



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 23. I. 1961 (P 111 326)

Pierwszeństwo: 28. I. 1960 dla zastrz. 2 i
21. IV. 1960 dla zastrz. 1,
3, 4 i 5 Szwajcaria

Opublikowano: 20. VII. 1968

Kl. 22 a, 62/50

MKP C 09 b

62/50

UKD

Właściciel patentu: Ciba Société Anonyme, Bazylea (Szwajcaria)

**Sposób wytwarzania nowych związków kompleksowych ciężkich
metali takich jak chrom, kobalt, nikiel, miedź z barwnikami
o,o'-dwyhydroksyazonaftalenowymi**

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych, kompleksowych związków ciężkich metali takich jak chrom, kobalt, nikiel, miedź z barwnikami o,o'-dwyhydroksyazonaftalenowymi, które w postaci wolnych kwasów odpowiadają wzorowi 1, w którym n oznacza liczbę całkowitą nie większą niż 3, X — grupę acyloaminową, Y — atom wodoru lub grupę kwasu sulfonowego, a Z — atom wodoru, grupę nitrową, atom chlorowca lub grupę acyloaminową, przy czym co najmniej jeden z symboli X i Z oznacza reaktywną, alifatyczną resztę acyloaminową lub triazynyloaminową.

Reaktywna, alifatyczna reszta acyloaminowa oznacza ugrupowanie, które przy rozszczepieniu wielokrotnego wiązania lub przy odszczepieniu luźno związanego podstawnika, zwłaszcza atomu chlorowca, może wiązać się chemicznie z grupami hydroksylowymi celulozy, a przede wszystkim związaną poprzez mostek azotowy resztę alifatycznego, β -chlorowcowanego i /lub, α , β -nienasyconego kwasu karboksylowego, który zawiera najwyżej trzy lub w obecności atomu chlorowca najwyżej cztery atomy węgla.

Reaktywna reszta triazynyloaminowa oznacza tu związany poprzez azotowy mostek rdzeń 1,3,5-triazynylowy, zawierający także przynajmniej jeden, bezpośrednio związany i dający się odszczepiać podstawnik, zwłaszcza atom chlorowca.

Wynalazek dotyczy przede wszystkim związków

2

wspomnianych barwników monoazowych z chromem lub kobaltem typu 1:2 oraz związków z miedzią typu 1:1, a zwłaszcza związków z miedzią barwników monoazowych o wzorze 2, w którym jeden z dwóch symboli B oznacza atom wodoru, a drugi grupę SO_3H , A oznacza resztę 1,3,5-triazynylową, zawierającą co najmniej jeden atom chlorowca, zaś n jest liczbą całkowitą, dodatnią, nie większą niż 3.

Sposobem według wynalazku barwniki o,o'-dwyhydroksyazowe, zawierające metal, otrzymuje się w ten sposób, że kompleksowe związki z ciężkimi metalami takimi jak chrom, kobalt, nikiel, miedź barwników o wzorze 3, w którym n jest liczbą całkowitą, nie większą niż 3, D oznacza acylowaną lub dającą się acylować grupę aminową, Y — atom wodoru lub grupę kwasu sulfonowego, a E — atom wodoru, grupę nitrową, atom chlorowca lub acylowaną względnie dającą się acylować grupę aminową, przy czym przynajmniej jeden z symboli D i E oznacza dającą się acylować grupę aminową, zwłaszcza grupę — NH_2 , acyluje się przy grupie aminowej zdolnej do acylowania, znanymi sposobami za pomocą bezwodnika lub halogenu kwasu alifatycznego, zawierającego resztę acylową reaktywną lub za pomocą chlorowcotriazyny tak, ażeby powstała reszta acylowa reaktywna, a w przypadku użycia jako środka acylującego tróchlorowcotriazyny, otrzymaną dwuchlorowcotriazynę, ewentualnie poddaje się reakcji ze zwią-

kiem merkaptu, hydroksylowym, amoniakiem lub organiczną aminą najwyższej drugorzędową otrzymując pochodną monochlorowcotriazynową.

Według wynalazku, acylowanie kompleksowych związków metali z barwnikami monoazowymi o wzorze 3, w którym co najmniej jeden z symboli E i D oznacza dającą się acylować grupę aminową, za pomocą jednego z podanych niżej halogenków kwasowych lub bezwodników, zwłaszcza za pomocą związków dwuchlorowcotriazyny, prowadzi się korzystnie w obecności środków wiążących kwasy, takich jak octan sodowy, wodorotlenek sodowy, węglan sodowy i w takich warunkach, że w gotowym produkcie pozostaje jeszcze co najmniej jeden atom chlorowca dający się wymienić lub nienasycone wiązanie w pozycji α , β — to znaczy na przykład w obecności rozpuszczalników organicznych lub w dość niskich temperaturach w środowisku wodnym.

Według wynalazku kompleksowe związki miedzi z barwnikami o,o'-dwyhydroksyazonaftalenowymi o wzorze 7, w którym n oznacza całkowitą liczbę dodatnią nie większą niż 2, Y oznacza atom wodoru lub grupę kwasu sulfonowego, a Z grupę NH_2 , grupę kwasu sulfonowego lub atom wodoru acyluje się przy dających się acylować grupach aminowych również za pomocą bezwodnika lub halogenku kwasu alifatycznego, zawierającego resztę reakcyjną a także za pomocą dwu- lub tróchlorowcotriazyn tak, aby powstała reaktywna reszta acylowa. W przypadku użycia jako środka acylującego tróchlorowcotriazyny otrzymaną dwuchlorowcotriazynę ewentualnie poddaje się reakcji ze związkiem merkaptu, hydroksylowym, amoniakiem lub aminą najwyższej drugorzędową otrzymując w ten sposób monochlorowcotriazynę.

