dwuchloropirymidyny. Mieszano w ciągu 4 godzin przy temperaturze pokojowej, przy czym utrzymano wartość pH 4—5 przez dodawanie węglanu, lub wodorotlenku sodu, po czym odsączono. Produkt acylowania można wydzielić z przesączu przez wysolenie, lub też otrzymany roztwór można wprowadzić bezpośrednio do dalszego stosowania. Otrzymany roztwór kwasu 1-amino-3-(4',6'-dwuchloropirymidylo-5')-benzoilaminobenzenu-6-sulfonowego zdwuazowano znanym sposobem i sprzęgnięto z równoważną ilością kwasu 2-aminonaftaleno-3,6-dwusulfonowego.

Otrzymany produkt wydzielono przez wysolenie i sączenie. Osad wysuszono ostrożnie, korzystnie pod próżnią. Tak otrzymany barwnik barwi włókna celulozowe na oranżowe kolory. Przy zastosowaniu zamiast kwasu 2-aminonaftaleno-3,6-dwusulfonowego równoważnych ilości biennych składników sprzęgania podanych w kolumnie I poniższej tabeli i przy zastosowaniu wyżej podanego sposobu otrzymano barwniki, które barwią włókna celulozowe na kolory podane w kolumnie II.

Nr	I	II
2	składnik bierny o wzorze 21	oranżowy
3	składnik bierny o wzorze 22	niebieski z odcieniem zielonym
4	składnik bierny o wzorze 23	żółty
5	składnik bierny o wzorze 24	żółty
6	składnik bierny o wzorze 25	żółty
7	składnik bierny o wzorze 26	żółty

Przykład X. 334,7 części pochodnej ftalocyjany miedziowej o układzie o wzorze 27 zmieszano z 2500 częściami wody i zobojętniano za pomocą 40% roztworu wodorotlenku sodu. Przy intensywnym mieszanii dodano 126 części 5-(chlorokarbonylo)-4,6-dwuchloropirymidyny. Mieszano w ciągu 4 godzin przy temperaturze 40°C i zobojętniano uwalniający się kwas 1n roztworem wodorotlenku sodu. Następnie schłodzono i przesączono. Zateżę się przesącz w razie potrzeby do objętości początkowej w wyparce rotacyjnej przy temperaturze około 40°C pod próżnią. Osad wytrącający się po schłodzeniu oddzielono na nuczcy. Można uzyskać z przesączu dodatkową ilość produktu reakcji przez wprowadzenie chlorku sodu. Suszy się, korzystnie pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymany barwnik barwi włókna celulozowe na turkusowo-niebieskie kolory.

Przepisy farbiarskie

1. Sposób termicznego utrwalania.

2 części barwnika otrzymanego według przykładu I zmieszano z 20 częściami mocznika i rozpuszczono w 100 częściach wody.

Po dodaniu 2 części węglanu sodu nasycono otrzymanym roztworem tkaninę bawełnianą, wyjęto do przyrostu ciężaru wynoszącego 75% i wysuszono. Następnie tkaninę poddano suchej obróbce termicznej w ciągu 5 minut przy temperaturze 140°C, po czym wypłukano, gotowano z roztworem mydła, przepłukano i wysuszono.

2. Sposób utrwalania na zimno.

2 części barwnika otrzymanego według przykładu I rozpuszczono w 95 częściach wody. Po schłodzeniu dodano do roztworu barwnika 5 części 10n ługu sodowego i 2 części chlorku sodu. Otrzymanym roztworem nasycono tkaninę bawełnianą, wyjęto do przyrostu ciężaru wynoszącego 60% i utrzymano w stanie wilgotnym w ciągu 12—14 godzin przy temperaturze pokojowej. Następnie przemycyło zimną wodą i wrzącą i wysuszono. Zadowalające utrwalenie barwnika uzyskuje się także już po 6 godzinach składowania zamiast 12—14-godzinnego.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania nowych barwników organicznych o wzorze 1, w którym F oznacza grupę barwnika azowego, antrachinonowego, stylbenowego lub ftalocyjaninowego, Y oznacza grupę -CO- lub -SO₂-, R oznacza rodnik fenylenowy związany w położeniach meta lub para względem grupy Y i grupy chlorowcopirymidynowej, Z i Z₁ oznaczają atom bromu lub zwłaszcza chloru, m oznacza liczbę 1 lub 2, a n oznacza liczbę całkowitą 1—5, **znamienny tym**, że albo związek o wzorze F-NH-C_{n-1}H_{2n-1} kondensuje się ze związkiem o wzorze 2, w których to wzorach F, Y, R, n i m mają wyżej podane znaczenie, a X₂ oznacza atom bromu lub zwłaszcza chloru, albo w przypadku wytwarzania barwników o wzorze 1, w którym F oznacza resztę barwnika azowego zdwuazowaną aminę o wzorze 3 sprzęga się ze składnikiem biernym, o wzorze 4, w których to wzorach R i Y, Z i Z₁ mają wyżej podane znaczenie, p oraz q oznaczają liczby 1, 2 lub 3 i p + q = n + 2, przy czym n ma wyżej podane znaczenie, a D i K oznaczają razem wyżej podaną grupę barwnika F.

