



Patent dodatkowy  
do patentu

Kl. 22 a, F 62/02

Zgłoszono: 09.XII.1965 (P 111 960)

Pierwszeństwo: 10.XII.1964 dla zastrz.  
1, 4, 5, 6, 7, 8 i 9  
20.II.1965 dla zastrz. 10  
13.IV.1965 dla zastrz. 2 i 3  
Niemiecka  
Republika  
Federalna

MKP C 09 b 62/02

Opublikowano: 31.III.1970

UKD

Właściciel patentu: Farbenfabriken Bayer, Aktiengesellschaft, Leverkusen (Niemiecka Republika Federalna)

### Sposób wytwarzania barwników reaktywnych

1

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania barwników reaktywnych o ogólnym wzorze 1, w którym F oznacza resztę barwnika organicznego, R oznacza wodór lub niższą resztę alkilową o 1—5 atomach węgla, A oznacza resztę pierścienia triazynowego lub pirymidynowego, który posiada co najmniej jeden reaktywny podstawnik sulfonylowy, korzystnie metylosulfonylowy lub fenylosulfonylowy, związany z atomem węgla pierścienia heterocyklicznego, a m jest liczbą 0,5—8.

W barwnikach o ogólnym wzorze 1 reszta A związana jest poprzez resztę o wzorze 2 z resztą barwnika F. Jako mostek o wzorze 2 występuje poza grupą -NH- korzystnie grupa -N(CH<sub>3</sub>)-, jak również grupy sulfonamidowe i karbonamidowe.

Jako reaktywne podstawniki sulfonylowe w reszcie A wchodzi w rachubę niższe podstawniki alkilosulfonylowe, korzystnie o 1—5 atomach węgla, jako metylosulfonylowy, etylosulfonylowy lub propylosulfonylowy, reszty arylosulfonylowe, jak fenylosulfonylowy, p-toluenosulfonylowy, p-chlorofenylosulfonylowy, benzylosulfonylowy oraz p-tolilometylosulfonylowy, jak również reszty heterosulfonylowe jak 2-benzotiazosulfonyl. Reszta o wzorze 2 jest związana albo z atomem węgla, albo z heteroatomem, głównie z atomem azotu sześciocionowego pierścienia heterocyklicznego. Korzystnie reszta 2 jest związana z atomem węgla pierścienia heterocyklicznego A.

Jako odpowiednie heterocykliczne pierścienie

2

A, które posiadają co najmniej jeden reaktywny podstawnik sulfonylowy, można przykładowo wymienić: 2-karboksymetylosulfonylo-4-pirymidynylowy, 2-metylosulfonylo-4-metylo-6-pirymidynylowy, 2-fenylosulfonylo-4-metylo-6-pirymidynylowy, 2-fenylosulfonylo-4-metylo-5-chloro-6-pirymidynylowy, 2,4-dwumetylosulfonylo-6-pirymidynylowy, 2,4-dwumetylosulfonylo-5-sulfamidyl-pirymidynylowy, 1-metylosulfonylo-3-triazynylowy, 1-metylosulfonylo-3-3'-sulfofeniloamino-5-triazynylowy, 1-metylosulfonylo-3-2'-hydroksyetyloamino-5-triazynylowy, 1-metylosulfonylo-3-amino-5-triazynylowy, 1-metylosulfonylo-3-metoksy-5-triazynylowy, 1-metylosulfonylo-3-2'-benzotiazolilo-5-triazynylowy, 1-4'-metylofenylosulfonylo-3-fenylo-5-triazynylowy, 2-metylosulfonylo-4-pirymidynylowy, 2-fenylosulfonylo-4-pirymidynylowy, 2-metylosulfonylo-4-metylo-6-pirymidynylowy, 2-metylosulfonylo-4-metylo-5-chloro-6-pirymidynylowy, 1-fenylosulfonylo-3-metoksy-5-triazynylowy, 1,3-dwufenylosulfonylo-5-triazynylowy, 1-metylosulfonylo-3-fenoksy-5-triazynylowy, 1-metylosulfonylo-3-fenylo-5-triazynylowy.

Reaktywny podstawnik lub podstawniki, znajdujące się w rdzeniu A, mogą być dalej podstawione w resztach arylowych, alkilowych lub heteroresztach grupami jonowymi lub niejonowymi, na przykład grupami karboksy (na przykład pod postacią karboksymetylu), sulfo-, hydroksy-, nitro-, lub chlorowca (Cl, Br), jak to przykładowo ma

miejsce w grupach karboksymetylosulfonylowej, chlorometylosulfonylowej, chloroetylosulfonylowej, hydroksyetylosulfonylowej, nitrofenylosulfonylowej, sulfofenylosulfonylowej.

Spośród dużej liczby reszt o wzorze 3 należy wymienić przykładowo:  $-\text{NH}-\text{A}$ ,  $-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{A}$ ,  $-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)-\text{A}$ ,  $-\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)-\text{A}$ , reszty o wzorach 4—13, także odpowiednie amidy względnie aminy N-alkilowe, d 1—5 atomach węgla o wzorach 14—16, poza tym odpowiednie N-alkilowe (1—5 C) amidy lub aminy wymienionych powyżej związków.

Nowe barwniki mogą należeć do różnych klas, jak na przykład barwniki metalizowane lub niemetalizowane mono- lub poliazowe, metalizowane lub niemetalizowane barwniki azaporfinowe, jak barwniki Cu-ftalocyjaninowe lub Ni-ftalocyjaninowe, barwniki antrachinonowe, oksazynowe, dioksazynowe, trójfenylometanowe, nitrowe, azometinowe, benzantronowe i dwubenzantronowe, jak również mogą należeć do policyklicznych związków kondensacji połączeń antrachinonu, benzantronu i dwubenzantronu.

Spośród powyższych klas barwników szczególnie cenne są barwniki o następujących wzorach ogólnych.

1. Barwniki azowe o wzorze 17, w którym B i D oznaczają reszty aromatyczne, karbocykliczne lub heterocykliczne, w szczególności B oznacza resztę karbocyklicznego składnika czynnego szeregu benzenowego lub naftalenowego, zaś D resztę enolowego lub fenolowego składnika biernego, na przykład pirazolonu-5, aryloamidu kwasu acetoocetowego, oksynaftalenu lub aminonaftalenu. B i D mogą poza tym posiadać dowolne, występujące zwykle w barwnikach azowych podstawniki, w tym także dalsze grupy azowe; R oznacza niższą resztę alkilową o 1—5 atomach węgla lub korzystnie atom wodoru, m' oznacza liczbę całkowitą, przede wszystkim 1 lub 2, A oznacza resztę triazynowego lub pirymidynowego, zawierającego co najmniej jeden reaktywny podstawnik sulfonylowy, korzystnie metylosulfonylowy lub fenylosulfonylowy, związany z atomem węgla pierścienia heterocyklicznego.

Szczególnie wartościowymi barwnikami tej klasy są barwniki rozpuszczalne w wodzie, a przede wszystkim zawierające grupy kwasu sulfonowego i/albo kwasu karboksylowego. Barwniki azowe mogą być zarówno wolne od metalu jak i metalizowane, przy czym spośród kompleksów metali specjalnie korzystne są kompleksy miedziowe, chromowe i kobaltowe.

Ważnymi barwnikami azowymi są na przykład barwniki szeregu benzeno-azo-naftalenu, benzeno-azo-1-fenylopirazolonu-5, benzeno-azo-amino-naftalenu, naftaleno-azo-naftalenu, naftaleno-azo-1-fenylopirazolonu-5 i stylbeno-azo-benzenu, przy czym także tu uprzywilejowane są barwniki, zawierające grupy kwasu sulfonowego. W przypadku metalokompleksowych barwników azowych korzystne jest gdy grupy związane z kompleksem metalowym znajdują się w pozycjach orto do grupy azowej, na przykład pod postacią ugrupowań o, o' -dwohydroksy-, o-hydroksy-o'-karboksy-, o-

karboksy-o'-aminowych i o-hydroksy-o'-aminowych.

2. Barwniki antrachinonowe o wzorze 18, w którym L oznacza wodór lub niższą resztę alkilową albo alkoksyłową o 1—5 atomach węgla lub atom chlorowca korzystnie chloru lub bromu, lub korzystnie grupę kwasu sulfonowego, p liczbę 1, 2 lub 3, R niższą resztę alkilową o 1—5 atomach węgla lub korzystnie wodór, A oznacza resztę pierścienia triazynowego lub pirymidynowego zawierającą przynajmniej jeden reaktywny sulfonylowy podstawnik, korzystnie metylosulfonylowy lub fenylosulfonylowy, związany z atomem węgla pierścienia heterocyklicznego.

Także w zakresie tych barwników korzystne są produkty rozpuszczalne w wodzie dzięki ich doskonałej przydatności do barwienia i drukowania włókien celulozowych, przy czym barwniki podstawione grupami sulfonowymi są szczególnie przydatne.

3. Barwniki azaporfinowe o wzorze 19. We wzorze tym Pc oznacza resztę ftalocyjaniny, przede wszystkim ftalocyjaniny miedzi lub niklu, albo czterofenylftalocyjaniny miedzi lub niklu, L oznacza wodór lub niższą resztę alkilową lub alkoksyłową o 1—5 atomach węgla albo atom chlorowca, korzystnie chloru lub bromu albo korzystnie resztę kwasu sulfonowego, r jest liczbą 1 lub 2, q liczbą 0,1 lub 2, R oznacza niższą resztę alkilową o 1—5 atomach węgla albo atom wodoru, A oznacza resztę pierścienia triazynowego lub pirymidynowego zawierającą przynajmniej jeden reaktywny podstawnik sulfonylowy, korzystnie metylosulfonylowy lub fenylosulfonylowy, związany z atomem węgla pierścienia heterocyklicznego, m oznacza liczbę 0,5—4. Reszta ftalocyjaninowa Pc może oczywiście posiadać dalsze podstawniki, przede wszystkim reszty kwasu sulfonowego i sulfoamidowe, jak reszty:  $-\text{SO}_2\text{NH}_2$ ,  $-\text{SO}_2\text{NH}-$  alkil,  $-\text{SO}_2\text{N}(\text{alkil})_2$  i  $\text{SO}_2\text{NH}(\text{aryl})$ .

Rozpuszczalnymi w wodzie barwnikami ftalocyjaninowymi o wzorze 19 korzystnym w zastosowaniu na materiałach celulozowych, są przede wszystkim takie, które w reszcie Pc i ewentualnie dodatkowo jako podstawnik L, zawierają reszty kwasu sulfonowego.

Powyższe zestawienie odpowiednich barwników azowych antrachinonowych i azaporfinowych, jak również heterocyklicznych układów pierścieniowych A, nie ogranicza zakresu wynalazku.

Nowe barwniki mogą poza tym posiadać dowolne, występujące zwykle w barwnikach, podstawniki, jak reszty kwasu sulfonowego, kwasu karboksylowego, alkiloaminowe, aryloalkiloaminowe, aryloaminowe, acyloaminowe, nitrowe, cyjanowe, chlorowcowe, wodorotlenowe, alkoksy, tioeterowe, azowe i tym podobne.

Barwniki te mogą także wykazywać dalsze zdolne do utrwalania grupy, jak mono- lub dwu-chlorowcotriazynyloaminowe, mono-, dwu- lub trójchlorowcopirymidynyloaminowe, 2,3-dwuchlorowcochinoksalino-6-karbonylo- lub -6-sulfonyloaminowe, 1,4-dwuchlorowcoftalazyno-6-karbonylo- lub -6-sulfonyloaminową, 2-chlorowcobenzotiazolo-5-karbonylo- lub 5-sulfonyloaminowe, estryfi-

kowane grupy oksyalkiloamidowe kwasu sulfonowego i oksyalkilosulfonowe, sulfofluorkowe, chlorowcoalkiloaminowe, akryloiloaminowe, chlorowcoacyloaminowe itp.

Nowe barwniki o wzorze 1 otrzymuje się w ten sposób, że barwniki lub półprodukty barwników zawierające grupy aminowe i posiadające reaktywny atom wodoru przy azocie aminowym poddaje się reakcji ze związkami o wzorze ogólnym  $A-Y$ , w którym  $A$  oznacza resztę pierścienia triazynowego lub pirymidynowego, zawierającego przynajmniej jeden reaktywny podstawnik sulfonylowy, korzystnie metylosulfonylowy lub fenylosulfonylowy związany z atomem węgla pierścienia heterocyklicznego, a  $Y$  oznacza resztę anionowo odszczepialną.

W przypadku użycia półproduktów barwników, przekształca się je w pożądane barwniki gotowe. Spośród podstawników reaktywnych  $Y$ , odszczepialnych jako reszty anionowe, szczególnie korzystne są podstawniki  $Cl^-$ ,  $Br^-$  oraz sulfonylowy. Dalszymi odpowiednimi anionowo odszczepialnymi resztami są przykładowo grupy:  $F^-$ ,  $SO_3M^-$ , gdzie  $M$  oznacza kation wodoru lub metalu, czwartorzędowe grupy amonowe, alkilomerkapto, nitrylowe, alkoksy i aryloksy.

Odpowiednimi związkami heterocyklicznymi o wzorze  $A-Y$ , nadającymi się do reakcji wymiany są na przykład: 2-karboxymetylosulfonylo-4-chloropirymidyna, 2-metylosulfonylo-6-metylo-4-chloropirymidyna, 2,6-dwufenylosulfonylo-4-metylo-5-chloropirymidyna, 2,4,6-trójmetylosulfonylopirymidyna, chlorek kwasu 2,4-dwumetylosulfonylopirymidyno-5-sulfonowego, 1,3-dwumetylosulfonylo-2,4,6-triazyna, 1,3-dwumetylosulfonylo-5-(3'-sulfofenylamino)-2,4,6-triazyna, 1,3-dwumetylosulfonylo-5-fenoksytriazyna, 1,3-dwumetylosulfonylo-5-trójchloroetoksytriazyna i liczne dalsze, podstawione w pozycji -5 związki 1,3-dwumetylosulfonylo-2,4,6-triazyny, 2-metylosulfonylo-4-chloropirymidyna, 2-chlorometylosulfonylo-4-chloropirymidyna, 2-fenylosulfonylo-4-chloropirymidyna, 2,6-dwumetylosulfonylo-4-metylo-5-chloropirymidyna, 2-metylosulfonylo-4-metylo-5,6-dwuchloropirymidyna, 2,6-dwumetylosulfonylo-4-metylo-5-bromopirymidyna, 2-metylosulfonylo-4-chlorometylo-5,6-dwuchloropirymidyna i pochodne bromowe wymienionych połączeń chlorowych.

Reakcję wymiany barwników lub półproduktów barwników, posiadających grupy aminowe z heterocyklicznymi związkami o wzorze  $A-Y$ , prowadzi się w zależności od zastosowanych związków wyjściowych, w środowisku organicznym, organiczno-wodnym lub wodnym, w temperaturze od  $-10$  do  $80^\circ C$ , szczególnie korzystnie w obecności zasadowych środków kondensacyjnych, jak pirydyna, wodny roztwór węglańca metalu alkalicznego lub roztwór roztworu metalu alkalicznego.

W przypadku zastosowania półproduktów barwników przekształca się otrzymane produkty kondensacji w pożądane, gotowe barwniki. Sposób ten szczególnie odnosi się do wytwarzania barwników azowych, kiedy na przykład kondensuje się składnik czynny i/lub składnik bierny, posiadający zdolną do reakcji grupę aminową lub amidową,

najpierw ze składnikiem reaktywnym o wzorze  $A-Y$  i następnie otrzymany produkt pośredni przekształca się przez dwuazowanie i/lub sprzęganie i/lub kondensowanie w barwnik azowy. W barwniku tym można przeprowadzać dodatkowo dalsze reakcje przemiany, jakie stosuje się zwykle dla barwników azowych, na przykład reakcje acylowania, redukcji i metalizowania. Także przy otrzymywaniu innych barwników, przede wszystkim szeregu ftalocyjaniny i antrachinonu, można najpierw przeprowadzać kondensację składnika reaktywnego  $A-Y$  z półproduktem, na przykład z m-fenyleneodwuaminą lub kwasem m-fenyleneodwuaminosulfonowym i otrzymany produkt reakcji następnie dalej kondensować na przykład z kwasem antrachinono-2-sulfonowym) do reaktywnego barwnika antrachinonowego, lub z halogenkiem kwasu sulfonowego  $Cu-$  lub  $Ni$ -ftalocyjaniny, do reaktywnego barwnika ftalocyjaninowego.

Dalsza odmiana wytwarzania nowych barwników o wzorze 1 polega na tym, że poddaje się reakcji wymiany barwniki, zawierające grupy aminowe lub amidowe, lub korzystnie półprodukty barwników, posiadające w grupie aminowej względnie amidowej wymieniały atom wodoru, ze związkami o ogólnym wzorze  $A'(Z)$ , w którym  $A'$  oznacza resztę pierścienia triazynowego lub pirymidynowego,  $Z$  oznacza resztę odszczepialną anionowo, za wyjątkiem reszty sulfonylowej,  $t$  oznacza liczbę 2 lub wyższą od 2.

Reakcja zachodzi z wymianą anionowo odszczepialnej reszty  $Z$ , po czym pozostała reszta lub reszty  $Z$  przekształca się znanym sposobem na podstawniki sulfonylowe, a przy zastosowaniu półproduktów barwników, przeprowadza się je w pożądane barwniki ostateczne.

Wymianę jednego lub więcej anionowo odszczepialnych podstawników  $Z$ , na przykład atomów chlorowca, na podstawniki sulfonylowe można wykonać na przykład w ten sposób, że związki te poddaje się reakcji z alkilo- lub arylosulfonianami, jeśli  $Z$  oznacza przykładowo anionowo odszczepialną grupę alkilomerkapto lub arylomerkapto-, a potem przekształca się je w odpowiednie grupy sulfonylowe przy pomocy środków utleniających jak nadtlenek wodoru, związki typu podchlorynu lub nadmanganianu.

Barwniki, uzyskane różnymi sposobami można poddać dalszym, zwykłym dla barwników przemianom, przykładowo w ten sposób, że zdolne do metalizowania barwniki traktuje się środkami oddającymi metal, przede wszystkim solami chromowymi, kobaltowymi, miedziowymi i niklowymi, redukuje się barwniki, posiadające zdolne do redukcji grupy, przede wszystkim grupy nitrowe, acyluje się barwniki, posiadające zdolne do acylowania grupy, przede wszystkim acylujące się grupy aminowe, lub traktuje się dodatkowo środkami sulfonującymi, jak kwas chlorosulfonowy, chlorek tionylu, oleum albo  $SO_3$  w chlorowanych węglowodorach, aby wprowadzić do produktów dalsze grupy kwasu sulfonowego. Ten ostatni sposób ma czasami szczególne znaczenie dla szeregu barwników antrachinonowych i ftalocyjaninowych.

Zależnie od liczby ugrupowań, wchodzących w rachubę w reakcji wymiany i zdolnych do reakcji, przede wszystkim —HNR, w reszcie barwnika lub w półproduktach barwników można w nie wbudować jedną lub więcej ugrupowań o ogólnym wzorze 3. W przeważających przypadkach liczba m nie przekracza wartości 4, syntezuje się jednak także barwniki, przede wszystkim o strukturze wysokocząsteczkowej, z więcej niż czterema, na przykład ośmioma ugrupowaniami o wzorze 3.

Jeśli wytworzone barwniki posiadają grupy, tworzące metalokompleksy, to można je przeprowadzić w ich związki metalokompleksowe przez działanie środkami, oddającymi metal, na przykład solami miedzi, niklu, chromu lub kobaltu. Podobnie można je poddawać innym, zwykłym reakcjom przemiany, jak reakcji dwuazowania, sprzęgania, acylowania i kondensacji.

Dla reakcji wymiany barwników, posiadających grupy aminowe, ze składnikami reaktywnymi o wzorze A—Y, stosuje się na przykład, barwniki aminoazowe o wzorze 20, w którym B, D, R i m' posiadają uprzednio podane znaczenia, lub barwniki aminoantrachinonowe o wzorze 21, w którym L, R i p posiadają uprzednio podane znaczenia, lub barwniki ftalocyjaninowe, zawierające grupy aminowe o wzorze 22, w którym Pc, L, R, q, r i m'' posiadają uprzednio podane znaczenia. Użyte produkty kondensacji można poddać dalszym reakcjom przemiany, przy czym szczególnie dla szeregu barwników antrachinonowych i ftalocyjaninowych, może być interesujące następujące kolejno sulfonowanie.

Zamiast stosować same, wytworzone uprzednio barwniki, zawierające grupy aminowe, według wzorów 20, 21 i 22, można zastosować do wytwarzania takich barwników półprodukty barwników, zawierające grupy aminowe, kondensując je początkowo ze składnikiem reaktywnym A—Y, a następnie przetwarzając w zwykły dla nich sposób w gotowe barwniki. Taki proces wytwarzania poprzez półprodukty barwników jest szczególnie korzystny przy otrzymywaniu barwników azowych, antrachinonowych i ftalocyjaninowych. W barwnikach azowych postępuje się w ten sposób, że kondensuje się składnik dwaazowy, lub składnik sprzęgania, posiadający wymienne grupy aminowe, ze składnikiem reaktywnym o wzorze A—Y i następnie wytwarza się żądany barwnik na drodze sprzęgania. Ten ostatni można jeszcze metalizować, albo przez dwuazowanie przekształcić w barwnik diazowy lub poliazowy.

Przy barwnikach antrachinonowych można na przykład w związku dwuaminoarylowym, w którym jedna grupa aminowa pozostaje zablokowana, skondensować drugą grupę aminową ze składnikiem reaktywnym A—Y, następnie pierwszą, chronioną grupę aminową przekształcić na przykład przez zmydlenie w wolną grupę aminową i otrzymany związek skondensować na przykład z kwasem 1-amino-4-bromo-antrachinono-2-sulfonowym na cenny barwnik typu antrachinonowego.

Dla wytworzenia barwników ftalocyjaninowych, podobnie jak dla barwników antrachinonowych, wytwarza się najpierw ze składnikiem reaktyw-

nym A—Y monoskondensowany związek dwuaminoarylowy, a ten następnie kondensuje na przykład z halogenkami kwasu sulfonowego Cu- lub Ni-ftalocyjaniny, przy czym można zastosować łącznie, równocześnie lub później, inne związki aminowe, jak amoniak, alifatyczne związki aminowe i/lub aromatyczne związki aminowe. Otrzymuje się w ten sposób barwniki ftalocyjaninosulfonamidowe, zawierające pewną część grup sulfonamidowych, będących grupami reaktywnymi i obok nich pewną część niereaktywnych grup sulfonamidowych i/lub wolnych grup kwasu sulfonowego.

Szczególnie korzystną grupą barwników reaktywnych o wzorze 1, jest grupa barwników o wzorze 23, w którym F oznacza resztę barwnika organicznego, A<sub>1</sub> resztę pierścienia pirymidynowego, zawierającego przynajmniej jeden reaktywny podstawnik sulfonylowy korzystnie metylosulfonylowy lub fenylosulfonylowy związany z atomem węgla pierścienia heterocyklicznego, m' oznacza liczbę 0,5—8. Grupy aminowe są bezpośrednio związane z atomem węgla pierścienia aromatycznego barwnika.

Jako reaktywne podstawniki sulfonylowe w pierścieniu pirymidynowym A<sub>1</sub> wchodzi w rachubę niższe reszty alkilosulfonylowe, korzystnie z 1—5 atomów węgla, jak podstawniki: metylosulfonylowy, etylosulfonylowy lub propylosulfonylowy, rodniki arylosulfonylowe jak fenylosulfonylowy, p-toluenosulfonylowy, rodniki p-chlorofenylosulfonylowe, aryloalkilosulfonylowe, jak reszty benzylosulfonylowa i p-tolilometylosulfonylowa, a także reszty heterosulfonylowe, jak 2-benzotiazolosulfonylowe.

Jako odpowiednie pierścienie pirymidynowe A<sub>1</sub> posiadające przynajmniej jeden reaktywny podstawnik sulfonylowy, można przykładowo wymienić: 2-karboksymetylosulfonylo-4-pirymidynyl, 2-metylosulfonylo-4-metylo-6-pirymidynyl, 2-fenylosulfonylo-4-metylo-6-pirymidynyl, 2-fenylosulfonylo-4-metylo-5-chloro-6-pirymidynyl, 2,4-dwumetylosulfonylo-6-pirymidynyl, 2-metylosulfonylo-4-metylo-5-nitro-6-pirymidynyl, 2-metylosulfonylo-5-cyano-4-pirymidynyl, 2-metylosulfonylo-4-karboksy-6-pirymidynyl, lub 2-etylosulfonylo-5-sulfo-4-pirymidynyl, jak również związki wymienione przy omawianiu heterocyklicznego pierścienia A.

Reaktywny podstawnik lub podstawniki sulfonylowe, znajdujące się w rdzeniu A<sub>1</sub>, mogą być dalej podstawione jonowymi lub niejonowymi grupami, na przykład grupą karboksylową (przykładowo pod postacią karboksymetylu), hydroksylową, nitrową, chlorowcową (Cl, Br), grupami kwasu sulfonowego lub resztami sulfonowymi oraz dalszymi grupami wymienionymi przy omawianiu podstawników w rdzeniu A.

Nowe barwniki o wzorze 23 mogą należeć do najróżniejszych klas, na przykład do szeregu metalizowanych i niemetalizowanych barwników mono- lub poliazowych, dalej do metalizowanych lub niemetalizowanych barwników azaporfirynowych, jak barwniki Cu- lub Ni-ftalocyjaninowe, lub też do szeregu barwników antrachinonowych, oksazynowych, dwuokszazynowych, trójfenylome-



tanowych, nitrowych, azometinowych, benzanotronowych i dwubenzanotronowych, jak również do policyklicznych związków kondensacyjnych związków antrachinonu, benzantronu i dwubenzantronu. W ramach tych klas barwników szczególnie wartościowe są między innymi.

1. Barwniki azowe o wzorze 24, w którym B i D oznaczają reszty aromatyczne, karbocykliczne lub heterocykliczne, przykładowo B resztę karbocyklicznego składnika czynnego szeregu benzenowego lub naftalenowego, a D resztę enolowego lub fenolowego składnika biernego, na przykład pirazonu-5, aryloamidu kwasu acetylooctowego, oksynaftalenu lub aminonaftalenu, B i D mogą poza tym posiadać dowolne, zwykle dla barwników azowych podstawniki, w tym także dalsze grupy azowe, R oznacza korzystnie wodór, lub niższą resztę alkilową o 1—5 atomach węgla, m' oznacza liczbę całkowitą, korzystnie 1 lub 2, A<sub>1</sub> zastępuje resztę pierścienia pirymidyny, zawierającego przynajmniej jeden reaktywny podstawnik sulfonylowy, korzystnie metylosulfonylowy lub fenylosulfonylowy, związany z atomem węgla pierścienia.

Szczególnie wartościowymi barwnikami tego szeregu są barwniki rozpuszczalne w wodzie, a przede wszystkim te, posiadające grupy kwasu sulfonowego i/lub kwasu karboksylowego. Barwniki azowe mogą być zarówno metalizowane jak i niemetalizowane, przy czym specjalne znaczenie wśród metalokompleksów mają kompleksy miedziowe, chromowe i kobaltowe.

Ważnymi barwnikami azowymi są na przykład barwniki, należące do szeregu benzo-azo-naftalenowego, benzo-azo-1-fenylo-pirazolonowego-5, naftaleno-azo-naftalenowego, naftaleno-azo-1-fenylo-pirazolonowego-5 i stylbeno-azo-benzenowego, przy czym także tu przedkłada się jako korzystne barwniki, zawierające grupy kwasu sulfonowego. W przypadku metalokompleksowych barwników azowych, grupy wiążące metalokompleksy znajdują się w położeniach orto do grupy azowej, na przykład pod postacią ugrupowań: o,o'-dwohydroksy, o-hydroksy-o'-karboksy-, o-karboksy-o'-amino- i orto-hydroksy-o'-aminoazowych.

2. Barwniki antrachinonowe o wzorze 25, w którym L oznacza wodór lub podstawnik, w tym przede wszystkim grupę kwasu sulfonowego, p liczbę 1, 2 lub 3, R korzystnie wodór lub niższą resztę alkilową o 1—5 atomach węgla, A<sub>1</sub> pierścień pirymidynowy, posiadający co najmniej jeden podstawnik sulfonylowy, korzystnie metylosulfonylowy lub metylofenylowy związany z atomem pierścienia. Także w zakresie tych barwników korzystne są produkty rozpuszczalne w wodzie przydatne do barwienia i drukowania włókien celulozowych, przy czym szczególnie odpowiednie okazują się barwniki, podstawione grupami kwasu sulfonowego.

3. Barwniki azaporfinowe o wzorze 26, w którym Pc oznacza resztę ftalocyjaniny, na przykład ftalocyjaniny miedzi lub niklu lub czterofenylo-ftalocyjaniny miedzi lub niklu, L oznacza atom wodoru lub niższą resztę alkilową lub alkoksylową o 1—5 atomach węgla lub atom chlorowca, korzystnie chloru lub bromu lub korzystnie resztę

kwasu sulfonowego, r jest liczbą 1 lub 2, q liczbą 0,1 lub 2 oznacza korzystnie wodór lub resztę alkilową o 1—5 atomach węgla, A<sub>1</sub> pierścień pirymidynowy, posiadający przynajmniej jeden reaktywny podstawnik sulfonylowy, korzystnie metylosulfonylowy lub fenylosulfonylowy, związany z atomem węgla pierścienia, m" oznacza liczbę 0,5—4.

Reszta ftalocyjaninowa może oczywiście posiadać dalsze podstawniki, przede wszystkim grupy kwasu sulfonowego i sulfonamidowe. Rozpuszczalnymi w wodzie barwnikami ftalocyjaninowymi o wzorze 26 korzystnym w stosowaniu do materiałów celulozowych, są zawierające w reszcie Pc ewentualnie dodatkowo jako podstawnik L grupy kwasu sulfonowego.

Powyższe zestawienie odpowiednich barwników azowych, antrachinonowych i azaporfinowych, jak również układów heterocyklicznych A<sub>1</sub>, nie stanowi ograniczenia ogólnego wzoru 1.

Szczególnie wartościowymi są barwniki o wzorach ogólnych 24, 25 i 26, w których reszty o wzorze 27 stanowią resztę o wzorze 28, w którym R' oznacza niższą resztę alkilową, zawierającą 1—3 atomów węgla lub wodór, jedna reszta R<sub>3</sub> lub R<sub>4</sub> zastępuje grupę —SO<sub>2</sub>M, gdzie M oznacza podstawnik alkilowy, aryloalkilowy lub aryłowy, a druga z reszt R<sub>3</sub> i R<sub>4</sub> oznacza również grupę —SO<sub>2</sub>M lub wodór, alkil, aryloalkil, aryl, grupę —SO<sub>3</sub>H, —COOH—, —COO-alkil, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> lub —CN i R<sub>5</sub> oznacza atom wodoru lub podstawnik, jak alkil, aryloalkil, aryl, grupę —SO<sub>3</sub>H— COOH, —COOalkil— Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, —CN, nitrową, karboamidową lub sulfonamidową.

Szczególnie duże znaczenie mają barwniki o wzorach 24, 25, 26 w których podstawnikiem o wzorze 27 jest reszta 2-metylosulfonylo-5-chloro-6-metylo-4-pirymidyniowa. Reszta ta wprowadza się przez reakcję wymiany barwników, zawierających grupy aminowe z na przykład 2-metylosulfonylo-4,5-dwuchloro-metylopirymidyną.

Nowe barwniki o wzorze 23 mogą poza tym posiadać dowolne, stosowane dla barwników podstawniki, jak reszty kwasu sulfonowego, karboksylowego, alkiloaminowe, aryloalkiloaminowe, aryloaminowe, acyloaminowe, nitrowe, cyjanowe, chlorowcowe, hydroksy, alkoksy, tioeterowe, azowe i tym podobne. Barwniki te mogą poza tym posiadać dalsze zdolne do utrwalania reszty, np. mono-, dwu- i trój-chlorowcopirymidynioloaminowe, mono-dwu- lub trójchlorowcotriazyloaminowe, 2,3-dwuchlorowcochinoksalino-6-karbonylowe lub 6-sulfonyloaminowe, 1,4-dwuchlorowcoftalazyno-6-karbonylowe lub -6-sulfonyloaminowe, 2-chlorowcobenzotiazolo-5-karbonylowe lub 5-sulfonyloaminowe, zestryfikowane reszty oksyalkiloamidu kwasu sulfonowego i oksyalkilosulfonowe, sulfofluorkowe, chlorowcoalkiloaminowe, akryloiloaminowe, chlorowcoacyloaminowe itp.

Nowe barwniki o wzorze 23 otrzymuje się wprowadzając do barwników lub półproduktów barwników, znanymi na ogół metodami przynajmniej jedną resztę pirymidynioloaminową, zawierającą przynajmniej jeden reaktywny podstawnik sulfonylowy, związany z atomem węgla pierścienia pi-

rymidyny i związaną atomem azotu grupy aminowej do jednego z atomów węgla w pierścieniu arylowym barwnika lub półproduktu barwnika i w przypadku stosowania półproduktów barwników przekształca się je w żądane barwniki gotowe. Resztę pirymidynyloaminową, zawierającą przynajmniej jeden reaktywny podstawnik sulfonylowy wprowadza się do barwników lub półproduktów barwników na przykład w ten sposób, że barwniki lub półprodukty barwników, zawierające grupy aminowe i posiadające zdolny do reakcji atom wodoru przy zlocie aminy, poddaje się reakcji wymiany z związkami o ogólnym wzorze  $A_1-Y$ , w którym  $A_1$  oznacza resztę pierścienia pirymidyny, zawierającą przynajmniej jeden reaktywny podstawnik sulfonylowy, korzystnie metylosulfonowy lub fenylosulfonowy, związany z atomem węgla pierścienia heterocyklicznego, a  $Y$  oznacza resztę, odszczepialną anionowo.

Spośród zdolnych do reakcji podstawników  $Y$ , służących jako odszczepialne anionowo reszty, specjalnie korzystne są podstawniki  $Cl^-$ ,  $Br^-$  i sulfonylowe. Dalszymi odpowiednimi resztami, odszczepialnymi anionowo są na przykład:  $F^-$ ,  $-SO_2M$  (gdzie  $M$  oznacza wodór lub kation metalu), czwartorzędowe reszty aminowe, alkilomerkapto, nitrylowa, alkoksy i aryloalkoksy. Szczególnie korzystnym składnikiem reaktywnym o wzorze  $A_1-Y$ , jest 2-metylosulfonylo-4,5-dwuchloro-6-metylopirymidyna, przy której kondensacji z barwnikami lub półproduktami barwników, zawierającymi grupy aminowe, nieoczekiwanie podstawnik chlorowy, w położeniu 4, zostaje wymieniony na resztę o wzorze 29.

Nadającymi się do reakcji wymiany związkami heterocyklicznymi o wzorze  $A_1-Y$  są na przykład: 2-karboksymetylosulfonylo-4-chloropirymidyna, 2-metylosulfonylo-6-metylo-4-chloropirymidyna, 2,4-dwumetylosulfonylo-6-metylopirymidyna, 2,6-dwufenylosulfonylo-4-metylo-5-chloropirymidyna, 2,4,6-trójmetylosulfonylopirymidyna, 2,4,5,6-czterometylosulfonylopirymidyna, 2-metylosulfonylo-4-metylo-5-nitro-5-chloropirymidyna, 2-metylosulfonylo 4,5-dwumetylo-6-chloropirymidyna, 2-etylosulfonylo-4-metylo-5,6-dwuchloropirymidyna, 2-metylosulfonylo-4,6-dwuchloropirymidyna, 2,4,6-trójmetylosulfonylo-5-chloropirymidyna, 2-metylosulfonylo-4-karboksy-6-chloropirymidyna, kwas 2-metylosulfonylo-4-chloropirymidyno-5-sulfonowy lub 4,6-dwumetylosulfonylopirymidyna i dalsze związki, częściowo wymienione na str. 10-11.

Reakcję wymiany barwników i półproduktów barwników z związkami heterocyklicznymi o wzorze  $A_1-Y$ , prowadzi się w zależności od rodzaju zastosowanych związków wyjściowych — w środowisku organicznym, organiczno-wodnym lub wodnym, w temperaturze od  $-10$  do  $80^\circ C$ , korzystnie w obecności alkalicznych środków kondensujących jak pirydyna, wodny roztwór węgla metalu alkalicznego lub roztwór wodorotlenku metalu alkalicznego.

Przy zastosowaniu półproduktów barwników przekształca się otrzymane produkty kondensacji, w znany sposób, na gotowe barwniki. Ma to prze-

de wszystkim znaczenie dla otrzymywania barwników azowych, przy czym na przykład kondensuje się składnik czynny i/lub składnik bierny, posiadający zdolną do reakcji grupę aminową, najpierw z reaktywnym składnikiem o wzorze  $A_1-Y$  i otrzymany półprodukt przekształca się następnie przez dwuazowanie i/lub sprzężenie i/lub kondensację w barwnik azowy. Można też dodatkowo przeprowadzać dalsze reakcje przemiany, zwykle dla barwników azowych, na przykład reakcje acylowania, kondensacji, redukcji i metalizacji. Także przy wytwarzaniu innych barwników, przede wszystkim szeregu ftalocyjaninowego i antrachinonowego, można kondensować składnik reaktywny o wzorze  $A_1-Y$ , najpierw z półproduktem, na przykład z m-fenylenodwuaminą lub kwasem m-fenylenodwuaminosulfonowym, a otrzymany produkt reakcji kondensować następnie dalej na przykład z kwasem bromoaminowym (kwasem 1-amino-4-bromoantrachinono-3-sulfonowym do reaktywnego barwnika antrachinonowego lub z halogenkiem sulfo-kwasu ftalocyjaniny miedzi lub niklu do reaktywnego barwnika ftalocyjaninowego.