W ten sam sposób acyluje się związki kompleksowe chromu lub kobaltu z barwnikami o,o'-dwyhydroksyazonaftalenowymi o wzorze 7, w którym n, Y i Z mają wyżej podane znaczenie to znaczy acyluje się przy dających acylować się grupach aminowych za pomocą bezwodnika lub halogenku kwasu alifatycznego, zawierającego resztę reaktywną, względnie za pomocą dwu- lub tróchlorowcotriazyn tak, aby powstała reaktywna reszta acylowa. W przypadku użycia jako środka acylującego tróchlorowcotriazyny otrzymaną dwuchlorowcotriazynę ewentualnie poddaje się reakcji ze związkiem merkaptu, hydroksylowym, amoniakiem lub aminą najwyższej drugorzędową otrzymując w ten sposób monochlorowcotriazynę.

Według wynalazku acylowaniu poddaje się także związki ciężkich metali z barwnikami o,o'-dwyhydroksyazonaftalenowymi o wzorze 8, w którym jeden z symboli V oznacza atom wodoru, a drugi — grupę kwasu sulfonowego, za n oznacza całkowitą liczbę dodatnią nie większą niż 3.

Jako bezwodniki względnie halogenki kwasowe alifatycznych kwasów, zawierających reaktywne reszty acylowe, stosuje się na przykład bezwodniki i halogenki α , β — nienasyconych alifatycznych kwasów karboksylowych, takie jak bezwodnik kwasu chloromaleinowego, chlorek kwasu propionowego, akrylowego, chloroakrylowego, chloro-

krotonowego, zwłaszcza halogenki alifatycznych kwasów karboksylowych, zawierających ruchliwe atomy chlorowca, takie jak chlorek kwasu chlorooctowego, chlorek kwasu sulfochlorooctowego, chlorek kwasu β -bromo- lub β -chloropropionowego lub chlorek kwasu α , β -dwuchloropropionowego.

Jako chlorowcotriazyny stosuje się chlorek cyjanurowy, bromek cyjanurowy lub chlorek cyjanurowy, zawierający 2 atomy chloru, a w miejscu trzeciego atomu chloru podstawiony drogą kondensacji grupą $-\text{NH}_2$ lub resztą organiczną, korzystnie związki o wzorze 9, w którym A oznacza resztę alkoksylową albo fenoksyłową, grupę $-\text{NH}_2$ lub resztę pierwszorzędowej aminy. Tego rodzaju pochodnymi, otrzymanymi przez kondensację są na przykład 2-fenyl-4,6-dwuchloro-1,3,5-triazyna, 2-metylo-4,6-dwuchloro-1,3,5-triazyna i produkty kondensacji 1 mola chlorku lub bromku cyjanurowego z 1 molem amoniaku albo z 1 molem zdolnego do reakcji organicznego związku z grupą merkaptu — albo hydroksylową, na przykład z 1 molem tiofenolu, merkaptobenzotiazolu, tioalkoholu, jak kwasu merkaptooctowego lub kwasu tionowego, jak kwasu dwuetylodwutiokarbaminowego lub z 1 molem fenolu, kwasu fenolosulfonowego lub alkoholu, jak metylowego, etylowego, propylowego.

Ponadto produkty kondensacji z 1 molem najwyższej drugorzędowej aminy, jak na przykład metylo-, etylo-, -hydroksyetylo-, izopropilo-, -hydroksypropilo-, metoksyetylo-, metoksypropyloaminy, cykloheksyloaminy, morfoliny, dwumetylo-, dwuetylo-, lub N-metylofenyloaminy, p-toluidyny, chloroetyloaminy, etanoloaminy, kwasu karbaminowego, estru etylowego kwasu aminooctowego, aniliny, kwasu aminoetanosulfonowego, kwasu N-metyloaminoetanosulfonowego, kwasu o-, m- albo p-aminobenzoowego, kwasów aminobenzenosulfonowych, jak kwasu o-, m- lub p-aminobenzenosulfonowego i kwasu 1-aminobenzeno-2,5-dwusulfonowego, jak też kwasu aminonaftaleno-mono-, dwu- lub trójsulfonowego, jak na przykład kwasu 1-aminonaftaleno-6-sulfonowego; poza tym kwasu 4- lub 5-aminosalicylowego.

Reaktywne są również reszty triazyny, nie zawierające już związanego atomu chlorowca, o ile na jego miejscu znajdują się inne podstawniki luźno związane, jak na przykład grupy fenoksy lub związane poprzez atom siarki ugrupowania o wzorze $-\text{S}-\text{C}$.

Barwniki zawierające metale, przeznaczone do acylowania, wytwarza się znanymi metodami na przykład w ten sposób, że odpowiednie związki kompleksowe z metalami otrzymane przez utlenianie miedziowanie, zawierające grupy acyloaminowe, których grupa acylowa wywodzi się z niskocząsteczkowego kwasu karboksylowego, zmydla się i ewentualnie przeprowadza w inny związek metalu ciężkiego na drodze odmiedziowania i ponownego metalizowania.

