

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY

63852

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 14.VIII.1967 (P 122 183)

Pierwszeństwo: 16.VIII.1966 Szwajcaria

Opublikowano: 30.X.1971

Kl. 22 a, 1/34

MKP C 09 b, 1/34

UKD

Właściciel patentu: CIBA Société Anonyme, Bazylea (Szwajcaria)

Sposób wytwarzania nowych barwników antrachinonowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych barwników antrachinonowych o ogólnym wzorze 1, w którym każdy symbol m i n oznacza wartość liczbową nie wyższą od 2, X oznacza resztę reagującą z włóknem korzystnie nienasyconą alifatyczną resztę acylową związaną poprzez grupę — CO — z mostkiem — NH —, lub resztę mono- lub dwuchloro-1,3,5-triazynylową, dwu- lub trójkloropirymidylową lub resztę kwasu dwuchlorochinoksalinokarboksylowego, dwuchloroftalazynokarboksylowego, dwuchloropirydazonopropionowego, 2-chloro-benzotiazolokarboksylowego lub zwłaszcza resztę mono- lub dwuhalogenopropionylową, halogenokrotonylową, akrylową lub halogenoakrylową.

Stwierdzono, że można wytworzyć nowe barwniki o ogólnym wzorze 1, w którym symbole m, n i X mają wyżej podane znaczenie, sposobem polegającym na tym, że acylowaniu poddaje się związek o ogólnym wzorze 2, w którym n i m mają wyżej podane znaczenie, albo w przypadku wytwarzania związków o ogólnym wzorze 1, w którym X oznacza resztę akrylową lub halogenoakrylową w związku o ogólnym wzorze 3, w którym n i m mają wyżej podane znaczenie, Y oznacza atom chlorowca lub atom wodoru, a Y' oznacza atom chlorowca, odszczepia się atom chlorowca oznaczony symbolem Y', w znany sposób, lub w związku o ogólnym wzorze 4, w którym n i m mają wyżej podane znaczenie, a Z oznacza monohalogenową pochodną reszty propionylowej lub acylowej, zastępuje się atom bromu,

2

umiejscowiony w pozycji 2 grupą sulfonową w znany sposób.

Sposobem według wynalazku np. barwniki antrachinowe o ogólnym wzorze 2, w którym wszystkie symbole mają wyżej podane znaczenie, można acylować zwłaszcza środkami zawierającymi resztę związku reagującego z włóknem, np. halogenkami heterocyklicznymi lub halogenkami lub bezwodnikami kwasów karboksylowych, które korzystnie zawierają nienasyconą alifatyczną resztę acylową. Jako takie środki acylujące odpowiednie są np. dwu- lub trójhalegeno-1,3,5-triazyny jak chlorek cyjanuru i bromek cyjanuru oraz mono pochodne, wytworzone drogą kondensacji z amoniakiem, aminami, alkoholami, fenolami i merkaptanami, jak również 2-metylo lub 2-fenilo-4,6-dwuchloro-1,3,5-triazyna, 2-metanosulfonylo-4-chloro-6-metylopirymidyna, 2-metanosulfonylo-4,5-dwuchloro-6-metylopirymidyna, trój- lub czterochloropirymidyna, halogenki kwasu dwuchlorochinoksalinokarboksylowego, chlorki kwasów dwuchloroftalazynokarboksylowych, chlorki kwasów dwuchloropirydazonopropionowych, chlorki kwasów 2-chlorobenzotiazolokarboksylowych, bezwodniki kwasów dwuchloropropionowych lub zwłaszcza halogenki kwasów dwuchloropropionowych, halogenki kwasu akrylowego, chlorek kwasu chlorooctowego, halogenki kwasów halogenoakrylowych np. chlorek kwasu α -bromoakrylowego.

Acylowanie korzystnie prowadzi się w obecności środka wiążącego kwas, jak octan sodowy, wodoro-

tlenek sodowy lub węglan sodowy, zwłaszcza w środowisku wodnym, przy czym korzystnie stosuje się nadmiar środka acylującego przy utrzymywaniu środowiska reakcji w zakresie wartości pH = 5—8.

Stosowane jako produkt wyjściowy barwniki antrachinonowe wytwarza się np. z kwasów 1-amino-4-/4'-acyloamino-2'-karboksyfenylo/-antrachinono-2-sulfonowych otrzymanych drogą kondensacji kwasów 4-acyloamino-1-iminobenzeno-2-karboksylowych z kwasem 4-bromo-1-amino-antrachinono-2-sulfonowym lub z kwasem 4-bromo-1-aminoantrachinono-2,5-, -2,6-2,7- lub -2,8-dwusulfonowym, względnie z kwasów 1-amino-4-/4'-acyloamino-2'-karboksyfenyloamino/-antrachinono-2,5- 2,8- lub zwłaszcza -2,6- lub -2,7-dwusulfonowych lub z ich mieszaniny przez zmydlenie lub przez bezpośrednią kondensację kwasu 1-amino-4-bromo-antrachinono-2,5-, -2,6- -2,7 lub 2,8-dwusulfonowego, względnie kwasu 1-amino-4-bromoantrachinono-2-sulfonowego z kwasem 1,4-dwuamino-benzeno-2-karboksylowym.

Jako związek o wzorze 3, w którym n, m, Y i Y' mają wyżej podane znaczenie, korzystnie stosuje się związek o wzorze 14, w którym Y' oznacza atom chlorowca, a Y oznacza atom wodoru lub chlorowca, przy czym odszczepienie chlorowca umiejscowionego w pozycji Y' przeprowadza się za pomocą alkali w znany sposób.

Jako barwnik o wzorze 4, w którym n, m, i Z mają wyżej podane znaczenie, korzystnie poddaje się reakcji barwnik o wzorze 15, w którym Z oznacza resztę monohalogenopropionylową lub acylową, przy czym wymianę umiejscowionego w pozycji 2 atomu chlorowca na grupę sulfonową prowadzi się w znany sposób, np. za pomocą reakcji z siarczynem sodu.