Dalsza odmiana wytwarzania nowych barwników o wzorze 23 polega na tym, że barwniki lub przede wszystkim półprodukty barwników, zawierające grupy aminowe i posiadające w grupie aminowej zdolny do wymiany atom wodoru, poddaje się reakcji wymiany z związkami o ogólnym wzorze  $A_1'(Z)_t$ , w którym  $A_1'$  oznacza pierścień pirymidynowy,  $Z$  — resztę, odszczepialną anionowo, z wyjątkiem rodnika sulfonylowego,  $t$  jest liczbą 2 lub wyższą od 2.

Reakcja zachodzi przez wymianę anionowo odszczepialnej reszty  $Z$ , po czym przemienia się pozostała reszta  $Z$  lub reszty  $Z$  w podstawniki sulfonylowe, w znany sposób, a przy zastosowaniu półproduktów barwników przeprowadza się je w żądane gotowe barwniki. Wymiana jednego lub więcej anionowo odszczepialnych podstawników  $Z$ , na przykład atomów chlorowca, na podstawniki sulfonylowe, wykonuje się na przykład w ten sposób, że związki poddaje się reakcji wymiany z alkilo- lub arylosulfinianami, jeśli  $Z$  przedstawia na przykład odszczepialną anionowo grupę alkilomerkapto lub arylomerkapto, a potem sulfiny przeprowadza się w rodniki sulfonylowe za pomocą odpowiednich środków utleniających, jak nadtlenek wodoru, związki halogenowe typu podchlorynu lub nadmanganiany.

Barwniki o wzorze 23, które można wytwarzać różnymi wskazanymi sposobami, można dalej, jak to już podano dla pewnych przypadków poddać dalszym przemianom, stosowanym zwykle dla barwników, na przykład w ten sposób, że barwniki zdolne do metalizacji traktuje się środkami oddającymi metal, w tym przede wszystkim solami chromu, kobaltu, miedzi i niklu, redukuje się barwniki, posiadające zdolne do redukcji grupy, przede wszystkim grupy nitrowe, acyluje się barwniki, posiadające zdolne do acylowania grupy, przede wszystkim acylujące się grupy aminowe, lub w ten sposób, że barwniki traktuje się dodatkowo środkami sulfonującymi, jak kwas chlorosulfono-

wy, chlorek tionylu, oleum lub  $SO_2$  w chlorowanych węglowodorach, aby wprowadzić do produktów dalsze grupy kwasu sulfonowego. Ten ostatni proces jest często korzystny dla barwników szeregu antrachinonowego i ftalocyjaninowego.

Zależnie od liczby zdolnych do reakcji ugrupowań -HNR, w reszcie barwnika lub w półproduktach barwników, da się wbudować jedno lub więcej ugrupowań o ogólnym wzorze 27. W przeważających przypadkach liczba m nie przekracza 4, można jednak syntezować także barwniki, przede wszystkim barwniki o strukturze wysokocząsteczkowej, z liczbą m wyższą od 4, na przykład 8 lub mniej ugrupowań o wzorze 27.

Gdy wytworzone zgodnie z wynalazkiem barwniki o wzorze 23 zawierają grupy, tworzące metalokompleksy, można te barwniki przeprowadzać w ich związki metalokompleksowe przez działanie środkami, oddającymi metal, na przykład solami miedzi, niklu, chromu lub kobaltu. Można je również poddać innym, zwykłym reakcjom przemiany jak reakcjom dwuazowania, sprzęgania, acylowania i kondensacji.

Dla wymiany barwników, zawierających grupy aminowe, ze składnikiem reaktywnym o wzorze  $A_1-Y$ , stosuje się korzystnie barwniki azowe o wzorze 20, w którym B, D, R i m' mają uprzednio podane znaczenie, lub barwniki aminoantrachinonowe o wzorze 21, w którym L, R i p mają uprzednio podane znaczenia, lub barwniki ftalocyjaninowe o wzorze 22, zawierające grupy aminowe, a w którym Pc, L, R, q, r i m'' mają uprzednio podane znaczenia.

Otrzymane produkty kondensacji odpowiadają ogólnym wzorom 1 i 24. Można je poddać dalszym reakcjom przemiany, przy czym często następujące po tym sulfonowanie jest korzystne dla szeregu barwników antrachinonowych i ftalocyjaninowych. Zamiast poddawać reakcji same, uprzednio utworzone i zawierające grupy aminowe barwniki o wzorach 20, 21 i 22 można zastosować także do wytwarzania takich gotowych barwników półprodukty barwników, zawierające grupy aminowe, produkty te wprawdzie kondensować z składnikiem reaktywnym  $A_1-Y$  i następnie w zwykły sposób przerabiać je dalej do barwników gotowych. Taki sposób wytwarzania poprzez półprodukty barwników ma doniosłe znaczenie przy otrzymywaniu barwników azowych, antrachinonowych i ftalocyjaninowych. Przy barwnikach azowych postępując w ten sposób, że kondensuje się składnik czynny lub składnik bierny, posiadający zdolne do wymiany grupy aminowe, ze składnikiem reaktywnym o wzorze  $A_1-Y$  i następnie wytwarza się przez sprzęganie odpowiedni barwnik azowy.

Można go później jeszcze metalizować lub dwuazować i przekształcić w barwnik disazowy lub poliazowy. W przypadku barwników antrachinonowych można na przykład w związku dwuaminoarylowym, w którym jedna grupa aminowa zablokowana jest na przykład w postaci związku acyloaminowego, kondensować drugą grupę aminową ze składnikiem reaktywnym o wzorze  $A_1-Y$ , po czym pierwszą zablokowaną grupę aminową przekształca się w wolną grupę aminową na przykład

przez zmydlenie i otrzymany związek kondensuje się na przykład z kwasem 1-amino-4-bromoantrachinono-2-sulfonowym do wartościowego typu barwnika antrachinonowego. Dla otrzymania barwników ftalocyjaninowych można podobnie jak dla barwników antrachinonowych, wprawdzie wytworzyć skondensowany z składnikiem reaktywnym  $A_1-Y$ , związek dwuaminoarylowy i ten dalej kondensować na przykład z sulfohalogenkami ftalocyjaniny miedzi lub niklu, przy czym jednocześnie lub później można zastosować inne związki aminowe, jak amoniak, aminowe związki alifatyczne i/lub aminowe związki aromatyczne. Otrzymuje się w ten sposób barwniki ftalocyjaninosulfonamidowe, posiadające jako grupy reaktywne pewną część grup sulfonaryloamidowych i obok nich pewną część niereaktywnych grup sulfonamidowych i/lub wolnych grup kwasu sulfonowego.

Szczególnie wartościowym typem barwników reaktywnych jest typ barwników odpowiadający wzorowi 30, w którym F oznacza resztę barwnika organicznego, Z atom chlorowca, Y wodór lub w danym przypadku podstawiony podstawnik alkilowy, R podstawnik alifatyczny, karbocykliczny lub heterocykliczny, m liczbę 0,5—8, i R ma wyżej podane znaczenie.

W barwnikach o ogólnym wzorze 30, zgodnie z definicją reszta pirymidynowa związana jest z resztą F barwnika przez grupę aminową. Grupa aminowa może posiadać dalsze podstawniki, jak niższe grupy alkilowe, o 1—5 atomach węgla najkorzystniej jednak kiedy jest nie podstawioną dalej grupą —NH—.

Grupa aminowa jest ze swej strony związana bezpośrednio z atomem węgla aromatycznego pierścienia barwnika lub z grupą alkilenową.

Jako reaktywne podstawniki sulfonylowe — $SO_2R_2$  w położeniu 2 pierścienia pirymidyny, wchodzi w rachubę niższe rodniki alkilosulfonylowe, korzystnie o 1—5 atomach węgla w cząsteczce, jak metylosulfonylowe, etylosulfonylowe lub propylosulfonylowe, reszty arylosulfonylowe, jak fenylsulfonylowe, p-toluenosulfonylowe, p-chlorofenylosulfonylowe, reszty aryloalkilosulfonylowe, jak benzylosulfonylowe i p-tolilometylosulfonylowe i reszty heterosulfonylowe, jak 2-benzotiazolo-sulfonyl.

Reaktywne podstawniki sulfonylowe mogą być dalej podstawiane grupami jonowymi lub niejonowymi, na przykład resztami karboksylowymi, nitrowymi, chlorowcowymi (Cl, Br), grupami kwasu sulfonowego lub resztą sulfonową.

Atomem chlorowca Z korzystnie jest Cl lub Br. Jako podstawniki Y obok wodoru korzystnie niższą resztą alkilową, jest metylowa, etylowa i podstawione niższe reszty alkilowe, jak chlorowcometylowe, na przykład monochlorometylowe, bromoetylowe, reszty dwuchlorometylowe i trójchlorometylowe, karboksymetylowe, karboalkoksymetylowe, jak karbometoksymetylowe i karboetoksymetylowe, jak również cyjanometylowe.

Jako odpowiednie komponenty pirymidynowe, posiadające w położeniu 2 reaktywne podstawniki sulfonylowe, można przykładowo wymienić: 2-metylosulfonylo-5-chloro-4-pirymidynyl, 2-metylosul-

fonylo-5-bromo-4-pyrimidynyl, 2-metylosulfonylo-5-chloro-6-metylo-4-pyrimidynyl, 2-metylosulfonylo-5-bromo-6-metylo-4-pyrimidynyl, 2-metylosulfonylo-5-chloro-6-chlorometylo-4-pyrimidynyl, 2-benzosulfonylo-5-chloro-4-pyrimidynyl, 2-benzosulfonylo-5-chloro-6-metylo-4-pyrimidynyl, 2-benzosulfonylo-5-bromo-6-metylo-4-pyrimidynyl, 2-metylosulfonylo-5-chloro-6-karboksymetylo-4-pyrimidynyl lub 2-karboksymetylosulfonylo-5-chloro-6-metylo-4-pyrimidynyl i szereg dalszych związków, wymienionych przy omawianiu podstawników heterocyklicznego pierścienia A.

Barwniki o wzorze 30 mogą należeć do najróżniejszych klas, na przykład do szeregu metalizowanych lub niemetalizowanych barwników mono- lub poliazowych, do szeregu metalizowanych lub niemetalizowanych barwników azaporfinowych, jak barwników Cu- lub Ni ftalocyjaninowych, do szeregu barwników antrachinonowych, oksazynowych, disoksazynowych, trójfenylometanowych, nitrowych, azometinowych, benzantronowych i dwubenzantronowych, jak również do policyklicznych związków kondensacyjnych antrachinonu, benzantronu i dwubenzantronu. W ramach tych klas barwników szczególnie wartościowymi są między innymi barwniki o następujących składach ogólnych.

1. Barwniki azowe o wzorze 31, w którym B i D przedstawiają reszty aromatyczne, karbocykliczne lub heterocykliczne, na przykład B resztę karbocyklicznego składnika czynnego szeregu benzenu lub naftalenu i D resztę enolowego lub fenolowego składnika biernego, na przykład pirazolonu-5, aryloamidu kwasu acetylooctowego, oksynaftalenu lub aminonaftalenu itp. B i D mogą poza tym posiadać dowolne zwykłe dla barwników azowych podstawniki, w tym także dalsze grupy azowe; R oznacza korzystnie atom wodoru lub niższy rodnik alkilowy o 1—5 atomach węgla, m' jest liczbą całkowitą, korzystnie 1 lub 2, A<sub>2</sub> zastępuje resztę o wzorze 32, w którym R, Z i Y mają znaczenia, podane przy wzorze 30. Korzystnymi resztami o wzorze 32 są na przykład: 2-metylosulfonylo-5-chloro-6-metylo-1,3-pyrimidynyl-4 i 2-metylosulfonylo-5-monochloro-1,3-pyrimidynyl-4, względnie odpowiednie związki bromowe.

Szczególnie wartościowymi barwnikami tej klasy są barwniki rozpuszczalne w wodzie, przede wszystkim te, które posiadają grupy kwasu sulfonowego i/lub grupy karboksylowe. Barwniki azowe mogą być zarówno niemetalizowane jak i metalizowane, przy czym w kompleksach metalowych korzystne znaczenie mają kompleksy miedzi, chromu i kobaltu.

Ważnymi barwnikami azowymi są barwniki szeregu benzenoazonaftalenowego, benzeno-azo-1-fenylo-5-pirazolonowego, naftaleno-azo-naftalenowego, naftaleno-azo-1-fenylo-5-pirazolonowego i stylbeno-azo-benzenowego, przy czym również szczególnie korzystne są barwniki, zawierające grupy kwasu sulfonowego. W przypadku metalokompleksowych barwników azowych, grupy wiążące metalokompleksy znajdują się przede wszystkim w położeniu orto do grupy azowej, na przykład pod postacią ugrupowań: o,o'-dwohydroksy-, o-hydro-

ksy-o'-karboksy-, o-karboksy-o'-amino- i o-hydroksy-o'-aminoazowych.

2. Barwniki antrachinonowe o wzorze 33, w którym L oznacza atom wodoru lub niższą resztę alkilową lub alkoksyloową o 1—5 atomach węgla albo atom chlorowca, korzystnie chloru lub bromu albo korzystnie resztę kwasu sulfonowego, p jest liczbą 1, 2 lub 3, R<sub>1</sub> oznacza podstawnik lub korzystniej wodór oraz A<sub>2</sub> resztę o wzorze 32, w którym R, Z i Y mają znaczenia, podane przy wzorze 30. Korzystnymi resztami o wzorze 32 są na przykład 2-metylosulfonylo-5-chloro-6-metylo-1,3-pyrimidynyl-4 i 2-metylosulfonylo-5-monochloro-1,3-pyrimidynyl-4, lub ich odpowiednie bromozwiązki.

Także w zakresie tych barwników korzystne są produkty rozpuszczalne w wodzie, dzięki ich doskonałej przydatności do barwienia i drukowania włókien celulozowych, przy czym szczególnie odpowiednimi okazały się barwniki, podstawione grupami kwasu sulfonowego.

3. Barwniki azaporfinowe o wzorze 34, w którym Pc oznacza resztę ftalocyjaniny, na przykład ftalocyjaniny miedzi lub niklu, lub czterofenylo-ftalocyjaniny miedzi lub niklu, L oznacza atom wodoru lub niższą resztę alkilową lub alkoksyloową lub atom chlorowca, korzystnie chloru lub bromu lub korzystnie resztę kwasu sulfonowego, r jest liczbą 1 lub 2, q liczbą 0, 1 lub 2, R<sub>1</sub> oznacza podstawnik lub korzystniej wodór, A<sub>2</sub> resztę o wzorze 32, w którym R, Z i Y mają znaczenia, podane przy wzorze 1.

Pc może posiadać i dalsze podstawniki, przede wszystkim grupy kwasu sulfonowego lub sulfonamidowe. Korzystnymi resztami o wzorze 32 są na przykład 2-metylosulfonylo-5-chloro-6-metylo-1,3-pyrimidynyl-4 i 2-metylosulfonylo-5-chloro-1,3-pyrimidynyl-4, lub odpowiednie związki bromowe.

Rozpuszczalnymi w wodzie barwnikami ftalocyjaninowymi o wzorze 34, zalecanymi do barwienia materiałów, zawierających celulozę, są przede wszystkim takie, które w reszcie Pc i ewentualnie dodatkowo jako podstawnik L posiadają grupy kwasu sulfonowego.

Przedłożone zestawienie odpowiednich barwników azowych, antrachinonowych i azoporfinowych, jak również układów pyrimidynowych nie ogranicza ogólnych wzorów.

Barwniki według wzoru 30 mogą poza tym posiadać dowolne zwykłe dla barwników podstawniki, jak reszty kwasu sulfonowego i karboksylowe, ewentualnie N-podstawione reszty sulfonamidowe, karbonamidowe, dwusulfimidowe, N-sulfonylo-N-karbonyloimidowe, alkilosulfonowe, arylosulfonowe, alkiloaminowe, aryloaminowe, aryloalkiloaminowe, nitrowe, cyjanowe, chlorowcowe, wodorotlenowe, zestyfikowane reszty hydroksylowe, alkoksylowe, tioeterowe, alkilowe, aryłowe, aryloalkilowe, trójfluoroalkilowe, acyloaminowe, azowe itp.

Barwniki te mogą poza tym posiadać dalsze, zdolne do utrwalania podstawniki, na przykład mono- i dwuchlorowcotriazyloaminowe, monodwu- lub trójchlorowcoprymidynyloaminowe, 2,3-dwuchlorowcochinoksalino-6-karbonylo- lub 6-sul-

fonyloaminowe, 1,4-dwuchlorowcoftalazyno- 6-karbo-  
nylo- lub -6-sulfonyloaminowe, 2-chlorowcobenz-  
zotiazolo-5-karbo-nylo- lub -5-sulfonyloaminowe,  
zestryfikowane reszty oksyalkilamidu kwasu sul-  
fonowego, reszty oksyalkilosulfonowe, sulfofluor-  
kowe, chlorowcoalkilaminowe, akryloiloaminowe,  
chlorowcoacyloaminowe itp.

Nowe barwniki o wzorze 30 otrzymuje się na  
ogół znanymi metodami, przede wszystkim przez  
kondensowanie i/lub metalizowanie i/lub dwuazo-  
wanie i sprzężanie.

Poza tym można także do barwników i półpro-  
duktów barwników, zawierających grupy amino-  
we, wprowadzić grupę pirymidynyloaminową o  
wzorze 32, w którym Y, Z i R<sub>2</sub> mają uprzednio  
podane znaczenia, poprzez atom azotu grupy ami-  
nowej, związanej z pierścieniowym atomem węgla  
rdzenia arylowego barwnika lub półproduktu  
barwnika i w przypadku zastosowania półproduk-  
tów barwników, przekształcić je w żądane gotowe  
barwniki. Aby wprowadzić grupę o wzorze 32  
kondensuje się barwniki albo półprodukty barw-  
ników, zawierające grupy aminowe i posiadające  
reaktywny atom wodoru przy azocie aminy, ze  
związkiem o ogólnym wzorze 35, w którym Q ozna-  
cza resztę anionowo odszczepialną, a R<sub>2</sub>Y i Z mają  
uprzednio podane znaczenia.

Między odszczepialnymi anionowo podstawnika-  
mi Q, szczególne znaczenie mają podstawniki Cl<sup>-</sup>,  
Br<sup>-</sup> i sulfonylowe. Dalszymi, odpowiednimi, anio-  
nowo odszczepialnymi resztami są na przykład:  
F<sup>-</sup>, —SO<sub>2</sub>M (gdzie M oznacza wodór lub kation  
metal), czwartorzędowe reszty amonowe, alkilo-  
merkaptu, alkoksy, aryloksy.

Nadającymi się do reakcji wymiany, pochodny-  
mi pirymidyny o wzorze 35, są na przykład: 2-me-  
tylosulfonylo- 4,5-dwuchloropirymidyna, 2-metylo-  
sulfonylo-4-chloro- 5-bromopirymidyna, 2-metylo-  
sulfonylo- 4-chloro-5-bromo- 6-metylopirymidyna,  
2,4-dwumetylosulfonylo- 5-chloropirymidyna, 2,4-  
dwumetylosulfonylo- 5-chloro- 6-metylopirymidy-  
na, 2,4-dwumetylosulfonylo- 5-chloro- 6-metylopi-  
rymidyna, 2,4-dwubenzosulfonylo- 5-chloro- 6-me-  
tylopirymidyna, 2-metylosulfonylo- 4,5-dwuchloro-  
6-chlorometylopirymidyna, 2-metylosulfonylo-4,5-  
dwuchloro-6-karboksymetylopirymidyna lub 2-kar-  
boksymetylosulfonylo-4,5-dwuchloro- 6-metylopi-  
rymidyna oraz szereg dalszych związków, wymienio-  
nych w zestawieniu nadających się do wymiany  
związków heterocyklicznych.

Reakcję wymiany barwników lub półproduktów  
barwników, zawierających grupy aminowe, z he-  
terocyklicznymi związkami o wzorze 35, prowadzi  
się w zależności od rodzaju zastosowanych zwią-  
zków wyjściowych, w środowisku organicznym, or-  
ganiczno-wodnym lub wodnym w temperaturze od  
-10 do 80°C, korzystnie w obecności alkalicznych  
środków kondensacyjnych, jak pirydyna, wodny  
roztwór węgla metalu alkalicznego lub roztwo-  
ru wodorotlenku metalu alkalicznego.

Przy zastosowaniu półproduktów barwników,  
otrzymane produkty kondensacji przekształca się  
w zwykły sposób w żądane barwniki gotowe. Taki  
sposób ma doniosłe znaczenie dla wytwarzania  
barwników azowych, kiedy kondensuje się na

przykład posiadający reaktywną grupę aminową  
składnik czynny i/lub składnik bierny, najpierw  
z składnikiem reaktywnym o wzorze 35 i otrzy-  
many produkt przejściowy przekształca się na-  
stępnie przez dwuazowanie i/lub sprzężanie i/lub  
kondensowanie w barwnik azowy. Można w nim  
dodatkowo przeprowadzać dalsze reakcje przemia-  
ny, zwykle dla barwników azowych, na przykład  
reakcje acylowania, kondensacji, redukcji i me-  
talizacji. Także przy wytwarzaniu innych barwni-  
ków, przede wszystkim szeregu ftalocyjanin i an-  
trachinonu, można prowadzić kondensację skład-  
nika reaktywnego o wzorze 35, najpierw z pół-  
produktem, na przykład m-fenyleneodwuaminą lub  
kwasem m-fenyleneodwuaminosulfonowym i na-  
stępnie otrzymany produkt reakcji kondensować  
dalej na przykład z kwasem bromoaminowym  
(kwasem 1-amino-4-bromoantrachinono-2-sulfo-  
nym) do reaktywnego barwnika antrachinonowego  
lub z halogenkiem kwasu Cu- lub Ni-ftalocyjani-  
nosulfonowego do reaktywnego barwnika ftalo-  
cyjaninowego.

Dalsza odmiana wytwarzania nowych barwni-  
ków reaktywnych o wzorze 30 polega na tym, że  
barwniki lub korzystnie półprodukty barwników,  
zawierające grupy aminowe i mające w grupie  
aminowej wymieniały atom wodoru, wprowadza  
się w reakcję wymiany z związkami o ogólnym  
wzorze 36, w którym Y, Z i Q posiadają uprzednio  
podane znaczenie, a T oznacza resztę, odszczepial-  
ną anionowo, za wyjątkiem rodnika sulfonylo-  
wego.

W procesie tym następuje wymiana anionowo  
odszczepialnej reszty Q, następnie wymienia się w  
znany sposób resztę T na podstawnik sulfonylo-  
wy —SO<sub>2</sub>R<sub>2</sub> i przy zastosowaniu półproduktów  
barwników, przeprowadza się je w żądane barw-  
niki gotowe.

Wymianę anionowo odszczepialnego podstawni-  
ka T, na przykład atomu chlorowca, na podstaw-  
nik sulfonylowy można przeprowadzić na przy-  
kład przez reakcję wymiany z alkilo- lub arylo-  
sulfinianami, albo gdy T oznacza na przykład  
anionowo odszczepialną resztę alkilmerkaptu lub  
arylmerkaptu, utlenia się je za pomocą odpo-  
wiednich środków utleniających jak nadtlenek  
wodoru, związki typu podchlorynu lub nadman-  
ganiany i przekształca się je w ten sposób w od-  
powiednie reszty sulfonylowe —SO<sub>2</sub>R<sub>2</sub>.

Barwniki, które otrzymuje się według różnych,  
wskazanych sposobów, można dalej, jak to wspom-  
niano dla kilku przypadków, poddać kolejnym  
zwykle stosowanym reakcjom wymiany, na przy-  
kład barwniki, zdolne do metalizacji, traktuje się  
środkami oddającymi metal, w tym szczególnie  
solami chromu, kobaltu, miedzi i niklu redukuje  
się barwniki posiadające grupy zdolne do reakcji,  
przede wszystkim grupy nitrowe, acyluje się  
barwniki, posiadające zdolne do acylowania grupy,  
przede wszystkim acylujące się grupy aminowe  
lub barwniki traktuje się dodatkowo środkami  
sulfonującymi, jak kwas chlorosulfonowy, chlorek  
tionylu, oleum, lub SO<sub>3</sub> w chlorowanych węglo-  
wodorach, aby wprowadzić do produktów dalsze  
grupy kwasu sulfonowego. Ten ostatni proces ma

czasami specjalne znaczenie dla szeregu barwników antrachinonowych i ftalocyjaninowych.

Zależnie od liczby wchodzących w rachubę w reakcji wymiany, zdolnych do wymiany ugrupowań —HNR, w reszcie barwnika lub półproduktu barwnika można wbudować jedno lub więcej ugrupowań o ogólnym wzorze 32. W przeważających przypadkach liczba m nie przekracza wartości 4, syntezuje się jednak także barwniki, przede wszystkim o budowie wysokomolekularnej, z więcej niż czterema, na przykład do ośmiu ugrupowań o wzorze 32.

Jeśli wytwarzane według wynalazku barwniki zawierają grupy, tworzące metalokompleksy, to można je przeprowadzić w ich związki metalokompleksowe przez podziaływanie środkami, oddającymi metal, na przykład solami miedzi, niklu, chromu i kobaltu. Podobnie można te barwniki poddać innym, zwykłym dla barwników reakcjom przemiany, jak reakcjom dwuazowania, sprzęgania, acylowania i kondensacji.

Nowe barwniki są nadzwyczaj wartościowymi produktami, nadającymi się w zastosowaniu do najróżniejszych celów. Jako związki rozpuszczalne w wodzie mają doniosłe znaczenie do barwienia materiałów tekstylnych, zawierających grupy hydroksylowe i azot, przede wszystkim materiałów tekstylnych z naturalnej i regenerowanej celulozy, dalej z wełny, jedwabiu, syntetycznych włókien poliamidowych i poliuretanowych. Dzięki reaktywnemu podstawnikowi lub podstawnikom sulfonilowym w pierścieniu pirymidynowym, produkty te nadają się szczególnie dobrze jako barwniki reaktywne do barwienia materiałów celulozowych, według metod, poznanych w ostatnim czasie. Dobre są uzyskiwane trwałości wybarwień, a przede wszystkim trwałość na czynniki mokre.

Dla barwienia celulozy barwniki stosuje się przede wszystkim w roztworze wodnym, który można zadawać środkami, reagującymi alkalicznie, jak wodorotlenek lub węglan metalu alkalicznego, lub związkami, przechodzącymi w środki alkaliczne, jak kwaśny węglan metalu alkalicznego. Do roztworu można dodawać dalsze środki pomocnicze, nie reagujące jednak z barwnikami w sposób niepożądany. Takimi dodatkami są przykładowo substancje powierzchniowo czynne, jak alkilosulfoniany, środki zapobiegające migracji barwnika lub środki pomocnicze do barwienia, jak mocznik (do poprawiania rozpuszczalności i utrwalenia barwnika), lub obojętne środki zagęszczające, jak emulsje olejowo-wodne, tragakant, skrobia, alginian lub metylceluloza.

Tak sporządzone roztwory lub pasty nanosi się na barwiony materiał, na przykład przez napawanie w napawarce (krótka kąpiel) lub przez drukowanie i następnie traktowanie przez pewien czas w podwyższonej temperaturze, korzystnie 40 — 150°C. Podgrzanie przeprowadza się w suszarce powietrznej, parowniku, na podgrzanych walcach lub przez wprowadzenie do podgrzanych kąpeli soli, przy czym każdy z tych procesów prowadzić można oddzielnie, lub w dowolnej kolejności jeden po drugim.

Przy zastosowaniu kąpeli napawającej lub

barwiącej bez alkaliów, wysuszoną tkaninę przepuszcza się dodatkowo przez reagującą alkalicznie kąpiel z dodatkiem soli kuchennej lub glauber-skiej. Dodatek soli zmniejsza przy tym wymywanie barwnika z włókna.

Można również barwiony materiał traktować wstępnie podanymi uprzednio środkami, zapobiegającymi zakwaszeniu i następnie traktować roztworem lub pastą barwnika i w końcu, utrwałać w podwyższonej temperaturze.

Przy barwieniu z długiej kąpeli, wychodzi się z wodnego roztworu barwnika, w temperaturze pokojowej i barwi się w ciągu 40—90 minut, ewentualnie podnosząc temperaturę do 85°C, dodając porcjami soli, na przykład siarczanu sodowego i następnie alkaliów, na przykład fosforanów sodowych, węglanu sodowego, wodorotlenku sodowego lub potasowego.

Następuje przy tym chemiczna reakcja między barwnikiem i włóknem. Po dokonaniu chemicznego utrwalenia, barwiony materiał płucze się na gorąco, a następnie działa się mydłem, przy czym nieutrwalone pozostałości barwnika zostają usunięte. Otrzymuje się nadzwyczaj trwałe wybarwienie, szczególnie odporne na czynniki mokre i na światło. W tak zwanej metodzie napawania-leżakowania na zimno, zaoszczędzić można podgrzewania tkaniny po napawaniu, przez odłożenie jej na pewien czas, na przykład 20—40 godzin w temperaturze pokojowej. W metodzie tej stosuje się silniejsze alkalia, niż w opisanej powyższej metodzie barwienia z długiej kąpeli.

Do drukowania materiałów, zawierających grupy hydroksylowe, stosuje się pastę drukarską, złożoną z roztworu barwnika, zagęszczenia, jak alginian sodowy i związku reagującego alkalicznie lub odszczepiającego alkalia przy podgrzewaniu, jak węglan sodowy i fosforan sodowy, węglan potasowy, octan potasowy lub węglan sodu i potasu i wydrukowany materiał płucze się i działa się mydłem.

Jeżeli barwniki te zawierają ugrupowania, zdolne do tworzenia metalokompleksów, to można często przez obróbkę wybarwień i druków środkami oddającymi metal, jak sole miedzi, na przykład siarczan miedzi, sole chromu, kobaltu i niklu, na przykład octan chromu, siarczan kobaltu i siarczan niklu, polepszyć ich trwałości.

Materiały tekstylne, zawierające grupy amidowe, jak wełna, jedwab, syntetyczne włókna poliamidowe i poliuretanowe barwi się zwykłymi dla nich metodami, w środowisku kwaśnym do obojętne, przy czym czasami korzystne jest podniesienie pod koniec barwienia wartości pH kąpeli farbiarskiej, do wartości 6,5—8,5.

Na syntetyczne tkaniny poliamidowe barwniki nanosi się na przykład w postaci ich roztworu lub korzystnie w formie zdyspergowanej i obrabia następnie, lub łącznie ze środkami wiążącymi kwasy (najlepiej w niewielkich ilościach), jak węglan sodu. Szczególnie zadowalające rezultaty uzyskuje się z barwnikami nierozpuszczalnymi, lub trudno rozpuszczalnymi w wodzie. Z barwników tych przygotowuje się zwykłymi sposobami, z dodatkiem znanych środków pomocniczych, odpo-

wiednie zawiesiny i w tej postaci stosuje się je w kąpeli do barwienia lub napawania, albo też w farbie drukarskiej. Odpowiednimi dla tego celu środkami pomocniczymi są między innymi związki zapobiegające migracji barwnika na włóknie, jak etery celulozowe, chlorki i siarczany metalu alkalicznego, środki zwilżające, jak produkty kondensacji tlenku etylenu i alkoholi tłuszczowych, względnie fenoli, sulfonowane alkohole tłuszczowe, rozpuszczalniki, jak tiowoduglikol, dalej zagęszczenia jak skrobia, tragakant, zagęszczenie alginianowe, guma arabska itp.

Obrobkę wybarwień, uzyskanych na tkaninach z włókien poliamidowych, jak również impregnacji i druków, prowadzi się korzystnie w temperaturze 50—110°, w ciągu 5—60 minut. W przypadku, kiedy stosowane barwniki zawierają ugrupowania, tworzące metalokompleksy, można także tu poprawić czasami trwałości wybarwień, stosując środki, oddające metal, jak sole miedziowe, na przykład siarczan miedziowy, lub chromowe, kobaltowe i niklowe, np. octan chromowy, siarczan kobaltowy i niklowy.

Wybarwienia, uzyskane nowymi barwnikami, odznaczają się na ogół dobrymi lub bardzo dobrymi trwałościami, przede wszystkim pierwszorzędną trwałością na czynniki mokre.

W następujących przykładach, ilustrujących wyanalazek, wszystkie podane części są częściami wagowymi, o ile inaczej nie podano.

Przykład I. Do roztworu 34,7 części soli sodowej kwasu 2-aminonaftaleno-4,8-dwusulfonowego i 7 części azotynu sodowego w 300 częściach wody, dodaje się, chłodząc lodem, 28 części objętościowych stężonego kwasu solnego i mieszaninę miesza się w ciągu 1/2 godziny, utrzymując temperaturę 0—10°C. Po usunięciu nadmiaru kwasu azotawego dodaje się 10,7 części 3-aminotoluenu, rozpuszczonego w 10 częściach stężonego kwasu solnego i 150 częściach wody i prowadzi się sprzężanie do końca, zubożając roztwór do wartości pH = 3—5. Powstały barwnik aminoazowy wysala się, odsącza, przemywa i później rozpuszcza ponownie w 700 częściach wody, dodając ługu sodowego do wartości pH = 7. Wodny roztwór zadaje się potem 21 częściami 2-metylosulfonylo-4-chloro-6-metylopirymidyny i silnie miesza. Temperaturę mieszaniny reakcyjnej utrzymuje się przez podgrzewanie na poziomie około 65°C. Wydzielający się kwas solny zubożnia się roztworem sody, aż do zakończenia reakcji. Powstały barwnik o prawdopodobnym wzorze 37, wysala się 80 częściami soli kuchennej, wyciska, przemywa i suszy w próżni w temperaturze około 50°C. Przedstawia on żółty proszek, rozpuszczalny w wodzie z żółtym zabarwieniem.

Tkaninę celulozową drukuje się farbą drukarską, zawierającą w kilogramie: 15 g barwnika, 100 g mocznika, 300 ml wody, 500 g zagęszczenia alginianowego (60 g alginianu sodowego na 1 kg zagęszczenia), 2 g wodorotlenku sodowego i 10 g sody i dopełnioną wodą do 1 kg tkaninę suszy się, paruje 8 minut w temperaturze 105°C, płucze gorącą wodą i działa się mydłem w temperaturze wrzenia. Otrzymuje się intensywny, żółty druk

z odcieniem czerwonawym, o dobrej trwałości na pranie i światło.

Przykład II. 0,1 mola miedziowego związku kompleksowego o wzorze 38 (wytworzonego według niemieckiego opisu patentowego 1 117 235), przez sprzężanie dwuazowanego kwasu 1-amino-8-(benzosulfonylooksynaftaleno-3,6-dwusulfonowego, w środowisku alkalicznym zawierającym węglan sodu, z równoważną ilością kwasu 2-acetyloamino-5-hydroksynaftaleno-4,8-dwusulfonowego i przekształcenie związku monoazowego w kompleks miedziowy przez utleniające miedziowanie i hydrolizę grupy acetylo- i benzosulfonylowej), rozpuszcza się w 2500 częściach objętościowych wody, w temperaturze 60—65°C, przy wartości pH = 6—6,5 i zadaje się w tej temperaturze 0,12 mola 2,4-dwumetylosulfonylo-6-metylopirymidyny. W czasie kondensacji utrzymuje się wartość pH = 7—7,5 przez dodawanie roztworu węglanu sodowego. Po zakończeniu reakcji barwnik wysala się i oddziela. Po wysuszeniu przedstawia on ciemny proszek, rozpuszczający się w wodzie z niebieskim zabarwieniem.

100 części tkaniny bawełnianej napawa się w temperaturze pokojowej wodnym roztworem, zawierającym 2% barwnika, 15 g/litr kwaśnego węglanu sodowego i 150 g/litr mocznika, suszy się, podgrzewa w ciągu 10 minut do temperatury 140°C, po czym płucze się i działa się mydłem w temperaturze wrzenia. Tkanina barwi się w bardzo czystych odcieniach niebieskich, trwałych na czynniki mokre.

Przykład III. 46 części barwnika monoazowego, otrzymanego analogicznie jak w przykładzie I przez sprzężanie zdwuazowanego kwasu 2-aminonaftaleno-4,8-dwusulfonowego w 3-metyloaminotoluenu, rozpuszcza się w 400 częściach wody, przy wartości pH = 7—8, w temperaturze 60—65°C i zadaje się porcjami, w obecności nadmiaru octanu sodowego lub węglanu wapniowego, łącznie 25 częściami 2,4-dwumetylosulfonylo-6-metylopirymidyny i miesza się w tej temperaturze tak długo, aby próba po zakwaszeniu nie wykazała zmiany odcienia zabarwienia. Powstały barwnik o prawdopodobnym wzorze 39 wysala się, odsącza, przemywa i suszy.