Tak na przykład barwniki monoksymonoazowe o wzorze 4, w którym n oznacza liczbę całkowitą wynoszącą najwyższą 3, X — grupę acyloaminową, Y — atom wodoru lub grupę kwasu sulfonowego,

a Z — atom wodoru, grupę nitrową, atom chlorowca lub grupę acyloaminową, można w obecności środków utleniających, na przykład nadtlenku wodoru, traktować środkami oddającymi miedź, na przykład octanem lub siarczanem miedzi i w otrzymanych kompleksach uwolnić grupę aminową przez zmydlenie grupy acyloaminowej i (lub) przez redukcję grupy nitrowej.

Barwniki, które można poddawać powyższemu metalizowaniu, otrzymuje się przez sprzęganie na przykład takich składników biernych jak: 1-amino-8-hydroksynaftaleno-4- lub -6-sulfonowy, kwas 1-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6- lub 4,6-dwusulfonowy, poza tym kwas 1-acyloamino-8-hydroksynaftaleno-3,6- lub -4,6-dwusulfonowy, na przykład kwas 1-benzoilamino-1-(2'- lub -4'-chlorobenzoilamino)-, 1-akryloamino-, 1-acetyloamino-, 1-propionylamino-, 1-chloropropionyl- lub 1-n-butyryloamino-8-hydroksynaftaleno-3,6 lub -4,6-dwusulfonowy, ze zdwuazowanymi kwasami 2-aminonaftalenosulfonowymi, nie posiadającymi podstawnika w pozycji 1.

Jako odpowiednie kwasy 2-aminonaftalenosulfonowe, nie zawierające podstawnika w pozycji 1, wymienia się przykładowo:

kwas 2-aminonaftaleno-4,8-, -4,6- lub 5,7-dwusulfonowy,

kwas 2-aminonaftaleno-6,8-dwusulfonowy,

kwas 1-aminonaftaleno-4,6,8-trójsulfonowy,

kwas 2-aminonaftaleno-5- lub -6-monosulfonowy,

kwas 6-nitro-2-aminonaftaleno-4,8-dwusulfonowy,

kwas 6-chloro-2-aminonaftaleno-4,8-dwusulfonowy,

kwas 6-nitro-2-aminonaftaleno-8-sulfonowy,

kwas 6-acetyloamino-2-aminonaftaleno-4,8-dwusulfonowy.

Jeżeli przy wytwarzaniu wyjściowych związków z metalami wychodzi się z barwników o wzorze 4, posiadających grupę acyloaminową lub nitrową, wówczas trzeba przed acyloowaniem według wynalazku, lub podczas metalizowania, uwolnić grupę aminową, na przykład przez zmydlenie podstawnika X lub Z albo przez redukcję, o ile Z stanowi grupę nitrową.

Barwniki zawierające metale, które mają być acylovane sposobem według wynalazku, można także wytwarzać przez metalizowanie, na przykład miedziowanie, chromowanie lub kobaltowanie barwników o,0'-dwohydroksymonoazowych, otrzymywanych z wyżej wspomnianych kwasów 1-amino-8-hydroksynaftalenosulfonowych przez sprzęganie ich z dwuazowanymi kwasami 1-hydroksy-2-aminonaftalenosulfonowymi, zwłaszcza z dwuazowanym kwasem 1-hydroksy-2-aminonaftaleno-4,8-dwusulfonowym lub kwasem 1-hydroksy-2-aminon-4- lub -5-sulfonowym.

Barwniki otrzymane podanym sposobem są nowe. Stanowią one wartościowe barwniki, które nadają się do barwienia i drukowania najróżniejszych materiałów o strukturze włóknistej, jak celuloza, celuloza regenerowana, jak wiskoza, a przede wszystkim bawełna. Nadają się one do barwienia tak zwaną metodą bezpośrednią, a zwłaszcza przez drukowanie lub metodą napawania, według której barwniki nanosi się na materiał i utrwała w obec-

ności alkaliów ewentualnie przez ogrzewanie, na przykład przez parowanie.

Wybarwienia otrzymywane na włóknach celulozowych za pomocą nowych barwników odznaczają się z reguły dobrą odpornością na światło, a przede wszystkim doskonałą odpornością na pranie.

W poniższych przykładach części oznaczają części wagowe, o ile nie podano inaczej, procenty — procenty wagowe, a temperatura jest wyrażona w stopniach Celsjusza. Między częściami objętościowymi i wagowymi istnieje taki sam związek, jak między cm^3 i gramem.

Przykład I. Związek dwuazowy, wytworzony w znany sposób z 30,3 części kwasu 2-aminonaftaleno-4,8-dwusulfonowego, sprzęga się w obecności octanu sodowego z 36,1 częściami kwasu 1-acetyloamino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowego.

Otrzymany barwnik monoazowy wysala się, odsącza i rozpuszcza w 1200 częściach wody w temperaturze 40° . Do otrzymanego roztworu dodaje się 1 część kwasu octowego, 30 części krystalicznego octanu sodowego i 100 części objętościowych 1 molarowego wodnego roztworu siarczanu miedziowego i wkrapla w ciągu 1—2 godzin 180—230 części objętościowych 6% roztworu nadtlenku wodoru. Następuje przesunięcie barwy roztworu reakcyjnego z czerwonej do niebieskiej. Powstały kompleks miedziowy oddziela się i w celu odszczepienia grupy acetylowej ogrzewa z 3% roztworem wodorotlenku sodowego w ciągu 1 godziny do temperatury 90° . Po ochłodzeniu zobjętnia się kwasem solnym, oddziela barwnik i suszy.