Barwniki według wynalazku zawierającego jako podstawnik reaktywną wobec włókna resztę monochloro-1,3,5-triazyny lub monobromo-1,3,5-triazyny, można otrzymywać również przez zastąpienie grupą amonową lub grupą aminową jednego z dwu atomów chlorowca w kwasach 2,4-dwuhalogeno-1,3,5-triazynoaminoantrachinonosulfonowych uzyskiwanych przez kondensację z chlorkiem z cyjanuru lub bromkiem cyjanuru. Jako takie aminy odpowiednie są np. metylo-, etylo-, izopropylo-, metoksy-etylo-, metoksypropyloamina, dwumetylo-, dwuetylo-, metylofenylo-, etylofenyloamina, chloroetyloamina, etanolaminy, propanolaminy, benzyloamina, cykloheksyloamina, morfolina, piperydyna, piperazyna, estry aminokwasów, ester etylowy kwasu aminoocetowego, kwas aminoetanosulfonowy, kwas N-metyloaminoetanosulfonowy, zwłaszcza jednak aminy aromatyczne, jak anilina, N-metyloanilina, toluidyna, ksylidyna, chloroanilina, p- względnie m-aminoacetanilid, nitroanilina, aminofenole, nitrotoluidyny, fenylenodwuaminy, toluienodwuaminy, anizydyna, fenetydyna, dwufenyloamina, naftyloamina, aminonaf-tole, dwuaminonaf-taleny, a zwłaszcza aniliny zawierające grupy kwasowe, jak kwas sulfanilowy, metanilowy, ortanilowy, anilinodwusulfonowy, aminoben-zoesowy, naftalenoaminomono-dwu-, lub -trójsulfo-nowy, kwas aminoben-zoesosulfonowy, 1-oksy-5-ami-noben-zoesowy, aminonaf-talomano-, dwu- lub - trój-sulfonowy itp. ponadto również związki barwiące lub o charakterze barwników np. kwas 4-nitro-4'-aminostylbenodwusulfonowy i barwniki aminoazo-

we, które zawierają jeszcze co najmniej jedną grupę aminową zdolną do reakcji.

Według wynalazku w pochodnych monohalogeno-trójjazynach lub halogenopirymidynach można stabilne atomy chlorowca łatwo zastępować podstawnikami reagującymi z włóknem np. za pomocą reakcji z trzeciorzędowymi aminami lub hydrazynami, jak dwumetylohydrazyna, przy czym otrzymuje się wówczas barwniki reaktywne, których podstawniki dające się odszczepiać przedstawiają czwartorzędowe grupy amoniowe lub hydrazoniowe połączone z atomem węgla zwłaszcza reszty heterocyklicznej. Są to np. grupy o wzorach 5 lub 6, w których Z₂ oznacza atom wodoru lub ewentualnie podstawioną grupę aminową albo zetyfikowaną grupę ketonową lub merkaptó.

Produkty o wzorze 1, otrzymane sposobem według wynalazku są nowe. Są to cenne barwniki, które nadają się do barwienia i drukowania rozmaitych materiałów, zwłaszcza polihydroksylowanych materiałów o strukturze włóknistej, jak naturalna lub regenerowana celuloza i materiały tekstylne zawierające azot, jak jedwabie, wełna i syntetyczne włókna z superpoliamidów i superpoliuretanów. Produkty te odznaczają się dobrą odpornością na obróbkę moką.

Przy barwieniu wełny lub włókien superpoliamidowych zaleca się w celu polepszenia możliwości wyrównania stosowania środków wyrównujących zwłaszcza produktów przyłączenia tlenu etylenu np. do oleiloaminy lub do amidu kwasu łojowego.

Barwniki według wynalazku mogą być nanoszone np. na włókno celulozowe sposobem bezpośredniego barwienia, drukowania lub tak zwany sposobem gruntowania lub zaprawiania tkaniny i utrwalane na włóknie za pomocą obróbki cieplnej lub alkaliem. W celu polepszenia trwałości wybarwiony materiał lub wytworzony druk korzystnie płucze się w zimnej i gorącej wodzie ewentualnie z dodatkiem środka działającego dyspergująco i ułatwiającego dyfuzję. Wybarwienia i druki otrzymane tymi sposobami odznaczają się zwłaszcza czystością odcieni, bardzo dobrą odpornością na światło i doskonałą odpornością na obróbkę moką.

W następujących przykładach części o ile nie podano inaczej oznaczają części wagowe, procenty oznaczają procenty wagowe, a temperatury podane są w stopniach Celsjusza.

Przykład I. 46,2 części soli potasowej kwasu 1-amino 4-bromoantrachinono-2,6-dwusulfonowego miesza się z 300 częściami wody, 18,3 częściami kwasu 1,4-dwuaminobenzeno-2-karboksylowego, 6 częściami węglanu sodowego, 14 częściami wodorowęglanu sodowego i 2 częściami siarczanu miedziowego. Mieszaninę utrzymuje się w temperaturze 70—75°C i miesza do zakończenia kondensacji. Nieoczekiwane powstaje przy tym w przeważającej ilości kwas 1-amino-4-/4'-amino-2'-karboksyfenyloamino/-antrachinono-2,6-dwusulfonowy, który może być wyodrębniony w znany sposób, np. przez wytrącenie, odsączenie.

Otrzymany produkt przedstawia czarny proszek rozpuszczający się w wodzie z zabarwieniem zielononiebieskim, w stężonym kwasie siarkowym z zabarwieniem fioletowym.

Przykład II. 53,3 części kwasu 1-amino-4-/4'-amino-2'-karboksyfenyloamino/-antrachinono-2,6-dwusulfonowego rozpuszcza się w 800 częściach wody z dodatkiem takiej ilości wodorotlenku sodowego aby doprowadzić roztwór do odczynu obojętnego. Po dodaniu 24 części wodorowęglanu sodowego roztwór w temperaturze 0 — 5°C zadaje się 17 częściami chlorku α,β -dwubromopropionylowego. Po zakończonej reakcji wyodrębnia się zacylowany barwnik przez wytrącenie chlorkiem sodowym, odsączenie i wysuszenie. Uzyskuje się czarny proszek rozpuszczalny w wodzie z zabarwieniem niebieskim, a w stężonym kwasie siarkowym — z zabarwieniem fioletowym. Barwnik ten barwi wełnę na niebieskozielone odcienie ze słabo kwaśnej kąpieli w obecności środków wyrównujących, przy czym wybarwienia te posiadają dobre właściwości odpornościowe.