Tkaninę bawełnianą impregnuje się roztworem o temperaturze 20—25°C, zawierającym na liter kąpeli 20 g wyżej opisanego barwnika i 0,5 g niejonowego środka zwilżającego (na przykład skondensowanego z polloksyetylenem alkoholu oleilowego), jak również 150 g mocznika i 15 g kwaśnego węglanu sodowego. Następnie tkaninę wyżyma się między dwoma walcami gumowymi do zawartości wody około 100%. Po wstępnym wysuszeniu w temperaturze 50—60°C tkaninę podgrzewa się w ciągu 10 minut w temperaturze 140°C i otrzymane wybarwienie płucze się gruntownie gorącą wodą, po czym traktuje się 20 minut przy wrzeniu roztworem, zawierającym na liter 5 g mydła marsylskiego i 2 g sody. Po wypłukaniu i wysuszeniu otrzymuje się na tkaninie intensywne, żółte wybarwienie o odcieniu czerwonawym o dobrych trwałościami na czynniki mokre, tarcie i światło.



W tablicy I podane są składniki czynne, składniki biernie i reaktywne składniki, wiążące się z grupą aminową, z których można wytworzyć barwniki, analogicznie do sposobu, podanego w przykładach I do III, przy czym podane są rów-

nież odcienie wybarwień, uzyskanych według jednego z opisanych sposobów stosowania.

Skróty dla składników reaktywnych: A = 2-metylosulfonylo- 4-chloro- 6-metylopirymidyna, B = 2,4-dwumetylosulfonylo-6-metylopirymidyna.

Tablica 1

Przykład	Składnik czynny	Składnik bierny	Składnik reaktywny	Odcień
IV	kw. 2-amino-naftaleno-4,8-dwusulfony	1-amino-2-metoksy-5-metylobenzen	A	żółty
V	kw. 2-aminonaftaleno-4,8-dwusulfony	1-amino-2-metoksy-5-metylobenzen	B	żółty
VI	kw. 1-aminonaftaleno-3,6-dwusulfony	1-amino-3-metylobenzen	A	„
VII	„	„	B	„
VIII	kw. 2-aminonaftaleno-5,7-dwusulfony	1-amino-3-metylobenzen	A	„
IX	„	„	B	„
X	kw. 2-aminonaftaleno-6,8-dwusulfony	1-amino-3-metylobenzen	A	„
XI	„	„	B	„
XII	kw. 4-aminoazobenzeno-3,4'-dwusulfony	1-amino-3-metylobenzen	A	brązowo- żółty
XIII	kw. 1-aminobenzeno-4-sulfony → kw. 1-aminonaftaleno-6-sulfony	„	B	„
XIV	kw. 2-/3'-sulfo-4'-aminofenilo/-6- -metylobenzotiazolo-7-sulfony	„	A	żółty
XV	kw. 2-aminonaftaleno-4,8-dwusulfony	1-metyloamino-3-metoksybenzen	B	żółty
XVI	„	1-amino-3-acetyloaminobenzen	A	„
XVII	„	anilina	A	„

Przykład XVIII. Do roztworu 36,5 części soli sodowej kwasu 1-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfony w 100 częściach wody wprowadza się silnie mieszając, w temperaturze 50—80°C, 25 części 2,4-dwumetylosulfonylo- 6-metylopirymidyny i stale zobojętniając wydzielający się kwas solny i utrzymując wartość pH = 6—7, miesza się do całkowitego zaniku wolnej grupy aminowej. Otrzymany w ten sposób półprodukt barwnika, po rozcieńczeniu 600 częściami wody i dodaniu 12 części sody, sprzęga się w temperaturze 5—10°C z 17,5 częściami zdwuazowanego kwasu 2-aminobenzenosulfony, rozpuszczonego w 200 częściami wody. Barwnik, powstały przy końcowej wartości pH około 7, o wzorze 40 wysala się 100 częściami soli kuchennej, odsącza się, przemywa i suszy w próżni w temperaturze 30—40°C. Barwnik przedstawia metalicznie błyszczące, czerwone igielki, rozpuszczalne łatwo w wodzie z zabarwieniem czerwonym.

Tkaninę bawełnianą albo z regenerowanej celulozy wybarwia się lub drukuje według jednego ze sposobów, opisanych w przykładach I do III,

stosując wyżej opisany barwnik i otrzymuje czyste niebieskawo-czerwone wybarwienie lub druk, o dobrej trwałości na czynniki mokre, na tarcie i światło.

Równie dobre wyniki otrzymuje się, stosując następujący sposób: 50 g motek bawełny barwi się w 1 litrze kąpielii farbiarskiej, zawierającej 1,5 g opisanego wyżej barwnika, przy czym temperaturę podnosi się w ciągu 30 minut z 20°C do 80°C, dodając w małych porcjach łącznie 50 g soli kuchennej, następnie dodaje się 20 g sody i barwi tkaninę w tej temperaturze w ciągu 60 minut. Po płukaniu, działaniu mydłem w temperaturze wrzenia i suszeniu otrzymuje się niebieskawo-czerwone wybarwienie o dobrej trwałości na czynniki mokre, tarcie i światło.

W tablicy 2 podaje się odcienie wybarwień, lub druków uzyskanych barwnikami, wytworzonymi z podanych w tablicy składników czynnych, składników biernych i wiążących się z ich grupami aminowymi składników reaktywnych, analogicznie, jak w sposobie, opisanym w przykładzie XVIII lub otrzymanych przez reakcję wymiany

Tablica 2

Przykład	Składnik czynny	Składnik bierny	Składnik reaktywny	Odcień
XIX	kwasy 1-aminobenzeno-2-sulfonowy	kwasy 1-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy	B	czerwony
XX	aminobenzen	kwasy 1-/3'-aminobenzoilamino/-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy	A	czerwony
XXI	aminobenzen	kwasy 1-/3'-aminobenzoilamino/-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy	B	czerwony
XXII	kwasy 1-amino-2-karboksybenzeno-4-sulfonowy	kwasy 1-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy	A	„
XXIII	kwasy 1-amino-4-metylobenzeno-2-sulfonowy	„	A	„
XXIV	kwasy 1-amino-3-acetyloaminobenzeno-6-sulfonowy	„	B	„
XXV	kwasy 1-amino-3-(2'-)4''-sulfofenyloamino)-4'-chloro-1',3'-5-triazynylo-6-aminobenzeno-6-sulfonowy	„	A	„
XXVI	kwasy 1-aminobenzeno-2-sulfonowy	kwasy 2-amino-5-hydroksynaftaleno-7-sulfonowy	A	pomarańczowy
XXVI a	kwasy 1-amino-3-(2'-)4''-sulfofenyloamino(4'-metyloamino-1',3'-5-triazynylo-6)-aminobenzeno-6-sulfonowy	kwasy 2-amino-5-hydroksynaftaleno-7-sulfonowy	A	„
XXVII	kwasy 1-aminobenzeno-2-sulfonowy	kwasy 2-metyloamino-5-hydroksynaftaleno-7-sulfonowy	A	„
XXVIII	kwasy 1-amino-4-acetyloamino-6-sulfonowy	„	A	szkarłatny
XXIX	„	kwasy 2-amino-5-hydroksynaftaleno-7-sulfonowy	A	„

odpowiednich barwników aminoazowych z składnikami reaktywnymi.

Skróty składników reaktywnych są identyczne z podanymi w tablicy 1 przy przykładzie III.

Przykład XXX. Do roztworu 21 części soli sodowej kwasu 1,3-dwuaminobenzeno-6-sulfonowego w 100 częściach wody wprowadza się silnie mieszając 25 części 2-metylosulfonylo-4-chloro-6-metylopirymidyny i miesza w temperaturze 60–65°C, stale zobojętniając wydzielający się kwas solny, do wartości pH = 7–8, aż do uzyskania przy dwuazowaniu i sprzęganiu próby z kwasem 1-hydroksynaftaleno-4-sulfonowym czystego zabarwienia żółtawo-czerwonego. Powstały półprodukt barwnika, po dodaniu lodu dwuazuje się bezpośrednio 7 częściami azotynu sodowego i 28 częściami stężonego kwasu solnego, po czym łączy się go z uprzednio przygotowanym roztworem 47 części soli sodowej kwasu 1-benzolo-amino-8-

hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowego i 12 częściami sodu w 200 częściach wody. Następuje sprzęganie do barwnika o wzorze 41, barwnik wysala się, odsącza, przemywa i suszy w próżni w temperaturze 30–40°C. Barwnik ten łatwo rozpuszcza się w wodzie z czerwonym zabarwieniem i daje, według jednego z wyżej opisanych sposobów, na materiałach celulozowych czerwone wybarwienia i druki z niebieskawym odcieniem.

W kolejnej tablicy 3 podane są odcienie i wartości pH środowiska sprzęgania barwników, które analogicznie jak w przykładzie XXX wytwarza się ze składnika czynnego, zawierającego poza tym dalszą, korzystnie acylującą się grupę aminową, składnika biernego i zdolnego do łączenia się składnikiem czynnym składnika reaktywnego. Do barwienia i drukowania materiałów celulozowych barwnikami z tablicy, można zastosować uprzednio opisane metody.

Tablica 3

Przykład	Składnik czynny	Składnik bierny	Składnik reaktywny	Wartość pH	Odcień
XXXI	kwas 1,3-dwuaminobenzeno-4-sulfonowy	kwas 2-aminonaftaleno-5,7-dwu-sulfonowy	A	4-5	pomarańczowy
XXXII	„	kwas 2-aminonaftaleno-3,6-dwusulfonowy	A	4-5	„
XXXIII	„	kwas 2-aminonaftaleno-6-sulfonowy	B	4-5	„
XXXIV	„	kwas 2-N-metyloamino-8-hydroksynaftaleno-6-sulfonowy	A	4-5	„
XXXV	„	kwas 1-(3',5'-dwuchloro-1',2'-tiazolo-4'-karbonamido)-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy	A	7-8	czerwony
XXXVI	„	kwas 1-(2',4'-dwuchydroksy-1',3',5-triazynylo-6-amino)-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy	B	7-8	„
XXXVII	kwas 1,3-dwuaminobenzeno-4-sulfonowy	kwas 1-(3'-5'-dwuchloro-1',2'-tiazolo-4'-karbonamido)-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy	A	7-8	czerwony
XXXVIII	„	kwas 2-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy	A	8	szkarłatny
XXXIX	„	kwas 1-acetyloamino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy	B	7-8	czerwony
XL	„	1-(3'-sulfofenylo)-3-metylopirazon-5	A	6	żółty
XLI	„	1-(2',5'-dwuchloro-4'-sulfofenylo)-3-metylopirazon-5	A	6	„
XLII	„	1-(5',7'-dwusulfonaftylo-2'-)-3-metylopirazon-5	A	6	„
XLIII	kwas 1,3-dwuaminobenzeno-4-sulfonowy	1-(3'-sulfofenylo)-3-metylo-5-aminopirazol	B	6	żółty
XLIV	kwas 1,4-dwuaminobenzeno-3-sulfonowy	kwas 2-amino-8-hydroksynaftaleno-6-sulfonowy	A	4-4,5	czerwony
XLV	„	kwas 2-acetyloamino-5-hydroksynaftaleno-7-sulfonowy	A	6-7	szkarłatny
XLVI	„	kwas 1-acetyloamino-5-hydroksynaftaleno-7-sulfonowy	B	6-7	czerwony

pH w tablicy oznacza wartość pH środowiska sprzęgania.

W tablicy 3 podane są skróty, identyczne jak w tablicy 1 dla składnika reaktywnego.

Przykład XLVII. 51,6 części barwnika o wzorze 42 otrzymanego przez dwuazowanie kwasu 1-hydroksy-2-aminobenzeno-4-sulfonowego i sprzęganie z kwasem 2-amino-5-hydroksynaftaleno-7-sulfonowym w środowisku woda/pirydyna w obecności sody i następnie traktowanie środkiem, oddającym miedź, rozpuszcza się w 1500 częściach wody przy wartości pH = 7. Dobrze mieszając, wprowadza się do roztworu, w temperaturze 60—65°C 25 części 2-metylosulfonylo-4-chloro-6-metylopirymidyny i zobojętnia się stale wydzielając się kwas solny, utrzymując wartość pH roztworu 7—8 z dodatkiem roztworu sody. Kiedy nie można już stwierdzić obecności wolnej grupy aminowej, wysala się utworzony barwnik reak-

tywny o wzorze 43, wyciska, przemywa i suszy w próżni w temperaturze 30—40°C, barwnikiem tym można barwić lub drukować tkaniny celulozowe według jednej z uprzednio opisanych metod, uzyskując wybarwienia rubinowe odporne na czynniki mokre, tarcie i światło.

W kolejnej tablicy 4 podane są kompleksy metali ciężkich dalszych barwników aminoazowych, związane z grupą aminową składniki reaktywne, jak również odcienie tych barwników na materiałach celulozowych. Wytwarzanie barwników aminoazowych, ich metalokompleksów oraz ich reakcje wymiany z składnikami reaktywnymi, przeprowadza się analogicznie do sposobów, podanych w przykładzie XLVII.

Skróty dla składników reaktywnych są identyczne ze skrótami w tablicy 1 do przykładu III.

Tablica 4

Przykład	Barwnik aminoazowy	Metal ciężki związany kompleksowo	Składnik reaktywny	Odcień
XLVIII	kwas 1-hydroksy-2-amino-4,6-dwusulfonowy → kwas 2-amino-5-hydroksynaftaleno-7-sulfonowy	Cu	A	rubinowy
XLIX	kwas 1-hydroksy-2-aminobenzeno-4-sulfonowy → kwas 2-etyloamino-5-hydroksynaftaleno-7-sulfonowy	Cu	A	„
L	kwas 1-amino-2-hydroksy-6-nitronaftaleno-4-sulfonowy → kwas 2-amino-5-hydroksynaftaleno-7-sulfonowy	Cu	A	rubinowy
LI	„	Cr	A	zielenkawo-szary
LII	kwas 1-amino-2-hydroksy-6-nitronaftaleno-4-sulfonowy → kwas 1-amino-8-hydroksynaftaleno-4-sulfonowy	Co	B	czerwonawo-czarny
LIII	1-amino-2-hydroksy-5-metylosulfonylobenzen → kwas 1-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy	Cu	A	fioletowy
LIV	„	Co	A	szary
LV	„	Cr	A	zielenkawo-czarny
LVI	kwas 1-amino-2-metylobenzeno-4-sulfonowy → 1-amino-2-hydroksy-5-metylobenzen → kwas 1-amino-8-hydroksynaftaleno-4,6-dwusulfonowy	Cu	B	niebieski
LVII	„	Co	B	szary
LVIII	„	Cr	A	zielenkawo-czarny
LIX	(kwas 1-amino-2-chlorobenzeno-4-sulfonowy → 1-hydroksy-2-acetyloaminobenzen), zmydla się → kwas 1-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy	Cu	A	granatowy
LX	„	Co	A	szary
LXI	kwas 1-amino-8-hydroksynaftaleno-4-sulfonowy ← kwas 1-hydroksy-2,6-dwuaminobenzeno-4-sulfonowy → 1,3-dwuhydroksybenzen	Co	A	czarny
LXII	kwas 1-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy ← kwas 1-hydroksy-2,6-dwuaminobenzeno-4-sulfonowy → 2-hydroksynaftalen	Co	A	„
LXIII	kwas 1-amino-8-hydroksynaftaleno-4-sulfonowy ← kwas 1-hydroksy-2,6-dwuaminobenzeno-4-sulfonowy → 3-metylo-pirazolon-5	Co	A	czarny

Przykład LXIV. 96 części (w przeliczeniu na produkt 100%) świeżo przygotowanego chlorku kwasu Cu-ftalocyjaninoczwterosulfonowego, otrzymanego przez działanie kwasu chlorosulfonowego i chlorku tionylu na ftalocyjaninę miedzi lub izomerycznego czterosulfochloru ftalocyjaniny miedzi, wytworzonego z kwasu 1-sulfobenzeno-3,4-dwukarboksyloвого poprzez odpowiedni kwas Cu-ftalocyjaninoczwterosulfonowy, pod postacią wilgotnego dobrze przemytego płacka filtracyjnego miesza się do otrzymania zawiesiny w 500 częściach wody i 500 częściach lodu, dodaje się do tego roztwór 50 części soli sodowej kwasu 1,3-dwuaminobenzeno-4-sulfonowego w 500 częściach wody i przez dodawanie sody ustala się wartość pH mieszaniny na 8,5.

Zawiesinę miesza się w ciągu 24 godzin w temperaturze pokojowej, przy czym wartość pH utrzy-

muje się stale na poziomie 8,5 przez bieżące dodawanie sody. Powstały produkt kondensacji wytrąca się przy wartości pH = 1–2 przez dodanie soli kuchennej, odsąca i po przemyciu ponownie rozpuszcza w 1000 częściach wody w obojętnym środowisku. Do niebieskiego roztworu wprowadza się, silnie mieszając, 71 części 2,4-dwumetylosulfonylo-6-metylopirymidyny i ciągle zobojętniając roztworem sody do wartości pH = 7–8, miesza się w temperaturze 60–65°C tak długo, aż nie można już wykryć żadnej wolnej grupy aminowej. Otrzymany w ten sposób barwnik reaktywny o wzorze 44 wysala się, przemycia i suszy w próżni w temperaturze 30–40°C. Przedstawia on ciemnoniebieski proszek, rozpuszczalny w wodzie z niebieskim zabarwieniem, barwiący bawełnę lub regenerowaną celulozę, według jednej z uprzednio podanych metod barwienia lub drukowania, na

czyste odcienie błękitu, o dobrych trwałościach na czynniki mokre, tarcie i światło.

Zamiast 96 części czterosulfochloroku ftalocyjaniny miedzi można użyć także, stosując identyczny sposób postępowania, jak w przykładzie LXIV, 87 części (w przeliczeniu na produkt 100%) trójsulfochloroku ftalocyjaniny miedzi lub niklu, otrzymanego przez działanie kwasu chlorosulfonowego na ftalocyjaninę miedzi lub niklu. Produkty te stosuje się pod postacią wilgotnego, dobrze przemytego lodowatą wodą placka filtracyjnego. Otrzymuje się barwniki reaktywne, barwiące tkaniny na kolor czysto niebieski.

Postępując jak w przykładzie LXIV, wychodząc jednak z 87 części trójsulfochloroku ftalocyjaniny miedzi i stosując zamiast 50 części kwasu 1,3-dwuaminobenzeno-4-sulfonowego pod postacią jego soli sodowej, 90 części soli sodowej kwasu 4,4'-dwuaminodwufenylo-2,2'-dwusulfonowego lub 90 części soli sodowej kwasu 4,4'-dwuaminostylbeno-2,2'-dwusulfonowego, otrzymuje się barwniki reaktywne, barwiące materiały celulozowe, według jednej z wyżej wymienionych metod, na czyste odcienie niebieskie, trwałe na czynniki mokre, tarcie i światło.

Wychodząc z 4', 4'', 4''', 4''''-czterofenylo-Cu-ftalocyjaniny, otrzymuje się po traktowaniu kwasem chlorosulfonowym i przez kolejną reakcję wymiany z kwasem 1,3-fenylendwuamino-4-sulfonowym oraz acylowanie 2,4-dwumetylosulfonylo-6-metylopirymidyną barwnik reaktywny, barwiący materiały celulozowe w obecności środków wiążących kwas na czyste odcienie zielone, trwałe na czynniki mokre i światło.

Przykład LXV. 71 części barwnika aminoantrachinonowego, otrzymanego przez reakcję wymiany kwasu 1-amino-4-bromoantrachinono-2-sulfonowego z nadmiarem kwasu 4,4'-dwuaminofenylo-2,2'-dwusulfonowego, rozpuszcza się w 700 częściach wody, do roztworu wprowadza się dobrze mieszając i utrzymując temperaturę w granicach 60—65°C, 25 części 2-metylosulfonylo-4-chloro-6-metylopirymidyny i wartość pH utrzymuje się w granicach 7—7,5 przez stałe dodawanie roztworu sody. Gdy nie można już wykryć żadnej wolnej grupy aminowej, otrzymany barwnik o wzorze 45 wysala się, odsącza, przemywa i suszy w próżni w temperaturze 30—40°C. Barwi on bawełnę i celulozę regenerowaną, według jednego z uprzednio podanych sposobów, na czyste odcienie niebieskie, trwałe na czynniki mokre, tarcie i światło.

Postępując analogicznie, jak wyżej w przykładzie LXV, lecz stosując zamiast 71 części użytych tam barwników wyjściowych równoważne ilości jednej z podanych poniżej pochodnych kwasu 1-amino-4-(aminoaryloamino)- antrachinono-2-sulfonowego, otrzymuje się podobne barwniki, dające również niebieskie wybarwienia o podobnych trwałościach, jak barwnik o wzorze 46: kwas 1-amino-4-(4'-amino-2'-sulfofenyloamino)- antrachinono-2-sulfonowy i kwas 1-amino-4-(4'-amino-fenyloamino)- antrachinono-2,6-dwusulfonowy, mieszanina izomeryczna kwasu 1-amino-4-(4'-aminofenyloamino)-antrachinono-2,5- i 2,8-dwusulfonowego, mieszanina izomeryczna kwasu 1-amino-

-4-(4'-amino-2'-sulfofenyloamino)- antrachinono-2,5- i -2,8-dwusulfonowego, mieszanina izomeryczna kwasu 1-amino-4-(3'-aminofenyloamino)- antrachinono-2,5- i -2,8-dwusulfonowego, kwas 1-amino-4-(3'-aminofenyloamino)- antrachinono-2,6-dwusulfonowy, kwas 1-amino-4-(3'-amino-4'-sulfofenyloamino)-antrachinono-2-sulfonowy.

Stosując kwas 1-amino-4-(4'-amino-2'-sulfofenylo-aminofenylo)- antrachinono-2,6-dwusulfonowy, otrzymuje się barwniki reaktywne, barwiące na kolor niebieskawo-szary.

Przykład LXVI. Postępując jak w przykładzie XLVII, lecz stosując zamiast, zawierającego miedź barwnika aminomonoazowego, równoważną ilość kompleksu chromowego barwnika aminoazowego, uzyskanego przez sprzężanie zdwuazowanego kwasu 1-amino-2-hydroksy-3-chlorobenzeno-5-sulfonowego z 1-(3'-(3''-aminofenylo)-sulfonylimidosulfonylofenylo-3- metylopirazolonom-5), otrzymuje się barwnik reaktywny, barwiący materiały celulozowe, według jednej z uprzednio podanych metod, na odcienie żółtobrazowe, o dobrych trwałościach na czynniki mokre, tarcie i światło.

Przykład LXVII. 0,1 mola związku miedziokompleksowego o wzorze 46 rozpuszcza się w 3000 części objętościowych wody, przy wartości pH = 6 i stale mieszając i utrzymując temperaturę około 60°C, dodaje się 21 części (0,1 mola) 2-metylosulfonylo-4-chloro-6-metylopirymidyny. Mieszaninę tę miesza się aż do zakończenia kondensacji, barwnik wytrąca się przez dodanie małej ilości chloru sodowego i oddziela. Osad przemywa się acetonem i suszy w temperaturze pokojowej pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się ciemny proszek, rozpuszczalny w wodzie z zielonym zabarwieniem i barwiący bawełnę, według sposobów postępowania, podanych w przykładach I do III, na odcień zielony.

Tkaninę bawełnianą impregnuje się roztworem o temperaturze 20—25°C, zawierającym w litrze kąpeli 25 g powyższego barwnika i 0,5 g niejonowego środka zwilżającego (na przykład alkoholu oleilowego, skondensowanego z polioksyetylenem), 150 g mocznika i 20 g węgla sodowego. Następnie tkaninę wyżyma się między dwoma walcami gumowymi, do zawartości wilgoci około 100%. Po wstępnym suszeniu w temperaturze 50—60°C, tkaninę podgrzewa się w ciągu 10 minut w temperaturze 140°C. Otrzymane wybarwienie płucze się gruntownie w gorącej wodzie i traktuje 20 minut roztworem, zawierającym na 1 litr 5 g mydła marsylskiego i 2 g sody. Po wypłukaniu i suszeniu uzyskuje się na tkaninie zielone wybarwienie o dobrych trwałościach na czynniki mokre, tarcie i światło.

Również stosując inne metody barwienia i drukowania, opisane w przykładach I do III, XVIII i XXX, otrzymuje się na materiałach celulozowych czyste odcienie zielone o dobrych trwałościach.

Przykład LXVIII. 0,1 mola pasty związku aminoazowego o wzorze 47, uzyskanego przez sprzężanie związku dwuazoniowego, otrzymanego z kwasu 6-acetamino-2-aminonaftaleno-4,8-dwusulfonowego z kwasem 2-oksynaftaleno-3,6-dwusulfo-

nowym, zmydlenie i przekształcenie związku monoazowego w kompleks miedziowy, rozpuszcza się w 2000 części objętościowych wody przy wartości pH = 6,5 i zadaje się 25 częściami 2,4-dwumetylosulfonylo-6-metylopirymidyny. Mieszaninę reakcyjną miesza się, utrzymując temperaturę 60—65°C aż do zakończenia kondensacji, przy czym wartość pH roztworu reakcyjnego utrzymuje się w granicach 7—7,5, przez bieżące dodawanie roztworu sody. Po zakończeniu reakcji barwnik wysala się, oddziela i suszy w próżni.

Wysuszony barwnik przedstawia ciemny proszek, rozpuszczalny w wodzie z zabarwieniem fioletowym, barwiący bawełnę w obecności alkaliów w odcieniach niebieskawo-fioletowych.

Przykład LXIX. Wodny roztwór 0,1 mola kompleksu miedziowego o wzorze 48 wytworzonego według danych niemieckiego patentu 1 061 460 względnie 1 085 988, poddaje się w zwykły sposób reakcji z 22 częściami 2-metylosulfonylo-4-chloro-6-metylopirymidyny. Wartość pH mieszaniny utrzymuje się dodawaniem sody w granicach 7—7,5. Po zakończeniu reakcji barwnik wydziela się przez wysolenie. Przedstawia on w wysuszonej postaci ciemny proszek, rozpuszczalny w wodzie z zabarwieniem fioletowym. Barwi on bawełnę na odcienie fioletowe, trwałe na cynniki mokre i światło.

Przykład LXX. 27,5 części soli sodowej kwasu 2-metyloamino-5-hydroksynaftaleno-7-sulfonowego rozpuszcza się w 150 częściach wody, zadaje się 25 częściami 2,4-dwumetylosulfonylo-6-metylopirymidyny i miesza się w sposób ciągły, utrzymując temperaturę w granicach 50—55°C, ciągle zobojętniając do wartości pH = 6—7 wy-

dzielający się kwas metanosulfinowy, przez dodawanie porcjami łącznie 34 części objętościowych 16% roztworu sody. Po upływie krótkiego czasu acylowanie jest zakończone, a wartość pH = 6 nie ulega już dalszej zmianie.

Następnie dodaje się 30 części kwaśnego węgla-  
nu sodowego i wkrapla się w ciągu 15 minut, w temperaturze 20°C zawieszinę dwuazową, składającą się z 34 części dwusodowej soli kwasu 2-aminonaftaleno-1,7-dwusulfonowego w 200 częściach wody. Natychmiast wytwarza się pomarańczowy barwnik reaktywny o wzorze 49, który wydziela się całkowicie po dodatkowym mieszananiu przez wysolenie 80 częściami soli kuchennej, odsąca się, przemywa rozcieńczonym roztworem soli kuchennej i suszy w temperaturze 35°C. Barwnik barwi materiały celulozowe, według uprzednio podanych sposobów, na kolor pomarańczowy z czerwonym odcieniem, o bardzo dobrych trwałościach na czynniki mokre oraz chlor.

Jeśli w tym przykładzie zastosuje się zamiast 25 części 2,4-dwumetylosulfonylo-6-metylopirymidyny — równoważne ilości 2-metylosulfonylo-4-chloro-6-metylopirymidyny, otrzymuje się barwnik reaktywny, barwiący na kolor pomarańczowy i mający własności farbiarskie, odpowiadające produktom przemiany dwumetylosulfonylo pochodnej.

W analogiczny sposób otrzymuje się barwniki reaktywne pomarańczowe do czerwonych, przez acylowanie kwasów aminonaftolosulfonowych, wymienionych w kolumnie 3 tablicy 5. 2,4-dwumetylosulfonylo-6-metylopirymidyną i sprzężanie utworzonych kwasów acyloaminonaftosulfonowych ze składnikami czynnymi, wymienionymi w kolumnie 2 tablicy 5.

Tablica 5

Przykład	Składnik czynny	Kwas aminonaftolosulfonowy	Odcień na bawełnie
LXXI	kwas 2-aminonaftaleno-1,7-dwusulfonyowy	kwas 2-etyloamino-5-hydroksynaftaleno-7-sulfonyowy	pomarańczowy
LXXII	„	kwas 2-(beta -hydroksyetyloamino)-5-hydroksynaftaleno-7-sulfonyowy	„
LXXIII	„	kwas 2-amino-5-hydroksynaftaleno-7-sulfonyowy	„
LXXIV	„	kwas 2-amino-5-hydroksynaftaleno-1,7-dwusulfonyowy	„
LXXV	„	kwas 2-amino-8-hydroksynaftaleno-6-sulfonyowy	szkarłatny
LXXVI	„	kwas 2-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonyowy	„
LXXVII	kwas 2-aminonaftaleno-1,5-dwusulfonyowy	kwas 2-metyloamino-5-hydroksynaftaleno-7-sulfonyowy	pomarańczowy
LXXVIII	„	kwas 2-etyloamino-5-hydroksynaftaleno-7-sulfonyowy	„
LXXIX	„	kwas 2-(beta-hydroksyetyloamino)-5-hydroksynaftaleno-7-sulfonyowy	„
LXXX	kwas 2-aminonaftaleno-1,5-dwusulfonyowy	kwas 2-amino-5-hydroksynaftaleno-7-sulfonyowy	pomarańczowy
LXXXI	„	kwas 2-amino-5-hydroksynaftaleno-1,7-dwusulfonyowy	„

Tablica 5

Przykład	Składnik czynny	Kwas aminonaftolosulfonowy	Odcień na bawełnie
LXXXII	kwas 2-aminonaftaleno-1,5-dwu-sulfonowy	kwas 2-amino-8-hydroksynaftaleno-6-sulfonowy	szkarłatny
LXXXIII	„	kwas 2-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy	„
LXXXIV	kwas 2-aminonaftaleno-1,5,7-trójsulfonowy	kwas 2-amino-5-hydroksynaftaleno-7-sulfonowy	pomarańczowy
LXXXV	„	kwas 2-metyloamino-5-hydroksynaftaleno-7-sulfonowy	„
LXXXVI	„	kwas 2-amino-8-hydroksynaftaleno-6-sulfonowy	szkarłatny
LXXXVII	kwas 2-aminobenzenosulfonowy	kwas 2-metyloamino-5-hydroksynaftaleno-7-sulfonowy	pomarańczowy
LXXXVIII	kwas 2-aminobenzeno-sulfonowy	kwas 2-(beta-hydroksyetyloamino)-5-hydroksynaftaleno-7-sulfonowy	pomarańczowy
LXXXIX	„	kwas 2-amino-8-hydroksynaftaleno-6-sulfonowy	szkarłatny
XC	„	kwas 2-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy	„
XCI	„	kwas 2-amino-5-hydroksynaftaleno-1,7-dwusulfonowy	pomarańczowy
XCII	kwas 2-aminonaftaleno-1-sulfonowy	kwas 1-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy	niebieskavo-czerwony
XCIII	„	kwas 1-amino-8-hydroksynaftaleno-4,6-dwusulfonowy	„
XCIV	kwas 2-aminonaftaleno-1,5-dwusulfonowy	kwas 1-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy	„
XCV	„	kwas 1-amino-8-hydroksynaftaleno-4,6-dwusulfonowy	„
XCVI	kwas 2-aminonaftaleno-1,5-dwusulfonowy	kwas 1-amino-8-hydroksynaftaleno-6-sulfonowy	niebieskavo-czerwony
XCVII	kwas 2-aminonaftaleno-1,7-dwusulfonowy	kwas 1-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy	„
XCVIII	„	kwas 1-amino-8-hydroksynaftaleno-4,6-dwusulfonowy	„
XCIX	„	kwas 1-amino-8-hydroksynaftaleno-6-sulfonowy	„
C	kwas 2-aminonaftaleno-1,5,7-trójsulfonowy	kwas 1-amino-8-hydroksynaftaleno-6-sulfonowy	„
CI	kwas 1-amino-4-chlorobenzeno-2-sulfonowy	kwas 1-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy	„
CII	kwas 1-amino-2-metoksybenzeno-5-sulfonowy	kwas 1-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy	„
CIII	kwas 1-aminobenzeno-2-karboxylo-4-sulfonowy	kwas 1-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy	„
CIV	kwas 1-amino-4-acetyloaminobenzeno-2-sulfonowy	„	fioletowy
CV	„	kwas 1-amino-8-hydroksynaftaleno-4,6-dwusulfonowy	niebieskavo-czerwony

Przykład CVI. 56,8 części barwnika disaminoazowego, otrzymanego przez sprzęganie zdwuazowanego kwasu 1-amino-3-acetyloaminobenzeno-6-sulfonowego w środowisku kwaśnym kwasu octowego i następnie alkaliczną lub kwaśną hydrolizę reszty acetyloaminowej, rozpuszcza się przy wartości pH = 7 w 450 częściach wody. Po dodaniu 25 części 2,4-dwumetylosulfonylo-6-metylopirymidyny roztwór miesza się w ciągu 1 godziny w temperaturze 60°C, ciągle zobojętniając do wartości pH = 7—7,5, wydzielający się kwas sulfonowy przez dodawanie roztworu sody.

Po zakończeniu acylowania wysala się wytworzony barwnik reaktywny o wzorze 50, odsącza się, rozpuszcza ponownie w 4000 części wody w temperaturze 30°C, przesącza i wytrąca z przesącza w całkowicie czystej formie przez dodanie 400 części soli kuchennej. Barwnik suszy się w próżni, w temperaturze 35°C. Barwi on materiały celulozowe, według jednej z uprzednio opisanych metod, na trwałe kolory żółtawo-pomarańczowe.

Przykład CVII. Do obojętnego roztworu 60 części soli trójsodowej barwnika aminoazowego, w 500 ml wody, otrzymanego przez sprzęganie



zdwuazowanego kwasu 2-aminonaftaleno-3,6,8-trójsulfonowego z 3-acetyloaminoaniliną w środowisku kwasu octowego, dodaje się 22 części 2-metylosulfonylo-4-chloro-6-metylopirymidyny i miesza się w ciągu 1 godziny w temperaturze 65°C, przy czym wartość pH roztworu utrzymuje się w granicach 7—7,5 przez stałe dodawanie ługu sodowego. Częściowo wytrącony produkt wytrąca się całkowicie przy wartości pH = 7 przez dodanie 100 części soli kuchennej i odsąca się. Dla oczyszczenia można otrzymany barwnik reaktywny rozpuścić ponownie w 2500 częściach wody w temperaturze 30°C, przesaczyć i jeszcze raz wytrącić przez wysolenie przesączu 350 częściami soli kuchennej. Barwnik o wzorze 51 przedstawia po odsączeniu, wysuszeniu w temperaturze 35°C i zmieleniu żółty proszek, łatwo rozpuszczalny w wodzie z żółtym

zabarwieniem i barwiący włókna celulozowe, wędlug jednego z uprzednio opisanych sposobów barwienia, w obecności środków wiążących kwas, na bardzo trwale czerwono-żółte kolory. Także na wełnie i włóknach poliamidowych otrzymuje się trwałe, żółte wybarwienia.

Do podobnych barwników dochodzi się, jeśli postępuje się w wyżej podany sposób, stosując zamiast 60 części soli sodowej kwasu 4'-amino-2'-acetyloamino-1'-fenyloazonaftaleno-(2)-3,6,8-trójsulfonowego odpowiednie ilości barwników aminozowych, wytworzonych w zwykły sposób z podanych w kolumnie 2 tablicy 6 związków aminowych i podanych w kolumnie 3 tej tabeli składników biernych przez dwuazowanie i sprzęganie w środowisku kwasu octowego oraz acylowanie 2-metylosulfonylo-4-chloro-6-metylopirymidyną.