Roztwór 74 części soli sodowej tak otrzymanego barwnika aminoazowego, zawierającego miedź w 1000 częściach wody wprowadza się do drobnej zawiesziny 19 części chlorku cyjanurowego w 400 częściach wody z lodem i 50 częściach acetonu. Kondensację prowadzi się w temperaturze $0-5^\circ$, przy czym uwalniający się kwas mineralny zobjętnia się do wartości $\text{pH} = 5-7$ przez wkraplanie 2-normalnego roztworu wodorotlenku sodowego. Po skończonej reakcji dodaje się 50 części objętościowych 10% wodnego roztworu amoniaku i mieszaninę miesza w ciągu 2 godzin w temperaturze 40° . Barwnik następnie wysala się, odsącza i suszy. Rozpuszcza się on w wodzie, dając niebieski roztwór. Barwi włókna celulozowe na niebiesko z odcieniem czerwonym.

W taki sam sposób otrzymuje się kompleksowe związki z miedzią, jeżeli stosuje się wymienione w kolumnie I i II poniższej tablicy składniki dwuazowe i składniki bierne oraz wymienione w kolumnie III środki amidujące. Otrzymane związki kompleksowe barwią bawełnę na odcienie podane w kolumnie IV.

Przykład II. 34,8 części kwasu 6-nitro-2-aminonaftaleno-4,8-dwusulfonowego rozpuszcza się w 100 częściach wody i zobjętnia węglanem sodowym. Roztwór traktuje się z częściami azotynu sodowego i wlewa do mieszaniny 30 części 30% kwasu solnego i 200 części wody z lodem. Otrzymany związek dwuazowy sprzęga się z 36 częściami kwasu 1-acetyloamino-8-hydroksynaftaleno-3,6-

I	II	III	IV
Kwas 6-chloro-2-aminonaf-taleno-4,8-dwusulfonowy	Kwas 1-amino-8-hydroksynafta-leno-3,6-dwusulfonowy	Amoniak	niebieski o odcie-niu czerwonym
Kwas 6-nitro-2-aminonaf-taleno-4,8-dwusulfonowy	Kwas 1-amino-8-hydroksynafta-leno-4-sulfonowy	Kwas 3-aminoben-zenosulfonowy	niebieski o odcie-niu zielonym
Kwas 2-aminonafthaleno-6,8-dwusulfonowy	Kwas 1-amino-8-hydroksynafta-leno-3,6-dwusulfonowy	Amoniak	niebieski o odcie-niu zielonym
Kwas 6-nitro-2-aminonaf-taleno-4,8-dwusulfonowy	Kwas 1-amino-8-hydroksynafta-leno-4,6-dwusulfonowy	Kwas 4-aminoben-zenosulfonowy	niebieski
Kwas 2-aminonafthaleno-5,7-dwusulfonowy	Kwas 1-amino-8-hydroksynafta-leno-3,6-dwusulfonowy	β -hydroksyetylo-amino	czerwono-niebieski
Kwas 2-aminonafthaleno-4,6-dwusulfonowy	Kwas 1-amino-8-hydroksynafta-leno-3,6-dwusulfonowy	Amoniak	niebieski

-dwusulfonowego w obecności octanu sodowego. Otrzymany barwnik poddaje się utleniającemu miedziowaniu w sposób opisany w przykładzie I. Powstały związek kompleksowy wyodrębnia się i miesza z 600 częściami wody, alkalizuje słabo węglanem sodowym, ogrzewa do temperatury 55°, i traktuje roztworem 50 części krystalicznego siarczku sodowego w 100 częściach wody. Miesza się tak długo w temperaturze 55–60°, aż redukcja i odmiedziowywanie zostaną zakończone. Wówczas przesącza się, zakwasza przesącz i wysala produkt reakcji chlorkiem sodowym, odsącza go i suszy.

70,6 części tak otrzymanego barwnika o,0'-dwu-hydroksymonoazowego rozpuszcza się w 800 częściami wody i po dodaniu 1 części kwasu octowego oraz 30 części krystalicznego octanu sodowego traktuje 100 częściami objętościowymi roztworu wodnego zawierającego w 1 l gramocząsteczkę siarczanu miedzi, a następnie ogrzewa do temperatury 40–45°. Proces miedziowania przebiega szybko. Kompleks miedziowy wysala się chlorkiem sodowym, odsącza i suszy. Otrzymuje się barwnik o wzorze 5, będący produktem pośrednim.

76,75 części tego produktu w postaci obojętnej soli sodowej rozpuszcza się w 700 częściach wody i w temperaturze 0–5° traktuje roztworem 18,5 części chlorku cyjanurowego w 60 częściach acetonu. Uwalniający się podczas kondensacji kwas mineralny zobojętnia się do wartości pH = 6–7,5 przez wkraplanie roztworu 2n węglanu sodowego. Po zakończonej reakcji dodaje się 25 części objętościowych 20% roztworu wodnego amoniaku i miesza w ciągu 2 godzin w temperaturze 40°. Otrzymany barwnik wysala się, odsącza i suszy. Stanowi on ciemnoniebieski proszek rozpuszczający się w wodzie, dający roztwór czerwawoniebieski. Barwi on włókna celulozowe na odcienie czerwawoniebieskie. Wybarwienia te są wyjątkowo odporne na wilgoć i światło.

Jeżeli roztwór, otrzymany po reakcji z chlorkiem cyjanurowym, potraktuje się chlorkiem sodowym i wyodrębni wytrącony barwnik i wysuszy go w temperaturze pokojowej, to otrzymuje się odpowiedni barwnik dwuchlorotriazynowy. Barwi on bawełnę na niebiesko z odcieniem czerwonym.