Jeżeli zamiast 53,3 części kwasu 1-amino-4-/4'-amino-2'-karboksyfenyloamino/-antrachinono-2,6-dwusulfonowego wprowadzi się mieszaninę 26,65 części kwasu 1-amino-4-/4'-amino-2-karboksyfenyloamino/-antrachinono-2,6-dwusulfonowego i 26,65 części kwasu 1-amino-4-/4'-amino-2-karboksyfenyloaminoantrachinono-2,7-dwusulfonowego i postępuje się w taki sam sposób, to otrzymuje się barwnik, który barwi wełnę na bardziej niebieskie odcienie ze słabo kwaśnych kąpieli w obecności środków wyrównujących.

Przykład III. 78,3 części pochodnej dwubromopropionylowej otrzymanej według przykładu II rozpuszcza się w 500 częściach wody, roztwór ochładza do temperatury 10°C przez dodanie lodu i zadaje 12 częściami objętościowymi 10 N roztworu wodorotlenku sodowego. Po 30 minutach mieszania w temperaturze 10 — 15°C, roztwór zubożają się około 10 częściami objętościowymi 2 N roztworu kwasu solnego. Barwnik wyodrębnia się przez wysolenie, odsączenie i wysuszenie pod obniżonym ciśnieniem w temperaturze 60 — 70°C. Otrzymuje się pochodną bromoakrylową dobrze rozpuszczalną w wodzie, która barwi wełnę również na niebieskozielone odcienie o równie dobrych właściwościach odpornościowych.

Przykład IV. Jeśli w przykładzie II zamiast 17 części chlorku α,β -dwubromopropionylowego zastosuje się 9 części chlorku chloroacetylowego i postępuje w analogiczny sposób, to otrzymuje się barwnik o bardzo podobnych właściwościach.

Przykład V. Przygotowuje się roztwór o obojętnym odczynie z 53,3 części mieszaniny składającej się z dwóch izomerów to jest kwasu 1-amino-4-/4'-amino-2-karboksyfenyloamino/-antrachinono-2,5-dwusulfonowego i kwasu 1-amino-4-/4'-amino-2-karboksyfenyloamino/-antrachinono-2,8-dwusulfonowego i 800 części wody z dodatkiem wodorotlenku sodowego. Po dodaniu 24 części wodorowęglanu sodowego roztwór w temperaturze 0 — 5°C zadaje się 35 częściami chlorku α,β -dwubromopropionylowego. Po zakończonej reakcji zacylowany barwnik wytrąca się chlorkiem sodowym, po czym odsącza i suszy. Otrzymuje się czarny proszek, który rozpuszcza się w wodzie z zabarwieniem niebieskim, a w stężonym kwasie siarkowym z zabarwieniem bordoczerwonym. Barwnik ten wybarwia wełnę w

niebieskozielonych odcieniach o dobrych właściwościach odpornościowych, przy czym nanoszenie barwnika dokonuje się z kąpieli słabo kwaśnej w obecności środków wyrównujących.

Przykład VI. 48,4 części soli sodowej kwasu 1-amino-4-bromoantrachinono-2,7-dwusulfonowego miesza się aż do zakończenia kondensacji w temperaturze 70 — 75°C z 300 częściami wody, 23,3 częściami kwasu 1-amino-4-acetyloaminobenzeno-2-karboksylowego, 10 częściami węglanu sodowego, 10 częściami wodorowęglanu sodowego, 2 częściami siarczynu miedziowego. Otrzymany w wyniku reakcji barwnik wyodrębnia się przez wytrącenie i odsączenie, a następnie zmydla w rozcieńczonym kwasie solnym. Barwnik stanowi czarny proszek, który rozpuszcza się w wodzie z zabarwieniem niebieskozielonym, a w stężonym kwasie siarkowym z zabarwieniem fioletowym.

Tak otrzymany barwnik acyluje się według sposobu opisanego w przykładzie II i otrzymuje się wówczas ciemny proszek, który rozpuszcza się w wodzie z zabarwieniem niebieskim, a w stężonym kwasie siarkowym z zabarwieniem fioletowym. Barwnik ten barwi wełnę w niebieskozielonych odcieniach o dobrych właściwościach odpornościowych, przy czym barwienie prowadzi się ze słabo kwaśnych kąpieli w obecności środków wyrównujących.

Przykład VII. 53,3 części kwasu 1-amino-4-/4'-amino-2-karboksyfenyloamino/-antrachinono-2,6-dwusulfonowego rozpuszcza się w 1000 częściach wody z dodatkiem takiej ilości wodorotlenku sodowego, aby uzyskać roztwór o odczynie obojętnym. Następnie uzyskany roztwór chłodzi się do temperatury 0°C i podczas energicznego mieszania zadaje się 18,5 częściami chlorku cyjanuru rozpuszczonego w 100 częściami objętościowych acetonu. Mieszaninę miesza się w temperaturze 0 — 5°C i za pomocą wkroplenia rozcieńczonego roztworu ługu sodowego otrzymuje się pH = 6—6,5. Po zakończonej kondensacji dodaje się 17,3 części kwasu metanilowego, mieszaninę reakcyjną podgrzewa do temperatury 35°C i przez stałe wkroplanie rozcieńczonego roztworu ługu sodowego utrzymuje się pH w zakresie wartości 6 — 7. Reakcja jest wówczas zakończona, gdy nie pobierany jest więcej ług. Barwnik wydziela się przez wysolenie chlorkiem sodu, następnie odsącza i suszy pod obniżonym ciśnieniem. Barwnik ten barwi bawełnę na niebieskozielone odcienie.

Jeśli uprzednie opisany obojętny roztwór wodny 53,3 części kwasu 1-amino-4-/4'-amino-2'-karboksyfenyloamino/-antrachinono-2,6-dwusulfonowego kondensuje się z 34,4 częściami związku o wzorze 7 w temperaturze 25 — 35°C, przy wartości pH = 6—7, to otrzymuje się podobny barwnik.

Przykład VIII. Otrzymany w przykładzie VII produkt pośredni po zakończeniu cyjanurowania wytrąca się za pomocą chlorku sodowego, odsącza się i suszy w temperaturze pokojowej pod obniżonym ciśnieniem. Uzyskany związek barwi bawełnę, według znanego sposobu barwienia na zimno, w odcieniu niebieskozielonym.