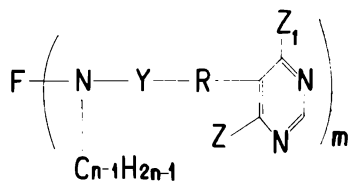
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się monoazowy barwnik podstawiony grupami kwasów sulfonowych i zawierający dającą się acylować grupę aminową.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że stosuje się metalokompleksowe związki, zwłaszcza związki miedzi, chromu lub niklu, barwników azowych podstawionych grupami sulfonowymi i zawierających dających się acylować grupę aminową.

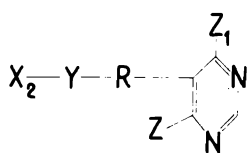
4. Sposób według zastrz. 1—3, **znamienny tym**, że jako środek acylujący stosuje się 4,6-dwuchloro-5-(chlorokarbonylofenylo)-pirymidynę, która może zawierać przy pierścieniu benzenowym dalsze podstawniki.

5. Sposób według zastrz. 1—4, **znamienny tym**, że jako środek acylujący stosuje się związek o wzorze 28, w którym m oznacza liczbę całkowitą 1—5.

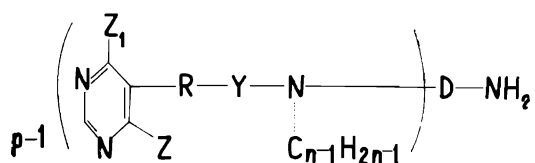
6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w przypadku wytwarzania barwników o wzorze 1, w którym F oznacza resztę barwnika azowego, sprzęga się z dwuazowaną aminą i składnik bierny, przy czym co najmniej jeden z tych składników zawiera grupę o wzorze 29, w którym m oznacza liczbę całkowitą 1—5.