Jeżeli stosuje się w charakterze składnika biernego zamiast kwasu 1-acetyloamino-8-hydroksynafta-

taleno-3,6-dwusulfonowego kwas 1-propionyloamino-, 1-butyryloamino-, 1- β -chloropropionyloamino-, 1-akryloamino-, 1-benzoiloamino-, 1-(4'-chlorobenzoyloamino)- lub 1-(2'-chlorobenzoyloamino)-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy, wówczas otrzymuje się barwniki, które barwią bawełnę na odcienie czerwawoniebieskie do niebieskich, przy czym wybarwienia są bardzo odporne na pranie.

Jeżeli w tym przykładzie kwas 1-acetyloamino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy zastąpi się kwasem 1-propionyloamino-, 1-acetyloamino- lub benzoiloamino-8-hydroksynaftaleno-4,6-dwusulfonowym lub kwasem 1-acetyloamino-8-hydroksynaftaleno-4-sulfonowym, wówczas otrzymuje się barwniki, barwiące bawełnę na odcienie nieco bardziej czerwone.

Przykład III. 76,75 części produktu pośredniego o wzorze 5, otrzymanego w sposób opisany w przykładzie 2, rozpuszcza się w 800 częściach wody i zadaje w temperaturze 0–5° roztworem 18,5 części chlorku cyjanurowego w 60 częściach objętościowych acetonu. Kwas mineralny, uwalniający się w czasie kondensacji, zobojętnia się stale przez dodawanie 2 n-roztworu wodorotlenku sodowego do wartości pH = 6,0–7,5. Po skończonej reakcji dodaje się 50 części objętościowych 10% wodnego roztworu amoniaku i miesza w ciągu 3 godzin w temperaturze około 35°. Barwnik wysala się następnie, odsącza się i suszy. Tak otrzymany niebiesko-czarny proszek rozpuszcza się w wodzie dając roztwór o niebieskim kolorze, który barwi włókna celulozowe na odcienie niebieskie o doskonałej odporności na wodę.

Przykład IV. 73,7 części czterosodowej soli barwnika aminoazowego o wzorze 6, otrzymanego przez sprzęganie zdwuazowanego kwasu 2-amino-1-hydroksynaftaleno-4,8-dwusulfonowego z kwasem 1-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowym w obecności wodorotlenku wapnia, rozpuszcza się w 1000 częściach wody i zdaje 25 częściami krystalicznego octanu sodowego. Następnie wprowadza się roztwór 26 części krystalicznego siarczku miedzi i miesza w ciągu 30 minut w temperaturze 30°.

Otrzymany roztwór kompleksu miedziowego wprowadza następnie do zawiesiny 19 części chlorku cyjanurowego w 300 częściach wody z lodem

i 60 częściach acetonu i zobojętnia się mieszaninę reakcyjną rozcieńczonym roztworem wodorotlenku sodowego do wartości pH 5,5—6,0. Z chwilą, gdy nie stwierdza się już wolnej grupy aminowej, wysala się barwnik dwuchlorotriazynowy przez dodatek chlorku sodowego i odsącza. Placpek filtracyjny miesza się dokładnie ze stężonym roztworem 5 części fosforanu jednosodowego i 5 części fosforanu dwusodowego i suszy w próżni w temperaturze 40—50°. Barwnik rozpuszcza się w wodzie dając roztwór niebieski i barwi bawełnę na kolory niebieskie o odcieniu czerwonym.

Jeżeli surowy roztwór barwnika dwuchlorotriazynowego otrzymanego według powyższych danych zadaje się 40 częściami 10% wodnego roztworu amoniaku i mieszaninę reakcyjną miesza w ciągu 3 godzin w temperaturze 40°, wówczas otrzymuje się barwnik aminochlorotriazynowy. Wydziela się go przez dodanie chlorku sodowego, odsącza i suszy. Barwi on włókna celulozowe na kolory niebieskie o odcieniu czerwonym.

Przykład V. Do roztworu kompleksowego związku miedzi, otrzymanego według danych z przykładu IV, ustęp pierwszy, dodaje się wodnego roztworu 34,3 części soli sodowej kwasu 2,4-dwuchloro-6-fenylamino-1,3,5-triazyno-3'-sulfonowego i całość miesza w ciągu 2—3 godzin w temperaturze 30—40°, przy czym przez dodanie węgla sodowego utrzymuje się wartość pH około 6. Po skończonej kondensacji wysala się powstały barwnik monochlorotriazynowy, odsącza go i suszy. Barwi on bawełnę na kolory niebieskie o odcieniu czerwonym.

Przykład VI. Mieszaninę 73,7 części soli czterosodowej barwnika aminoazowego, nie zawierającego metalu, o wzorze podanym w przykładzie IV, 120 części roztworu soli sodowej kwasu chromosalicylowego o zawartości 2,6% chromu i 800 części wody, ogrzewa się w ciągu 6—10 godzin do wrzenia.

Po ochłodzeniu, otrzymany roztwór kompleksu 1:2 chromowego zobojętnia się rozcieńczonym kwasem solnym i zadaje roztworem 19 części chlorku cyjanurowego w 60 częściach acetonu. Mieszaninę miesza się w ciągu 2 godzin w temperaturze 5° i zobojętnia przez wkropienie około 100

części objętościowych 1 n — roztworu wodorotlenku sodowego.