Tablica 6

Przykład	Składnik czynny	Składnik bierny	Odcień na bawelnie
CVIII	kwas 2-aminonaftaleno-1,5-dwusulfonowy	1-amino-3-metylo-6-metoksybenzen	silnie czerwono- -żółty
CIX	"	1-amino-3-metylobenzen	żółty
CX	"	kwas 1-aminonaftaleno-6-sulfonowy	czerwono-żółty
CXI	kwas 2-aminonaftaleno-1,5-dwusulfonowy	1-amino-3-acetyloaminobenzen	czerwono-żółty
CXII	"	3-aminofenyloamocznik	"
CXIII	"	1-amino-3-hydroksyacetyloaminobenzen	"
CXIV	kwas 2-aminonaftaleno-5,7-dwusulfonowy	1-amino-3-metylo-6-metoksybenzen	silnie czerwono- -żółty
CXV	"	kwas 1-aminonaftaleno-7-sulfonowy	czerwono-żółty
CXVI	"	1-amino-3-acetyloaminobenzen	"
CXVII	"	3-aminofenyloamocznik	"
CXVIII	"	1-amino-3-hydroksyacetyloaminobenzen	"
CXIX	kwas 1-aminonaftaleno-3,7-dwusulfonowy	1-amino-3-metylo-6-metoksybenzen	silnie czerwono- -żółty
CXX	"	1-amino-3-metylobenzen	czerwono-żółty
CXXI	kwas 1-aminonaftaleno-3,7-dwusulfonowy	kwas 1-aminonaftaleno-6-sulfonowy	czerwono-żółty
CXXII	kwas 2-aminonaftaleno-3,6-dwusulfonowy	1-amino-3-metylobenzen	"
CXXIII	"	1-amino-3-metylo-6-metoksybenzen	silnie czerwono- -żółty
CXXIV	"	1-amino-3-acetyloaminobenzen	czerwono-żółty
CXXV	"	3-aminofenyloamocznik	"
CXXVI	"	1-amino-3-hydroksyacetyloaminobenzen	"
CXXVII	"	kwas 1-aminonaftaleno-6-sulfonowy	"
CXXVIII	kwas 2-aminonaftaleno-6,8-dwusulfonowy	1-amino-3-acetylobenzen	czerwono-żółty
CXXIX	"	kwas 1-amino-2-metoksynaftaleno-6-sulfonowy	silnie czerwono- -żółty
CXXX	"	kwas 1-aminonaftaleno-6-sulfonowy	czerwono-żółty
CXXXI	kwas 2-aminonaftaleno-4,8-dwusulfonowy	kwas 1-aminonaftaleno-6-sulfonowy	żółty
CXXXII	kwas 2-aminonaftaleno-4,8-dwusulfonowy	kwas 1-aminonaftaleno-7-sulfonowy	żółty
CXXXIII	"	kwas 1-amino-2-metoksynaftaleno-6-sulfonowy	silnie czerwono- -żółty
CXXXIV	"	1-metyloamino-3-metylobenzen	żółty
CXXXV	kwas 2-aminonaftaleno-4,8-dwusulfonowy	1-etyloamino-3-metylobenzen	"
CXXXVI	"	N-metyloanilina	"

Tablica 6

Przykład	Składnik czynny	Składnik bierny	Odcień na bawełnie
CXXXVII	kwask 2-aminonaftaleno-4,8-dwusulfonowy	N-etyloanilina	żółty
CXXXVIII	"	N-(beta-hydroksyetylo)-anilina	"
CXXXIX	"	N-butyloanilina	"
CXXXL	kwask 2-aminonaftaleno-3,6,8-trójsulfonowy	anilina	czerwonawo-żółty
CXLI	"	1-amino-3-metylobenzen	"
CXLII	kwask 2-aminonaftaleno-3,6,8-trójsulfonowy	3-aminofenylooczniak	"
CXLIII	kwask 2-aminonaftaleno-3,6,8-trójsulfonowy	1-amino-3-hydroksyacetyloaminobenzen	czerwonawo-żółty
CXLIV	"	1-amino-3-acetyloamino-6-metoksybenzen	żółtawo-pomarańczowy
CXLV	"	1-amino-3-acetyloamino-6-metylobenzen	czerwonawo-żółty
CXLVI	"	1-amino-3-metanosulfonyloaminobenzen	"
CXLVII	"	2,5-dwumetoksyanilina	żółtawo-pomarańczowy
CXLVIII	"	3-metylo-6-metoksyanilina	"
CXLIX	"	N-metyloanilina	czerwonawo-żółty
CL	"	N-etyloanilina	"
CLI	"	N-butyloanilina	"
CLII	"	N-(beta-hydroksyetylo)-anilina	"
CLIII	"	3-(N-etyloamino)-toluen	"
CLIV	"	2-aminotoluen	"
CLV	kwask 2-aminonaftaleno-3,6,8-trójsulfonowy	1-amino-2,5-dwumetylobenzen	silnie czerwonawo-żółty
CLVI	"	1-amino-2-metoksybenzen	"
CLVII	"	1-amino-3-metoksybenzen	czerwonawo-żółty
CLVIII	"	1-etyloamino-3-metoksybenzen	"
CLIX	"	kwask 1-aminonaftalenosulfonowy	"
CLX	"	kwask 1-aminonaftaleno-7-sulfonowy	"
CLXI	kwask 2-aminonaftaleno-4,6,8-trójsulfonowy	1-amino-3-metylobenzen	"
CLXII	"	1-amino-3-acetyloaminobenzen	"
CLXIII	kwask 1-aminonaftaleno-2,4,7-trójsulfonowy	1-amino-3-metylobenzen	żółty
CLXIV	"	kwask 1-aminonaftaleno-6-sulfonowy	"
CLXV	kwask 4-nitro-4'-aminostylbeno-2,2'-dwusulfonowy	1-amino-3-acetyloaminobenzen	czerwonawo-żółty
CLXVI	"	3-aminofenylooczniak	"
CLXVII	"	1-amino-3-hydroksyacetyloaminobenzen	"
CLXVIII	"	N-metyloanilina	"
CLXIX	"	N-etyloanilina	"
CLXX	"	N-butyloanilina	"
CLXXI	"	N-(beta-hydroksyetylo)anilina	"
CLXXII	"	1-(N-etyloamino)-3-metylobenzen	"
CLXXIII	kwask anilino-2,5-dwusulfonowy	kwask 1-aminonaftaleno-6-sulfonowy	"
CLXXIV	"	kwask 1-aminonaftaleno-7-sulfonowy	"
CLXXV	"	1-amino-3-metylobenzen	żółty
CLXXVI	"	1-amino-3-acetyloaminobenzen	"
CLXXVII	kwask anilino-2,5-dwusulfonowy	1-amino-2-metoksy-5-metylobenzen	czerwonawo-żółty
CLXXVIII	"	1-amino-2,5-dwumetoksybenzen	"
CLXXIX	kwask anilino-2,4-dwusulfonowy	1-amino-2-metoksy-5-metylobenzen	"

Przykład CLXXX. W 700 częściach wody rozpuszcza się przy odczynie obojętnym 65 części barwnika o wzorze 52 wytworzonego przez sprzężanie zdwuazowanego kwasu 1-hydroksy-2-aminobenzeno-4,6-dwusulfonowego z kwasem 2-amino-8-hydroksynaftaleno-6-sulfonowym i miedziowanie

60 uzyskanego barwnika azowego, dodaje się 22 części 2-metylosulfonylo-4-chloro-6-metylopirymidyny i miesza się w temperaturze 60—65°C, zobojętniając ciągle wydzielający się kwas roztworem sody do wartości pH = 7—7,5 do zaniku wolnej grupy aminowej. Powstały barwnik reaktywny o wzorze 65

53 wysala się, odsącza, przemywa i suszy w temperaturze 30—40°C. Barwi on włókna celulozowe według jednej z uprzednio podanych metod w bardzo trwałych odcieniach rubinowych.

Analogicznie do wyżej podanego sposobu postępowania otrzymuje się barwniki o podobnych właściwościach, stosując kompleksy miedziowe barwników azowych, wytworzonych ze składników czynnych i azowych, podanych w tablicy 7.

Przykład CCII. Postępuje się jak w przykładzie XXX, sprzęga się zdwuazowany półprodukt, zawierający grupy reaktywne, w środowisku alkalicznym od sody, zamiast z 47 częściami soli sodowej kwasu 1-benzoiloamino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowego, z 40 częściami soli sodowej kwasu 1-acetyloamino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowego i oddziela się barwnik o wzorze 54, sposobem opisanym w przykładzie XXX. Barwnik jest rozpuszczalny w wodzie i bar-

Tablica 7

Przykład	Składnik czynny	Składnik bierny	Odcień na bawełnie
CLXXXI	kwas 1-hydroksy-2-aminobenzeno-4-sulfonowy	2-metyloamino-5-hydroksynaftaleno-7-sulfonowy	rubinowy
CLXXXII	„	2-etyloamino-5-hydroksynaftaleno-7-sulfonowy	„
CLXXXIII	„	2-(beta-hydroksyetyloamino)-5-hydroksynaftaleno-7-sulfonowy	„
CLXXXIV	„	kwas 2-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy	„
CLXXXV	kwas 1-hydroksy-2-aminobenzeno-4,6-dwusulfonowy	2-amino-5-hydroksynaftaleno-1,7-dwusulfonowy	„
CLXXXVI	„	2-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy	„
CLXXXVII	„	2-metyloamino-5-hydroksynaftaleno-7-sulfonowy	„
CLXXXVIII	„	2-etyloamino-5-hydroksynaftaleno-7-sulfonowy	„
CLXXXIX	„	2-(beta-hydroksyetyloamino)-5-hydroksynaftaleno-7-sulfonowy	„
CXC	kwas 1-hydroksy-2-aminobenzeno-4,6-dwusulfonowy	1-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy	fioletowy
CXCI	„	1-amino-8-hydroksynaftaleno-4,6-dwusulfonowy	„
CXCII	kwas 1-hydroksy-2-aminobenzeno-5-sulfonowy	1-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy	„
CXCIII	„	1-amino-8-hydroksynaftaleno-4,6-dwusulfonowy	„
CXCIV	kwas 1-hydroksy-2-amino-4-acetyloaminobenzeno-6-sulfonowy	1-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy	niebieskawo-fioletowy
CXCV	kwas 1-hydroksy-2-amino-4-acetyloaminobenzeno-6-sulfonowy (Następnie zmydla się grupę acetyloaminową w położeniu 4)	1-etoksy-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy	„
CXCVI	„	1-amino-8-hydroksynaftaleno-2,4-dwusulfonowy	niebieski
CXCVII	„	1-amino-8-hydroksynaftaleno-2,4,6-trójsulfonowy	„
CXCVIII	kwas 1-hydroksy-2-amino-6-acetyloaminobenzeno-4-sulfonowy	1-amino-8-hydroksynaftaleno-2,4-dwusulfonowy (następnie zmydla się grupę acetyloaminową w poz. 4)	niebieski
CXCIX	kwas 1-amino-2-hydroksy-6-nitronaftaleno-4-sulfonowy	1-amino-8-hydroksynaftaleno-2,4-dwusulfonowy (następnie redukuje się grupy nitro w poz. 6 do -NH <sub>2</sub> )	„
CC	kwas 1-amino-2-hydroksy-6-nitronaftaleno-4-sulfonowy	1-amino-8-hydroksynaftaleno-2,4,6-trójsulfonowy (następnie redukuje się grupę nitrową w poz. 6 do -NH <sub>2</sub> )	„
CCI	kwas 1-hydroksy-2-amino-6-acetyloaminobenzeno-4-sulfonowy	kwas 1-amino-8-hydroksynaftaleno-2,4,6-trójsulfonowy (następnie zmydla się grupę acetyloaminową w poz. 6)	„

W materiałach celulozowych według metody napawania-parowania (pad-steam) względnie metody napawania-dogrzewania (iermfik) w temperaturze 120°C w odcieniach niebieskawo-czerwonych o wywale białym, trwałych na czynniki mokre, tarcie i światło.

Przykład CCIII. Roztwór 19,5 części soli sodowej kwasu 1-aminobenzeno-4-sulfonowego i 8,9 części azotynu sodowego w 200 częściach wody wkrapla się do mieszaniny 100 części lodu i 28 części objętościowych stężonego kwasu solnego. Następnie miesza się w ciągu 1/2 godziny w temperaturze 0—10°C i usuwa nadmiar kwasu azotawego. Do tak otrzymanej zawiesiny związku dwuazowego dodaje się, utrzymując temperaturę w granicach 0—10°C, ochłodzony i przez to częściowo z powrotem wykrystalizowany roztwór, sporządzony uprzednio przez rozpuszczenie 28,2 części soli potasowej kwasu 1-aminonaftaleno-8-sulfonowego w 250 częściach gorącej wody i zubożeniu się silnie kwaśną mieszaniną sprzęgania, w temperaturze 10—20°C, przez ostrożne dodawanie ługu sodowego aż do wartości pH = 4. Sprzęganie jest szybko zakończone. Utworzony barwnik azowy wysala się całkowicie 100 częściami soli kuchennej, odsącza, przemywa i ponownie rozpuszcza w 500 częściach wody w temperaturze 10°C, przy wartości pH = 6—7. Wodny roztwór zadaje się 25 częściami 2,4-dwumetylosulfonylo-6-metylopirymi-

dydy i stale zubożniając do wartości pH = 7—7,5 wydzielający się kwas solny, przez dodawanie roztworu sody, miesza się w ciągu 1 godziny w temperaturze 55—60°C. Gdy już nie można stwierdzić w roztworze obecności barwnika aminoazowego, częściowo wytrącony barwnik reaktywny o wzorze 55 wysala się 40 częściami soli kuchennej, odsącza i dla oczyszczenia rozpuszcza się ponownie w 800 częściach ciepłej wody. Po przesączeniu wytrąca się z filtratu czysty barwnik przez dodanie 80—100 części soli kuchennej. Po odsączeniu, wysuszeniu w temperaturze 35°C i zmieleniu uzyskuje się żółty proszek, łatwo rozpuszczalny w wodzie z zabarwieniem żółtym, który barwi włókna celulozowe, według jednej z uprzednio opisanych metod barwienia, w obecności środków wiążących kwas, w odcieniach żółtych o bardzo dobrej trwałości na czynniki mokre, światło, i chlor. Trwałe, żółte wybarwienia otrzymuje się także na wełnie i włóknach poliamidowych.

Jeśli postępuje się w wyżej podany sposób, lecz zamiast 19,5 części soli sodowej kwasu 1-aminobenzeno-4-sulfonowego stosuje się do sprzęgania z kwasem 1-aminonaftaleno-8-sulfonowym równoważne ilości składników czynnych, podanych w tablicy 8, otrzymuje się po acylowaniu 2,4-dwumetylosulfonylo-6-metylopirymidyną również wartościowe barwniki reaktywne, żółte do brązowych.

Tablica 8

Składnik czynny	Odcień na włóknach celulozowych
Kwas 1-aminobenzeno-2,5-dwusulfonowy	czerwonawo-żółty
Kwas 2-aminonaftaleno-4,8-dwusulfonowy	silnie czerwonawo-żółty
Kwas 2-aminonaftaleno-5,7dwusulfonowy	"
Kwas 2-aminonaftaleno-6,8-dwusulfonowy	silnie czerwonawo-żółty
Kwas 2-aminonaftaleno-3,6,8-trójsulfonowy	"
Kwas 2-aminonaftaleno-4,6,8-trójsulfonowy	"
Kwas 4-amino-azobenzeno-3,4'-dwusulfonowy	żółtawo-brązowy
Kwas 4-amino-2-acetyloamino-azobenzeno-2'-5'-dwusulfonowy	pomarańczowo-brązowy
Związek o wzorze 56 (otrzymany przez sprzęganie w środowisku kwaśnym kwasu 1-aminobenzeno-2,5-dwusulfonowego z kwasem 1-aminonaftaleno-6-sulfonowym)	czerwonawo-brązowy
Związek o wzorze 57 (otrzymany przez sprzęganie w środowisku kwaśnym kwasu 1-aminobenzeno-2,5-dwusulfonowego z mieszaniną technicznie czystych kwasów 1-aminonaftaleno-6- i 7-sulfonowego)	"
Związek o wzorze 58 (otrzymany przez sprzęganie w środowisku kwaśnym kwasu 1-aminonaftaleno-2,5,7-trójsulfonowego z kwasem 1-aminonaftaleno-6-sulfonowym)	fioletowo-brązowy
Związek o wzorze 59 (otrzymany przez sprzęganie w środowisku kwaśnym kwasu 1-aminonaftaleno-2,5,7-trójsulfonowego z 1-amino-2-metoksy-5-metylobenzenem)	czerwonawo-brązowy

Przykład CCIV. Tkaninę celulozową drukuje się pastą drukarską, zawierającą w kg 30 g barwnika, opisanego w przykładzie XVIII, 100 g mocznika, 300 g wody, 500 g zagęstnika alginianowego (60 g alginianu sodowego na 1 kg zagęstnika, 10 g sody i 10 g soli sodowej) kwasu 3-nitrobenzeno-sulfonowego oraz dopełnioną wodą do 1 kg, następnie tkaninę suszy się, paruje w temperaturze 103—115°C, w odpowiednim parowniku. Po płuka-

niu i działaniu mydłem mydła w temperaturze wrzenia otrzymuje się intensywny czerwony druk z niebieskawym odcieniem, o dobrej trwałości na czynniki mokre, tarcie i światło.

Przykład CCV. Mieszaninę roztworów, zawierających po 65,5 części 2:1 chromowego i 2:1 kobaltowego kompleksu barwnika o wzorze 60, z których każdy jest rozpuszczony w 400 częściach wody, zadaje się 80 częściami drobno sproszkowa-

nej 2-metylosulfonylo-4-chloro-6-metylopirymidyny i miesza się w ciągu 2 godzin, utrzymując temperaturę 60–70°C i wartość pH w granicach 7–8. Gdy chromatograficznie nie można już stwierdzić obecności barwnika aminoazowego (kompleks kobaltowy-niebieski, kompleks chromowy-niebiesko-zielony), utworzoną mieszaninę obu barwników reaktywnych wysala się chlorkiem potasowym, odsącza i suszy.

Barwnik daje na materiałach celulozowych, przy barwieniu według metody napawania lub w druku, w obecności środków wiążących kwas, intensywne, czarne wybarwienia o dobrych trwałościach na czynnikach mokre i światło.

Podobnie postępując, stosując jednak mieszaninę kompleksów 2:1 chromowego i 2:1 kobaltowego następujących barwników aminoazowych, otrzymuje się również wartościowe, czarne barwniki:

Tablica 9

Składnik czynny	Składnik bierny	Wartość pH sprzęgania
1-hydroksy-2-amino-4-nitrobenzen	kwas 1-hydroksy-8-aminonaftaleno-3,6-dwusulfonowy	9
kwas 1-hydroksy-2-amino-4-nitronaftaleno-7-sulfonowy	kwas 1-hydroksy-8-aminonaftaleno-3,6-dwusulfonowy	9

Przykład CCVI. Do obojętnego roztworu 53,15 części soli dwusodowej barwnika aminoazowego w 300 częściach wody, otrzymanego przez sprzęgnięcie zdwuazowanego kwasu 1-amino-4-nitrobenzeno-2-sulfonowego z 1-(2'-chloro-5'sulfofenylo)-3-metylopirazonem-5 i następnie redukcję grupy nitrowej siarczkiem sodowym, dodaje się 25 części 2,4-dwumetylosulfonylo-6-metylopirymidyny i mieszaninę miesza się w ciągu 1 godziny w temperaturze 55–60°C, stale zobojętniając wydzielający się kwas do wartości pH = 6,5–7, przez dodawanie roztworu sody. Wydzielony barwnik o wzorze 61 odsącza się, ponownie rozpuszcza w 3000 części ciepłej wody przy wartości pH = 6–7 i z przesączonego filtratu wytrąca się ponownie przez dodanie soli kuchennej. Po odsączeniu, wysuszeniu i sproszkowaniu otrzymuje się żółty proszek, dobrze rozpuszczalny w wodzie, barwiący materiały celulozowe z długiej kąpieli, w temperaturze 60°C,

lub metodą napawania i leżakowania na zimno, w obecności sody jako środka wiążącego kwas, na czyste, żółte odcienie o dobrych trwałościach na pranie, tarcie i światło.

Jeśli postępuje się, jak wyżej opisano, lecz zamiast barwnika aminoazowego użyje się równoważnych ilości barwników aminoazowych, utworzonych z składników, podanych w tablicy 10, otrzymuje się również wartościowe barwniki reaktywne.

W tej, jak i w poprzednich tabelach wyrażenie „zmydla się” oznacza, że po sprzęgnięciu zmydla się dodatkowo grupę acyloaminową, zawartą w barwniku aminoazowym, podczas gdy wyrażenie „redukuje się” oznacza, że zawartą w składniku czynnym grupę nitrową redukuje się po sprzęgnięciu do grupy aminowej, przy czym wytwarza się żądany barwnik aminoazowy.

Tablica 10

Przykład	Składnik czynny	Składnik bierny	Wartość pH	Odcień na celulozie
CCVII	kwas 1-amino-4-nitrobenzeno-2-sulfonowy	1-(4'-sulfofenylo)-3-metylopirazon-5 (następnie redukuje się grupę nitrową w poz. 4)	5–6	żółty
CCVIII	„	1-(4'-sulfofenylo)-3-karboksy-pirazon-5	5–6	czerwonawo-żółty
CCIX	„	1-(3'-sulfofenylo)-3-metylo-5-aminopirazol	6–7	żółty
CCX	kwas 1-amino-3-acetyloaminobenzeno-6-sulfonowy	„ (następnie zmydla się w poz. 3 grupę acyloaminową)	6–7	„
CCXI	kwas 1-amino-3-acetyloaminobenzeno-6-sulfonowy	1-(beta-hydroksyetylo)-3-metylopirazon-5	5–6	żółty
CCXII	2-mole kwasu 1-amino-3-acetyloaminobenzeno-6-sulfonowego (zmydla się)	1 mol dwupirazolonu z kwasu 4,4'-dwyhydrazyno-dwubenzyl-2,2'-dwusulfonowego i estru kwasu acetylooctowego	5–6	„
CCXIII	1 mol kwasu 1-amino-3-acetyloaminobenzeno-6-sulfonowy (zmydla się)	1-(4'-sulfofenylo)-3-karboksy-pirazon-5	5–6	„

Tablica 10

Przykład	Składnik czynny	Składnik bierny	Wartość pH	Odcień na celulozie
CCXIV	kwasy 1-amino-5-acetyloamino-naftaleno-3,7-dwusulfonowy (zmydla się)	1-(4'-sulfofenylo)-3-karboksy-pirazolon-5-	5-6	czerwonawo-żółty
CCXV	kwasy 1-amino-2-metylobenzeno-4,6-dwusulfonowy	kwasy 2-acetyloamino-5-naftolo-7-sulfonowy (zmydla się)	7-8	pomarańczowy
CCXVI	"	kwasy 2-acetyloamino-8-naftolo-6-sulfonowy (zmydla się)	7-8	czerwony
CCXVII	kwasy 1-amino-2-metylobenzeno-4,6-dwusulfonowy	kwasy 1-chloro-2-acetyloamino-5-naftolo-7-sulfonowy (zmydla się)	7-8	pomarańczowy
CCXVIII	kwasy 1-aminobenzeno-2-sulfonowy	kwasy 1-acetyloamino-8-hydroksynaftaleno-4,6-dwusulfonowy (zmydla się)	7-8	czerwony
CCXIX	kwasy 2-aminonaftaleno-3,6-dwusulfonowy	"	7-8	niebieskawo-czerwony
CCXX	kwasy 2-aminonaftaleno-3,7-dwusulfonowy	"	7-8	"
CCXXI	kwasy 2-aminonaftaleno-4,8-dwusulfonowy	"	7-8	"
CCXXII	kwasy 2-aminonaftaleno-3,6-dwusulfonowy	kwasy 1-acetyloamino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy (zmydla się)	7-8	"
CCXXIII	kwasy 2-aminonaftaleno-4,8-dwusulfonowy	kwasy 1-acetyloamino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy (zmydla się)	7-8	"
CCXXIV	kwasy 1-amino-4-metoksybenzeno-2-sulfonowy	kwasy 2-(N-acetylo-N-metyloamino)-5-hydroksynaftaleno-7-sulfonowy (zmydla się)	7-8	żółtawo-czerwony
CCXXV	"	kwasy 2-(N-acetylo-N-metyloamino)-8-hydroksynaftaleno-6-sulfonowy (zmydla się)	7-8	czerwony
CCXXVI	kwasy 1-aminobenzeno-2-sulfonowy	"	7-8	"
CCXXVII	kwasy 1-aminobenzeno-3-sulfonowy	"	7-8	"
CCXXVIII	kwasy 1-aminobenzeno-4-sulfonowy	"	7-8	"
CCXXIX	kwasy 1-amino-4-metylobenzeno-2-sulfonowy	"	7-8	"
CCXXX	kwasy 1-amino-2,4-dwumetylobenzeno-6-sulfonowy	kwasy 2-(N-acetylo-N-metyloamino)-8-hydroksynaftaleno-6-sulfonowy (zmydla się)	7-8	"
CCXXXI	kwasy 1-amino-2,4-dwumetylobenzeno-6-sulfonowy	kwasy 2-acetyloamino-8-hydroksynaftaleno-6-sulfonowy (zmydla się)	7-8	czerwony
CCXXXII	"	kwasy 2-acetyloamino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy (zmydla się)	7-8	"
CCXXXIII	kwasy 4-amino-azobenzeno-3,4'-dwusulfonowy	1-amino-3-acetyloaminobenzen	5-6	żółto-brązowy
CCXXXIV	"	1-amino-3-hydroksy-acetyloaminobenzen	5-6	"
CCXXXV	"	kwasy 1-aminonaftaleno-6-sulfonowy	5-6	"
CCXXXVI	"	kwasy 1-amino-naftaleno-7-sulfonowy	5-6	"
CCXXXVII	"	kwasy 1-amino-2-(4'-amino-2'-sulfonylo)1'-azo)-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy	8	czarny

Uwaga: pH w tabeli oznacza pH środowiska sprzęgania.

Przykład CCXXXVIII. 52,4 części soli dwusodowej kwasu 4-(4'-aminofenylo)-amino-2'-nitrodwufenyloamino-3,4'-dwusulfonowego rozpuszcza się w 1000 części wody i miesza się w ciągu 1 godziny z 25 częściami 2,4-dwumetylosulfonylo-6-metylopirymidyny, utrzymując temperaturę 55—65°C. W czasie mieszania zobojętnia się bieżąco wydzielający się kwas do wartości pH = 6,5—7,5, dodając roztwór sody. Utworzony reaktywny barwnik nitrowy o wzorze 62 wysala się, odsącza, przemywa i suszy. Barwnik ten daje na włóknach celulozowych, przy stosowaniu z długiej kąpieli lub według jednej ze zwykłych metod napawania, w obecności sody jako środka wiążącego kwas, ciemne wybarwienie fioletowo-brązowe o dobrych trwałościach na czynniki mokre i światło.

Przykład CCXXXIX. Obojętny roztwór 54,7 części soli dwusodowej kwasu 1-amino-4 (2'-me-

tylo-3'-aminofenylo)- aminoantrachinono-2,5'-dwusulfonowego w 1000 części wody, zadaje się, mieszając w ciągu 1 godziny, 22 częściami 2-metylosulfonylo-4-chloro-6-metylopirymidyny, utrzymując temperaturę około 65°C. Wydzielający się w reakcji kwas solny zobojętnia się bieżąco do wartości pH = 6,5—7,5, dodając roztworu sody. Po zakończeniu reakcji wymiany powstały barwnik reaktywny o wzorze 63 wysala się, odsącza, przemywa i suszy w temperaturze 30—40°C. Daje on na materiałach celulozowych czyste wybarwienie niebieskie o bardzo dobrych trwałościach na czynniki mokre i światło.

Niebieskie barwniki o podobnych własnościach otrzymuje się postępując jak wyżej, stosując jednak zamiast rozpuszczalnych w wodzie pochodnych antrachinonu — równoważne ilości podanych w tabeli 11 pochodnych kwasu aminoantrachinonosulfonowego i acylując je 2-metylosulfonylo-4-chloro-6-metylopirymidyną.

Tabela 11

Przykład	Rozpuszczalna w wodzie pochodna aminoantrachinonu
CCXL	Kwas 1-amino-4(3'-aminofenylo)-aminoantrachinono-2,5'-dwusulfonowy
CCXLI	Kwas 1-amino-4(2'-chloro-3'-aminofenylo)-aminoantrachinono-2,5'-dwusulfonowy
CCXLII	Kwas 1-amino-4(2'-metylo-3'-metyloaminofenylo)-aminoantrachinono-2,5'-dwusulfonowy
CCXLIII	Kwas 1-amino-4(4'-aminofenylo)-aminoantrachinono-2,6,3'-trójsulfonowy
CCXLIV	Kwas 1-amino-4(3'-aminofenylo)-aminoantrachinono-2,6,4'-trójsulfonowy
CCXLV	Kwas 1-amino-4(4'-aminofenylo)-aminoantrachinono-2,5,3'-trójsulfonowy
CCXLVI	Kwas 1-amino-4(3'-aminofenylo)-aminoantrachinono-2,5,4'-trójsulfonowy
CCXLVII	Mieszanina kwasów 1-amino-4(3'-aminofenylo)-aminoantrachinono-2,4'-5- i -2,4'-8-sulfonowego Dalej pochodne otrzymane przez następne sulfonowanie 5% oleum, w temperaturze 20—30°C:
CCXLVIII	Kwas 1-amino-4(4'-4''-aminobenzyl(o)-fenylo)-aminoantrachinono-2-sulfonowy
CCXLIX	Kwas 1-amino-4(4'-metyloaminofenylo)-aminoantrachinono-2-sulfonowy
CCL	Kwas 1-amino-4(3'-metyloaminofenylo)-aminoantrachinono-2-sulfonowy
CCLI	Kwas 1-amino-4(2'-metyloaminofenylo)-aminoantrachinono-2-sulfonowy
CCLII	Kwas 1-amino-4(7'-aminonaftylo)2'-aminoantrachinono-2-sulfonowy
CCLIII	Produkt kondensacji 1 mola chlorku cyjanurowego z 1 molem kwasu 1,4-dwuaminoantrachinono-2-sulfonowego, 1 molem kwasu anilino-2,5-dwusulfonowego i 1 molem etylenodwuaminy (jednostronnie) daje po acylowaniu 2,4-dwumetylosulfonylo-6-metylopirymidyną fioletowy barwnik reaktywny

Przykład CCLIV. 1300 ml roztworu 107 g mieszaniny równych, molowych ilości mono-(m-amino-p-sulfofenylo)-amidu kwasu Cu-ftalocyjanino-3,3'-3''-trójsulfonowego i dwu (m-amino-p-sulfofenylo)-amidu kwasu Cu-ftalocyjanino-3,3'-3''-trójsulfonowego nastawia się na wartość pH = 7. W temperaturze 50—55°C dodaje się 40 części 2,4-dwumetylosulfonylo-6-metylopirymidyny. Stale mieszając podnosi się temperaturę o 5° na godzinę i utrzymuje się końcowo w ciągu wielu godzin na poziomie 65—70°C. Równocześnie utrzymuje się wartość pH w granicach 6,5—7,5 przez wkraplanie roztworu 3n NaOH, tak aby przeciętnie każda cząsteczka barwnika zawierała przynajmniej jedną resztę pirymidynową, co można stwierdzić przez zużycie ługu sodowego, lub przez oznaczenie grup aminowych. Do przeróbki można roztwór barwnika podgrzać przy danej wartości pH nie zmniejszając przez to w wyrażny sposób zdolności reagowania barwnika z celulozą. Oddzielenie nieprzereagowanej 2,4-dwumetylosulfonylo-6-metylopirymi-

dyny i powstałych z niej produktów zmydlenia przeprowadza się przez odsączenie lub w separatorze. Produkt reakcji wymiany wytrąca się przez dodanie 150 g soli kuchennej na litr roztworu barwnika. Produkt odsącza się i suszy w próżni lub pod ciśnieniem atmosferycznym w temperaturze około 30°C. Otrzymuje się 195—200 g barwnika surowego, zawierającego jeszcze około 30% soli kuchennej, której większą część usuwa się przez rozmieszanie barwnika surowego z 250 ml wody i ponowne odsączenie.

Uzyskane wybarwienia materiałów celulozowych, według metody napawania-dogrzewania w temperaturze 140°C lub metodą napawania-parowania, w odcieniach turkusowych, są trwałe na czynniki mokre, tarcie i światło.

Mieszaninę barwników, stosowaną jako materiał wyjściowy można otrzymać według znanych metod na przykład przez dodanie do zawiesiny wodnej trójsulfochlorku ftalocyjaniny miedzi, wolnej od grup sulfonowych, w temperaturze 0—20°C, przy



wartości pH około 6,5,3 moli kwasu 2,4-dwuamino-benzenosulfonowego i równoczesne katalizowane zmydlanie 3 molami pirydyny, powstaje wyżej wymieniona mieszanina sulfonamidów ftalocyjaniny.

Podobny produkt otrzymuje się, jeśli jako materiał wyjściowy stosuje się mieszaninę, zawierającą wyżej wymienione składniki w stosunku molowym 4:1. Mieszaninę tę otrzymuje się w identyczny sposób z tego samego trójsulfochloroku ftalocyjaniny miedzi i 2 moli kwasu 2,4-dwuamino-benzenosulfonowego.

Zamiast wymienionych materiałów wyjściowych, można zastosować także takie, które w metalo-kompleksach zawierają zamiast miedzi atom niklu, jak również wytworzone z (4,4',4'')-trójsulfochloroku ftalocyjaniny miedzi (3,4',4'',4''')-czterosulfochloroku ftalocyjaniny oraz (4,4',4'',4''')-sulfochloroku ftalocyjaniny, lub przy zastosowaniu innych kwasów arylenodwuaminosulfonowych, jak kwas toli-leno 2,4-dwuamino- 5-sulfonowy, 4,4'-dwuamino-dwubenzyl- 2,2'-dwusulfonowy i naftyleno-1,5-dwuamino- 3,7-dwusulfonowy. Produkty takie i ich otrzymywanie opisano wielokrotnie w literaturze patentowej. Ich reakcję wymiany z 2,4-dwumetylosulfonylo-6-metylopirymidyną lub 3,6-dwumetylosulfonylopirymidyną można prowadzić zawsze w jednakowy sposób.

Dotyczy to także, prowadzącej do wytworzenia zielonych barwników reaktywnych, reakcji wymiany 2-metylosulfonylo-4-chloro- 6-metylopirymidyny z półproduktami ftalocyjanin miedzi lub niklu, na przykład przez polisulfochlorowanie kwasem chlorosulfonowym 3,3',3'',3''', cztero-(p-tolilomerkapto)-Cu-ftalocyjaniny, kondensację jednej

lub dwóch grup chlorosulfonowych w cząsteczce z kwasem 1,4-fenilenodwuamino-4-sulfonowym lub kwasem 1,4-fenilenodwuamino- 3-sulfonowym oraz zmydlenie pozostałych grup chlorosulfonowych. Również jednorodne i mieszane produkty arylo-wania i alkilowania trój- i czteromerkaptoftalocy-janiny miedzi lub niklu, zawierające grupy ami-nowe i sulfonowe, przeprowadzić można w analogiczny sposób przez acylowanie ich grup aminow-ych 2,4-dwumetylosulfonylo- 6-metylopirymidyną w cenne, zielone barwniki reaktywne.

Przykład CCLV. Postępuje się jak w przy-kładzie XVIII, lecz sprzęga się otrzymany półpro-dukt barwnika nie ze związkiem dwuazowym, uzy-skany z 17,5 części kwasu 2-aminobenzenosulfo-nowego, lecz ze związkiem dwuazowym, uzyska-nym z 20,8 części kwasu 3-chloroanilino-6-sulfo-nowego, w obecności 12 części sody i przy koń-cowej wartości pH = 7. Otrzymuje się w ten spo-sób barwnik reaktywny o wzorze 64.

Barwnik ten barwi materiały celulozowe z dłu-giej kąpieli, w temperaturze 40°C, lub według zwykłych dla barwników reaktywnych metod na-pawiania lub druku, w obecności sody jako środka wiążącego kwas, w czystych odcieniach czerw-onych, trwałych na czynniki mokre.

W analogiczny sposób otrzymuje się wartości-owe barwniki reaktywne, z podanych w tablicy 12 składników biernych, przez acylowanie ich grup aminowych 2-metylosulfonylo-4-chloro- 6-metylo-pirymidyną i sprzęganie powstałych półproduktów barwników z podanymi składnikami czynnymi. Barwnikami tymi można barwić lub drukować

Tablica 12

Przykład	Składnik czynny	Składnik bierny	Wartość pH	Odcień
CCLVI	kwas 1-amino-4-metoksybenze-no-6-sulfonowy	kwas 1-amino-8-hydroksynafta-leno-3,6-dwusulfonowy	7-8	fioletowy
CCLVII	"	kwas 1-amino-8-hydroksynafta-leno-4,6-dwusulfonowy	7-8	czerwonawo-fiole-towy
CCLVIII	kwas 1-amino-4-metoksybenze-no-6-sulfonowy	kwas 2-amino-5-hydroksynafta-leno-1,7-dwusulfonowy	7	szkarłatny
CCLIX	kwas 1-amino-5-chlorobenzeno-2-sulfonowy	"	7	pomarańczowy
CCLX	kwas 1-aminobenzeno-3-sulfo-nowy	"	7	"
CCLXI	kwas 1-aminobenzeno-4-sulfo-nowy	"	7	"
CCLXII	kwas 1-aminobenzeno-4-sulfo-nowy	kwas 2-amino-8-hydroksynafta-leno-3,6-dwusulfonowy	7-8	szkarłatny
CCLXIII	amid beta-sulfoetylowy kwasu 4-aminobenzoesowego	kwas 1-amino-8-hydroksynafta-leno-3,6-dwusulfonowy	7-8	czerwony
CCLXIV	kwas 1-amino-4-sulfoacetyloami-nobenzeno-6-sulfonowy	"	7-8	fioletowy
CCLXV	kwas 1-amino-3-sulfoacetyloami-nobenzeno-6-sulfonowy	kwas 2-amino-5-hydroksynafta-leno-1,7-dwusulfonowy	7	pomarańczowy
CCLXVI	1-amino-4-sulfoacetyloamino-benzen	kwas 2-amino-5-hydroksynafta-leno-1,7-dwusulfonowy	7	szkarłatny
CCLXVII	kwas 1-aminobenzeno-2,4-dwu-sulfonowy	1-(2'-metylo-3'-amino-5'-sulfo-fenilo)-3-metylopirazon-5	6	żółty
CCLXVIII	kwas 2-aminonaftaleno-4,8-dwu-sulfonowy	"	6	żółty

Uwaga: pH w tabeli oznacza pH środowiska sprzęgania.

materiały celulozowe, przede wszystkim w obecności sody, na wymienione w tablicy odcienie.