Przykład IX. Opisany w przykładzie VII, obojętny roztwór wodny 53,3 części kwasu 1-amino-4-/4'-amino-2'-karboksyfenyloamino/-antrachinono-

-2,6-dwusulfonowego rozpuszcza się w 100 częściach objętościowych acetonu i mieszając zadaje się 18 częściami metoksydwuchlorotriazyny. W temperaturze 25 — 30°C wkrapla się rozcieńczony ług sodowy w celu utrzymania wartości pH = 6—7.

Po zakończeniu kondensacji barwnik wytrąca się chlorkiem sodowym, odsącza i suszy pod obniżonym ciśnieniem.

Barwnik barwi bawełnę znany sposobem napawania i drukowania w odcieniu niebieskozielonym.

Przykład X. Do opisanego w przykładzie VII obojętnego roztworu wodnego zawierającego 53,3 części kwasu 1-amino-4-/4'-amino-2'-karboksyfenyloamino/-antrachinono-2,6-dwusulfonowego dodaje się 100 części krystalicznego octanu sodowego, oraz roztwór 24 części 2,4,5,6-czterochloropirymidyny w 200 częściach alkoholu. Mieszaninę miesza się w ciągu godziny w temperaturze 50 — 60°C i po zakończonej kondensacji utworzony barwnik wydziela się za pomocą chlorku sodowego, a następnie odsącza i suszy. Barwi on bawełnę w trwałym czysto niebieskozielonym odcieniu.

Podobne barwniki reaktywne otrzymuje się ze związków antrachinonowych wymienionych w kolumnie I niżej podanej tablicy, jeśli związki te traktuje się środkami acylującymi wymienionymi w kolumnie II, według danych podanych w przykładach. Otrzymane barwniki barwią bawełnę w odcieniu niebieskozielonym.

Tablica

	I	II
1	Kwas 1-amino-4-/4'-amino-2'-karboksyfenyloamino/-antrachinono-2,6-dwusulfonowy	kwas 2,4-dwuchloro-6-fenyloamino-1,3,5-triazyno-2',5'-dwusulfonowy.
2	"	kwas 2,4-dwuchloro-6-fenyloamino-1,3,5-triazyno-2'-karboksy-5'-sulfonowy.
3	"	kwas 2,4-dwuchloro-6-fenyloamino-2,3,5-triazyno-2' względnie -4'-sulfonowy.
4	"	kwas 2,4-dwuchloro-6-fenyloamino-2,3,5-triazyno-2' — względnie -4'-sulfonowy.
5	"	kwas 2,4-dwuchloro-6-/4'-hydroksyfenyloamino/-1,3,5-triazyno-3'-karboksylowy.
6	"	kwas 2,4-dwuchloro-6-/2'-metylofenyloamino/-1,3,5-triazyno-4'-sulfonowy.
7	"	2,6-dwuchloro-6-morfolino-1,3,5-triazyna.
8	"	2,4-dwuchloro-6-/β'-oksyetyloamino/-1,3,5-triazyna.
9	"	2,4-6-trójkloro-5-bromopirymidyna.

ciąg dalszy tablicy

	I	II
5	10 kwas 1-amino-4-/4'-amino-2'-karboksyfenyloamino/-antrachinono-2,6-dwusulfonowy.	2,4,6-trójkloropirymidyna.
	11 " "	2,4,6-trójkloropirymidyna.
	12 " "	chlorek kwasu 4,5-dwuchloropirydazony-10-6-propionowego.
10	13 " "	chlorek kwasu 2,3-dwuchlorochinoksalino-6-karboksylowego.
	14 " "	chlorek kwasu 1,4-dwuchloroftalazy-6-karboksylowego.
	15 " "	chlorek kwasu 2,4-dwuchlorochinazolinokarboksylowego.
	16 " "	chlorek kwasu 2,6-dwuchloropirymidyno-4- lub -5-karboksylowego.
	17 " "	chlorek kwasu 2,4-dwuchloropirymidyno-5-sulfonowego.
25	18 " "	chlorek kwasu 3,6-dwuchloropirydazynokarboksylowego.
	19 " "	2-metylosulfonylo-4-chloro-6-metylopirymidyna.
30	20 " "	2-metylosulfonylo-4,5-dwuchloro-6-metylopirymidyna.
	21 " "	chlorek kwasu 2-chlorobenzotiazolokarboksylowego.
35	22 " "	kwas 2,4-dwuchloropirymidyno-5-sulfonowy.
	23 " "	2,4-dwuchloro-6-amino-1,3,5-triazyna.
40	24 " "	2,4-dwuchloro-6-metoksytriazyna.
	25 " "	2,4-dwuchloro-6-fenoksytriazyna.
45	26 " "	2,4-dwuchloro-6-fenylotio-triazyna.
	27 " "	2,4-dwuchloro-6-metylo-triazyna.
50	28 " "	2,4-dwuchloro-6-fenylo-triazyna.
	29 " "	2,4-dwuchloro-6-/β-/sulfa-toetyloamino/-1,3,5-triazyna.
55	30 mieszanina kwasów 1-amino-4-/4'-amino-2'-karboksyfenyloamino/-antrachinono-2,6- i 2-7-dwusulfonowych.	kwas 2,4-dwuchloro-6-fenyloamino-1,3,5-triazyno-2,5-dwusulfonowy.
60	31 " "	kwas 2,4-dwuchloro-6-fenyloamino-1,3,5-triazyno-2'-karboksy-5'-sulfonowy.
65		