Po dodaniu 5 części fosforanu jednosodowego i 5 części fosforanu dwusodowego roztwór odpada 5 rowuje się pod próżnią do sucha w temperaturze 40°. Otrzymany barwnik stanowi ciemny proszek i barwi włókna celulozowe na kolor niebiesko-zielony nieco przygluszony.

Jeżeli roztwór związku 1:2 chromowego, otrzymany według powyższych danych, zadaje się 9,3 częściami aniliny i miesza przy stopniowym dodawaniu około 8 części dwuwęglanu sodowego w ciągu 4 godzin w temperaturze 30°, otrzymuje się roztwór barwnika monochlorotriazynowego, który odparowuje się w próżni do sucha. Barwnik barwi 15 włókna celulozowe na kolor zielono-niebieski, nieco przygluszony.

Przykład VII. Do roztworu 73,7 części soli czterosodowej barwnika aminoazowego nie zawierającego metalu, o wzorze podanym w przykładzie IV, w 800 częściach wody, dodaje się 100 części 20 objętościowych 2 n- roztworu wodorotlenku sodowego i 100 części roztworu siarczanu kobaltu o zawartości kobaltu 3,25% i ogrzewa w ciągu 1 25 godziny do temperatury 80°.

Otrzymany zobojętniony roztwór związku kompleksowego 1:2 kobaltu kondensuje się z chlorkiem cyjanurowym według danych z przykładu VI, drugi ustęp. Otrzymany roztwór pochodnej dwu- 30 chlorotriazyny zadaje się następnie 50 częściami 10% wodnego roztworu amoniaku i miesza w ciągu 2 godzin w temperaturze 40°. Utworzony barwnik, będący pochodną aminochlorotriazyny, otrzymuje się w postaci proszku po odparowaniu 35 roztworu w próżni. Barwi on bawełnę na przygluszony fioletowo-niebieski kolor.

W podobny sposób można przeprowadzić barwniki azowe, otrzymane ze składników dwuazowych lub składników sprzęgania, wymienionych 40 w kolumnie I i II poniższej tablicy w związku kompleksowe z metalami wymienionymi w kolumnie III i poddawać je reakcji z chlorkiem cyjanurowym i środkiem amidującym podanym w kolumnie IV lub z produktem kondensacji tych 45 dwóch (porównaj przykład V). Otrzymuje się przy tym barwniki, które barwią bawełnę na odcienie podane w kolumnie V.

I	II	III	IV	V
Kwas 2-amino-1-hydroksynaftaleno-4,8-dwu-sulfonowy	Kwas 1-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwu-sulfonowy	Cu	Kwas 4-amino-benzeno-sulfonowy	niebieski o odcieniu czerwonym
"	"	Cu	Anilina	"
"	"	Cu	Kwas antranilowy	"
"	"	Cu	β -oksyetyloamina	"
"	"	Cu	γ -oksypropyloamina	"
"	"	Cu	etyloamina	"
"	"	Cu	γ -metoksypropyloamina	"
"	"	Cu	Kwas anilino-2,5-dwu-sulfonowy	"
"	"	Cu	Kwas 1-aminonaftaleno-6-dwusulfonowy	"
"	"	Cu	izopropyloamina	"

I	II	III	IV	V
Kwas 2-amino-1-hydroksynaftaleno-4,8-dwu-sulfonowy	Kwas 1-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy	Cu	Kwas 4- lub 5-aminosalicylowy	Niebieski o odcieniu czerwonym
"	"	Cu	N-metyloanilina	niebieski o odcieniu czerwonym
"	"	Cu	p-toluidyna	"
"	"	Ni	amoniak	niebiesko-fioletowy
Kwas 2-amino-1-hydroksynaftaleno-4,8-dwu-sulfonowy	Kwas 1-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwu-sulfonowy	Ni	morfolina	niebiesko-fioletowy
"	Kwas 1-amino-8-hydroksynaftaleno-4-sulfonowy	Cu	amoniak	przygłuszony fioletowo-niebieski
"	"	Cu	etanoloamina	"
"	"	Cr	amoniak	przygłuszony zielono-niebieski
"	Kwas 1-amino-8-hydroksynaftaleno-6-sulfonowy	Cu	amoniak	czerwono-niebieski
Kwas 2-amino-1-hydroksynaftaleno-4,8-dwu-sulfonowy	Kwas 1-amino-8-hydroksynaftaleno-6-sulfonowy	Cu	Kwas 3-aminobenzo-esowy	czerwono-niebieski
"	"	Cu	morfolina	"
Kwas 2-amino-1-hydroksynaftaleno-4-sulfonowy	Kwas 1-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwu-sulfonowy	Cu	amoniak	"
Kwas 2-amino-1-hydroksynaftaleno-5-sulfonowy	"	Cu	amoniak	"
Kwas 2-amino-1-hydroksynaftaleno-4-sulfonowy	"	Cr	amoniak	przygłuszony zielono-niebieski
"	"	Co	amoniak	przygłuszony czerwono-niebieski
Kwas 2-amino-1-hydroksynaftaleno-4,6,8-trójsulfonowy	"	Cu	amoniak	niebieski
Kwas 2-amino-1-hydroksynaftaleno-4,6,8-trójsulfonowy	Kwas 1-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwu-sulfonowy	Co	anilina	szaro-niebieski
Kwas 2-amino-1-hydroksynaftaleno-4,8-dwu-sulfonowy	Kwas 1-etyloamino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy	Cu	anilina	fioletowo-niebieski
"	Kwas 1-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwu-sulfonowy	Cu	acetylofenylodwuamina	niebieski z odcieniem czerwonym

Przykład VIII. Do roztworu kompleksu miedziowego otrzymanego według danych z przykładu IV, ustęp pierwszy, dodaje się roztworu z 18 części 6-metoksy-2,4-dwuchlorotriazyny w 200 częściach acetonu i całość miesza w temperaturze 30—35°, przy czym przez stopniowe dodawanie rozcieńczonego roztworu wodorotlenku sodowego utrzymuje się odczyn słabo kwaśny do obojętnego. Utworzony barwnik monochlorotriazynowy barwi bawełnę na kolor niebieski o odcieniu czerwonym.