Przykład CCLXIX. Postępuje się według sposobu, podanego w przykładzie XXX, lecz półprodukt barwnika, otrzymany z kwasu 1,3-dwuaminobenzeno-6-sulfonowego i 2-metylosulfonylo-4-chloro-6-metylopirymidyny, po dwuazowaniu w temperaturze 10°C i przy wartości pH = 6,5—7,5 sprzęga się z 40,5 częściami soli sodowej kwasu 2-sulfoacetyloamino-5-hydroksynaftaleno-7-sulfonowego, w roztworze wodnym. Otrzymuje się barwnik reaktywny o wzorze 65, który na materiałach celulozowych daje według zwykłych sposobów stosowania i w obecności sody jako czynnika wiążącego kwas, trwałe wybarwienie pomarańczowe.

Przykład CCLXX. Postępuje się jak w przykładzie CCVI, lecz zamiast barwnika aminoazowego stosuje się 53,15 części soli dwusodowej barwnika aminoazowego, otrzymanego przez sprzęganie zdwuazowanego kwasu 1-amino-4-nitrobenzeno-2-sulfonowego z 1-(2'-chloro-5'-sulfofenylo)-3-metylopirazonem-5 i następnie redukcję grupy nitrowej siarczkiem sodowym. Tę sól dwusodową acyluje się 2,4-dwumetylosulfonylo-6-metylopirymidyną i otrzymuje się również wartościowy barwnik reaktywny, barwiący materiały celulozowe, według zwykłych metod barwienia i drukowania, na trwałe kolory żółte.

Podobne barwniki reaktywne otrzymuje się, jeśli zamiast wyżej wymienionego barwnika aminoazowego stosuje się jeden z barwników, wytworzonych ze składników, podanych w tablicy 13 i acyluje się ten barwnik aminoazowy 2-metylosulfonylo-4-chloro-6-metylopirymidyną.

Przykład CCLXXIX. W 700 częściach wody rozpuszcza się z odczynem obojętnym 58 części barwnika o wzorze 66 (otrzymanego przez sprzęganie zdwuazowanego kwasu 1-hydroksy-2-amino-4-chloro-benzeno-5-sulfonowego z kwasem 2-metyloamino-8-hydroksynaftaleno-6-sulfonowym i miedziowanie uzyskanego barwnika azowego. (Dodaje się 22 części drobnosproszkowanej 2-metylosulfonylo-4-chloro-6-metylopirymidyny i miesza się, utrzymując temperaturę w granicach 60—65°C oraz stale zobojętniając wydzielający się kwas solny do wartości pH = 7—7,5, przez dodawanie roztworu sody, aż do zaniku wolnej grupy aminowej. Wytworzony barwnik reaktywny o wzorze 67 wysala się, odsacza, przemywa i suszy w temperaturze 30—40°C. Barwnik ten barwi materiały celulozowe, według jednej z uprzednio podanych metod, na bardzo trwałe kolory fioletowe.

Barwniki o podobnych własnościach otrzymuje się, stosując analogiczny sposób postępowania, z utworzonych przez proste, odmetylowujące lub utleniające miedziowanie miedziokompleksów barwników mono- i disazowych, zbudowanych ze składników czynnych i azowych, podanych w tablicy 14.

Przykład CCXCIII. Postępuje się jak w sposobie według przykładu CCXXXIX, stosuje się jednak zamiast 54,7 części soli dwusodowej kwasu 1-amino-4-[(2'-metylo-3'-aminofenylo)-amino]-antrachinono-2,5-dwusulfonowego, 63,5 części soli trójsodowej kwasu 1-amino-4-[(3'-aminofenylo)-amino]-antrachinono-2,4'-6'- lub 2,2',6'-trójsulfonowego. Otrzymuje się barwnik reaktywny, dają-

Tablica 13

Przykład	Składnik czynny	Składnik bierny	Odcień
CCLXXI	kwas 1-amino-4-nitrobenzeno-2-sulfonowy (redukuje się)	1-(2'-metylo-4'-sulfofenylo)-3-metylopirazon-5	żółty
CCLXXII	„	1-(2',5'-dwusulfofenylo)-3-metylopirazon-5	„
CCLXXIII	„	1-(2'-metylo-4'-sulfo-6'-chlorofenylo)-3-metylopirazon-5	żółty
CCLXXIV	„	1-(2',5'-dwuchloro-4'-sulfofenylo)-3-metylopirazon-5	„
CCLXXV	kwas 1-amino-3-acetyloaminobenzeno-6-sulfonowy (zmydla się)	1-(2'-metylo-4'-sulfofenylo)-3-metylopirazon-5	zielonkavo-żółty
CCLXXVI	„	1-(4'-sulfofenylo)-3-metylopirazon-5	„
CCLXXVII	„	1-(2'-metylo-4'-sulfofenylo)-3-karboksy-pirazon-5	„
CCLXXVIII	„	1-(2'-chloro-4'-sulfofenylo)-3-karboksy-pirazon-5	„

Tablica 14

Przykład	Składnik czynny	Składnik bierny	Wartość pH	Odcień
CCLXXX	kwasy 1-hydroksy-2-amino-4-chlorobenzeno-5-sulfonowy	kwasy 2-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy	10	czerwonawo-fioletowy
CCLXXXI	„	kwasy 1-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy	10	niebieskawo-fioletowy
CCLXXXII	kwasy 2-aminonaftaleno-4,6,8-trójsulfonowy (utleniająco miedziowany)	kwasy 2-hydroksy-6-acetyloamino-naftaleno-4-sulfonowy (zmydla się)	8-9	czerwonawo-niebieski
CCLXXXIII	kwasy 1-amino-2-hydroksy-6-nitronaftaleno-4-sulfonowy (redukuje się)	kwasy 1-hydroksy-8-etoksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy	10	niebieski
CCLXXXIV	kwasy 1-hydroksy-2-aminobenzeno-4,6-dwusulfonowy	kwasy 2-hydroksy-3-aminonaftaleno-5,7-dwusulfonowy	10	czerwony
CCLXXXV	kwasy 2-aminonaftaleno-4,8-dwusulfonowy (utleniająco miedziowany)	„	8-9	niebieski
CCLXXXVI	kwasy 2-aminonaftaleno-4,6,8-trójsulfonowy (utleniająco miedziowany)	kwasy 2-hydroksy 3-aminonaftaleno-7-sulfonowy	8-9	„
CCLXXXVII	kwasy 3-metoksy-4-amino-6-metyloazobenzeno-2'-4'-dwusulfonowy (odmetylowująco miedziowany)	kwasy 2-metyloamino-5-hydroksynaftaleno-7-sulfonowy	10	granatowy
CCLXXXVIII	„	kwasy 2-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy	10	„
CCLXXXIX	„	kwasy 2-amino-5-hydroksynaftaleno-1,7-dwusulfonowy	10	„
CCXC	kwasy 3-metoksy-4-amino-6-metyloazobenzeno-2'-5'-dwusulfonowy (odmetylowująco miedziowany)	kwasy 2-metyloamino-5-hydroksynaftaleno-7-sulfonowy	10	granatowy
CCXCI	kwasy 3-metoksy-4-amino-6-metyloazobenzeno-2',5'-dwusulfonowy (odmetylowująco miedziowany)	kwasy 2-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy	10	„
CCXCII	„	kwasy 2-amino-5-hydroksynaftaleno-1,7-dwusulfonowy	10	„

cy na włóknach celulozowych, według jednej ze zwykłych metod barwienia, czyste wybarwienie czerwonawo-niebieskie, o bardzo dobrej trwałości na czynniki mokre.

Przy zastosowaniu równoważnych ilości kwasu 1-amino-4(3'-aminofenylamino)-antrachinono-2,5,8-trójsulfonowego, otrzymuje się również wartościowy barwnik reaktywny, barwiący bawełnę na trwałe kolory szarawo-niebieskie.

Przykład CCXCIV. W 300 częściach wody rozpuszcza się odczynem obojętnym 30,4 części kwasu 2-amino-8-oksynaftaleno-3,6-dwusulfonowego, podgrzewa się do temperatury 60-65°C i dodaje 20 części 2,4-dwumetylosulfonylo-6-metylopirymidyny. W ciągu 1 godziny dodaje się następnie 40 części 15% roztworu sody, tak aby wartość pH kształtowała się między 6 i 7,5. Produkt acylowania częściowo wytrąca się. Zawiesinę produktu acylowania zadaje się 12,5 częściami sody i wkrapla się do zawiesiny, w temperaturze 0-5°C, świeżo przygotowany roztwór soli dwuazoniowej, uzyskanej z 13,6 części kwasu p-aminobenzylsulfonowego. Po dalszym pięciodzinnym mieszaniu

w temperaturze kąpieli z lodu, produkt wysala się solą kuchenną, odsącza, przemywa dodatkowo rozcieńczonym roztworem soli kuchennej i suszy w suszarce próżniowej w temperaturze 30°C. Otrzymany barwnik odpowiada wzorowi 68.

Jeśli postępuje się jak wyżej opisano, lecz stosuje zamiast 30,4 części kwasu 2-amino-8-oksynaftaleno-3,6-dwusulfonowego — 30,4 części kwasu 2-amino-5-oksynaftaleno-1,7-dwusulfonowego i acyluje się 2-metylosulfonylo-4-chloro-6-metylopirymidyną oraz sprzęga składnik bierny, zawierający grupy reaktywne, z zdwuazowanym kwasem p-aminobenzylsulfonowym, otrzymuje się łatwo rozpuszczalny barwnik reaktywny, barwiący tkaninę, zawierającą włókna celulozowe, na żywy kolor czerwonawo-pomarańczowy.

Tkaninę bawełnianą lub wiskozową impregnuje się w temperaturze 20-25°C w napawarce, kąpielą zawierającą na litr roztworu 30 g barwnika, opisanego w pierwszej części przykładu, 100 g mocznika i 20 g sody, wyżyma się do zawartości wody około 100% i mokrą tkaninę znowu nawija się. Po 24-godzinnym leżakowaniu w temperaturze

pokojujowej tkaninę płucze się, działa się mydłem w temperaturze wrzenia i suszy. Otrzymuje się żywe, szkarłatne wybarwienie o dobrej trwałości na czynniki mokre i światło.

W napawarce impregnuje się tkaninę bawełnianą lub wiskozową, w temperaturze 20—25°C, kąpielą zawierającą na litr roztworu 30 g barwnika, opisanego w pierwszej części przykładu, 100 g mocznika i 20 g sody, tkaninę wyżyma się do zawartości wody około 100% i paruje 30 sekund w temperaturze 103°C. Po płukaniu, działaniu mydłem w temperaturze wrzenia i suszeniu otrzymuje się również szkarłatne wybarwienie o żywym odcieniu i dobrej trwałości na czynniki mokre i światło.

Tkaninę bawełnianą lub wiskozową impregnuje się w temperaturze 20—25°C roztworem, zawierającym na litr kąpieli 20 g barwnika, wyżej opisanego, 0,5 g niejonowego środka zwilżającego (na przykład produktu kondensacji alkoholu olellowego z polioksyetylenem), jak również 150 g mocznika i 15 g kwaśnego węglanu sodowego. Następnie tkaninę wyżyma się przez przepuszczenie między dwoma walcami gumowymi do zawartości wody około 100%. Po suszeniu w temperaturze 50—60°C, tkaninę podgrzewa się przez okres 10 minut w temperaturze 140°C, po czym płucze się ją dokładnie w gorącej wodzie i traktuje się przy wrzeniu roztworem, zawierającym na litr 5 g mydła marsylskiego i 2 g sody. Po wypłukaniu i wysuszeniu otrzymuje się intensywne, szkarłatne wybarwienie o dobrej trwałości na czynniki mokre i światło.

Tkaninę celulozową drukuje się pastą drukarską, zawierającą w 1 kg 30 g barwnika, opisanego w pierwszej części przykładu, 100 g mocznika, 300 g wody, 500 g zagęszczenia alginianowego (60 g alginianu sodowego na 1 kg zagęszczenia), 10 g sody i 10 g soli sodowej kwasu 3-nitrobenzenosulfonowego i uzupełnioną wodą do 1 kg. Następnie tkaninę suszy się wstępnie, po czym paruje w odpowiednim parowniku przez 30 sekund, w temperaturze 103—115°C. Po płukaniu i działaniu mydłem w temperaturze wrzenia uzyskuje się intensywne, szkarłatne wybarwienie o dobrych trwałościach.

100 części wełny wprowadza się do kąpieli o temperaturze 40°C, zawierającej w 5000 części wody 1,5 części barwnika, wytworzonego sposobem, opisanym w pierwszej części przykładu, jak również 6 części 30% kwasu octowego i 0,5 części pochodnej stearyloaminy, zawierającej grupy hydroksylowe i skondensowanej z polioksyetylenem. Kąpiel farbiarską doprowadza się w ciągu 30 minut do wrzenia i barwi się tkaninę przy wrzeniu w ciągu 1 godziny. Po wypłukaniu i wysuszeniu otrzymuje się żywe, szkarłatne wybarwienie o dobrej trwałości na pranie, spłśnianie i światło.

Przykład CCXCV. 28,9 części soli jednosodowej kwasu 2-amino-1-metylobenzenu-3,5-dwusulfonowego dwuazuje się i sprzęga się związek dwuazowy z 13,7 g 1-amino-2-metoksy-5-metylobenzenem, w słabo kwaśnym środowisku. Otrzy-

many barwnik monoazowy oddziela się, lub bez oddzielenia natychmiast dwuazuje w roztworze i sprzęga w środowisku zasadowym z 25,3 częściami kwasu 2-metyloamino-5-hydroksynaftaleno-7-sulfonowego. Wytworzony barwnik dwuazowy wysala się chlorkiem sodowym, odsącza i oddzielony produkt metalizuje przez 5 godzin w temperaturze 95—100°C mieszaniną 50 części krystalicznego siarcznanu miedzi, 40 części dwuetanolaminy i 50 części amoniaku (0,880). Barwnik wytrąca się z roztworu miedziującego przez dodanie soli kuchennej i ostrożne zakwaszenie.

Miedziowany barwnik amino-disazowy acyluje się następnie w wodnym roztworze, przy wartości pH = 7—8, w temperaturze około 65°C, 22 częściami 2-metylosulfonylo-4-chloro-6-metylopirymidyny, przy czym wartość pH utrzymuje się w wyżej podanych granicach przez stałe dodawanie sody. Po zakończeniu acylowania barwnik wytrąca się solą kuchenną i suszy w temperaturze 35°C. Barwnik, pod postacią wolnego kwasu sulfonowego odpowiada wzorowi 69. Daje ten barwnik na tkaninach celulozowych, wybarwienie granatowe, trwałe na czynniki mokre i światło.

W podobny sposób można wytworzyć zgodne z wynalazkiem, dalsze barwniki, sprzęgając wyżej wymieniony barwnik monoazowy, wytworzony z kwasu 2-amino-1-metylobenzenu-3,5-dwusulfonowego i 1-amino-2-metoksy-5-metylobenzenu, z podanymi poniżej kwasami aminonaftolosulfonowymi i acylując produkt przejściowy 2-metylosulfonylo-4-chloro-6-metylopirymidyną. Kwasy te są następujące: kwas 2-amino-5-hydroksynaftaleno-1,7-dwusulfonowy oraz kwas 2-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy. Otrzymane barwniki mają barwę niebieską.

Przykład CCXCVI. Dwuazuje się 0,1 mola kwasu 4-ureido-2-amino-1-hydroksybenzeno-5-sulfonowego i sprzęga się w środowisku zasadowym od sody z 0,1 mola kwasu 1-amino-8-hydroksynaftaleno-2,4-dwusulfonowego. Roztwór sprzęgania nastawia się na zawartość NaOH 2 mole/litr przez dodatek roztworu wodorotlenku sodowego i gotuje się w ciągu 3 godzin pod chłodnicą zwrotną dla zmydlenia grupy ureidowej. Po ochłodzeniu roztwór zobojętnia się kwasem solnym. Następnie barwnik metalizuje się w temperaturze 45°C, przy wartości pH = 4—6, mieszaniną 25 części siarcznanu miedziowego i 100 części ługu sodowego, a po 30 minutach acyluje się w temperaturze 60—70°C, przy wartości pH = 7—7,5 przez traktowanie 0,1 mola 2-metylosulfonylo-4-chloro-6-metylopirymidyny. Wytworzony barwnik o wzorze 70 wysala się. Na bawełnie daje on wybarwienie niebieskie.

Przykład CCXCVII. Obojętną pastę 3,3',3"-trójsulfochlorku ftalocyjaniny miedzi, sporządzoną z 600 g technicznej 90% ftalocyjaniny miedzi, rozrabia się niewielką ilością wody, nastawia na objętość 4 litrów i poddaje reakcji wymiany z 216 g N-metylo-N-(4'-amino-2'-sulfobenzylo)-aminy, przy wartości pH = 3,5—6 w temperaturze początkowo 0—3°C, a końcowo 20—35°C, równocześnie dodając 300 ml (295 g) pirydyny. Z po-

wstałego roztworu monosulfono-(3'-sulfo-4'-metyloaminometyloanilidu- Cu- ftalocyjaninodwusulfonowego) oddestylowuje się następnie pirydynę z parą wodną, przy wartości pH = 9. Do roztworu, podgrzanego do temperatury 60°C, wprowadza się porcjami, w ciągu 1—2 godzin, 390 g drobno sproszkowanej 2-4-dwumetylosulfonylo- 6-metylopirymidyny, utrzymując wartość pH w granicach 7,5—8,5 przez bieżące dodawanie rozcieńczonego ługu sodowego. Równocześnie mieszaninę reakcyjną rozcieńcza się w razie potrzeby wodą, aby barwnik pozostawał stale rozpuszczony.

Otrzymuje się 10 litrów barwnika, oddziela się z tego roztworu nadmiar środka acylującego nastawia kwasem octowym wartość pH na 7 i wytrąca barwnik przez domieszanie 2,5 litra stężonego roztworu soli kuchennej.

Po odsączeniu i wysuszeniu w temperaturze 30°C otrzymuje się czysty barwnik turkusowo-niebieski, który utrwała się z dobrą wydajnością na bawełnie w kąpeli alkalicznej od sody, w temperaturze 60°C, otrzymując wybarwienie trwałe na pranie.

Jeśli jako materiał wyjściowy zastosuje się 3,3', 3''-sulfochlorok ftalocyjaniny niklu, otrzymuje się błękit turkusowy z trochę bardziej zielonkawym odcieniem, o równie wartościowych własnościach.

Przykład CCXCVIII. W 1000 częściach objętościowych wody rozpuszcza się przy wartości pH = 6, 0,1 mola barwnika aminoazowego o wzorze 71, wytworzonego według opisu patentu niemieckiego Nr 1115 865 przez sprzęgnięcie związku dwuazonowego, uzyskanego z kwasu 2-aminonaftaleno-4,8-dwusulfonowego z kwasem 1-aminonaftaleno-6-sulfonowym, dalsze dwuazowanie otrzymanego barwnika aminoazowego, sprzęgnięcie z równoważną ilością kwasu 2,5-dwuaminonaftaleno-4,8-dwusulfonowego i przemianę w aminotriazol. Barwnik ten zadaje się, w temperaturze 60—65°C, ciągle mieszając, 21 częściami 2-metylosulfonylo-4-chloro-6-metylopirymidyny. Powoli wydzielający się kwas solny zobojętnia się roztworem sody aż do zakończenia reakcji. Następnie wytworzony barwnik wytrąca się przez dodanie chlorku sodowego, oddziela się i suszy w próżni, w temperaturze 50°C. Przedstawia on żółty proszek, rozpuszczalny w wodzie z żółtym zabarwieniem.

Przykład CCXCIX. W roztworze alkalicznym od sody przeprowadza się sprzęgnięcie kwasu 6-nitro- 2-dwuazo- 1-hydroksybenzeno-4-sulfonowego z 2-hydroksynaftalenum. 38,9 części tak wytworzonego barwnika rozrabia się 200 częściami wody na zawiesinę, ustalając wartość pH na 8 i temperaturę na 70—80°C.

Do zawiesiny tej wprowadza się 67,9 części związku chromokompleksowego barwnika azowego, zawierającego 1 atom chromu na 1 cząsteczkę barwnika, wytworzonego z kwasu 4-chloro-2-dwuazo-1-hydroksybenzeno-6-sulfonowego i kwasu 1-amino- 8-hydroksynaftaleno- 3,6-dwusulfonowego, utrzymując wartość pH roztworu w granicach 7—9 przez wkraplanie roztworu sody. Po 20 minutach

w temperaturze 70—80°C, wytwarza się ciemnoniebieski roztwór.

Chromatogram papierowy wykazuje, że powstał jednorodny kompleks mieszany. Kompleks ten acyluje się w temperaturze 65°C w ciągu 1 godziny przy wartości pH = 7—8,25 częściami 2-metylosulfonylo-4-chloro-6-metylopirymidyny, przy czym wartość pH utrzymuje się w wymaganych granicach przez wkraplanie roztworu sody. Acylowany barwnik wysala się 20% roztworem chlorku potasowego, odsącza i suszy w temperaturze 30°C. Otrzymuje się ciemny proszek, rozpuszczalny w wodzie z zabarwieniem niebiesko-szarym. Barwnik odpowiada, jako sól pięciosodowa, wzorowi 72. Barwi on bawełnę, według metod, podanych w przykładach I do III, na kolor szary do czarnego.

Również wartościowe barwniki otrzymuje się w sposób podany w przykładzie, przy zastosowaniu składników wyjściowych, podanych w tablicy 15. Do wytwarzania tych barwników stale stosuje się barwnik azowy, zawierający grupę reaktywną w kompleksie mieszanym 2:1, jako kompleks chromowy 1:1.

62 części soli trójsodowej barwnika, wytworzonego przez sprzęgnięcie w środowisku alkalicznym od sody, zdwuazowanego kwasu 4-chloro-2-amino-1-hydroksybenzeno- 6-sulfonowego z kwasem 1-amino- 8-hydroksynaftaleno- 3,6-dwusulfonowym, rozpuszcza się w 300 częściach wody, zadaje się w temperaturze 70—80°C i przy wartości pH = 8—9 54,2 częściami 1:1 monokompleksu barwnika, uzyskanego z kwasu 6-nitro- 1-dwuazo- 2-hydroksynaftaleno-4-sulfonowego i 2-hydroksynaftalenu. Po 10 minutach tworzy się ciemnoniebieski roztwór.

Utworzony kompleks mieszany acyluje się w ciągu 1 godziny, w temperaturze 60—65°C przy wartości pH = 6,5—7,5, 5 częściami 2-metylosulfonylo- 4-chloro- 6-metylopirymidyny. Acylowany barwnik wytrąca się 20% roztworem chlorku sodowego, odsącza, suszy w temperaturze 30°C. Wytworzony barwnik w postaci soli pięciosodowej odpowiada wzorowi 73. Na bawełnie otrzymuje się, według metody podanej w przykładzie III, niebiesko-czarny druk, posiadający doskonałą trwałość na światło i pranie.

Przykład CCCXXV. 6 g soli sodowej kwasu 1-amino- 4(4'-aminofenyloamino)- antrachinono-2, 5,8-trójsulfonowego rozpuszcza się w 180 ml wody, w temperaturze 40°C. Wartość pH roztworu nastawia się na 8 i po ustaleniu temperatury w granicach 65—70°C wprowadza się małymi porcjami 2,5 g 2-metylosulfonylo-4-chloro-6-metylopirymidyny. Równocześnie wkrapla się rozcieńczony ług sodowy, by w czasie reakcji utrzymać wartość pH w granicach 7,5—8,5. Roztwór miesza się w temperaturze 65—70°C, aż zniknie cały materiał wyjściowy, odsącza się następnie nadmiar pochodnej pirymidyny i roztwór wysala się, po oziębieniu do temperatury 10°C, taką ilością stałego chlorku sodowego, aby jego zawartość w roztworze osiągnęła 10%. Produkt odsącza się, przemycza małą ilością roztworu soli kuchennej i suszy

Tablica 15

Przykład	Kompleks chromowy 1 : 1	Barwnik niemetalizowany	Odcień na bawełnie
CCC	kwas 4-nitro-2-amino-1-hydroksybenzeno-6-sulfonowy → kwas 1-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy	4-nitro-2-amino-1-hydroksybenzen → 2-hydroksynaftalen	czarny
CCCI	"	"	"
CCCII	"	"	"
CCCIII	"	4-nitro-2-amino-1-hydroksybenzen → kwas 2-hydroksynaftaleno-6-sulfonowy	"
CCCIV	"	"	"
CCCIV	"	4-nitro-2-amino-1-hydroksybenzen → kwas 1-hydroksynaftaleno-4-sulfonowy	granatowy
CCCIV	"	"	"
CCCVI	"	kwas 6-nitro-2-amino-1-hydroksybenzeno-4-sulfonowy → 2-hydroksynaftalen	czarny
CCCVII	"	4-nitro-2-amino-1-hydroksybenzen → 4-acetyloamino-7-hydroksynaftalen	"
CCCVIII	kwas 4-nitro-2-amino-1-hydroksybenzeno-6-sulfonowy → kwas 1-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy	kwas 6-nitro-1-amino-2-hydroksynaftaleno-4-sulfonowy → 2-hydroksynaftalen	czarny
CCCIX	kwas 4-nitro-2-amino-1-hydroksybenzeno-6-sulfonowy → kwas 1-amino-8-hydroksynaftaleno-4,6-dwusulfonowy	kwas 4-nitro-2-amino-1-hydroksynaftaleno-6-sulfonowy → 2-hydroksynaftalen	"
CCCX	kwas 4-chloro-2-amino-1-hydroksybenzeno-6-sulfonowy → kwas 1-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy	4-nitro-2-amino-1-hydroksybenzen → 2-hydroksynaftalen	niebiesko-czarny
CCCXI	"	"	"
CCCXII	"	4-nitro-2-amino-1-hydroksybenzen → kwas 2-hydroksynaftaleno-6-sulfonowy	"
CCCXIII	"	4-chloro-2-amino-1-hydroksybenzen → 2-hydroksynaftalen	granatowy
CCCXIV	"	4-nitro-2-amino-1-hydroksybenzen → kwas 1-acetyloamino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy	niebieski
CCCXV	kwas 4-chloro-2-amino-1-hydroksybenzeno-6-sulfonowy → kwas 1-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy	4-nitro-2-amino-1-hydroksybenzen → kwas 1-amino-8-hydroksynaftaleno-2,4-dwusulfonowy	granatowy
CCCXVI	"	kwas 6-nitro-1-amino-2-hydroksynaftaleno-4-sulfonowy → 2-hydroksynaftalen	niebiesko-czarny
CCCXVII	"	kwas 2-aminobenzeno-1-karboksy-5-sulfonowy → 1-fenylo-3-metylopirazolon-5	szaro-zielony
CCCXVIII	kwas 4-nitro-2-amino-1-hydroksybenzeno-6-sulfonowy → kwas 1-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy	kwas 6-nitro-1-amino-2-hydroksynaftaleno-4-sulfonowy → 2-hydroksynaftalen	czarny
CCCXIX	kwas 4-chloro-2-amino-1-hydroksybenzeno-6-sulfonowy → kwas 1-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy	4-chloro-2-amino-1-hydroksybenzen → 1-(4'-sulfofenylo)-3-metylopirazolon-5	fioletowy
CCCXX	kwas 4-metylo-2-amino-1-hydroksybenzeno-6-sulfonowy → kwas 1-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy	4-chloro-2-amino-1-hydroksybenzen → kwas 2-hydroksynaftaleno-6-sulfonowy	czarwonawo-niebieski
CCCXXI	kwas 4-nitro-2-amino-1-hydroksybenzeno-6-sulfonowy → kwas 1-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy	5-nitro-2-amino-1-hydroksybenzen → kwas 2-hydroksynaftaleno-6-sulfonowy	czarny
CCCXXII	"	4-nitro-2-amino-1-hydroksybenzen → kwas 2-hydroksynaftaleno-8-sulfonowy	"
CCCXXIII	"	4-nitro-2-amino-1-hydroksybenzen → kwas 1-hydroksynaftaleno-5-sulfonowy	"
CCCXXIV	"	6-nitro-4-chloro-1-hydroksybenzen → kwas 1-hydroksynaftaleno-5-sulfonowy	"

w próżni, w temperaturze poniżej 40°C, otrzymując 8,5 g barwnika o wzorze 74 pod postacią niebiesko-zielonych igieł.

Barwnik ten barwi bawełnę, według metod zwykle stosowanych dla barwników reaktywnych, na intensywne odcienie niebiesko-zielone o dobrych trwałościach na czynniki mokre i światło.

Stosowany jako materiał wyjściowy kwas 1-amino-4-(4'-aminofenylamino)-antrachinono-2,5,8-trójsulfonowy otrzymuje się w sposób następujący: 31,2 g p-fenylenodwuaminy wprowadza się w atmosferze azotu do roztworu, zawierającego 62 g kwaśnej soli sodowej kwasu 1-amino-4-bromoantrachinono-2,5,8-trójsulfonowego, 12 g sody i dodatek pasty CuCl, miesza się w temperaturze 40°C do zaniku kwasu bromoaminodwusulfonowego. Następnie dodaje się do roztworu rozcieńczonego kwasu solnego, wytrącony przy tym barwnik odsącza się, przemywa rozcieńczonym kwasem solnym i zadaje się w 300 ml wody taką ilością rozcieńczonego ługu sodowego, aby uzyskać całkowite rozpuszczenie barwnika, który wytrąca się na ciepło jako sól sodową, którą przemywa się i suszy.

W powyższych przykładach można zastosować składniki reaktywne wymieniać między sobą przy identycznych lub podobnych warunkach reakcji. Również można z tym samym lub podobnym efektem, wprowadzić składniki reaktywne wymienione przy omawianiu nadających się do reakcji wymiany związków heterocyklicznych, do reakcji wymiany, opisanych w poprzedzających przykładach, zamiast tam zastosowanych składników reaktywnych.

Przykład CCCXXVI. 79,9 części związku aminoazowego o wzorze 75, wytworzonego według opisu belgijskiego patentu Nr 599 581, rozpuszcza się w 500 częściach wody i po podgrzaniu roztworu do temperatury 60—65°C zadaje się, ciągle mieszając, 21 częściami 2-metylosulfonylo-4-chloro-6-metylopirymidyny. Powoli wydzielający się kwas solny zobojętnia się roztworem sody, utrzymując wartość pH roztworu reakcyjnego w granicach 5—6. Po zakończeniu kondensacji barwnik wysala się 150 częściami chlorku potasowego, oddziela się i suszy w próżni, w temperaturze około 50°C. Otrzymuje się ciemny proszek, rozpuszczalny w wodzie z niebieskim zabarwieniem i barwiący bawełnę na kolor czerwono-niebieski. Wybarwienie ma doskonałą trwałość na światło i pranie.

O ile nie zaznaczono inaczej w następujących przykładach podane części są częściami wagowymi.

Przykład CCCXXVII. Do roztworu 34,7 części soli jednosodowej kwasu 2-aminonaftaleno-4,8-dwusulfonowego i 7 części azotynu sodowego, w 300 częściach wody, dodaje się ozębając lodem 28 części objętościowych stężonego kwasu solnego i mieszaninę tę miesza się w ciągu 1/2 godziny w temperaturze 0—10°C. Po usunięciu nadmiaru kwasu azotawego dodaje się 10,7 części 3-aminotoluenu, rozpuszczonego w 10 częściach objętości-

wych stężonego kwasu solnego i 150 częściach wody i sprzęganie prowadzi się do końca przez zobojętnianie mieszaniny do wartości pH = 3—5. Powstały barwnik aminoazowy wysala się, odsącza, przemywa i rozpuszcza ponownie w 700 częściach wody, dodając ługu sodowego do odczynu obojętnego. Wodny roztwór zadaje się następnie 24 częściami 2-metylosulfonylo-4,5-dwuchloro-6-metylopirymidyny i silnie miesza się. Temperaturę mieszaniny utrzymuje się na poziomie 65°C przez podgrzewanie. Wydzielający się kwas zobojętnia się roztworem sody aż do zakończenia reakcji. Powstały barwnik o prawdopodobnym wzorze 76 wysala się 80 częściami soli kuchennej, wyciska, przemywa i suszy w próżni, w temperaturze około 50°C. Barwnik przedstawia sobą żółty proszek, rozpuszczalny w wodzie z żółtym zabarwieniem.

Tkaninę celulozową drukuje się pastą drukarską, zawierającą 50 g barwnika, 100 g mocznika, 300 ml wody, 500 g zagęszczenia alginianowego (60 g alginianu sodowego na 1 kg zagęszczenia), 2 g wodorotlenku sodowego, 10 g sody i uzupełnioną wodą do 1 kg. Tkaninę suszy się, paruje w ciągu 8 minut w temperaturze 105°C, płucze w gorącej wodzie i działa się mydłem w temperaturze wrzenia, otrzymując intensywny żółty druk o odcieniu czerwono-żółtym, o dobrej trwałości na pranie i światło.

Przykład CCCXXVIII. W 2500 części objętościowych wody, w temperaturze 60—65°C i przy wartości pH = 6—6,5, rozpuszcza się 0,1 mola miedziowego związku kompleksowego o wzorze 77, wytworzonego sposobem według niemieckiego patentu 1 117 235, przez sprzęganie w alkalicznym od sody środowisku zdwuazowanego kwasu 1-amino-8-(benzenosulfonyloksy)-naftaleno-3,6-dwusulfonowego z równoważną ilością kwasu 2-acetyloamino-5-hydroksynaftaleno-4,8-dwusulfonowego — przekształcenie związku monoazowego w kompleks miedziowy na drodze utleniającego miedziowania oraz hydrolizę grupy acetylowej i benzenosulfonylowej. Utrzymując temperaturę 60—65°C zadaje się roztwór kompleksu miedziowego 0,12 mola 2-metylosulfonylo-4,5-dwuchloro-6-metylopirymidyny.

W czasie kondensacji utrzymuje się wartość pH = 7—7,5 przez dodawanie roztworu węgla sodowego. Po zakończeniu reakcji barwnik wysala się i oddziela. Po wysuszeniu przedstawia on ciemny proszek, rozpuszczalny w wodzie z niebieskim zabarwieniem.

100 części tkaniny bawełnianej napawa się w temperaturze pokojowej wodnym roztworem, zawierającym 2% barwnika, 19 g/litr kwaśnego węgla sodowego i 150 g/litr mocznika, suszy się tkaninę i podgrzewa w ciągu 10 minut w temperaturze 140°C, po czym płucze się ją i działa mydłem w temperaturze wrzenia. Tkanina barwi się na bardzo czysty, niebieski kolor o dobrej trwałości na czynniki mokre.

Przykład CCCXXIX. 46 części barwnika monoazowego, wytworzonego według sposobu z przykładu CCCXXVII, przez sprzęganie zdwu-



azowanego kwasu 2-aminonaftaleno-4,8-dwusulfonowego z 3-metyloaminotoluenem, rozpuszcza się w 400 częściach wody, w temperaturze 60—65°C, utrzymując wartość pH = 7—8. W tych warunkach i w obecności nadmiaru octanu sodu lub węglanu wapnia, zadaje się porcjami, łącznie 29 częściami 2,4-dwumetylosulfonylo-5-chloro-6-metylopirymidyny i tak długo miesza się w tej temperaturze, aż próba po zakwaszeniu nie wykazuje więcej zmiany barwy. Powstały barwnik o prawdopodobnym wzorze 81 wysala się, odsącza, przemywa i suszy.

Tkaninę bawełnianą impregnuje się roztworem w temperaturze 20—25°C, zawierającym na litr kąpieli 20 g wyżej opisanego barwnika, 0,5 g niejonowego środka zwilżającego (na przykład alkoholu oleiowego, skondensowanego z polioksyetylenem), jak również 150 g mocznika i 15 g kwaśnego węglanu sodowego. Tkaninę wyżyma się następnie między dwoma walcami gumowymi do zawartości wody około 100%. Po wstępnym suszeniu w temperaturze 50—60°C tkaninę podgrzewa się w ciągu 10 minut w temperaturze 140°C i potem płucze się w gorącej wodzie i przy wrzeniu traktuje się roztworem, zawierającym na 1 litr 5 g mydła marsylskiego i 2 g sody. Po wypłukaniu i wysuszeniu otrzymuje się intensywne wybarwienie o odcieniu czerwono-żółtym, o dobrych trwałościach na czynniki mokre, tarcie i światło.

W tablicy 16 podane są składniki czynne, składniki biernie i składniki reaktywne, zdolne do wią-

zania się z grupą aminową, z których można wytworzyć barwniki sposobami analogicznymi do podanych w przykładach CCCXXVII—CCCXXIX. Barwniki te dają według jednego z opisanych sposobów zastosowania, wybarwienia o odcieniach, podanych także w tablicy.

Przykład CCCXLIV. Do roztworu 36,5 części soli sodowej kwasu 1-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowego w 100 częściach wody wprowadza się dobrze mieszając i utrzymując temperaturę w granicach 50—60°C 29 części 2,4-dwumetylosulfonylo-5-chloro-6-metylopirymidyny. Stale zobojętniając wydzielający się kwas solny do wartości pH = 6—7, miesza się do zaniku wolnej grupy aminowej. Tak otrzymany półprodukt barwnika rozcieńcza się 600 częściami wody, dodaje się 12 części sody i spręga się w temperaturze 5—10°C z 17,5 częściami zdwuazowanego kwasu 2-aminobenzenosulfonowego, rozpuszczonego w 200 częściach wody. Otrzymany przy końcowej wartości pH około 7 barwnik, o wzorze 79, wysala się 100 częściami soli kuchennej, odsącza, przemywa i suszy w próżni w temperaturze 30—40°C. Barwnik tworzy metalicznie błyszczące, czerwone igielki łatwo rozpuszczalne w wodzie z zabarwieniem czerwonym.