ciąg dalszy tablicy

	I	II
32	mieszanina kwasów 1-amino-4-/4'-	kwas 2,4-dwuchloro-6-fenylamino-1,3,5-triazyno-2'-karboksylowy.
33	-amino-2'-karboksyfenylo-	kwas 2,4-dwuchloro-6-fenylamino-1,3,5-triazyno-2'- lub -4'-sulfonowy.
34	amino/-antrachinono-2,6- i 2,7-dwusulfonowych.	kwas 2,4-dwuchloro-6-/4'-hydroksyfenyloamino/-1,3,5-triazyno-3'-karboksylowy.
35	"	kwas 2,4-dwuchloro-6-/2'-metylofenyloamino/1,3,5-triazyno-4'-sulfonowy.
36	"	2,4-dwuchloro-6-morfolino-1,3,5-triazyna.
37	"	2,4-dwuchloro-6-/β-oksyetyloamino/-1,3,5-triazyna.
38	"	2,4,6-trójjchloro-5-bromopirymidyna.
39	"	2,4,6-trójjchloropirymidyna.
40	"	2,4,6-trójjbromopirymidyna.
41	"	chlorek kwasu 4,5-dwuchloropirydazonylo-6-propionowego.
42	"	chlorek kwasu 2,3-dwuchlorochinoksolino-6-karboksylowego.
43	"	chlorek kwasu 1,4-dwuchloroftalazyno-6-karboksylowego.
44	"	chlorek kwasu 2,4-dwuchlorochinazolinokarboksylowego.
45	"	chlorek kwasu 2,6-dwuchloropirymidyno-4- lub -5-karboksylowego.
46	"	chlorek kwasu 2,4-dwuchloropirymidyno-5-sulfonowego.
47	"	chlorek kwasu 3,6-dwuchloropirydazyno-karboksylowego.
48	"	2-metylosulfonylo-4-chloro-6-metylopirymidyna.
49	"	2-metylosulfonylo-4,5-dwuchloro-6-metylopirymidyna.
50	"	chlorek kwasu 2-chlorobenzotiazolo-6-karboksylowego.
51	"	kwas 2,4-dwuchloropirymidyno-5-sulfonowy.
52	"	2,4-dwuchloro-6-amino-1,3,5-triazyna.
53	"	kwas 2,4-dwuchloro-6-fenylamino-1,3,5-triazyno-3'-sulfonowy.

ciąg dalszy tablicy

	I	II
54	mieszanina kwasów	chlorek cyjanuru.
55	1-amino-4-/4'-	2,4,5,6-czterochloropirymidyna.
56	-amino-2'-karboksyfenylo-	2,4-dwuchloro-6-metoksytiazyna.
57	amino/-antrachinono-2,6- i 2,7-dwusulfonowych.	2,4-dwuchloro-6-fenoksytiazyna.
58	"	2,4-dwuchloro-6-fenylotiotiazyna.
59	"	2,4-dwuchloro-6-metylotiazyna.
60	"	2,4-dwuchloro-6-fenylotiazyna.
61	"	2,4-dwuchloro-6-/β-sulfaetoetyloamino/-1,3,5-triazyna.
62	mieszanina kwasów	kwas 2,4-dwuchloro-6-fenylamino-1,3,5-triazyno-2',5'-dwusulfonowy.
63	1-amino-4-/4'-	kwas 2,4-dwuchloro-6-fenylamino-1,3,5-triazyno-2'-karboksy-5'-sulfonowy.
64	-amino-2'-karboksyfenylo-	kwas 2,4-dwuchloro-6-fenylamino-1,3,5-triazyno-2'-karboksylowy.
65	amino/-antrachinono-2,5- i 2,8-dwusulfonowych.	kwas 2,4-dwuchloro-6-fenylamino-1,3,5-triazyno-2'- lub -4'-sulfonowy.
66	"	kwas 2,4-dwuchloro-6-/4'-hydroksyfenyloamino/-1,3,5-triazyno-3'-karboksylowy.
67	"	kwas 2,4-dwuchloro-6-/2'-metylofenyloamino/-1,3,5-triazyno-4'-sulfonowy.
68	"	2,4-dwuchloro-6-morfolino-1,3,5-triazyna.
69	"	2,4-dwuchloro-6-/β'-oksyetyloamino/-1,3,5-triazyna.
70	"	2,4,6-trójjchloro-5-bromopirymidyna.
71	"	2,4,6-trójjchloropirymidyna.
72	"	2,4,6-trójjbromopirymidyna.
73	"	chlorek kwasu 4,5-dwuchloropirydazonylo-6-propionowego.
74	"	chlorek kwasu 2,3-dwuchlorochinoksolino-6-karboksylowego.
75	"	chlorek kwasu 1,4-dwuchloroftalazyno-6-karboksylowego.

ciąg dalszy tablicy

	I	II
76	mieszanina kwasów	chlorek kwasu 2,4-dwu-chlorochinazolino-karboksyłowego.
77	1-amino-4-/4'-amino-2'-karboksyfenyloamino/-antrachinono-2,5 —	chlorek kwasu 2,6-dwu-chloropirymidyno-4-względnie -5-karboksyłowego.
78	i 2,8-dwusulfonowych.	chlorek kwasu 2,4-dwu-chloropirymidyno-5-sulfonowego.
79	„	chlorek kwasu 3,6-dwu-chloropirydazynokarboksyłowego.
80	„	2-metylosulfonylo-4-chloro-6-metylopirymidyna.
81	„	2-metylosulfonylo-4,5-dwuchloro-6-metylopirymidyna.
82	„	chlorek kwasu 2-chloro-benzotiazolo-6-karboksyłowego.
83	„	kwas 2,4-dwuchloropirymidyno-5-karboksyłowy.
84	„	2,4-dwuchloro-6-amino-1,3,5-triazyna.
85	„	kwas 2,4-dwuchloro-6-fenyloamino-1,3,5-triazyno-3'-sulfonowy.
86	„	chlorek cyjanuru.
87	„	2,4,5,6-czterochloropirymidyna.
88	„	2,4-dwuchloro-6-metoksytriazyna.
89	„	2,4-dwuchloro-6-fenoksytriazyna.
90	„	2,4-dwuchloro-6-fenylo-tiotriazyna.
91	„	2,4-dwuchloro-6-metylotriazyna.
92	„	2,4-dwuchloro-6-fenylo-triazyna.
93	„	2,4-dwuchloro-6-/β'-sulfa-toetyloamino/-1,3,5-triazyna.
94	kwas 1-amino-4-/4'-amino-2'-karboksyfenyloamino/-antrachinono-2-sulfonowy.	kwas 2,5-dwuchloro-6-fenyloamino-1,3,5-triazyno-2',5'-dwusulfonowy.
95	„	kwas 2,4-dwuchloro-6-fenyloamino-1,3,5-triazyno-2'-karboksy-5'-sulfonowy.
96	„	kwas 2,4-dwuchloro-6-fenyloamino-1,3,5-triazyno-2'- lub -4'-sulfonowy.
97	„	kwas 2,4-dwuchloro-6-/4'-hydroksyfenyloamino/-1,3,5-triazyno-3'-karboksylowy.