Barwniki o podobnych właściwościach otrzymuje się, jeżeli zamiast 6-metoksy-2,4-dwuchlorotriazyny zastosuje się odpowiednią ilość 6-etoksy-1,4-dwuchlorotriazyny, 6-propoksy-2,4-dwuchlorotria-

zyny lub 6-fenoksy-2,4-dwuchlorotriazyny. Jeżeli tę ostatnią zastąpi się 6-fenylotio-2,4-dwuchlorotriazyną, otrzymuje się podobny wynik.

Przykład IX. Do wodnego roztworu barwnika dwuchlorotriazynowego otrzymanego według przykładu IV, dodaje się roztworu z 17,4 części kwasu p-fenolosulfonowego i 8 części wodorotlenku sodowego w 100 częściach wody i miesza całość w ciągu 1 godziny w temperaturze 20°. Otrzymany barwnik monochlorotriazynowy oddziela się i suszy w niezbyt wysokiej temperaturze. Barwi on bawełnę na kolor niebieski w odcieniu czerwonym.

Jeżeli kwas p-fenolosulfonowy zastąpi się odpowiednią ilością 2-merkaptobenzotiazolu lub kwasem

merkaptocetowym, wówczas otrzymuje się barwniki o podobnych właściwościach.

Przykład X. Do drobnej zawiesiny wodnej 19 części chlorku cyjanurowego dodaje się w temperaturze 0—5° roztwór 39,2 części soli sodowej kwasu p-fenolosulfonowego i 8 części wodorotlenku sodowego w 200 częściach wody i miesza, aż mieszanina reakcyjna stanie się obojętna, przy czym podwyższa się temperaturę do 20°. Następnie dodaje się wodnego roztworu 76 części kompleksu miedziowego o wzorze podanym w przykładzie II i całość miesza w ciągu około 2 godzin w temperaturze 60—70°, do wartości pH = 6—7. Następnie roztwór odparowuje się do sucha. Nowy barwnik barwi celulozę na kolor niebieski o odcieniu czerwonym, przy czym wybarwienie jest odporne na pranie.

Przykład XI. Do roztworu 72 części kompleksu miedziowego, zawierającego 2 grupy aminowe, otrzymanego według przykładu III, ustep pierwszy, wprowadza się powoli roztwór 30 części chlorku kwasu β -chloropropionowego w 50 częściach acetonu, przy czym, dodając równocześnie rozcieńczony roztwór wodorotlenku sodowego, zobojętnia się stale uwalniający się kwas mineralny. Powstały barwnik wysala się, odsacza i suszy. Barwi on bawełnę na kolor niebieski o odcieniu czerwonym.

Jeżeli zamiast chlorku kwasu β -chloropropionowego stosuje się odpowiednie ilości chlorku kwasu α , β -dwubromopropionowego, chlorek lub bezwodnik kwasu akrylowego, bezwodnik kwasu chloromaleinowego, chlorek kwasu γ -chlorokrotonowego lub chlorek kwasu α -chloroakrylowego, wówczas otrzymuje się barwniki o podobnych właściwościach.

Przykład XII. Do roztworu kompleksu miedziowego otrzymanego według przykładu IV, ustep pierwszy, dodaje się kroplami roztwór 15 części chlorku kwasu akrylowego w 50 częściach acetonu i równocześnie wodny roztwór octanu sodowego w taki sposób, aby mieszanina była obojętna wobec czerwieni Kongo. Z chwilą, gdy nie stwierdza się grupy aminowej, utworzony barwnik wysala się i odsacza. Barwi ona włókna celulozowe na kolor niebieski o odcieniu czerwonym, przy czym wybarwienie jest odporne na światło i pranie.

Barwniki o podobnych właściwościach można otrzymać, jeżeli zamiast chlorku kwasu akrylowego stosuje się odpowiednie ilości chlorku kwasu α -chloroakrylowego lub chlorku kwasu β -bromopropionowego.

Zastrzeżenia patentowe

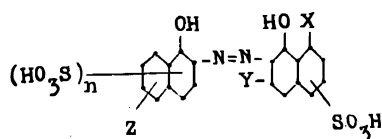
1. Sposób wytwarzania nowych związków kompleksowych metali ciężkich takich jak chrom, kobalt, nikiel, miedź z barwnikami o,o'-dwydroksyazonaftalenowymi odpowiadającymi w postaci wolnych kwasów wzorowi 1, w którym n oznacza liczbę całkowitą nie większą niż 3, X — grupę acyloaminową, Y — atom wodoru lub grupę kwasu sulfonowego, a Z — atom wo-