Jeśli tkaninę bawełnianą lub z regenerowanej celulozy barwi się lub drukuje, według jednej z metod opisanych w przykładach CCCXXVII—CCCXXIX, otrzymuje się czyste, czerwone wybarwienie lub druk z odcieniem niebieskawym,

Tablica 16

Skróty dla barwników reaktywnych: A — 2-metylosulfonylo-4,5-dwuchloro-6-metylopirymidyna  
B — 2,4-dwumetylosulfonylo-5-chloro-6-metylopirymidyna

Przykład	Składnik czynny	Składnik bierny	Składnik reaktywny	Odcień
CCCXXX	kwas 2-aminonaftaleno-4,8-dwusulfonowy	1-amino-2-metoksy-5-metoksybenzen	A	żółty
CCCXXXI	„	„	B	„
CCCXXXII	kwas 1-aminonaftaleno-3,6-dwusulfonowy	1-amino-3-metylobenzen	A	żółty
CCCXXXIII	„	„	B	„
CCCXXXIV	kwas 2-aminonaftaleno-5,7-dwusulfonowy	1-amino-3-metylobenzen	A	„
CCCXXXV	„	„	B	„
CCCXXXVI	kwas 2-aminonaftaleno-6,8-dwusulfonowy	„	A	„
CCCXXXVII	„	„	B	„
CCCXXXVIII	kwas 4-aminoazobenzeno-3,4'-dwusulfonowy	„	A	brązowo-żółty
CCCXXXIX	kwas 1-aminobenzeno-4-sulfonowy kwas 1-aminonaftaleno-6-sulfonowy	„	B	„
CCCXL	kwas 2-(3'-sulfo-4'-aminofenylo)-6-metylobenzotiazolo-7-sulfonowy	„	A	żółty
CCCXLI	kwas 2-aminonaftaleno-4,8-dwusulfonowy	1-metyloamino-3-metoksybenzen	B	żółty
CCCXLII	„	1-amino-3-acetyloaminobenzen	A	„
CCCXLIII	„	anilina	A	„

o dobrej trwałości na czynniki mokre, tarcie i światło.

Równie dobre wyniki uzyskuje się według następującego sposobu: 50 g motek bawełny barwi się w 1 litrze kąpieli farbiarskiej, zawierającej 1,5 g wyżej opisanego barwnika podnosząc w okresie 30 minut temperaturę z 20 do około 80°C, dodaje się przy tym 50 g soli kuchennej w kilkunastu porcjach, następnie dodaje się 20 g sody i tkaninę pozostawia się w ciągu dalszych 60 minut w kąpieli, utrzymując temperaturę 80°C. Po płukaniu i działaniu mydłem w temperaturze wrzenia oraz suszeniu uzyskuje się niebieskawo-

-czerwone wybarwienie o dobrej trwałości na czynniki mokre, tarcie i światło.

W tablicy 17 podane są odcienie wybarwień, uzyskanych przy zastosowaniu według jednej z uprzednio opisanych metod barwienia lub drukowania na materiałach celulozowych, barwników wytworzonych z podanych w tabeli składników czynnych, składników biernych i składników reaktywnych, wiążących się z grupą aminową składników biernych, analogicznie do opisu z przykładu CCCXLIV lub przez reakcję wymiany odpowiednich barwników aminoazowych ze składnikami reaktywnymi.

Tablica 17

Skróty dla składników reaktywnych identyczne, jak podane w tablicy 16 do przykładu CCCXXIX.

Przykład	Składnik czynny	Składnik bierny	Składnik reaktywny	Odcień
CCCXLV	kwas 1-aminobenzeno-2-sulfonowy	kwas 1-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy	B	czerwony
CCCXLVI	kwas 1-aminobenzeno-2-sulfonowy	kwas 1-(3'-aminobenzoilamino)-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy	A	czerwony
CCCXLVII	aminobenzen	"	B	"
CCCXLVIII	kwas 1-amino-2-karboksybenzeno-4-sulfonowy	kwas 1-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy	A	"
CCCXLIX	kwas 1-amino-4-metylobenzeno-2-sulfonowy	"	A	"
CCCL	kwas 1-amino-3-acetyloaminobenzeno-6-sulfonowy	kwas 1-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy	B	"
CCCLI	kwas 1-amino-3-(2'-4''-sulfenyloamino(-4'-1',-3',5'(-triazynylo-6')-aminobenzeno-6-sulfonowy	"	A	"
CCCLII	kwas 1-aminobenzeno-2-sulfonowy	kwas 2-amino-5-hydroksynaftaleno-7-sulfonowy	A	pomarańczowy
CCCLIIa	kwas 1-amino-3-(2'-4''-sulfenyloamino(-4'-metyloamino)-1',3',5'(-triazynylo-6')-aminobenzeno-6-sulfonowy	kwas 2-amino-5-hydroksynaftaleno-7-sulfonowy	A	"
CCCLIII	kwas 1-aminobenzeno-2-sulfonowy	kwas 2-metyloamino-5-hydroksynaftaleno-7-sulfonowy	A	pomarańczowy
CCCLIV	kwas 1-amino-4-acetyloamino-6-sulfonowy	kwas 2-metyloamino-5-hydroksynaftaleno-7-sulfonowy	A	szkarłatny
CCCLV	"	kwas 2-amino-5-hydroksynaftaleno-7-sulfonowy	A	"

Przykład CCCLVI. Do roztworu 21 części kwasu 1,3-dwuaminobenzeno-6-sulfonowego w 100 częściach wody, wprowadza się dobrze mieszając 24 części 2-metylosulfonylo-4,5-dwuchloro-6-metylopirimidyny i miesza się tak długo w temperaturze 60—65°C, stale zobojętniając wydzielający się kwas solny do wartości pH = 7—8, aż próba na dwuazowanie i sprzęganie z kwasem 1-hydroksynaftaleno-4-sulfonowym wykaże czystą barwę czerwoną z odcieniem żółtawym. Powstały półprodukt barwnika po dodaniu lodu dwuazuje się bezpośrednio 7 częściami azotynu sodowego i 28 częściami stężonego kwasu solnego i następnie miesza się z uprzednio przygotowanym roztworem 47 części soli sodowej kwasu 1-benzoilamino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowego i 12 części sody w 200 czę-

ściach wody. Zachodzi przy tym sprzęganie do barwnika o wzorze 80, barwnik ten wysala się, odsacza, przemywa i suszy w próżni w temperaturze 30—40°C. Barwnik jest łatwo rozpuszczalny w wodzie z zabarwieniem czerwonym i daje na materiałach celulozowych, według jednej z uprzednio opisanych metod, czyste wybarwienie lub druki niebieskawo-czerwone.

W tablicy 18 podane są wybarwienia i wartości pH środowiska sprzęgania barwników, wytwarzanych analogicznie jak w przykładzie CCCLVI ze składnika czynnego (zawierającego dalszą zdolną do acylowania grupę aminową), składnika biernego i wiążącego się ze składnikiem czynnym składnika reaktywnego. Do barwienia i drukowania materiałów celulozowych barwnika-

Tablica 18

Przykład	Składnik czynny	Składnik bierny	Składnik reaktywny	Wartość pH	Odcień
CCCLVII	kwas 1,3-dwuaminobenzeno-4-sulfonowy	kwas 2-aminonaftaleno-5,7-dwu-sulfonowy	A	4-5	pomarańczowy
CCCLVIII	kwas 1,3-dwuaminobenzeno-4-sulfonowy	kwas 2-aminonaftaleno-3,6-dwu-sulfonowy	A	4-5	pomarańczowy
CCCLIX	"	kwas 2-aminonaftaleno-6-sulfonowy	B	4-5	"
CCCLX	"	kwas 2-N-metyloamino-8-hydroksynaftaleno-6-sulfonowy	A	4-5	"
CCCLXI	"	kwas 1-(3',5'-dwuchloro-1',2'-tiazolo-4'-karboksamido)-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwu-sulfonowy	A	7-8	czerwony
CCCLXII	"	kwas 1-(2',4'-dwyhydroksy-1',3',5'-triazynylo-6'-amino)-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwu-sulfonowy	B	7-8	"
CCCLXIII	"	kwas 1-(3',5'-dwuchloro-1',2'-tiazolo-4'-karboksamido)-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwu-sulfonowy	A	7-8	"
CCCLXIV	"	kwas 2-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy	A	8	szkarłatny
CCCLXV	kwas 1,3-dwuaminobenzeno-4-sulfonowy	kwas 1-acetyloamino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy	B	7-8	czerwony
CCCLXVI	"	1-(3'-sulfofenylo-3-metylopirazon-5	A	6	żółty
CCCLXVII	"	1-(2'-3'-dwuchloro-4'-sulfofenylo)-3-metylopirazon-5	A	6	"
CCCLXVIII	"	1-(5',7'-dwusulfonaftylo-2'-)3-metylopirazon-5	A	6	"
CCCLXIX	"	1-(3'-sulfofenylo)-3-metylo-5-aminopirazol	B	6	"
CCCLXX	kwas 1,4-dwuaminobenzeno-3-sulfonowy	kwas 2-amino-8-hydroksynaftaleno-6-sulfonowy	A	4-4,5	czerwony
CCCLXXI	"	kwas 2-acetyloamino-5-hydroksynaftaleno-7-sulfonowy	A	6-7	szkarłatny
CCCLXXII	"	kwas 1-acetyloamino-5-hydroksynaftaleno-7-sulfonowy	B	6-7	czerwony

mi, uzyskanymi ze składników, podanych w tablicy, można zastosować uprzednio opisane metody. Skróty dla składników reaktywnych jak w tablicy 16.

Przykład CCCLXXIII. W 1500 częściach wody, przy wartości pH = 7, rozpuszcza się 51,6 części barwnika o wzorze 81, wytworzonego przez dwuazowanie kwasu 1-hydroksy-2-aminobenzeno-4-sulfonowego i sprzężanie z kwasem 2-amino-5-hydroksynaftaleno-7-sulfonowym w środowisku wodno-pirydynowym, w obecności sody oraz następne traktowanie środkiem oddającym miedź. Dobrze mieszając wprowadza się do roztworu tego barwnika w temperaturze 60—65°C, 24 części 2-metylosulfonylo-4,5-dwuchloro-6-metylopirymidyny i zobojętnia się do wartości pH = 7—8 wydzielający się kwas solny przez bieżące dodawanie sody. Jeśli nie można już stwierdzić żadnej, wolnej grupy

aminowej, reakcję uważa się za zakończoną, a utworzony barwnik reaktywny o wzorze 82 wysala się, wyciska, przemywa i suszy w próżni, w temperaturze 30—40°C. Barwnikiem tym barwi się lub drukuje tkaniny z materiałów celulozowych według jednej z uprzednio opisanych metod, w odcieniach rubinowych trwałych na czynniki mokre, tarcie i światło.

W tablicy 19 podane są kompleksy ciężkich metali dalszych barwników aminoazowych i składniki reaktywne, zdolne do wiązania się z grupą aminową, jak również uzyskane tymi barwnikami wybarwienia na materiałach celulozowych. Wytwarzanie tych barwników aminoazowych, ich metalokompleksów jak i ich reakcje wymiany ze składnikami reaktywnymi, prowadzi się w analogiczny sposób, jak w przykładzie CCCLXXIII. Skróty dla składników reaktywnych w tabeli są identyczne z podanymi w tablicy 16.

Tablica 19

Przykład	Barwnik aminoazowy	Metal związany kompleksowo	Składnik reaktywny	Odcień
CCCLXXIV	kwas 1-hydroksy-2-aminobenzeno-4,6-dwusulfonowy →	Cu	A	rubinowy
CCCLXXV	kwas 2-amino-5-hydroksynaftaleno-7-sulfonowy	Cu	A	„
CCCLXXVI	kwas 1-hydroksy-2-aminobenzeno-4-sulfonowy → kwas 2-etyloamino-5-hydroksynaftaleno-7-sulfonowy	Cu	A	„
CCCLXXVII	kwas 1-amino-2-hydroksy-6-nitronaftaleno-4-sulfonowy → kwas 2-amino-5-hydroksynaftaleno-7-sulfonowy	Cu	A	„
CCCLXXVIII	„	Cr	A	zielonkawo-szary
CCCLXXVIII	kwas 1-amino-2-hydroksy-6-nitronaftaleno-4-sulfonowy → kwas 1-amino-8-hydroksynaftaleno-4-sulfonowy	Co	B	czerwonawo-czarny
CCCLXXIX	1-amino-2-hydroksy-5-metylosulfonylobenzen → kwas 1-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy	Cu	A	fioletowy
CCCLXXX	„	Co	A	szary
CCCLXXXI	„	Cr	A	zielonkawo-czarny
CCCLXXXII	kwas 1-amino-2-metylobenzeno-4-sulfonowy → 1-amino-2-hydroksy-5-metylobenzen → kwas 1-amino-8-hydroksynaftaleno-4,6-dwusulfonowy	Cu	B	niebieski
CCCLXXXIII	„	Co	B	szary
CCCLXXXIV	„	Cr	A	zielonkawo-czarny
CCCLXXXV	kwas 1-amino-2-chlorobenzeno-4-sulfonowy → 1-hydroksy-2-acetyloaminobenzen, zmydla się → kwas 1-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy	Cu	A	granatowy
CCCLXXXVI	„	Co	A	szary
CCCLXXXVII	kwas 1-amino-8-hydroksynaftaleno-4-sulfonowy ← kwas 1-hydroksy-2,6-dwuaminobenzeno-4-sulfonowy → 1,3-dwuhydroksybenzen	Co	A	czarny
CCCLXXXVIII	kwas 1-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy ← kwas 1-hydroksy-2,6-dwuaminobenzeno-4-sulfonowy → 2-hydroksynaftaleno	Co	A	czarny
CCCLXXXIX	kwas 1-amino-8-hydroksynaftaleno-4-sulfonowy ← kwas 1-hydroksy-2,6-dwuaminobenzeno-4-sulfonowy → 3-metylopirazon-5	Co	A	czarny

Przykład CCCXC. Stosuje się świeżo wytworzony czterosulfochlorok ftałocyjaniny miedzi otrzymany przez działanie kwasu chlorosulfonowego i chlorku tionylu na ftałocyjaninę miedzi (lub izomeryczny czterosulfochlorok ftałocyjaniny miedzi) otrzymany z kwasu 1-sulfobenzeno-3,4-dwukarboksyłowego poprzez odpowiedni kwas Cu-ftalocyjaninoczwterosulfonowy. 96 części (w przeliczeniu na produkt 100%) tego czterosulfochlorku, pod postacią wilgotnego, dobrze przemytego placka filtracyjnego, rozrabia się 500 częściami wody i 500 częściami lodu na zawieszinę, dodaje się roztworu soli sodowej kwasu 1,3-dwuaminobenzeno-4-sulfonowego w 500 częściach wody i nastawia się sodą wartość pH zawiesziny na 8,5. Zawieszinę miesza się w ciągu 24 godzin w temperaturze pokojowej, utrzymując przez ten czas wartość pH na poziomie 8,5 przez bieżące dodawanie sody. Powstały produkt kondensacji wysala się po zakwaszeniu do wartości pH = 1—2 solą kuchenną, odsącza, przemywa i rozpuszcza następnie ponownie z odczynem obojętnym w 1000 części wody. Do otrzymana-

nego niebieskiego roztworu wprowadza się silnie mieszając 80 części 2,4-dwumetylosulfonylo-5-chloro-6-metylopirymidyny i miesza się tak długo w temperaturze 60—65°C, stale zobojętniając roztworem sody do wartości pH = 7—8 do zaniku wolnej grupy aminowej. Wytworzony barwnik reaktywny o wzorze 83 wysala się, przemywa i suszy w próżni, w temperaturze 30—40°C. Przedstawia on ciemno-niebieski proszek, rozpuszczalny w wodzie z niebieskim zabarwieniem. Barwi on lub drukuje bawełnę i celulozę regenerowaną, według jednej z wyżej opisanych metod barwienia lub drukowania, na czysty kolor niebieski o dobrej trwałości na czynniki mokre, tarcie i światło.

Zamiast 96 części czterosulfochlorku ftałocyjaniny miedzi, stosując poza tym identyczny sposób postępowania jak w przykładzie CCCXC, można użyć 87 części (w przeliczeniu na produkt 100%) trójsulfochlorku ftałocyjaniny miedzi lub niklu, uzyskanego przez podziałanie kwasem chlorosulfonowym na ftałocyjaninę miedzi lub niklu. Ten trójsulfochlorok stosuje się pod postacią wilgotne-

go, przemytego lodowatą wodą placka filtracyjnego. Otrzymuje się w tym przypadku barwniki reaktywne, również barwiące na kolory czysto niebieskie.

Postępując jak w przykładzie CCXC, lecz wychodząc z 87 części trójsulfochloru ftalocyjaniny miedzi i stosując zamiast 50 części soli sodowej kwasu 1,3-dwuaminobenzeno-4-sulfonowego 90 części soli sodowej kwasu 4,4'-dwuaminodwufenylo-2,2'-dwusulfonowego lub 90 części soli sodowej kwasu 4,4'-dwuaminostylbeno-2,2'-dwusulfonowego, otrzymuje się barwniki reaktywne, które barwią materiały celulozowe, według jednej z uprzednio opisanych metod, na czysty kolor niebieski o dobrej trwałości na czynniki mokre, tarcie i światło.

Jeśli wychodzi się z 4', 4'', 4''', 4''''-czterofenyl-ftalocyjaniny miedzi, otrzymuje się po chlorosulfonowaniu i reakcji wymiany z kwasem 1,3-fenylendwuamino-4-sulfonowym i acylowaniu 2,4-dwumetylosulfonylo-6-metylopirymidyną, barwnik reaktywny, dający na materiałach celulozowych, w obecności środków wiążących kwas, czyste, zielone wybarwienia, trwałe na czynniki mokre i światło.

Przykład CCCXCI. W 700 częściach wody rozpuszcza się 71 części barwnika aminoantrachinonowego, wytworzonego w reakcji wymiany kwasu 1-amino-4-bromoantrachinono-2-sulfonowego z nadmiarem kwasu 4,4'-dwuaminodwufenylo-2,2'-dwusulfonowego. Temperaturę roztworu podnosi się do 60–65°C i dobrze mieszając wprowadza się do niego 25 części 2-metylosulfonylo-4,5-dwuchloro-6-metylopirymidyny, utrzymując wartość pH roztworu w granicach 7–7,5 bieżącym dodawaniem roztworu sody. Gdy już nie można stwierdzić wolnej grupy aminowej, wytworzony barwnik o wzorze 84 wysala się, odsącza, przemywa i suszy w próżni, w temperaturze 30–40°C. Barwnik daje na bawełnie i regenerowanej celulozie, według jednej z uprzednio podanych metod, niebieskie wybarwienie, trwałe na czynniki mokre, tarcie i światło.

Podobne barwniki, dające podobnie trwałe, niebieskie wybarwienia, otrzymuje się postępując jak w przykładzie CCCXCI, lecz stosując zamiast 71 części tam zastosowanego barwnika wyjściowego równoważne ilości następujących pochodnych kwasu 1-amino-4-(aminoaryloamino)-antrachinono-2-sulfonowego: kwas 1-amino-4-(4'-amino-2'-sulfofenyloamino)-antrachinono-2-sulfonowy, kwas 1-amino-4(4'-aminofenyloamino)-antrachinono-2,6-dwusulfonowy, mieszaniny izomeryczne kwasu 1-amino-4-(4'-aminofenyloamino)-antrachinono-2,5 i 2,8-dwusulfonowego oraz kwasu 1-amino-4-(4'-amino-2'-sulfofenyloamino)-antrachinono-2,5 i 2,8-dwusulfonowego, mieszaniny izomeryczne kwasu 1-amino-4-(3'-aminofenyloamino)-antrachinono-2,5 i 2,8-dwusulfonowego, kwas 1-amino-4-(3'-aminofenyloamino)-antrachinono-2,6-dwusulfonowy i kwas 1-amino-4-(3'-amino-4'-sulfofenyloamino)-antrachinono-2-sulfonowy. Stosując kwas 1-amino-4-(4'-)4''-amino-2''-sulfofenylo (aminofenylo)antrachinono-2,6-dwusulfonowy, otrzymuje się bar-

wniki reaktywne, barwiące na kolory szare z odcieniem niebieskawym.

Przykład CCCXCII. Postępując jak w przykładzie CCCLXXIII lecz stosując, zamiast zawierającego miedź barwnika aminomonoazowego, równoważną ilość kompleksu chromowego barwnika aminomonoazowego otrzymanego przez sprzężanie dwuazowanego kwasu 1-amino-2-hydroksy-3-chlorobenzeno-5-sulfonowego z 1-[(3'-)3'-aminofenylo]-sulfonyloimidodulfonylofenylo-3-metylopirazonem(5), otrzymuje się barwnik reaktywny barwiący materiały celulozowe według jednego z wyżej wymienionych sposobów na kolory żółtobrazowe o dobrej trwałości na czynniki mokre oraz na tarcie i światło.

Przykład CCCXCII. W 3000 części objętościowych wody, przy wartości pH = 6, rozpuszcza się 0,1 mola związku miedziokompleksowego o wzorze 85 i do tego roztworu, podgrzanego do temperatury 60°C, wprowadza się mieszając 24 części (0,1 mola) 2-metylosulfonylo-4,5-dwuchloro-6-metylopirymidyny. Mieszaninę miesza się, aż zakończy się kondensacja, barwnik wytrąca się dodatkiem małej ilości soli kuchennej i oddziela. Produkt przemywa się acetonem i suszy w temperaturze pokojowej pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się ciemny proszek, rozpuszczalny w wodzie z zielonym zabarwieniem i barwiący bawełnę, według jednej z metod, opisanych w przykładach CCCXXVII, CCCXXIX, na kolor zielony.

Tkaninę bawełnianą impregnuje się w kąpiel, zawierającej na 1 litr roztworu 25 g wyżej opisanego barwnika i 0,5 g niejonowego środka zwilżającego (na przykład alkoholu oleilowego, skondensowanego z polioksyetylenem), 150 g mocznika i 20 g węgla sodowego, w temperaturze 20–25°C. Następnie tkaninę wyżyma się między dwoma wałkami gumowymi do zawartości wilgoci około 100%. Po wstępnym suszeniu w temperaturze 50–60°C tkaninę wygrzewa się w temperaturze 140°C, po czym płucze się dokładnie gorącą wodą, a potem gotując w ciągu 20 minut, zadaje się roztworem, zawierającym na 1 litr 5 g mydła marsylskiego i 2 g sody. Po wypłukaniu i wysuszeniu otrzymuje się zielone wybarwienie o dobrych trwałościach na czynniki mokre, tarcie i światło.

Stosując inne sposoby barwienia lub drukowania, opisane w przykładach CCCXXVII–CCCXXIX, CCCXLIV i CCCLVI, otrzymuje się na materiałach celulozowych także czyste, zielone wybarwienia o dobrej trwałości.

Przykład CCCXCIV. W 2000 części objętościowych wody rozpuszcza się przy wartości pH = 6,5 0,1 mola pasty związku aminoazowego o wzorze 86, otrzymanego przez sprzężanie związku dwuazoniowego z kwasu 6-acetamino-2-aminonafaleno-4,8-dwusulfonowego z kwasem 2-oksynafaleno-3,6-dwusulfonowym, zmydlenie i przemianę związku monoazowego w kompleks miedziowy. Do tego roztworu wprowadza się 29 części 2,4-dwumetylosulfonylo-5-chloro-6-metylopirymidyny. Mieszaninę reakcyjną miesza się w temperaturze 60–65°C, do zakończenia kondensacji, przy czym wartość pH mieszaniny utrzymuje się

w granicach 7—7,5 bieżącym dodawaniem sody. Po zakończeniu reakcji barwnik wysala się, oddziela i suszy w próżni. Wyszuszony barwnik przedstawia ciemny proszek, rozpuszczalny w wodzie z fioletowym zabarwieniem i barwiący bawełnę w obecności alkaliów na kolor niebieskawo-fioletowy.

Przykład CCCXCV. W reakcję z 24 częściami 2-metylosulfonylo-4,5-dwuchloro-6-metylopirymidyny wprowadza się w zwykły sposób wodny roztwór 0,1 mola kompleksu miedziowego o wzorze 87, wytworzonego według opisu patentowego, niemieckiego Nr 1 061 460 względnie 1 085 988. Wartość pH mieszaniny utrzymuje się w granicach 7—7,5 przez dodawanie sody. Po zakończeniu reakcji barwnik oddziela się przez wysalanie. Po wysuszeniu przedstawia on ciemny proszek, rozpuszczalny w wodzie z fioletowym zabarwieniem. Barwnik ten daje na tkaninie bawełnianej fioletowe wybarwienie, trwałe na światło i na czynniki mokre.

Przykład CCCXCVI. W 150 częściach wody rozpuszcza się 27,5 części soli jednosodowej kwasu 2-metyloamino-5-hydroksynaftaleno-7-sulfonowego, roztwór ten zadaje się 29 częściami 2,4-dwumetylosulfonylo-5-chloro-6-metylopirymidyny i miesza się w temperaturze 50—55°C, ciągle zobojętniając do wartości pH = 6—7 wydzielający się kwas metasulfinowy przez dodawanie porcjami łącznie 34 części objętościowych 16% roztworu sody. Po upływie krótkiego czasu acylowanie jest zakończone, a wartość pH już nie ulega zmianie. Do roztworu dodaje się następnie 30 części

kwaśnego węgla sodowego i wkrapla się w temperaturze 20°C, w ciągu 25 minut, zawieszoną dwuazową, sporządzoną z 34 części soli dwusodowej kwasu 2-aminonaftaleno-1,7-dwusulfonowego w 200 częściach wody. Powstający natychmiast pomarańczowy barwnik reaktywny o wzorze 88, po dalszym mieszaniu w ciągu 1 godziny, wytrąca się całkowicie przez dodanie 80 części soli kuchennej, odsąca, przemywa rozcieńczonym roztworem soli kuchennej i suszy w próżni, w temperaturze 35°C. Barwnik ten daje na materiałach celulozowych, według jednej z uprzednio opisanych metod, pomarańczowe wybarwienie z czerwonym odcieniem, o bardzo dobrej trwałości na czynniki mokre i chlor.

Jeśli w przykładzie tym zamiast 29 części 2,4-dwumetylosulfonylo-5-chloro-6-metylopirymidyny zastosuje się równoważną część 2-metylosulfonylo-4,5-dwuchloro-6-metylopirymidyny, otrzymuje się barwnik reaktywny, barwiący tkaniny na kolor pomarańczowy, o własnościach farbiarskich, odpowiadających produktowi reakcji z pochodną dwumetylosulfonylopirymidyny.

W analogiczny sposób otrzymuje się barwniki reaktywne, pomarańczowe do czerwonych, utworzone ze składników czynnych, podanych w kolumnie 2 tablicy 20 i kwasów acyloaminonaftolosulfonowych, wytworzonych przez acylowanie kwasów aminonaftolosulfonowych, podanych w kolumnie 3 tej tablicy, albo 2,4-dwumetylo-sulfonylo-5-chloro-6-metylopirymidyną albo 2-metylo-sulfonylo-4,5-dwuchloro-6-metylopirymidyną.

Tablica 20

Przykład	Składnik czynny	Kwas aminonaftolosulfonowy	Odcień na bawełnie
CCCXCVII	kwas 2-aminonaftaleno-1,7-dwusulfonowy	kwas 2-etyloamino-5-hydroksynaftaleno-7-sulfonowy	pomarańczowy
CCCXCVIII	"	kwas 2-(beta-hydroksyetyloamino)-5-hydroksynaftaleno-7-sulfonowy	"
CCCXCIX	kwas 2-aminonaftaleno-1,7-dwusulfonowy	kwas 2-amino-5-hydroksynaftaleno-7-sulfonowy	pomarańczowy
CD	kwas 2-aminonaftaleno-1,7-dwusulfonowy	kwas 2-amino-5-hydroksynaftaleno-1,7-dwusulfonowy	"
CDI	"	kwas 2-amino-8-hydroksynaftaleno-6-sulfonowy	szkarłatny
CDII	"	kwas 2-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy	"
CDIII	kwas 2-aminonaftaleno-1,5-dwusulfonowy	kwas 2-metyloamino-5-hydroksynaftaleno-7-sulfonowy	pomarańczowy
CDIV	"	kwas 2-etyloamino-5-hydroksynaftaleno-7-sulfonowy	"
CDV	"	kwas 2-(beta-hydroksyetyloamino)-5-hydroksynaftaleno-7-sulfonowy	"
CDVI	"	kwas 2-amino-5-hydroksynaftaleno-7-sulfonowy	"
CDVII	"	kwas 2-amino-5-hydroksynaftaleno-1,7-dwusulfonowy	"
CDVIII	kwas 2-aminonaftaleno-1,5-dwusulfonowy	kwas 2-amino-8-hydroksynaftaleno-6-sulfonowy	szkarłatny
CDIX	"	kwas 2-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy	"
CDX	kwas 2-aminonaftaleno-1,5,7-trójsulfonowy	kwas 2-amino-5-hydroksynaftaleno-7-sulfonowy	pomarańczowy

Tablica 20

Przykład	Składnik czynny	Kwas aminonaftolosulfonowy	Odcień na bawelnic
CDXI	kwas 2-aminonaftaleno-1,5,7-trójsulfonowy	kwas 2-metyloamino-5-hydroksynaftaleno-7-sulfonowy	pomarańczowy
CDXII	"	kwas 2-amino-8-hydroksynaftaleno-6-sulfonowy	szkarłatny
CDXIII	kwas 2-aminobenzenosulfonowy	kwas 2-metyloamino-5-hydroksynaftaleno-7-sulfonowy	pomarańczowy
CDXIV	"	kwas 2-(beta-hydroksyetyloamino)-5-hydroksynaftaleno-7-sulfonowy	"
CDXV	"	kwas 2-amino-8-hydroksynaftaleno-6-sulfonowy	szkarłatny
CDXVI	"	kwas 2-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy	"
CDXVII	kwas 2-aminobenzenosulfonowy	kwas 2-amino-5-hydroksynaftaleno-1,7-dwusulfonowy	pomarańczowy
CDXVIII	kwas 2-aminonaftaleno-1-sulfonowy	kwas 1-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy	niebieskavo-czerwony
CDXIX	"	kwas 1-amino-8-hydroksynaftaleno-4,6-dwusulfonowy	"
CDXX	kwas 2-aminonaftaleno-1,5-dwusulfonowy	kwas 1-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy	"
CDXXI	"	kwas 1-amino-8-hydroksynaftaleno-4,6-dwusulfonowy	"
CDXXII	"	kwas 1-amino-8-hydroksynaftaleno-6-sulfonowy	"
CDXXIII	kwas 2-aminonaftaleno-1,7-dwusulfonowy	kwas 1-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy	"
CDXXIV	"	kwas 1-amino-8-hydroksynaftaleno-6-sulfonowy	"
CDXXV	kwas 2-aminonaftaleno-1,5,7-trójsulfonowy	kwas 1-amino-8-hydroksynaftaleno-6-sulfonowy	"
CDXXVI	kwas 1-amino-4-chlorobenzeno-2-sulfonowy	kwas 1-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy	niebieskavo-czerwony
CDXXVII	kwas 1-amino-2-metoksybenzeno-5-sulfonowy	kwas 1-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy	"
CDXXVIII	kwas 1-aminobenzeno-2-karboksylo-4-sulfonowy	kwas 1-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy	"
CDXXIX	kwas 1-amino-4-acetyloaminobenzeno-2-sulfonowy	"	fioletowy
CDXXX	"	kwas 1-amino-8-hydroksynaftaleno-4,6-dwusulfonowy	niebiesko-czerwony

Przykład CDXXXI. W 450 częściach wody rozpuszcza się z odczynem obojętnym 56,8 części barwnika dwuaminoazowego, wytworzonego przez sprzężenie zdwuazowanego kwasu 1-amino-3-acetyloaminobenzeno-6-sulfonowego z kwasem 2-aminonaftaleno-5,7-dwusulfonowym, w środowisku kwaśnym od kwasu octowego i następnie alkaliczną lub kwasową hydrolizę grupy acetyloaminowej. Roztwór zadaje się 24 częściami 2-metylo-sulfonylo-4,5-dwuchloro-6-metylopirymidyny i miesza się w ciągu 1 godziny, w temperaturze 60°C, stale zobojętniając do wartości pH = 7—7,5 wydzielający się kwas solny przez dodawanie roztworu sody. Gdy acylowanie zakończy się, wytworzony barwnik reaktywny o wzorze 89 wysala się, odsącza, rozpuszcza ponownie w 4000 części wody, w temperaturze 30°C, przesącza i z filtratu wytrąca się w całkowicie czystej postaci, przez dodanie 400 części soli kuchennej. Barwnik suszy

się jak zwykle w próżni, w temperaturze 35°C. Barwi on materiały celulozowe, według jednej z uprzednio opisanych metod, na trwały kolor żółtawo-pomarańczowy.

Przykład CDXXXII. Do obojętnego roztworu 60 części soli trójsodowej barwnika aminoazowego w 500 częściach wody, wytworzonego przez sprzężenie zdwuazowanego kwasu 2-aminonaftaleno-3,6,8-trójsulfonowego z 3-acetyloaminoaniliną, w środowisku kwaśnym od kwasu octowego, dodaje się 24 części 2-metylosulfonylo-4,5-dwuchloro-6-metylopirymidyny. Mieszaninę podgrzewa się do temperatury 65°C i miesza się tak podgrzaną w ciągu 1 godziny, utrzymując wartość pH w granicach 7—7,5, przez dodawanie ługu sodowego.

Częściowo wytrącony produkt acylowania wytrąca się całkowicie dodaniem 100 części soli kuchennej, po czym odsącza się. Dla oczyszczenia

można wytworzony barwnik reaktywny rozpuścić ponownie w 2500 części wody, w temperaturze 30°C, wyklarować i wytrącić produkt przez wysolenie filtratu 350 częściami soli kuchennej. Barwnik o wzorze 90 i przedstawia po odsączeniu, wysuszeniu w temperaturze 35°C i zmieleniu żółty proszek, łatwo rozpuszczalny w wodzie z żółtym zabarwieniem i dający na włóknach celulozowych, według jednej z uprzednio opisanych metod, w obecności środka wiążącego kwas, bardzo trwale wybarwienie czerwonawo-żółte. Także na wełnie i włóknach poliamidowych uzyskuje się trwałe, żółte wybarwienia.

Do podobnych barwników dochodzi się, postępując jak wyżej, lecz stosując zamiast soli trój-sodowej kwasu 4'-amino-2'-acetyloamino-1'-fenylo-azo-2-naftaleno-3,6,8-trójsulfonowego — odpowiada nie ilości barwników aminoazowych, używanych z podanych w kolumnie 2 tablicy 21 związków aminowych i podanych w kolumnie 3 tej tabeli składników biernych, przez dwuazowanie i sprzęganie w zwykły sposób, w środowisku kwaśnym od kwasu octowego, oraz acylowanie tych barwników aminoazowych 2-metylosulfonylo-4,5-dwuchloro-6-metylopirymidyną.