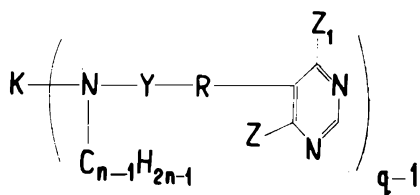
Wzór 1



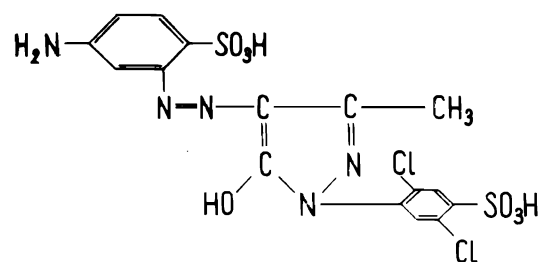
Wzór 2



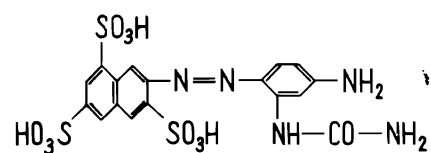
Wzór 3



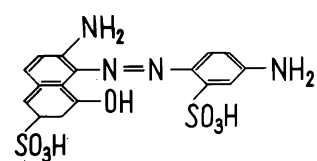
Wzór 4



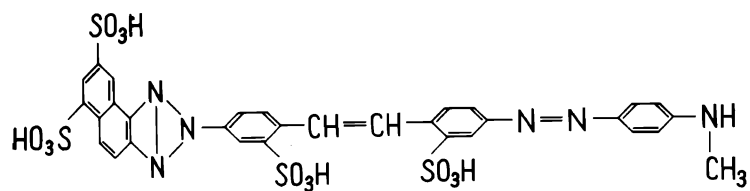
Wzór 5



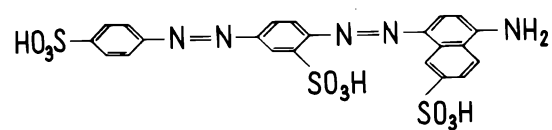
Wzór 6



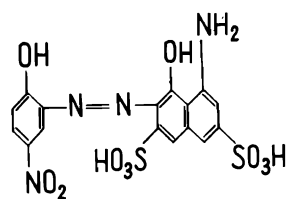
Wzór 7



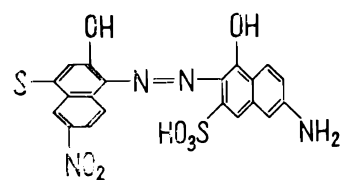
Wzór 14



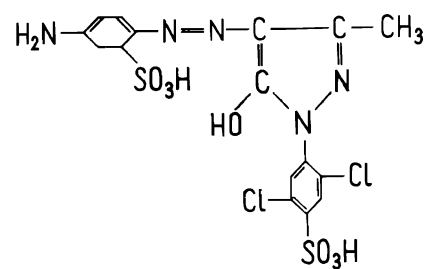
Wzór 15



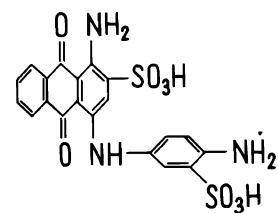
Wzór 16



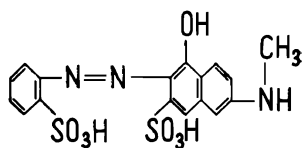
Wzór 17



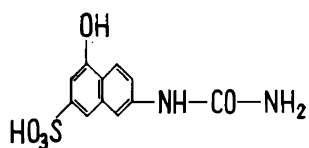
Wzór 18



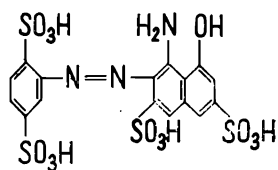
Wzór 19



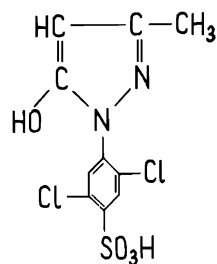
Wzór 20



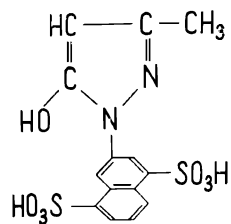
Wzór 21



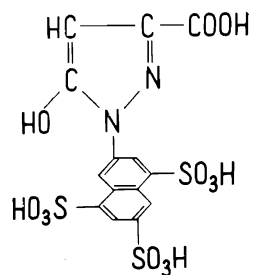
Wzór 22



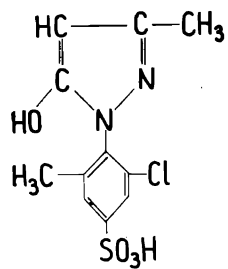
Wzór 23



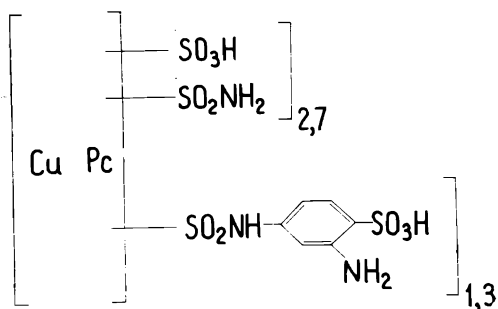
Wzór 24



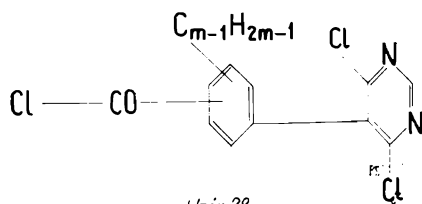
Wzór 25



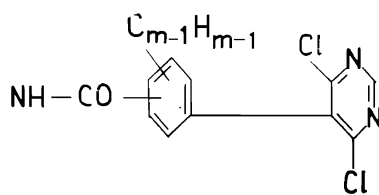
Wzór 26



Wzór 27



Wzór 28



Wzór 29