ciąg dalszy tablicy

	I	II
5	98	kwas 1-amino-4-/4'-amino-2'-karboksyfenyloamino/-antrachinono-2-sulfonowy.
10	99	chlorek kwasu 4,5-dwu-chloropirydazonylo-/6/-propionowego.
10	100	chlorek kwasu 2,3-dwu-chlorochinoksalino-6-karboksyłowego.
	101	2-metylosulfonylo-4-chloro-6-metylo-pirymidyna.
	102	2-metylosulfonylo-4,5-dwuchloro-6-metylo-pirydyna.
15	103	kwas 2,4-dwuchloropirymidyno-5-sulfonowy.
	104	kwas 2,4-dwuchloro-6-fenyloamino-1,3,5-triazyno-3'-sulfonowy.
20	105	chlorek cyjanuru.
	106	2,4-dwuchloro-6-/β'-sulfa-toetyloamino/-1,3,5-triazyna.
25	107	2,4-dwuchloro-6-/N-sulfa-toamino-N-fenyloamino/-1,3,5-triazyna.
	108	trójchloropirymidyna.
30	109	2,4-dwuchloro-6-/β'-hydroksyetyloamino/1,3,5-triazyna.
		2,4-dwuchloro-6-/N-metylo-N-fenyloamino/-1,3,5-triazyna.

Przykład XI. Opisany w przykładzie VII barwnik dwuchlorotriazynyloaminoantrachinonowy kondensuje się w temperaturze 30 — 50°C przy wartości pH = 5—7 z 48,7 częściami barwnika azowego o wzorze 8. Wytworzony barwnik wytrąca się chlorkiem potasu, odsącza i suszy. Związek ten barwi bawełnę w trwałym odcieniu zielonym.

Barwnik podobny do wyżej opisanego otrzymuje się również, jeśli barwnik azowy w analogiczny sposób początkowo się cyjanuruje, a następnie kondensuje ze składnikiem antrachinonowym.

Podobne reaktywne wobec włókna barwniki otrzymuje się również postępując według wyżej podanego sposobu, stosuje się w równomolarnych ilościach niżej podane barwniki azowe.

barwnik azowy	odcień wybarwienia
wzór 9	zielony
wzór 10	zielony
wzór 11	oliwkowy
wzór 12	zielony

Przepis barwienia. Do kąpieli barwiącej, która w 3000 częściach wody zawiera 10 części krystalicznego siarczanu sodowego, 6 części 40% kwasu octowego, 0,5 części niżej opisanego produktu przyłączenia aminy oleilowej w tlenku etylenu i 2 części barwnika, w temperaturze 50 — 80°C wprowadza się 100 części dzianiny wełnianej. W ciągu pół go-

dziny kąpiel ogrzewa się do temperatury wrzenia, a następnie barwi się godzinę w tej temperaturze, po czym wełnę płucze się i suszy. Otrzymywanie produktu przyłączenia tlenku etylenu. 100 części technicznej oleiloaminy zadaje się 1 częścią doskonale rozdrobnionego sodu i ogrzewa do temperatury 140°C, po czym wprowadza się tlenek etylenu w temperaturze 135 — 140°C. Z chwilą rozpoczęcia się energicznej reakcji przyłączenia tlenku etylenu, temperaturę mieszaniny reakcyjnej obniża się do 120 — 125°C i wprowadza się tlenek etylenu w dalszym ciągu aż do wprowadzenia 113 części tlenku. Tak otrzymany produkt przyłączenia jest praktycznie całkowicie rozpuszczalny w wodzie.

Zastrzeżenia patentowe

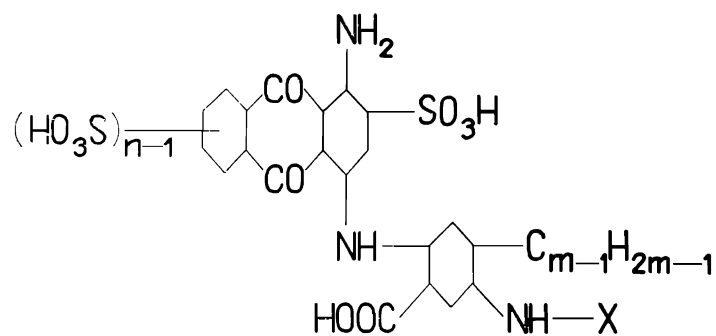
1. Sposób wytwarzania nowych barwników antrachinonowych o ogólnym wzorze 1, w którym każdy symbol m i n oznacza wartość liczbową nie wyższą od 2, X oznacza resztę reagującą z włóknem, korzystnie nienasyconą resztę acylową związaną poprzez grupę $—CO—$ z mostkiem $—NH—$, lub resztę mono- lub dwuchloro-1,3,5-triazynylową, dwu- lub trójchloropirymidylową lub resztę kwasu dwuchlorochinoksalinokarboksylowego, dwuchloroftalazynokarboksylowego, dwuchloropirydazynopropionowego, 2-chlorobenzotiazolokarboksylowego lub zwłaszcza resztę monohalogenopropionylową lub dwuhalogenopropionylową, halogenokrotonylową, akrylową lub halogenoakrylową, **znamienny tym**, że związek o ogólnym wzorze 2, w którym n i m mają wyżej

podane znaczenie, poddaje się acylowaniu zwłaszcza środkami zawierającymi resztę związku reagującego z włóknem, albo w przypadku wytwarzania związków o ogólnym wzorze 1, w którym X oznacza resztę akrylową lub halogenoakrylową, w związku o ogólnym wzorze 3, w którym n i m mają wyżej podane znaczenie, Y oznacza atom chlorowca lub atom wodoru, a Y' oznacza atom chlorowca, odszczybia się halogenowodór w znany sposób, lub w związku o wzorze 4, w którym m i n mają wyżej podane znaczenie, Z oznacza monohalogenową pochodną reszty propionylowej lub acylowej, wymienia się atom bromu umiejscowiony w pozycji 2 na grupę aulfonową, w znany sposób.