Tablica 21

Przykład	Składnik czynny	Składnik bierny	Odcień na bawełnie
CDXXXIII	kwas 2-aminonaftaleno-1,5-dwusulfonowy	1-amino-3-metylo-6-metoksybenzen	silnie czerwonawo-żółty
CDXXXIV	"	1-amino-3-metylobenzen	żółty
CDXXXV	"	kwas 1-aminonaftaleno-6-sulfonowy	czerwonawo-żółty
CDXXXVI	"	1-amino-3-acetylobenzen	"
CDXXXVII	"	3-aminofenylomocznik	"
CDXXXVIII	"	1-amino-3-hydroksyacetyloaminobenzen	"
CDXXXIX	kwas 2-aminonaftaleno-5,7-dwusulfonowy	1-amino-3-metylo-6-metoksybenzen	silnie czerwonawo-żółty
CDXL	kwas 2-aminonaftaleno-5,7-dwusulfonowy	kwas 1-aminonaftaleno-7-sulfonowy	czerwonawo-żółty
CDXLI	"	1-amino-3-acetylobenzen	"
CDXLII	"	3-aminofenylomocznik	"
CDXLIII	"	1-amino-3-hydroksyacetyloaminobenzen	"
CDXLIV	kwas 1-aminonaftaleno-3,7-dwusulfonowy	1-amino-3-metylo-6-metoksybenzen	silnie czerwonawo-żółty
CDXLV	"	1-amino-3-metylobenzen	czerwonawo-żółty
CDXLVI	"	kwas 1-aminonaftaleno-6-sulfonowy	"
CDXLVII	kwas 2-aminonaftaleno-3,6-dwusulfonowy	1-amino-3-metylobenzen	"
CDXLVIII	"	1-amino-3-metylo-6-metoksybenzen	silnie czerwonawo-żółty
CDXLIX	"	1-amino-3-acetyloaminobenzen	czerwonawo-żółty
CDL	kwas 2-aminonaftaleno-3,6-dwusulfonowy	3-aminofenylomocznik	czerwonawo-żółty
CDLI	"	1-amino-3-hydroksyacetyloaminobenzen	"
CDLII	"	kwas 1-aminonaftaleno-6-sulfonowy	"
CDLIII	kwas 2-aminonaftaleno-6,8-dwusulfonowy	1-amino-3-acetyloaminobenzen	"
CDLIV	"	kwas 1-amino-2-metoksynaftaleno-6-sulfonowy	silnie czerwonawo-żółty
CDLV	"	kwas 1-aminonaftaleno-6-sulfonowy	czerwonawo-żółty
CDLVI	kwas 2-aminonaftaleno-4,8-dwusulfonowy	"	żółty
CDLVII	"	kwas 1-aminonaftaleno-7-sulfonowy	"
CDLVIII	"	kwas 1-amino-2-metoksynaftaleno-6-sulfonowy	silnie czerwonawo-żółty
CDLIX	"	1-metyloamino-3-metylobenzen	żółty
CDLX	kwas 2-aminonaftaleno-4,8-dwusulfonowy	1-etyloamino-3-metylobenzen	żółty
CDLXI	"	N-metyloanilina	"
CDLXII	"	N-etyloanilina	"
CDLXIII	"	N-(beta-hydroksyetylo)-anilina	"



Tablica 21

Przykład	Składnik czynny	Składnik bierny	Odcień na bawełnie
CDLXIV	kwas 2-aminonaftaleno-4,8-dwusulfonowy	N-butyloanilina	żółty
CDLXV	kwas 2-aminonaftaleno-3,6,8-trójsulfonowy	anilina	czerwonawo-żółty
CDLXVI	"	1-amino-3-metylobenzen	"
CDLXVII	"	3-aminofenylomocznik	"
CDLXVIII	"	1-amino-3-hydroksyacetyloaminobenzen	"
CDLXIX	"	1-amino-3-acetyloamino-6-metoksybenzen	żółtawo-pomarańczowy
CDLXX	"	1-amino-3-acetyloamino-6-metylobenzen	czerwonawo-żółty
CDLXXI	"	1-amino-3-metanosulfonyloaminobenzen	"
CDLXXII	kwas 2-aminonaftaleno-3,6,8-trójsulfonowy	2,5-dwumetoksyanilina	żółtawo-pomarańczowy
CDLXXIII	"	3-metylo-6-metoksyanilina	"
CDLXXIV	"	N-metyloanilina	czerwonawo-żółty
CDLXXV	"	N-etyloanilina	"
CDLXXVI	"	N-butyloanilina	"
CDLXXVII	"	N-(beta-hydroksyetylo)-anilina	"
CDLXXVIII	"	3-(N-etyloamino)-toluen	"
CDLXXIX	"	2-aminotoluen	"
CDLXXX	"	1-amino-2,5-dwumetylobenzen	silnie czerwonawo-żółty
CDLXXXI	"	1-amino-2-metoksybenzen	"
CDLXXXII	"	1-amino-3-metoksybenzen	czerwonawo-żółty
CDLXXXIII	"	1-etyloamino-3-metoksybenzen	"
CDLXXXIV	kwas 2-aminonaftaleno-3,6,8-trójsulfonowy	kwas 1-aminonaftaleno-6-sulfonowy	czerwonawo-żółty
CDLXXXV	"	kwas 1-aminonaftaleno-7-sulfonowy	"
CDLXXXVI	kwas 2-aminonaftaleno-4,6,8-trójsulfonowy	1-amino-3-metylobenzen	"
CDLXXXVII	kwas 2-aminonaftaleno-4,6,8-trójsulfonowy	1-amino-3-acetyloaminobenzen	"
CDLXXXVIII	kwas 1-aminonaftaleno-2,4,7-trójsulfonowy	1-amino-3-metylobenzen	żółty
CDLXXXIX	"	kwas 1-aminonaftaleno-6-sulfonowy	"
CDXC	kwas 4-nitro-4'-aminostylbenzo-2,2'-dwusulfonowy	1-amino-3-acetyloaminobenzen	czerwonawo-żółty
CDXCI	"	3-aminofenylomocznik	"
CDXCII	"	1-amino-3-hydroksyacetyloaminobenzen	"
CDXCIII	"	N-metyloanilina	"
CDXCIV	kwas 4-nitro-4'-aminostylbenzo-2,2'-dwusulfonowy	N-etyloanilina	czerwonawo-żółty
CDXCV	"	N-butyloanilina	"
CDXCVI	"	N-(beta-hydroksyetylo)-anilina	"
CDXCVII	"	1-(N-etyloamino)-3-metoksybenzen	"
CDXCVIII	kwas anilino-2,5-dwusulfonowy	kwas 1-aminonaftaleno-6-sulfonowy	"
CDXCIX	"	kwas 1-aminonaftaleno-7-sulfonowy	"
D	"	1-amino-3-metylobenzen	żółty
DI	"	1-amino-3-acetyloaminobenzen	"
DII	"	1-amino-2-metoksy-5-metylobenzen	czerwonawo-żółty
DIII	"	1-amino-2,5-dwumetoksybenzen	"
DIV	kwas anilino-2,4-dwusulfonowy	1-amino-2-metoksy-5-metylobenzen	"

Przykład DV. W 700 częściach wody rozpuszcza się z odczynem obojętnym 65 części barwnika o wzorze 91, wytworzonego przez sprzężanie zdwuazowanego kwasu 1-hydroksy-2-aminobenzeno-4,6-dwusulfonowego z kwasem 2-amino-8-hy-

droksynaftaleno-6-sulfonowym i przekształcenie otrzymanego barwnika w jego kompleks miedziowy. Do roztworu dodaje się 24 części 2-metylosulfonylo-4,5-dwuchloro-6-metylopirymidyny i podgrzewając miesza się w temperaturze 60–65°C,

stałe zobojętniając do wartości pH = 7—7,5 wydzielający się kwas solny przez dodawanie roztworu sody. Reakcja jest zakończona, gdy nie można już stwierdzić żadnej wolnej grupy aminowej. Powstały barwnik reaktywny o wzorze 92 wysala się, odsącza, przemywa i suszy w temperaturze 30—40°C. Daje on na materiałach celulozowych, według jednej z uprzednio opisanych metod, bardzo trwałe, rubinowe wybarwienie.

Barwniki o podobnych własnościach otrzymuje się, stosując analogiczny sposób postępowania do wyżej opisanego, z kompleksów miedziowych

barwników azowych, wytworzonych ze składników dwuazowych i azowych, podanych w tablicy 22.

Przykład DXXVII. Postępując jak w przykładzie CCCLVI, sprzęga się w środowisku alkalicznym od sody, zdwuazowany półprodukt, zawierający grupy reaktywne, zamiast z 47 częściami soli sodowej kwasu 1-benzoloamino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowego, z 40 częściami soli sodowej kwasu 1-acetyloamino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowego. Wytworzony w ten sposób barwnik o wzorze 93 oddziela się w sposób, podany w przykładzie XXX. Jest to barwnik roz-

Tablica 22

Przykład	Składnik czynny	Składnik bierny	Odcień na bawełnie
DVI	kwas 1-hydroksy-2-aminobenzeno-4-sulfonowy	kwas 2-metyloamino-5-hydroksynaftaleno-7-sulfonowy	rubinowy
DVII	"	kwas 2-etyloamino-5-hydroksynaftaleno-7-sulfonowy	"
DVIII	kwas 1-hydroksy-2-aminobenzeno-4-sulfonowy	kwas 2-(beta-hydroksyetyloamino)-5-hydroksynaftaleno-7-sulfonowy	rubinowy
DIX	"	kwas 2-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy	"
DX	kwas 1-hydroksy-2-aminobenzeno-4,6-dwusulfonowy	kwas 2-amino-5-hydroksynaftaleno-1,7-dwusulfonowy	"
DXI	"	kwas 2-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy	"
DXII	"	kwas 2-metyloamino-5-hydroksynaftaleno-7-sulfonowy	"
DXIII	"	kwas 2-etyloamino-5-hydroksynaftaleno-7-sulfonowy	"
DXIV	"	kwas 2-(beta-hydroksyetyloamino)-5-hydroksynaftaleno-7-sulfonowy	"
DXV	kwas 1-hydroksy-2-aminobenzeno-4,6-dwusulfonowy	kwas 1-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy	fioletowy
DXVI	kwas 1-hydroksy-2-aminobenzeno-4,6-dwusulfonowy	kwas 1-amino-8-hydroksynaftaleno-4,6-dwusulfonowy	fioletowy
DXVII	kwas 1-hydroksy-2-aminobenzeno-5-sulfonowy	kwas 1-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy	"
DXVIII	"	kwas 1-amino-8-hydroksynaftaleno-4,6-dwusulfonowy	"
DXIX	kwas 1-hydroksy-2-amino-4-acetyloaminobenzeno-6-sulfonowy	kwas 1-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy	niebieskavo-fioletowy
DXX	kwas 1-hydroksy-2-amino-4-acetyloaminobenzeno-6-sulfonowy	kwas 1-etoksy-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy	"
DXXI	"	kwas 1-amino-8-hydroksynaftaleno-2,4-dwusulfonowy	niebieski
DXXII	"	kwas 1-amino-8-hydroksynaftaleno-2,4,6-trójsulfonowy	"
DXXIII	kwas 1-hydroksy-2-amino-6-acetyloaminobenzeno-4-sulfonowy	kwas 1-amino-8-hydroksynaftaleno-2,4-dwusulfonowy (następnie zmydla się grupę acetyloaminową w pozycji 6)	niebieski
DXXIV	kwas 1-amino-2-hydroksy-6-nitronaftaleno-4-sulfonowy	" (następnie redukuje się grupę nitrową w pozycji 6 do -NH <sub>2</sub> )	"
DXXV	kwas 1-amino-2-hydroksy-6-nitronaftaleno-4-sulfonowy	kwas 1-amino-8-hydroksynaftaleno-2,4,6-trójsulfonowy (następnie redukuje się grupę nitrową w pozycji 6 do -NH <sub>2</sub> )	"
DXXVI	kwas 1-hydroksy-2-amino-6-acetyloaminobenzeno-4-sulfonowy	kwas 1-amino-8-hydroksynaftaleno-2,4,6-trójsulfonowy (następnie zmydla się grupę acetyloaminową w pozycji 6)	"

puszczalny w wodzie, barwiący materiały celulozowe, według metody napawania-parowania względnie napawania-dogrzewania (w temperaturze 140°C), w odcieniach niebieskawo-czerwonych, trwałych na czynniki mokre, tarcie i światło, dających biały wywab.

Przykład DX XVIII. Roztwór 19,5 części soli sodowej kwasu 1-aminobenzeno-4-sulfonowego i 6,9 części azotynu sodowego w 200 częściach wody, wprowadza się do mieszaniny 100 części lodu i 28 części objętościowych stężonego kwasu solnego. Mieszaninę utrzymuje się w temperaturze 0—10°C i miesza się w ciągu 1/2 godziny, po czym usuwa się nadmiar kwasu azotawego. Do tak otrzymanej zawiesiny dwuazowej dodaje się w temperaturze 0—10°C oziębiony i przez to częściowo już wykrystalizowany roztwór, przygotowany uprzednio przez rozpuszczenie w gorącej wodzie (250 części) 26,2 części soli potasowej kwasu 1-aminonaftaleno-8-sulfonowego. Mieszaninę zobojętnia się do wartości pH = 4 ostrożnym dodaniem ługu sodowego, utrzymując temperaturę 10—20°C. Sprzęganie jest szybko zakończone.

Utworzony barwnik aminoazowy wytrąca się całkowicie 100 częściami soli kuchennej, odsącza, przemywa i rozpuszcza ponownie w 500 częściach wody, w temperaturze 10°C. Wodny roztwór barwnika zadaje się 29 częściami 2,4-dwumetylosulfonylo-5-chloro-6-metylopirymidyny i zobojętniając bieżąco do wartości pH = 7—7,5 wydzielający się

kwas solny przez dodawanie roztworu sody, miesza się w ciągu 1 godziny i utrzymuje w tym czasie temperaturę 55—60°C. Po stwierdzeniu zaniku w roztworze barwnika aminoazowego, częściowo wytrącony już produkt wytrąca się całkowicie przez wysolenie 40 częściami soli kuchennej i otrzymuje się barwnik reaktywny o wzorze 94.

Dla oczyszczenia odsącza się go i ponownie rozpuszcza w 800 częściach ciepłej wody. Po przesączeniu roztworu czysty barwnik wytrąca się z przesączu przez dodanie 80—100 części soli kuchennej. Po odsączeniu, wysuszeniu w temperaturze 35°C i zmieleniu otrzymuje się żółty proszek, łatwo rozpuszczalny w wodzie z żółtym zabarwieniem. Barwi on materiały celulozowe, według jednego z uprzednio opisanych sposobów, w obecności środków wiążących kwas, na kolor żółty o dobrej trwałości na czynniki mokre, światło i działanie chloru. Trwałe, żółte wybarwienia otrzymuje się także na włóknach wełnianych i poliamidowych.

Jeśli postępuje się jak wyżej, lecz zamiast 19,5 części soli sodowej kwasu 1-aminobenzeno-4-sulfonowego zastosuje się równoważne ilości składników czynnych, podanych w tablicy 23 i poprowadzi się sprzęganie z kwasem 1-aminonaftaleno-8-sulfonowym, po acylowaniu produktu przejściowego 2-metylosulfonylo-4,5-dwuchloro-6-metylopirymidyną otrzymuje się również wartościowe barwniki reaktywne o barwie żółtej do brązowej.

Tablica 23

Składniki czynne	Odcień na włóknach celulozowych
Kwas 1-aminobenzeno-2,5-dwusulfonowy	czerwonawo-żółty
Kwas 2-aminonaftaleno-4,8-dwusulfonowy	silnie czerwonawo-żółty
Kwas 2-aminonaftaleno-5,7-dwusulfonowy	„
Kwas 2-aminonaftaleno-6,8-dwusulfonowy	„
Kwas 2-aminonaftaleno-3,6,8-trójsulfonowy	„
Kwas 2-aminonaftaleno-4,6,8-trójsulfonowy	„
Kwas 4-aminoazobenzeno-3,4'-dwusulfonowy	żółtawo-brązowy
Kwas 4-amino-2-acetyloaminoazobenzeno-2',5'-dwusulfonowy	pomarańczowo-brązowy
Składnik o wzorze 95 (otrzymany przez sprzęganie w środowisku kwaśnym kwasu 1-aminobenzeno-2,5-dwusulfonowego z kwasem 1-aminonaftaleno-6-sulfonowym)	czerwonawo-brązowy
Składnik o wzorze 96 (otrzymany przez sprzęganie w środowisku kwaśnym kwasu 1-aminobenzeno-2,5-dwusulfonowego z techniczną mieszaniną kwasu 1-aminonaftaleno-6- i 7-sulfonowego)	„
Składnik o wzorze 97 (otrzymany przez sprzęganie w środowisku kwaśnym kwasu 1-aminonaftaleno-2,5,7-trójsulfonowego z kwasem 1-aminonaftaleno-6-sulfonowym)	brązowy (o odcieniu fioletowym)
Składnik o wzorze 98 (otrzymany przez sprzęganie w środowisku kwaśnym kwasu 1-aminonaftaleno-2,5,7-trójsulfonowego z 1-amino-2-metoksy-5-metylobenzenem)	czerwonawo-brązowy

Przykład DXXIX. Tkaninę celulozową drukuje się pastą drukarską, zawierającą 30 g barwnika, opisanego w przykładzie XVIII, 100 g mocznika, 300 g wody, 500 g zagęszczenia alginianowego (60 g alginianu sodowego na 1 kg zagęszczenia), 10 g sody i 10 g soli sodowej kwasu 3-nitrobenzenosulfonowego i dopełnioną wodą do 1 kg, następnie tkaninę suszy się, po czym paruje się ją w ciągu 30 sekund w temperaturze 103—115°C, stosując do tego odpowiedni parownik. Po płukaniu i działaniu mydłem w temperaturze wrzenia otrzymuje się druk intensywnie czerwony, o niebieskawym odcieniu, o dobrej trwałości na czynniki mokre, tarcie i światło.

Przykład DXXX. Mieszaninę dwóch roztworów, zawierających każdy w 400 częściach wody po 65,5 części 2:1 chromokompleksu i 2:1 kompleksu kobaltowego barwnika o wzorze 99, zadaje

Składnik czynny	Składnik bierny	Wartość pH sprzęgania
1-hydroksy-2-amino-4-nitrobenzen	kwas 1-hydroksy-8-aminonaftaleno-3,6-dwu-sulfonowy	9
kwas 1-hydroksy-2-amino-4-nitronaftaleno-7-sulfonowy	„	9

Przykład DXXXI. Sporządza się obojętny roztwór 53,15 części soli sodowej barwnika aminoazowego w 300 częściach wody, wytworzonego przez sprzężenie kwasu 1-amino-4-nitrobenzeno-2-sulfonowego z 1-(2'-chloro-5'-sulfofenilo)-3-metylopirazonem-5 i następnie redukcję grupy nitrowej siarczkiem sodu. Roztwór ten zadaje się 25 częściami 2-metylosulfonylo-4,5-dwuchloro-6-metylopirymidyny, mieszaninę miesza się w ciągu 1 godziny w temperaturze 55—60°C, zobojętniając bieżąc do wartości pH = 6,5—7 roztworem sody wydzielający się kwas solny. Wytrącony barwnik o wzorze 100 odsąca się, rozpuszcza się na ciepło przy wartości pH = 6—7 w 3000 części wody i wytrąca ponownie z przesączonego dla wyklarowania roztworu przez dodanie soli kuchennej.

Po odsączeniu, wysuszeniu i sproszkowaniu otrzymuje się żółty proszek, dobrze rozpuszczalny w wodzie. Barwnik ten barwi materiały celulozowe w długiej kąpeli o temperaturze 60°C lub sposobem napawania-zimnego leżakowania, w obecności sody jako środka wiążącego kwas, na czyste, żółte kolory, trwałe na pranie, tarcie i światło.

Równie wartościowe barwniki reaktywne otrzymuje się w sposób wyżej opisany, lecz stosując zamiast tam użytego barwnika aminoazowego równoważne ilości barwników aminoazowych, utworzonych ze składników, podanych w tabelicy 24.

Uwaga: zarówno w poprzednich tabelach, jak i następnej, wyrażenie „zmydla się” oznacza, że zawartą w barwniku aminoazowym grupę acetyloaminową zmydla się po sprzężeniu, a wyrażenie „redukuje się” oznacza, że zawartą w składniku

się 60 częściami drobnosproszkowanej 2-metylosulfonylo-4,5-dwuchloro-6-metylopirymidyny i miesza się w ciągu 2 godzin, utrzymując temperaturę 60—70°C i wartość pH = 7—8. Gdy nie można już stwierdzić chromatograficznie obecności barwnika aminoazowego (kompleks kobaltowy-niebieski, kompleks chromowy-niebieskozielony), utworzoną mieszaninę obu barwników reaktywnych wysala się chlorkiem potasowym, odsąca i suszy. Barwnik daje na materiałach celulozowych, według metod napawania lub druku, w obecności środków wiążących kwas, czarne wybarwienia o bardzo dobrej trwałości na czynniki mokre i światło.

Równie wartościowe, czarne barwniki otrzymuje się, postępując jak wyżej, lecz stosując mieszaninę 2:1 chromokompleksu i 2:1 kompleksu kobaltowego barwników aminoazowych, wytworzonych z następujących składników:

dwuazowym grupę nitrową redukuje się po sprzężeniu do grupy aminowej, w obu przypadkach tworząc w ten sposób żądany barwnik aminoazowy.

Przykład DLXIII. W 1000 części wody rozpuszcza się 52,4 części soli dwusodowej kwasu 4-[(4'-aminofenilo)-amino]-2'-nitrodwufenyloamino-3,4'-dwusulfonowego, roztwór zadaje się 30 częściami 2,4-dwumetylosulfonylo-5-chloro-6-metylopirymidyny i miesza się w ciągu 1 godziny w temperaturze 55—65°C. Równocześnie zobojętnia się roztworem sody, do wartości pH = 6,5—7,5, wydzielający się kwas solny. Wytworzony reaktywny barwnik nitrowy o wzorze 101 wysala się, odsąca, przemywa i suszy. Barwi on włókna celulozowe w długiej kąpeli lub według jednej z poprzednio podanych metod napawania, w obecności sody jako środka wiążącego kwas, na ciemny kolor fioletowo-brązowy, trwałe na czynniki mokre i tarcie.

Przykład DLXIV. Obojętny roztwór 54,7 części soli dwusodowej kwasu 1-amino-4-(2'-metylo-3'-aminofenilo)-aminoantrachinono-2,5-dwusulfonowego w 1000 części wody zadaje się 24 częściami 2-metylosulfonylo-4,5-dwuchloro-6-metylopirymidyny i miesza się w ciągu 1 godziny w temperaturze 65°C. Wydzielający się przy tym kwas solny zobojętnia się bieżąc roztworem sody, utrzymując wartość pH = 6,5—7,5. Po zakończeniu reakcji wymiany otrzymuje się barwnik reaktywny o wzorze 102, który wysala się, odsąca, przemywa i suszy w temperaturze 30—40°C. Barwi on materiały celulozowe na czyste kolory niebieskie o dobrej trwałości na czynniki mokre, tarcie i światło.

Tablica 24

Przykład	Składnik czynny	Składnik bierny	Wartość pH	Odcień na celulozie
DXXXII	kw. 1-amino-4-nitrobenzeno-2-sulfonowy Następnie redukuje się grupę nitrową w poz. 4	1-(4'-sulfofenylo)-3-metylopirazon-5	5-6	żółty
DXXXIII	„	1-(4'-sulfofenylo)-3-karboksypirazon-5	5-6	czerwonawo-żółty
DXXXIV	kw. 1-amino-4-nitrobenzeno-2-sulfonowy	1-(3'-sulfofenylo)-3-metylo-5-amino-pirazol	6-7	czerwonawo-żółty
DXXXV	kw. 1-amino-3-acetyloaminobenzeno-6-sulfonowy (zmydla się)	1-(3'-sulfofenylo)-3-metylo-5-amino-pirazol	6-7	żółty
DXXXVI	„	1-(beta-hydroksyetylo)-3-metylo-pirazon-5	5-6	„
DXXXVII	2-mole kwasu 1-amino-3-acetyloaminobenzeno-6-sulfonowy (zmydla się)	1 mol dwupirazonu z kwasu 4,4'-dwyhydrazynodwubenzyl-2,2'-dwusulfonowego i estru etylowego kwasu acetylooctowego	5-6	„
DXXXVIII	1 mol kwasu 1-amino-3-acetyloaminobenzeno-6-sulfonowy (zmydla się)	1-(4'-sulfofenylo)-3-karboksypirazon-5	5-6	„
DXXXIX	kw. 1-amino-5-acetyloaminonaftaleno-3,7-dwusulfonowy (zmydla się)	„	5-6	czerwonawo-żółty
DXL	kw. 1-amino-2-metylobenzeno-4,6-dwusulfonowy	kw. 2-acetyloamino-5-naftolo-7-sulfonowy	7-8	pomarańczowy
DXLI	„	kw. 2-acetyloamino-8-naftolo-6-sulfonowy (zmydla się)	7-8	czerwony
DXLII	kw. 1-amino-2-metylobenzeno-4,6-dwusulfonowy	kw. 1-chloro-2-acetyloamino-5-naftolo-7-sulfonowy (zmydla się)	7-8	pomarańczowy
DXLIII	kw. 1-amino-benzeno-2-sulfonowy	kw. 1-acetyloamino-8-naftolo-4,6-dwusulfonowy (zmydla się)	7-8	czerwony
DXLIV	kw. 2-aminonaftaleno-3,6-dwusulfonowy	„	7-8	niebieskawo-czerwony
DXLV	kw. 2-aminonaftaleno-3,7-dwusulfonowy	kw. 1-acetyloamino-8-hydroksynaftaleno-4,6-dwusulfonowy (zmydla się)	7-8	„
DXLVI	kw. 2-aminonaftaleno-4,8-dwusulfonowy	„	7-8	„
DXLVII	kw. 2-aminonaftaleno-3,6-dwusulfonowy	kw. 1-acetyloamino-8-hydroksynaftaleno 3,6-dwusulfonowy (zmydla się)	7-8	niebieskawo-czerwony
DXLVIII	kw. 2-aminonaftaleno-4,8-dwusulfonowy	„	7-8	„
DXLIX	kw. 1-amino-4-metoksybenzeno-2-sulfonowy	kw. 2-(N-acetylo-N-metyloamino)-5-hydroksynaftaleno-7-sulfonowy (zmydla się)	7-8	żółtawo-czerwony
DL	„	kw. 2-(N-acetylo-N-metyloamino)-8-hydroksynaftaleno-6-sulfonowy (zmydla się)	7-8	czerwony
DLI	kw. 1-aminobenzeno-2-sulfonowy	„	7-8	„
DLII	kw. 1-aminobenzeno-3-sulfonowy	„	7-8	„
DLIII	kw. 1-aminobenzeno-4-sulfonowy	„	7-8	„
DLIV	kw. 1-amino-4-metylobenzeno-2-sulfonowy	„	7-8	„
DLV	kw. 1-amino-2,4-dwumetylobenzeno-6-sulfonowy	kw. 2-(N-acetylo-N-metyloamino)-8-hydroksynaftaleno-6-sulfonowy (zmydla się)	7-8	czerwony
DLVI	„	kw. 2-acetyloamino-8-hydroksynaftaleno-6-sulfonowy (zmydla się)	7-8	„
DLVII	„	kw. 2-acetyloamino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy (zmydla się)	7-8	„

Tablica 24

Przykład	Składnik czynny	Składnik bierny	Wartość pH	Odcień na celulozie
DLVIII	kwas 4-aminobenzeno-3,4'-dwo-sulfonowy	1-amino-3-acetyloaminobenzen	5-6	żółto-brązowy
DLIX	"	1-amino-3-hydroksyacetyloamino-benzen	5-6	"
DLX	"	kwas 1-aminonaftaleno-6-sulfonowy	5-6	"
DLXI	"	kwas 1-aminonaftaleno-7-sulfonowy	5-6	"
DLXII	"	kwas 1-amino-2-(4'-amino-2'-sulfo-fenilo)-1'(-azo)-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy	8	czarny

Niebieskie barwniki o podobnych własnościach otrzymuje się postępując jak wyżej, lecz stosując zamiast rozpuszczalnych w wodzie pochodnych antrachinonu — równoważne ilości także rozpu-

szczalnych w wodzie, acylowanych 2-metylo-sulfo-nylo-4,5- dwuchloro-6- metylopirymidyną pochodnych kwasu aminoantrachinonosulfonowego, podanych w następującej tablicy.

Tablica 25

Przykład	Rozpuszczalne w wodzie pochodne aminoantrachinonu
DLXV	Kwas 1-amino-4(3'-aminofenilo)-aminoantrachinono-2,5-dwusulfonowy
DLXVI	Kwas 1-amino-4,2'-chloro-3'-aminofenilo/-antrachinono-2,5-dwusulfonowy
DLXVII	Kwas 1-amino-4(2'-metylo-3'-metyloaminofenilo)-aminoantrachinono-2,5-dwusulfonowy
DLXVIII	Kwas 1-amino-4(4'-aminofenilo)-aminoantrachinono-2,6,3'-trójsulfonowy
DLXIX	Kwas 1-amino-4(3'-aminofenilo)-antrachinono-2,6,4-trójsulfonowy
DLXX	Kwas 1-amino-4(4'-aminofenilo)-aminoantrachinono-2,5,3'-trójsulfonowy
DLXXI	Kwas 1-amino-4(3'-aminofenilo)-aminoantrachinono-2,5,4'-trójsulfonowy
DLXXII	Mieszanina kwasów 1-amino-4(3'-aminofenilo)-aminoantrachinono-2,4',5- i 2,4',8-trójsulfonowego
DLXXIII	Oraz pochodne, które następnie sulfonuje się 5% oleum w temperaturze 20-30 °C: Kwas 1-amino-4(4'-4''-aminobenzilo(-fenilo)-aminoantrachinono-2-sulfonowy
DLXXIV	Kwas 1-amino-4(4'-metyloaminofenilo)-antrachinono-2-sulfonowy
DLXXV	Kwas 1-amino-4(3'-metyloaminofenilo)-antrachinono-2-sulfonowy
DLXXVI	Kwas 1-amino-4(2'-metyloaminofenilo)-aminoantrachinono-2-sulfonowy
DLXXVII	Kwas 1-amino-4(7'-aminonaftylo)-2'-aminoantrachinono-2-sulfonowy
DLXXVIII	Produkt kondensacji 1 mola chlorku cyjanurowego z 1 molem kwasu 1,4-dwuaminoantrachinono-2-sulfonowego, 1 mola kwasu anilino-2,5-dwusulfonowego i 1 mola etylenodwuaminy (jednostronnej), daje po acylowaniu 2,4-dwumetylosulfonylo-5-chloro-6-metylopirymidyną fioletowy barwnik reaktywny

Przykład DLXXIX. Wodny roztwór 107 g mieszaniny równych części molowych mono(m-amino-p-sulfofenilo)amidu kwasu Cu-ftalocyjanino-3,3', 3''-trójsulfonowego i dwu (m-amino-p-sulfofenilo) amidu kwasu Cu-ftalocyjanino-3,3',3''-trójsulfonowego uzupełnia się do 1,3 litra i nastawia na wartość pH = 7. Po podgrzaniu roztworu do temperatury 50—55°C, wprowadza się do niego 50 części 2,4-dwumetylosulfonylo-5-chloro-6-metylopirymidyny. Ciągłe mieszając temperaturę podnosi się o 5°C na godzinę, a końcowo w ciągu szeregu godzin ogrzewa się w temperaturze 65—70°C.

Równocześnie utrzymuje się wartość pH = 6,5—7,5 przez wkraplanie 3n-roztworu ługu sodowego, aż do przyłączenia przeciętnie do każdej cząstki barwnika co najmniej jednej reszty pirymidynowej co poznaje się po zużyciu ługu sodowego i co można stwierdzić oznaczeniem grup aminowych. Roztwór barwnika do przeróbki można przy danej wartości PH trochę podgrzać, nie obniżając znacznie zdolności reagowania barwnika z celulozą. Oddzielenie nieprzereagowanej 2,4-dwumety-

losulfonylo-5-chloro-6-metylopirymidyny i powstałych z niej produktów zmydlania, przeprowadza się przez przesączenie lub oddzielenie w separatorze.

Produkt reakcji wymiany wytrąca się przez dodanie 150 g soli kuchennej na 1 litr roztworu barwnika. Produkt odsącza się i suszy w próżni lub pod ciśnieniem atmosferycznym, w temperaturze 30°C. Otrzymuje się 195—200 g barwnika surowego, zawierającego jeszcze około 30% soli kuchennej. Przez rozprowadzenie tego barwnika 250 ml wody i ponowne odsączenie można zawartą sól usunąć prawie całkowicie.

Barwnik daje na materiałach celulozowych, metodą napawania-parowania, turkusowe wybarwienie, trwałe na czynniki mokre, tarcie i światło.

Mieszaninę barwników, zastosowaną jako materiał wyjściowy, można otrzymać znanymi sposobami, na przykład dodając do wodnej zawiesiny trójsulfochlorku ftalocyjaniny miedzi, w temperaturze 0—20°C i przy wartości pH około 6,5, 3 mole kwasu 2,4-dwuaminoobenzenosulfonowego i równocześnie katalizując reakcję zmydlania dodat-

kiem 3 moli pirydyny. Powstaje w ten sposób wyżej wymieniona mieszanina sulfonamidów ftalocyjaniny.

Identyczny produkt do wyżej uzyskanego barwnika reaktywnego otrzymuje się, jeśli jako materiał wyjściowy stosuje się mieszaninę, zawierającą podane składniki w stosunku molowym 4:1. Taką mieszaninę otrzymuje się identycznym sposobem i z tego samego trójsulfochlorku ftalocyjaniny miedzi i 2 moli kwasu 2,4-dwuaminobenzenosulfonowego.

Zamiast podanych materiałów wyjściowych można także zastosować takie, które zamiast atomu miedzi mają centralny atom niklu i wytwarzane są z 4,4',4''-trójsulfochlorku ftalocyjaniny miedzi, albo z 3,4',4'',4'''- lub 4,4',4'',4'''-czterosulfochlorków ftalocyjaniny, jak również wytworzone przy użyciu innych kwasów arylo-dwuaminosulfonowych, jak toluileno-2,4-dwuamino-5-sulfonowego, 4,4'-dwuaminodwubenzyl-2,2'-dwusulfonowego i naftyleno-1,5-dwuamino-3,7-dwusulfonowego. Produkty takie i ich wytwarzanie opisano wielokrotnie w literaturze patentowej. Reakcję wymiany tych związków z 2,4-dwumetylosulfonylo-5-chloro-6-metylopirymidyną lub 2-metylosulfonylo-4,5-dwuchloro-6-metylopirymidyną przeprowadza się zawsze w sposób, uprzednio podany.

Dotyczy to także reakcji wymiany z 2-metylosulfonylo-4,5-dwuchloro-6-metylopirymidyny z półproduktami ftalocyjaniny miedzi lub niklu, prowadzącej do zielonych barwników reaktywnych. Półprodukty ftalocyjanin otrzymuje się przez polichlorosulfonowanie kwasem chlorosulfonowym (3,3',3'',3'''/cztero-p- toliomerkapto)- Cu-ftalocyjaniny, kondensację jednej lub dwóch grup chloro-

fenylenodwuamino-4-sulfonowym lub kwasem 1,4-fenylenodwuamino-3-sulfonowym i zmydlenie pozostałych grup chloro-sulfonowych. Także jednorodnie lub mieszane produkty arylowania lub alkilowania, zawierające grupy aminowe i sulfonowe, trój- i czteromerkapto-ftalocyjaniny miedzi lub niklu można przeprowadzić w analogiczny sposób w wartościowe, zielone barwniki reaktywne, przez acylowanie ich grupy aminowej 2,4-dwumetylosulfonylo-5-chloro-6-metylopirymidyną.

Przykład DLXXX. Postępuje się według sposobu, podanego w przykładzie CCCXLIV, lecz otrzymany półprodukt barwnika sprzęga się nie ze związkiem dwuazowym, wytworzonym z 17,5 części kwasu 2-aminobenzenosulfonowego w obecności 12 części sody, przy końcowej wartości pH = 7, ze związkiem dwuazowym, otrzymanym z 20,8 części kwasu 3-chloroanilino-6-sulfonowego. Wytwarza się w ten sposób barwnik reaktywny o wzorze 103, dający na materiałach celulozowych, w długiej kąpieli o temperaturze 40°C, lub według jednej z zwykłych dla barwników reaktywnych metod napawania lub drukowania, w obecności sody jako środka wiążącego kwas, wybarwienia lub druki o czystej, czerwonej barwie, trwałe na czynniki mokre.

W analogiczny sposób otrzymuje się barwniki reaktywne, stosując do acylowania 2-metylosulfonylo-4,5-dwuchloro-6-metylopirymidynę, przy czym acyluje się grupy aminowe składników sprzęgania podanych w poniższej tabeli 26 oraz sprzęgając powstały półprodukt barwników z podanymi w tej tabeli składnikami dwuazowymi. Tymi wartościowymi barwnikami można barwić materiały celulozowe, przede wszystkim w obecności sody, na podane w tabeli kolory.

Tabela 26

Przykład	Składnik czynny	Składnik bierny	Wartość pH	Odcień
DLXXXI	kwas 1-amino-4-metoksybenzeno-6-sulfonowy	kwas 1-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy	7-8	fioletowy
DLXXXII	„	kwas 1-amino-8-hydroksynaftaleno-4,6-dwusulfonowy	7-8	czerwonawo-fioletowy
DLXXXIII	kwas 1-amino-4-metoksybenzeno-6-sulfonowy	kwas 2-amino-5-hydroksynaftaleno-1,7-dwusulfonowy	7	szkarłatny
DLXXXIV	kwas 1-amino-5-chlorobenzeno-2-sulfonowy	„	7	pomarańczowy
DLXXXV	kwas 1-aminobenzeno-3-sulfonowy	„	7	„
DLXXXVI	kwas 1-aminobenzeno-4-sulfonowy	„	7	„
DLXXXVII	„	kwas 2-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy	7-8	szkarłatny
DLXXXVIII	(beta-sulfoetylo)-amid kwasu 4-aminobenzoowego	kwas 1-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy	7-8	czerwony
DLXXXIX	kwas 1-amino-4-sulfoacetyloaminobenzeno-6-sulfonowy	„	7-8	fioletowy
DXC	kwas 1-amino-3-sulfoacetyloaminobenzeno-6-sulfonowy	kwas 2-amino-5-hydroksynaftaleno-1,7-dwusulfonowy	7	pomarańczowy
DXCI	1-amino-4-sulfoacetyloamino-benzen	kwas 2-amino-5-hydroksynaftaleno-1,7-dwusulfonowy	7	szkarłatny
DXCII	kwas 1-aminobenzeno-2,4-dwusulfonowy	1-(2'-metylo-3'-amino-5'-sulfonylo)-3-metylopirazon-5	6	żółty
DXCIII	kwas 2-aminonaftaleno-4,8-dwusulfonowy	„	6	„

Uwaga: W powyższej tabeli pH w kolumnie 4 oznacza wartość pH środowiska sprzęgania.

Przykład DXCIV. Postępuje się według sposobu, podanego w przykładzie CCCLVI, lecz półprodukt barwnika, wytworzony z kwasu 1,3-dwumaminobenzeno-6-sulfonowego i 2-metylosulfonylo-4,5-dwuchloro-6-metylopirymidyny, po zdwuazowaniu w temperaturze 10°C, przy wartości pH = 6,5—7,5, sprzęga się z roztworem 40,5 części soli sodowej kwasu 2-sulfoacetyloamino-5-hydroksynaftaleno-7-sulfonowego. Otrzymuje się barwnik reaktywny o wzorze 104, barwiący materiały celulozowe, według zwykle stosowanych metod, w obecności sody jako środka wiążącego kwas, na trwałe odcienie pomarańczowe.