doru, grupę nitrową, atom chlorowca lub grupę acyloaminową, przy czym co najmniej jeden z symboli X i Z oznacza reaktywną, alifatyczną resztę acyloaminową lub triazynyloaminową, **znamienny tym**, że odpowiednie związki kompleksowe metali ciężkich z barwnikami o wzorze 3, w którym n jest liczbą całkowitą, nie większą niż 3, D oznacza acylowaną lub dającą się acylować grupę aminową, Y — atom wodoru lub grupę kwasu sulfonowego, a E — atom wodoru, grupę nitrową, atom chlorowca lub acylowaną, względnie dającą się acylować grupę aminową, przy czym przynajmniej jeden z symboli D i E oznacza dającą się acylować grupę aminową, zwłaszcza grupę NH₂, acyluje się przy wyżej wymienionej grupie aminowej za pomocą bezwodnika lub halogenku kwasu alifatycznego, zawierającego resztę acylową reaktywną, lub za pomocą chlorowcotriazyn tak, ażeby powstała reaktywna reszta acylowa, przy czym w przypadku użycia jako środka acylującego tróchlorowcotriazyny, otrzymaną dwuchlorowcotriazynę ewentualnie poddaje się reakcji ze związkiem merkaptu, hydroksylowym, amoniakiem lub z organiczną aminą, najwyżej drugorzędową, otrzymując pochodną monochlorowcotriazynową.

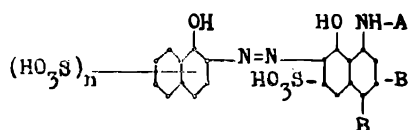
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że kompleksowe związki miedzi z barwnikami o,o'-dwydroksyazonaftalenowymi o wzorze 7, w którym n oznacza całkowitą liczbę dodatnią nie większą niż 2, Y — atom wodoru lub grupę kwasu sulfonowego, a Z — grupę NH₂, grupę kwasu sulfonowego lub atom wodoru, acyluje się przy dających się acylować grupach aminowych za pomocą bezwodnika lub halogenku kwasu alifatycznego, zawierającego resztę reaktywną względnie za pomocą dwu-, lub tróchlorowcotriazyn tak, aby powstała reaktywna reszta acylowa, przy czym w przypadku użycia jako środka acylującego tróchlorowcotriazyny otrzymaną dwuchlorowcotriazynę ewentualnie poddaje się reakcji ze związkiem merkaptu, hydroksylowym, amoniakiem lub aminą, najwyżej drugorzędową otrzymując pochodną monochlorowcotriazynową.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że acyluje się związki ciężkich metali z barwnikami o,o'-dwydroksyazonaftalenowymi o wzorze 8, w którym jeden symbol V oznacza atom wodoru, a drugi — grupę kwasu sulfonowego, a n jest całkowitą liczbą dodatnią nie większą niż 3.
4. Sposób według zastrz. 1—3, **znamienny tym**, że związki kompleksowe metali ciężkich zawierające dające się acylować grupy aminowe, wyżej wymienione, poddaje się reakcji w stosunku równomolowym z dwuchlorowcotriazyną o wzorze 9, w którym A oznacza resztę alkoksylową albo fenoksylovą, grupę NH₂ lub resztę pierwszorzędowej aminy.
5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że kompleksowe związki chromu lub kobaltu z barwnikami o,o'-dwydroksyazonaftalenowymi

15

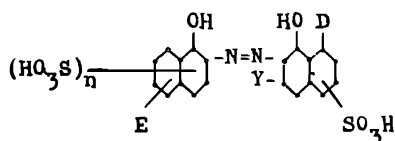
mi o wzorze 7, w którym n oznacza całkowitą liczbę dodatnią nie większą niż 2, Y — atom wodoru lub grupę kwasu sulfonowego, a Z — grupę NH_2 , grupę kwasu sulfonowego lub atom wodoru acyluje się przy dających się acylować grupach aminowych, za pomocą bezwodnika lub halogenku kwasu alifatycznego, zawierającego resztę reaktywną lub za pomocą dwu lub trój-



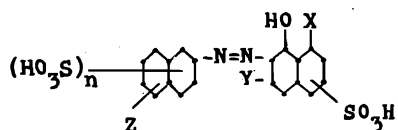
WZÓR 1



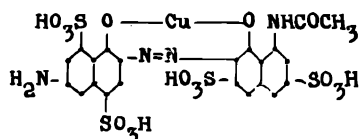
WZÓR 2



WZÓR 3



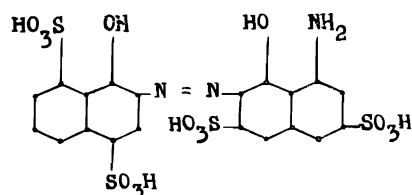
WZÓR 4



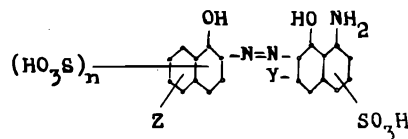
WZÓR 5

16

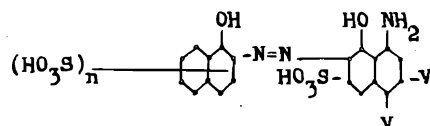
chlorowcotriazyn, tak ażeby powstała reaktywna reszta acyloaminowa, przy czym w przypadku użycia jako środka acylującego trójchlorowcotriazyny, otrzymaną dwuchlorowcotriazynę ewentualnie poddaje się reakcji ze związkiem merkaptu, hydroksylowym, amoniakiem lub aminą, najwyżej drugorzędową otrzymując pochodną monochlorowcotriazynową.



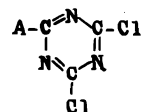
WZÓR 6



WZÓR 7



WZÓR 8



WZÓR 9