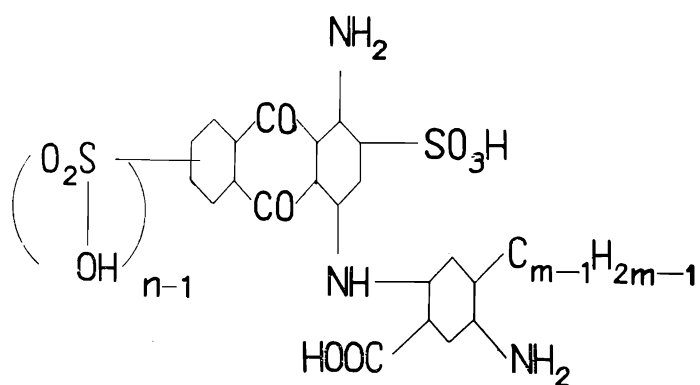
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że związek o wzorze 13 acyluje się heterocyklicznym środkiem acylującym, zwłaszcza dwu- lub trójchlorotriazyną lub reaktywną wobec włókna pirymidyną albo halogenkiem kwasowym lub bezwodnikiem kwasu karboksylowego, korzystnie o nienasyconej alifatycznej reszcie acylowej.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że halogenowodór odszczybia się ze związku o ogólnym wzorze 14, w którym Y i Y' mają wyżej podane znaczenie, za pomocą reakcji z alkaliarni.

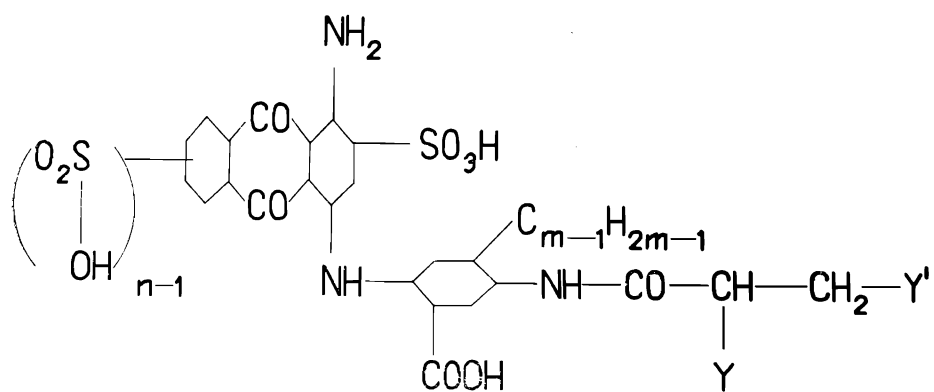
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako związek o ogólnym wzorze 4, stosuje się związek o ogólnym wzorze 15, w którym Z oznacza monohalogenową pochodną reszty propionylowej lub acylowej, przy czym wymianę atomu bromu umiejscowionego w pozycji 2 na grupę sulfonową prowadzi się w znany sposób za pomocą siarczyny sodowego.



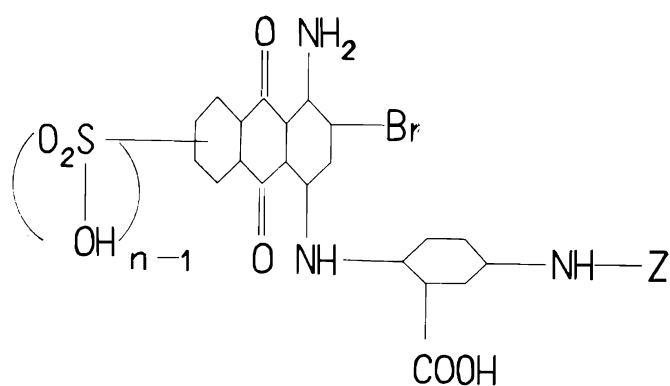
Wzór 1



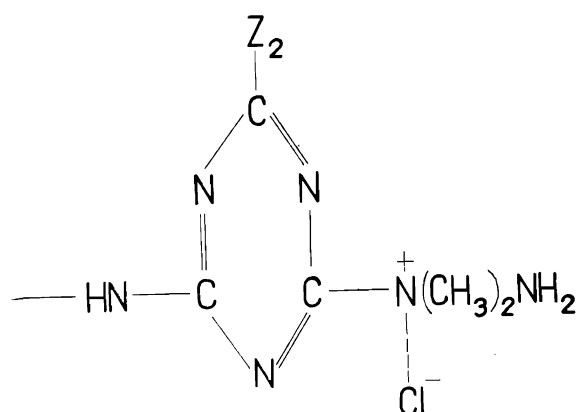
Wzór 2



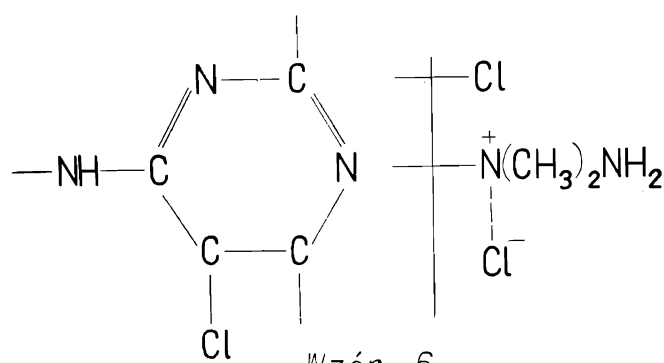
Wzór 3



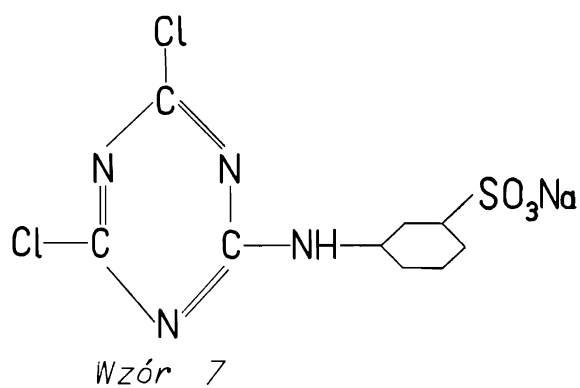
Wzór 4



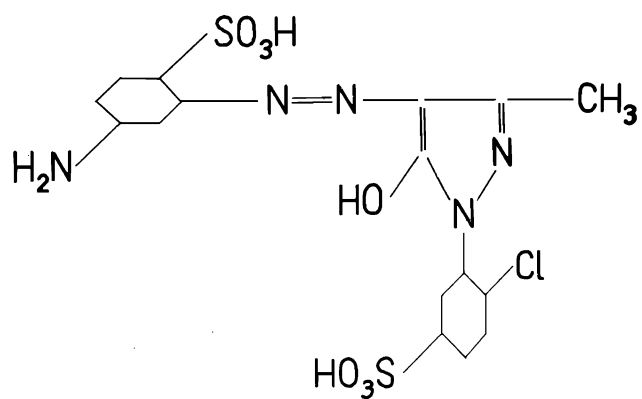
Wzór 5



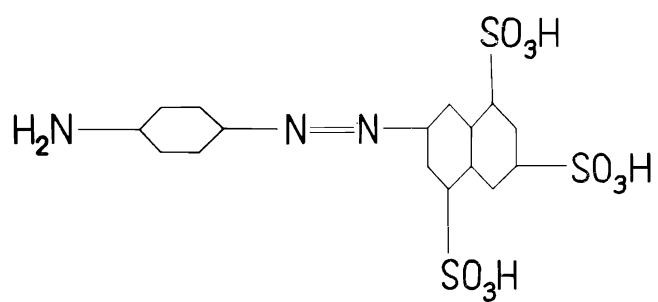
Wzór 6



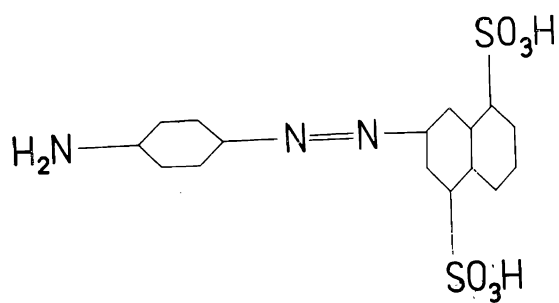
Wzór 7



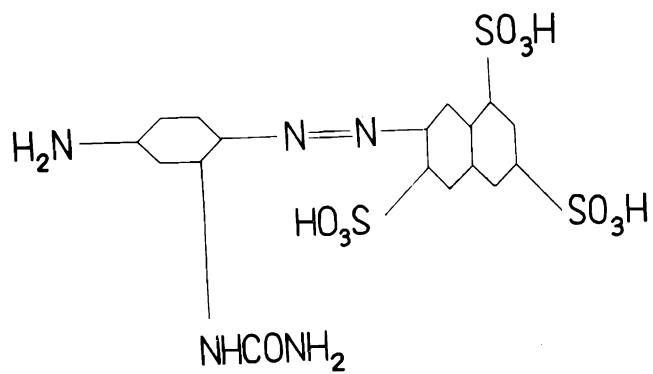
Wzór 8



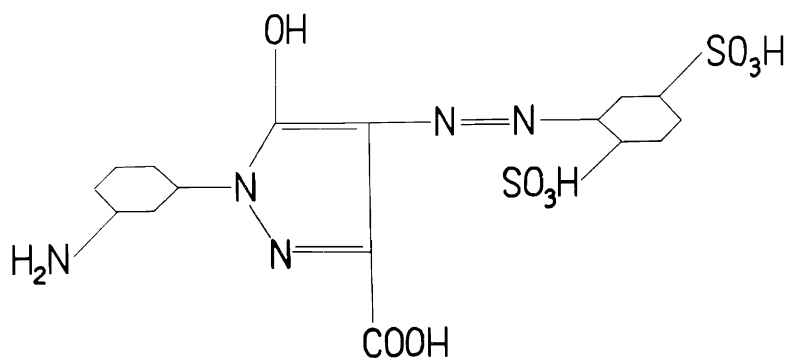
Wzór 9



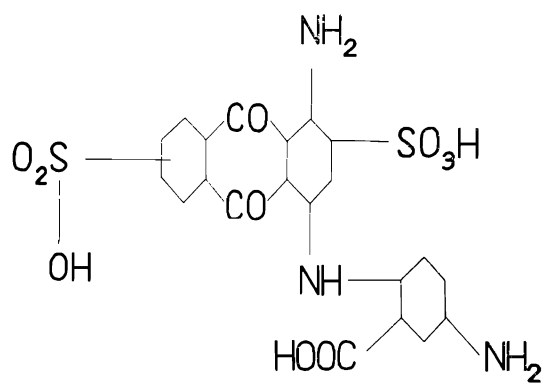
Wzór 10



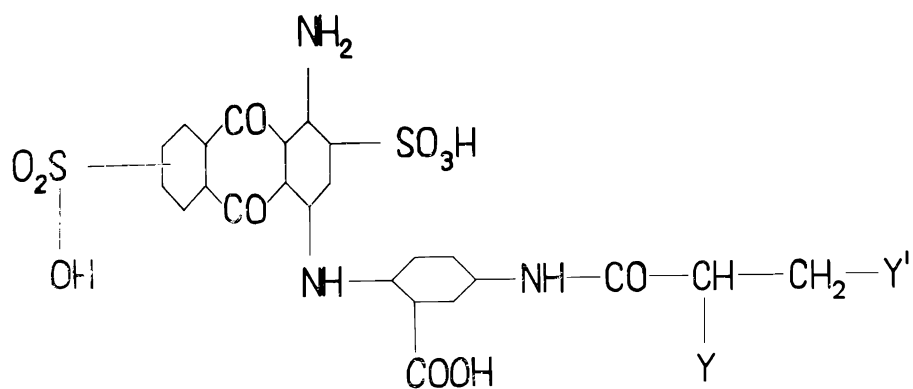
Wzór 11



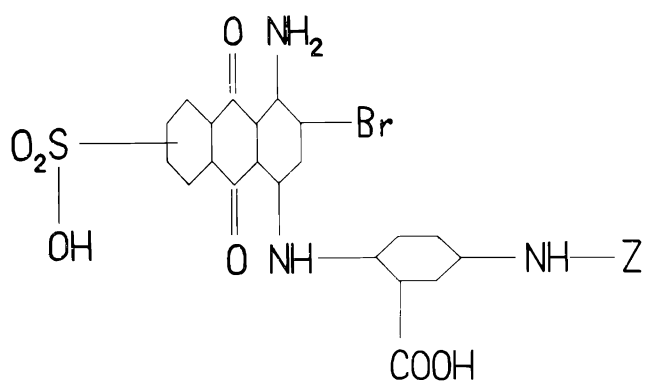
Wzór 12



Wzór 13



Wzór 14



Wzór 15