Przykład DXCV. Postępuje się jak w przykładzie DXXXI, lecz zamiast barwnika aminoazowego stosuje się 53,15 części soli dwusodowej

barwnika aminoazowego, wytworzonego przez sprzęganie zdwuazowanego kwasu 1-amino-4-nitrobenzeno-2-sulfonowego z 1-(2'-chloro-5'-sulfofenylo)-3-metylopirazonem-5 i następnie redukcję grupy nitrowej siarczkiem sodowym. Po acylowaniu tego barwnika aminoazowego 2,4-dwumetylosulfonylo-5-chloro-6-metylopirymidyną otrzymuje się również wartościowy barwnik reaktywny, którym można barwić materiały celulozowe, według zwykłych metod barwienia i druku, na trwałe, żółte kolory.

Podane barwniki reaktywne otrzymuje się, jeśli zamiast wyżej wymienionego barwnika aminoazowego, zastosuje się barwnik aminoazowy, wytworzony ze składników, podanych w tablicy 27 i acyluje się go 2-metylosulfonylo-4,5-dwuchloro-6-metylopirymidyną.

Tablica 27

Przykład	Składnik czynny	Składnik bierny	Odcień
DXCVI	kwas 1-amino-4-nitrobenzeno-2-sulfonowy (redukuje się)	1-/2'-metylo-4'-sulfofenylo-3-metylopirazon-5	żółty
DXCVII	"	1-(2'-metylo-4'-dwusulfonylo)-3-metylopirazon-5	"
DXCVIII	"	1-(2'-metylo-4'-sulfo-6'-chlorofenylo)-3-metylopirazon-5	"
DXCIX	"	1-(2',5'-dwuchloro-4'-sulfofenylo)-3-metylopirazon-5	"
DC	kwas 1-amino-3-acetyloaminobenzeno-6-sulfonowy (zmydla się)	1-/2'-metylo-4'-sulfofenylo-3-metylopirazon-5	zielonkawo-żółty
DCI	"	1-(4'-sulfofenylo)-3-metylopirazon-5	"
DCII	"	1-(2'-metylo-4'-sulfofenylo)-3-karboksy-pirazon-5	"
DCIII	"	1-/2'-chloro-4'-sulfofenylo-3-karboksy-pirazon-5	"

Przykład DCIV. W 700 częściach wody rozpuszcza się z odczynem obojętnym 58 części barwnika o wzorze 105, wytworzonego przez sprzęganie zdwuazowanego kwasu 1-hydroksy-2-amino-4-chlorobenzeno-5-sulfonowego z kwasem 2-metyloamino-8-hydroksynaftaleno-6-sulfonowym i przekształcenie uzyskanego barwnika azowego w jego kompleksy miedziowy. Następnie dodaje się 24 części drobnosproszkowanej 2-metylosulfonylo-4,5-dwuchloro-6-metylopirymidyny i po podgrzaniu do temperatury 60—65°C, stale zobojętniając roztworem sody do wartości pH = 7—7,5 wydzielający się kwas solny, miesza się do zaniku wolnej grupy aminowej. Utworzony barwnik reaktywny o wzorze 106 wysala się, odsącza, przemywa i suszy w temperaturze 30—40°C. Barwi on materiały celulozowe, według jednej z uprzednio opisanych metod, na bardzo trwałe kolory fioletowe.

Barwniki o podobnych własnościach otrzymuje się, analogicznie do wyżej opisanego sposobu postępowania, przez wytworzenie ze składników dwuazowych i azowych, podanych w tablicy 28 barwników mono- i disazowych i następnie przeprowadzenie tych barwników w ich kompleksy miedziowe, prostym, odmetylowującym lub utleniającym miedziowaniem.

Przykład DCXVIII. Postępuje się według sposobu, podanego w przykładzie DLXIV, lecz za-

miast 54,7 części soli dwusodowej kwasu 1-amino-4-[(2'-metylo-3'-aminofenylo)-amino]-antrachinono-2,5-dwusulfonowego, stosuje się 63,5 części soli trójsodowej kwasu 1-amino-4-[(3'-aminofenylo)-amino]-antrachinono-2,4,6'- (lub) -2,2',6'-trójsulfonowego. Otrzymuje się barwnik reaktywny, który barwi włókna celulozowe, według jednej ze zwykłych metod barwienia, na czyste kolory czerwono-niebieskie, o bardzo dobrej trwałości na czynniki mokre.

Przy zastosowaniu równoważnych ilości kwasu 1-amino-4-(3'-aminofenyloamino)-antrachinono-2,5,8-trójsulfonowego otrzymuje się również wartościowy barwnik reaktywny, barwiący bawełnę na trwałe kolory szaro-niebieskie.

Przykład DCXIX. W 300 częściach wody rozpuszcza się z odczynem obojętnym 30,4 części kwasu 2-amino-2-oksynaftaleno-3,6-dwusulfonowego, podgrzewa do temperatury 60—65°C i dodaje się 25 części 2,4-dwumetylosulfonylo-5-chloro-6-metylopirymidyny. W ciągu 1 godziny dodaje się mieszając 40 części 15% roztworu sody, przez co utrzymuje się wartość pH = 6—7,5. Produkt acylowania częściowo wytrąca się.

Świeżo przygotowany roztwór soli dwuazonowej, otrzymany z 13,6 części kwasu p-aminobenzylosulfonowego, wkrapla się w temperaturze 0—5°C do zawiesiny produktu acylowania, zada-



Tablica 28

Przykład	Składnik czynny	Składnik bierny	Wartość pH	Odcień
DCV	kwasy 1-hydroksy-2-amino-4-chlorobenzeno-5-sulfonowy	kwasy 2-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy	10	czerwonawo-fioletowy
DCVI	"	kwasy 1-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy	10	niebieskawo-fioletowy
DCVII	kwasy 2-aminonaftaleno-4,6,8-trójsulfonowy (utleniająco miedziuje się)	kwasy 2-hydroksy-6-acetyloamino-naftaleno-4-sulfonowy (zmydla się)	8-9	czerwonawo-niebieski
DCVIII	kwasy 1-amino-2-hydroksy-6-nitronaftaleno-4-sulfonowy (redukuje się)	kwasy 1-hydroksy-8-etoksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy	10	niebieski
DCIX	kwasy 1-hydroksy-2-aminobenzeno-4,6-dwusulfonowy	kwasy 2-hydroksy-3-aminonaftaleno-5,7-dwusulfonowy	10	czerwony
DCX	kwasy 2-aminonaftaleno-4,8-dwusulfonowy (utleniająco miedziuje się)	kwasy 2-hydroksy-3-aminonaftaleno-5,7-dwusulfonowy	8-9	niebieski
DCXI	kwasy 2-aminonaftaleno-4,6,8-trójsulfonowy (utleniająco miedziuje się)	kwasy 2-hydroksy-3-aminonaftaleno-7-sulfonowy	8-9	"
DCXII	kwasy 3-metoksy-4-amino-6-metyloazobenzeno-2'-4'-dwusulfonowy (miedziuje się odmetylowująco)	kwasy 2-metyloamino-5-hydroksynaftaleno-7-sulfonowy	10	granatowy
DCXIII	"	kwasy 2-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy	10	granatowy
DCXIV	"	kwasy 2-amino-5-hydroksynaftaleno-1,7-dwusulfonowy	10	"
DCXV	kwasy 3-metoksy-4-amino-6-metyloazobenzeno-2',5'-dwusulfonowy (miedziuje się odmetylowująco)	kwasy 2-metyloamino-5-hydroksynaftaleno-7-sulfonowy	10	"
DCXVI	kwasy 3-metoksy-4-amino-6-metyloazobenzeno-2',5'-dwusulfonowy (miedziuje się odmetylowująco)	kwasy 2-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy	10	granatowy
DCXVII	"	kwasy 2-amino-5-hydroksynaftaleno-1,7-dwusulfonowy	10	"

pH w powyższej tablicy oznacza wartość pH środowiska sprzęgania.

nego uprzednio 12,5 częściami sody. Po dalszym mieszanii w ciągu 5 godzin w temperaturze łaźni z lodem, barwnik wysala się solą kuchenną, odsącza, przemywa rozcieńczonym roztworem soli kuchennej i suszy w suszarce próżniowej w temperaturze 30°C. Wytworzony barwnik odpowiada wzorowi 107.

Jeśli postępuje się w powyższy sposób, lecz zamiast 30,4 części kwasu 2-amino-8-oksynaftaleno-3,6-dwusulfonowego zastosuje się 30,4 części kwasu 2-amino-5-oksynaftaleno-1,7-dwusulfonowego, acyluje się 2-metylosulfonylo-4,5-dwuchloro-6-metylopirymidyną i sprzęga się składniki bierne, zawierające grupy reaktywne ze zdwuazowanym kwasem p-aminobenzylsulfonowym, otrzymuje się łatwo rozpuszczalny w wodzie barwnik reaktywny, barwiący tkaniny, zawierające włókna celulozowe, na jaskrawy kolor czerwonawo-pomarańczowy.

Tkaninę bawełnianą lub wiskozową napawa się w napawarce kąpielą o temperaturze 20—25°C, zawierającą na litr roztworu 30 g barwnika, opi-

sanego w pierwszej części tego przykładu, 100 g mocznika i 20 g sody, tkaninę wyżyma się do zawartości wilgoci około 100% i nawija się ją na wałek. Po 24-godzinnym leżakowaniu w temperaturze pokojowej tkaninę płucze się w zwykły sposób i działa się mydłem w temperaturze wrzenia, a potem suszy. Otrzymuje się jaskrawe, szkarłatne wybarwienie o dobrej trwałości na czynniki mokre i światło.

Tkaninę bawełnianą lub wiskozową napawa się w napawarce kąpielą, zawierającą na litr roztworu 30 g barwnika z pierwszej części przykładu, 100 g mocznika i 20 g sody, w temperaturze 20—25°C, po czym tkaninę wyżyma się do zawartości wilgoci około 100% i paruje w ciągu 30 sekund w temperaturze 103°C. Po wypłukaniu i działaniu mydłem w temperaturze wrzenia i suszeniu otrzymuje się również szkarłatne wybarwienie o jaskrawym odcieniu i dobrej trwałości na czynniki mokre i światło.

Tkaninę bawełnianą napawa się w kąpielu o temperaturze 20—25°C, zawierającej w litrze roz-

tworu 20 g barwnika, opisanego w pierwszej części przykładu i 0,5 g niejonowego środka zwilżającego (na przykład alkoholu oleilowego, skondensowanego z polioksyetylenem), jak również 150 g mocznika i 15 g kwaśnego węgla sodowego. Następnie tkaninę wyżyma się między dwoma walcami gumowymi do zawartości wilgoci około 100%. Po suszeniu w temperaturze 50—60°C tkaninę dogrzewa się przez 10 minut w temperaturze 140°C, po czym płucze się dokładnie gorącą wodą i gotując w ciągu 10 minut zadaje się roztworem, zawierającym w litrze wody 5 g mydła marsylskiego i 2 g sody. Po płukaniu i suszeniu otrzymuje się jaskrawe, szkarłatne wybarwienie o dobrej trwałości na czynniki mokre i światło.

Jeśli drukuje się tkaninę celulozową pastą drukarską, zawierającą 30 g barwnika, opisanego w pierwszej części przykładu, 100 g mocznika, 300 g wody, 500 g zagęszczenia alginianowego (60 g alginianu sodowego na 1 kg zagęszczenia), 10 g sody i 10 g soli sodowej kwasu 3-nitrobenzenosulfonowego i uzupełnioną wodą do 1 kg, następnie suszy się i paruje w odpowiednim parowniku w ciągu 30 sekund, w temperaturze 103—115°C, to otrzymuje się po wypłukaniu i działaniu mydłem w temperaturze wrzenia intensywne, szkarłatne wybarwienie o dobrych trwałościach.

100 części wełny wprowadza się w temperaturze 40°C do kąpieli, zawierającej w 5000 części wody 1,5 części barwnika, opisanego w pierwszej części przykładu, jak również 6 części 30% kwasu octowego oraz 0,5 części polioksyetylowanej pochodnej stearyloaminy, zawierającej grupy hydroksylowe. Temperaturę kąpieli barwiącej podnosi się w ciągu 30 minut do wrzenia i następnie barwi w ciągu 1 godziny gotując. Po wypłukaniu i wysuszeniu otrzymuje się żywe, szkarłatne wybarwienie o dobrych trwałościach na pranie, spłisnianie i światło.

Przykład DCXX. 28,9 części soli jednosodowej kwasu 2-amino-1-metylobenzeno-3,5-dwusulfonowego dwuazuje się i otrzymany związek dwuazowy sprzęga się z 13,7 części 1-amino-2-metoksy-5-metylobenzenu. Otrzymany barwnik monoazowy wyodrębnia się lub też bez oddzielenia poddaje się natychmiast w roztworze dwuazowaniu i sprzęga w środowisku alkalicznym z 25,3 częściami kwasu 2-metyloamino-5-hydroksynaftaleno-7-sulfonowego. Otrzymany barwnik disazowy wysala się przez dodatek chlorku sodowego, odsacza i wyodrębniony produkt metalizuje się w ciągu 5 godzin, w temperaturze 95—100°C, z dodatkiem około 50 części krystalicznego siarczianu miedziowego, 40 części dwuetanoloaminy i 50 części amoniaku (gęstość 0,88).

Z roztworu miedziującego wyodrębnia się barwnik przez dodatek soli i ostrożne zakwaszenie. Miedziowany barwnik aminodisazowy acyluje się następnie w roztworze wodnym, przy wartości pH = 7—8, w temperaturze 60—65°C, 24 częściami 2-metylosulfonylo-4,5-dwuchloro-6-metylopirymidyny, przy czym wartość pH utrzymuje się przez dodawanie sody. Po zakończeniu acylowania wyodrębnia się barwnik za pomocą chlorku sodowego i suszy w temperaturze 35°C. Barwnik ten odpo-

wiada pod postacią wolnego kwasu sulfonowego wzorowi 108.

Barwi on tkaniny celulozowe, według metod, znanych dla barwników reaktywnych, na kolory granatowe, trwałe na czynniki mokre i światło.

W podobny sposób można otrzymać zgodnie z wynalazkiem dalsze barwniki, jeżeli wyżej wymieniony barwnik monoazowy, uzyskany z kwasu 2-amino-1-metylobenzeno-3,5-dwusulfonowego i 1-amino-2-metoksy-5-metylobenzenu łączy się odpowiednio do podanego wyżej sposobu z kwasami aminonaftalenosulfonowymi, wymienionymi w kolejnej tablicy, oraz acyluje się 2-metylosulfonylo-4,5-dwuchloro-6-metylopirymidyną.

Składnik sprzęgania	Wybarwienie
Kwas 2-amino-5-hydroksynaftaleno-1,7-dwusulfonowy	niebieskie
Kwas 2-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy	„

Przykład DCXXI. 0,1 mola kwasu 4-ureido-2-amino-1-hydroksybenzeno-5-sulfonowego poddaje się dwuazowaniu i sprzęga w środowisku alkalicznym od sody z 0,1 mola kwasu 1-amino-8-hydroksynaftaleno-2,4-dwusulfonowego. Roztwór sprzęgania nastawia się ługiem sodowym na zawartość NaOH 2 mole/litr i następnie gotuje się pod chłodnicą zwrotną do zmydlenia grupy ureidowej. Po ostudzeniu zobojętnia się kwasem solnym. Barwnik poddaje się metalizacji przez dodatek 25 części siarczianu miedzi i 100 części 2n ługu sodowego, przy wartości pH = 4—6 w temperaturze 45°C i następnie przy wartości pH = 7—7,5, w temperaturze 60—70°C acyluje się dodatkiem 0,1 mola 2-metylosulfonylo-4,5-dwuchloro-6-metylopirymidyny. Otrzymany barwnik o wzorze 109 wysala się. Daje on na bawełnie niebieskie wybarwienia.

Przykład DCXXII. Obojętną pastę 3,3,3'-trójsulfochlorku Cu-ftalocyjaniny, otrzymaną z 600 g technicznej, 96% ftalocyjaniny miedzi, rozprowadza się niewielką ilością wody, nastawia na 4 litry i poddaje reakcji wymiany z 216 g N-metylo-N-(4'-amino-2'-sulfofenylo)-aminy z dodatkiem 300 ml (=295 g) pirydyny w temperaturze początkowej 0—3°C i końcowej 20—35°C, a następnie z powstałego roztworu dwusulfo-Cu-ftalocyjaninomonosulfo-(8'-sulfo-4'-metyloaminometylo-anilidu) oddestylowuje się z parą wodną pirydynę, przy wartości pH = 9. Do podgrzanego do 60°C roztworu wsypuje się stopniowo, w ciągu 1—2 godzin, 330 g drobno sproszkowanej 2-metylosulfonylo-4,5-dwuchloro-6-metylopirymidyny, utrzymując wartość pH = 7,5—8,5 przez dodawanie rozcieńczonego ługu sodowego. Jednocześnie według potrzeby mieszaninę reakcyjną rozcieńcza się na tyle wodą, aby barwnik pozostawał ciągle w roztworze.

Otrzymuje się 10 litrów roztworu barwnika, który oddziela się od nadmiaru środka acylującego, nastawia się na wartość pH = 7 przez dodanie kwasu octowego i barwnik wytrąca się przez domieszanie 2,5 litra stężonego roztworu soli kuchennej.

Po odsączeniu i wysuszeniu w temperaturze 30°C otrzymuje się czysty, turkusowo-niebieski barwnik, który w środowisku alkalicznym od sody, w temperaturze 40–60°C wiąże się z bawełną z bardzo dobrą wydajnością i trwałością na pranie.

Jeżeli użyje się jako materiału wyjściowego 3,3',3"-trójsulfochlorku Ni-ftalocyjaniny, to uzyskuje się tylko nieco bardziej zielonkawy błękit turkusowy, o równie wartościowych właściwościach.

Przykład DCXXIII. 0,1 mola barwnika aminoazowego o wzorze 110, otrzymanego według danych patentu niemieckiego Nr 1115 865, przez sprzężenie związku dwuazoniowego z kwasu 1-aminonaftaleno-4,8-dwusulfonowego z kwasem 1-aminonaftaleno-6-sulfonowym, dalsze dwuazowanie otrzymanego barwnika aminoazowego, sprzężenie z równoważną ilością kwasu 2,5-dwuamino-4,8-dwusulfonowego i przegrupowanie w aminotriazol, rozpuszcza się przy wartości pH = 6 w 1000 części objętościowych wody i miesza się z 24 częściami 2-metylosulfonylo-4,5-dwuchloro-6-metylopirymidyny w temperaturze 60–65°C, stale mieszając, zobjętnia się roztworem sody wydzielając się kwas solny, aż do zakończenia reakcji. Następnie wytrąca się barwnik przez dodanie chlorku sodowego, oddziela się, suszy pod próżnią w temperaturze 50°C.

Przykład DCXXIV. 38,9 części barwnika, otrzymanego przez sprzężenie w środowisku alkalicznym od sody kwasu 6-nitro-2-diazo-1-hydroksybenzeno-4-sulfonowego z 2-hydroksynaftaleniem, miesza się z 200 częściami wody przy wartości pH = 8, w temperaturze 70–80°C. Do tej zawiesiny wprowadza się 67,9 części związku chromokompleksowego barwnika azowego, zawierającego na jedną cząsteczkę barwnika jeden atom chromu, otrzymanego z kwasu 4-chloro-2-diazo-1-hydroksybenzeno-6-sulfonowego i kwasu 1-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowego, przy czym wartość pH utrzymuje się w granicach 7–9, przez wkraplanie roztworu sody. Po 20 minutach ogrzewania w temperaturze 70–80°C, powstaje ciemno-niebieski roztwór. Chromatogram papierowy wykazuje, że wytworzył się jednorodny kompleks mieszany. Związek ten poddaje się w ciągu 1 godziny, w temperaturze 65°C i przy wartości pH = 7–8, acyloowaniu 26 częściami 2-metylosulfonylo-4,5-dwuchloro-6-metylopirymidyny, przy czym wartość pH utrzymuje się w podanych granicach przez wkraplanie roztworu sody. Otrzymany barwnik wysala się 20% roztworem chlorku potasowego, odsącza i suszy w temperaturze 30°C.

Otrzymuje się ciemny proszek, rozpuszczalny w wodzie z zabarwieniem niebiesko-szarym. Barwnik ten jako sól pięciosodowa odpowiada wzorowi 111.

Barwi on bawełnę, według metod podanych w przykładach CCCXXVII–CCCXXIX, w odcieniach szarych do czarnych. Ze składników wyjściowych, podanych w tablicy 29 można również otrzymać wartościowe barwniki, według opisanego w niniejszym przykładzie sposobu. Dla otrzymywania tych barwników stosuje się zawsze, pod postacią kom-

pleksu chromowego 1:1, barwnik azowy, noszący w kompleksie mieszanym 2:1 grupę reaktywną.

62,0 części soli trójsodowej barwnika, otrzymanego przez sprzężenie, w środowisku alkalicznym od sody, zdwuazowanego kwasu 4-chloro-2-amino-1-hydroksybenzeno-6-sulfonowego z kwasem 1-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowym, miesza się w 300 częściach wody, w temperaturze 70–80°C, przy wartości pH = 8–9, z 54,2 częściami 1:1 chromokompleksu barwnika, otrzymanego z kwasu 6-nitro-1-diazo-2-hydroksynaftaleno-4-sulfonowego i 2-hydroksynaftalenu. Po 10 minutach powstaje ciemnoniebieski roztwór.

Mieszany kompleks acyluje się około jednej godziny w temperaturze 60–65°C, przy wartości pH = 6,5–7,5, 26 częściami 2-metylosulfonylo-4,5-dwuchloro-6-metylopirymidyny. Wartość pH utrzymuje się w czasie reakcji na stałym poziomie, przez wkraplanie roztworu sody. Acylowany barwnik wytrąca się 20% roztworem chlorku sodowego, odsącza i suszy w temperaturze 30°C, przedstawia go pod postacią soli pięciosodowej wzór 112. Stosując ten barwnik otrzymuje się, według metody opisanej w przykładzie CCCXXIX, niebiesko-szary druk o doskonałej trwałości na światło i pranie.

Przykład DCL. 6 g kwasu 1-amino-4-(4'-aminofeniloamino)-antrachinono-2,5,8-trójsulfonowego rozpuszcza się w postaci soli sodowej w 180 ml wody, w temperaturze 40°C, nastawia się wartość pH roztworu na 8 i wprowadza się w temperaturze 65–70°C, małymi porcjami, 3 g 2-metylosulfonylo-4,5-dwuchloro-6-metylopirymidyny. Równocześnie wkrapla się rozcieńczony ług sodowy tak, aby w czasie reakcji utrzymać wartość pH = 7,5–8,5. Miesza się tak długo w temperaturze 65–70°C, aż zaniknie całkowicie produkt wyjściowy, odsącza nadmiar pochodnej pirymidyny i wysala się w temperaturze 10°C taką ilością chlorku sodowego, by powstał jego 10% roztwór. Produkt odsącza się, przemywa roztworem soli kuchennej i otrzymany barwnik o wzorze 113 suszy pod próżnią, w temperaturze poniżej 40°C. Otrzymuje się około 8,5 g barwnika, pod postacią niebiesko-zielonych igieł.

Barwnik ten barwi bawełnę, według zwykłych dla barwników reaktywnych metod, w intensywnych, niebiesko-zielonych odcieniach, o dobrych trwałościach na czynniki mokre i światło.

Użyty jako produkt wyjściowy kwas 1-amino-4-(4'-aminofenilo-amino)-antrachinono-2,5,8-trójsulfonowy otrzymuje się następująco: 31,2 g p-fenylenodwuaminy wprowadza się w atmosferze azotu do roztworu 62 g soli sodowej kwasu 1-amino-4-bromo-2,5,8-trójsulfonowego i 12 g sody i w obecności pasty CuCl miesza się w temperaturze 40°C do zaniku dwusulfonowego kwasu bromoaminowego. Następnie do roztworu dodaje się rozcieńczonego kwasu solnego, wytrącający się przy tym barwnik odsącza przemywa rozcieńczonym kwasem solnym, po czym wprowadza się do 300 ml wody i zadaje taką ilością rozcieńczonego wodorotlenku sodowego, aż produkt rozpuści się i nastę-

Tablica 29

Przykład	Kompleks chromowy 1 : 1	Barwnik niemetalizowany	Odcień na bawełnie
DCXXV	kwas 4-nitro-2-amino-1-hydroksybenzeno-6-sulfonowy → kwas 1-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy	4-nitro-2-amino-1-hydroksybenzen → 2-hydroksynaftalen	czarny
DCXXVI	"	"	"
DCXXVII	"	"	"
DCXXVIII	kwas 4-nitro-2-amino-1-hydroksybenzeno-6-sulfonowy → kwas 1-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy	4-nitro-2-amino-1-hydroksybenzen → kwas 2-hydroksynaftaleno-6-sulfonowy	czarny
DCXXIX	"	"	"
DCXXX	"	4-nitro-2-amino-1-hydroksybenzen → kwas 1-hydroksynaftaleno-4-sulfonowy	granatowy
DCXXXI	"	kwas 6-nitro-2-amino-1-hydroksybenzeno-4-sulfonowy → 2-hydroksynaftalen	czarny
DCXXXII	"	4-nitro-2-amino-1-hydroksybenzen → 1-acetyloamino-7-hydroksynaftalen	"
DCXXXIII	"	kwas 6-nitro-1-amino-2-hydroksynaftaleno-4-sulfonowy → 2-hydroksynaftalen	"
DCXXXIV	"	kwas 4-nitro-2-amino-1-hydroksynaftaleno-6-sulfonowy → 2-hydroksynaftalen	"
DCXXXV	kwas 4-chloro-2-amino-1-hydroksybenzeno-6-sulfonowy → kwas 1-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy	4-nitro-2-amino-1-hydroksybenzen → kwas 2-hydroksynaftaleno-6-sulfonowy	niebiesko-czarny
DCXXXVI	"	"	"
DCXXXVII	"	4-nitro-2-amino-1-hydroksybenzen → kwas 2-hydroksynaftaleno-6-sulfonowy	"
DCXXXVIII	"	4-chloro-2-amino-1-hydroksybenzen → 2-hydroksynaftalen	granatowy
DCXXXIX	"	4-nitro-2-amino-1-hydroksybenzen → kwas 1-acetyloamino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy	niebieski
DCXL	"	4-nitro-2-amino-1-hydroksybenzen → kwas 1-amino-8-hydroksynaftaleno-2,4-dwusulfonowy	granatowy
DCXLI	"	kwas 6-nitro-1-amino-2-hydroksynaftaleno-4-sulfonowy → 2-hydroksynaftalen	niebiesko-czarny
DCXLII	kwas 4-chloro-2-amino-1-hydroksybenzeno-6-sulfonowy → kwas 1-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy	kwas 2-aminobenzeno-1-karboksy 5-sulfonowy → 1-fenilo-3-metylopirazolon-5	szaro-zielony
DCXLIII	kwas 4-nitro-2-amino-1-hydroksybenzeno-6-sulfonowy → kwas 1-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy	kwas 6-nitro-1-amino-2-hydroksynaftaleno-4-sulfonowy → 2-hydroksynaftalen	czarny
DCXLIV	kwas 4-chloro-2-amino-1-hydroksybenzeno-6-sulfonowy → kwas 1-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy	4-chloro-2-amino-1-hydroksybenzen → 1-/4'-sulfofenilo-3-metylopirazolon 5	fioletowy
DCXLV	kwas 4-metylo-2-amino-1-hydroksybenzeno-6-sulfonowy → kwas 1-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy	4-chloro-2-amino-1-hydroksybenzen → kwas 2-hydroksynaftaleno-6-sulfonowy	czerwonawo-niebieski
DCXLVI	kwas 4-nitro-2-amino-1-hydroksybenzeno-6-sulfonowy → kwas 1-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy	5-nitro-2-amino-1-hydroksybenzen → kwas 2-hydroksynaftaleno-6-sulfonowy	czarny
DCXLVII	kwas "	4-nitro-2-amino-1-hydroksybenzen → kwas 2-hydroksynaftaleno-8-sulfonowy	"
DCXLVIII	kwas 4-nitro-2-amino-1-hydroksybenzeno-6-sulfonowy → kwas 1-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy	4-nitro-2-amino-1-hydroksybenzen → kwas 1-hydroksynaftaleno-5-sulfonowy	czarny
DCXLIX	"	6-nitro-4-chloro-1-hydroksybenzen → kwas 1-hydroksynaftaleno-5-sulfonowy	"

nie wytrąca się na ciepło barwnik w postaci jego soli sodowej, przemywa i suszy.

Użyte w wyżej wymienionych przykładach składniki reaktywne można wzajemnie wymieniać w identycznych, względnie podobnych warunkach reakcji.

W ten sposób zastosować można w reakcjach wymiany, zgodnie z powyższymi przykładami, zamiast podanych tam składników reaktywnych, składniki reaktywne wymienione przy omawianiu nadających się do reakcji wymiany związków heterocyklicznych, uzyskując identyczne lub podobne rezultaty.

Przykład DCLI. 79,9 części związku aminoazowego, otrzymanego według danych patentu belgijskiego Nr 599 581, o wzorze 114, rozpuszcza się w temperaturze 60—65°C w 500 częściach wody i w tej temperaturze, stale mieszając, dodaje się 24 części 2-metylosulfonylo-4,5-dwuchloro-6-metylopirymidyny. Wydzielający się powoli kwas solny zubożętnia się roztworem sody, przy czym utrzymuje się wartość pH = 5—6. Po zakończeniu kondensacji barwnik wysala się przez dodanie 150 części chloru potasowego, oddziela się barwnik i suszy pod próżnią, w temperaturze 50°C. Otrzymuje się ciemny proszek, rozpuszczalny w wodzie z niebieskim zabarwieniem, barwiący bawełnę w odcieniach czerwono-niebieskich, o doskonałych trwałościach na pranie i światło.

Środki barwiące, zgodnie z wynalazkiem, zawierają obok barwnika, również sole, pochodzące częściowo z syntezy barwników i/lub dodawane do nastawiania odczynu, jak również ewentualnie inne dodawane w toku syntezy środki pomocnicze.

Przykład DCLII. 12,5 części 3-amino-4-sulfo-benzyl-N-metyloaminy rozpuszcza się w 150 częściach objętościowych stężonego kwasu solnego. Do tego roztworu wkrapla się 4 części azotynu sodowego w 20 częściach objętościowych wody. Otrzymany, klarowny roztwór soli dwuazoniowej wkrapla się do roztworu wodnego równoważnej ilości molowej kwasu 1-N-benzoilamino-8-oksy-naftaleno-4,6-dwusulfonowego i 16 części kwaśnego węglanu sodowego w 200 częściach objętościowych wody.

Częściowo wytrącony barwnik rozpuszcza się ponownie przez dodanie 2000 części objętościowych wody. Następnie w temperaturze 55—60°C dodaje się 2,4-dwumetylosulfonylo-6-metylopirymidyny, przy czym wartość pH utrzymuje się przez wkraplanie roztworu sody w granicach 7—8. Po zakończeniu acylowania, co można poznać po zużyciu sody, barwnik wytrąca się 10% soli kuchennej, odsącza, wyciska i suszy w suszarce próżniowej, w temperaturze 30°C. Otrzymany barwnik niebieskawo-czerwony odpowiada pod postacią wolnego kwasu wzorowi 115.

Przykład DCLIII. Do lodowatej zawiesiny wodno-metanolowej 50,1 części 2,4,6-trójfenylosulfonylo-1,3,5-triazyny, zawierającej 2 części produktu kondensacji alkoholu olejowego z 20 molami tlenu etylenu, przy ciągłym zubożętnianiu do wartości pH = 5—6 wydzielającego się kwasu, w temperaturze około 0°C, wkrapla się 1500 części objętościowych wodnego roztworu 56,8 części soli

trójsodowej związku aminoazowego, który otrzymuje się na drodze sprzęgania zdwuazowanego kwasu 1-aminobenzeno-2-sulfonowego z kwasem 1-acetyloamino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowym, w obecności węglanu sodowego i odszczepienie grupy acetylowej przez podgrzanie w temperaturze 80—85°C, w roztworze wodnym, zawierającym około 4% ługu sodowego. Roztwór miesza się kilka minut w temperaturze 0—5°C, przy wartości pH = 5—6, następnie wartość pH nastawia się na około 6,5 za pomocą 100 części objętościowych roztworu, zawierającego 185 części  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  oraz 262 części  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$  w 1000 części wody. Powstały barwnik o wzorze 116 wysala się 200 częściami soli kuchennej, odsącza i płucze acetonem. Otrzymany ciemny proszek miesza się następnie z 10 częściami mieszaniny, złożonej z 42 części  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  oraz 75 części  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  i suszy w temperaturze 20—30°C pod próżnią. Rozpuszcza się on w wodzie z czerwonym zabarwieniem.

Taki sam barwnik otrzymuje się, jeśli kwas 1-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy, acylowany trójfenylosulfonylotriazyną, sprzęga się przy wartości pH = 5—6, w temperaturze 0—5°C ze zdwuazowanym kwasem 2-aminobenzenosulfonowym.

Barwnik, otrzymany według jednego z wyżej przytoczonych przepisów, daje podczas drukowania tkanin celulozowych, w obecności sody, jako środka wiążącego kwas, intensywny druk niebieskawo-czerwony, o dobrych trwałościach na czynniki mokre i światło. Analogiczne wybarwienia uzyskuje się na tkaninach bawełnianych z długiej kąpieli, według metody utrwalania przez dogrzewanie oraz napawania — zimnego leżakowania.

Przykład DCLIV. Do lodowatej zawiesiny wodno-metanolowej 18,5 części 2,4,6-trójfenylosulfonylo-1,3,5-triazyny, zawierającej 1 część produktu kondensacji alkoholu olejowego z 20 molami tlenu etylenu, stale zubożętniając do wartości pH = 5—6 wydzielający się kwas solny, wkrapla się zubożętniony sodą roztwór 19,2 części barwników o wzorze 117 w 1000 części wody. Mieszaninę tę miesza się przez kilka minut w temperaturze 0—5°C, przy wartości pH = 5—6 i następnie nastawia się na wartość pH około 6,5 50 częściami objętościowymi roztworu, zawierającego 185 części  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  i 262 części  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$  w 1000 części wody.

Powstały barwnik o wzorze 118 wysala się 50 częściami soli kuchennej, wyciska, miesza z 5 g wspomnianej w przykładzie DCLIII mieszaniny fosforanów i suszy pod próżnią w temperaturze 20—30°C. Przedstawia on ciemny proszek, rozpuszczalny w wodzie z niebieskim zabarwieniem i daje na włóknach celulozowych niebieskie wybarwienie, po naniesieniu w temperaturze pokojowej z roztworu alkalicznego od sody, albo z roztworu wodnego przez napawanie i obróbkę napojonego materiału, ewentualnie po suszeniu, wodnym roztworem, zawierającym ług sodowy i chlorek sodowy, albo przez nadruk farbą drukarską, zawierającą mocznik i sodę. Wybarwienia cechuje wysoka trwałość na pranie i światło.

Przez podstawienie 2,4,6-trójfenylosulfonylo-1,3,5-triazyny innymi barwnikami antrachinonowymi, zawierającymi grupy aminowe, otrzymuje się również wartościowe barwniki reaktywne, odpowiadające wzorom 119 i 120. Barwią one celulozę również na niebiesko.

Przykład DCLV. Jeżeli analogicznie do przepisu z przykładu DCLIII użyje się 54,4 części 2,4,6-trójo(metylofenylo)sulfonylo-1,3,5-triazyny z 49,7 częściami soli dwusodowej odacylowanego związku aminoazowego, uzyskanego z kwasu 4-aminoizolosulfonowego-3 i kwasu 2-acetyloamino-5-oksy-naftaleno-7-sulfonowego, to otrzyma się barwnik o wzorze 121.

Przedstawia on brunatno-czerwony proszek, rozpuszczalny w wodzie z czerwonym zabarwieniem, barwiący włókna celulozowe na trwałe odcinienie szkarłatne.

Jeżeli analogicznie do danych przykładu DCLIII podstawia się 2,4,6-trójfenylosulfonylo-1,3,5-triazynę innymi związkami aminoazowymi, to otrzymuje się barwniki, podane w poniższej tabeli, barwiące materiały celulozowe w także podanych w tablicy kolorach.

Tablica 30

Barwnik o wzorze	Odcień
122-128	pomarańczowe
129-132	szkarłatne
133-134	czerwone
135-136	niebieskawo-czerwone
137	fioletowe

Dalsze barwniki czerwone, względnie pomarańczowe otrzymuje się, jeżeli wprowadzi się takie barwniki, które powstają ze składników, podanych w przykładzie XIX do XXIX, a które nie zostały tutaj wymienione.

Przykład DCLVI. Jeżeli w przykładzie DCLIII zamiast podanego barwnika aminoazowego użyje się 0,1 mola produktu sprzęgania zdwuazowanego kwasu 2-aminonaftaleno-4,8-dwusulfonowego z 2-aminotoluenem, to otrzyma się barwnik o wzorze 138.

Przedstawia on żółty proszek, rozpuszczalny w wodzie z żółtym zabarwieniem, a który barwi materiały celulozowe na trwałe, żółte odcinienie.

Żółte kolory na materiałach celulozowych uzyskuje się również barwnikami, dającymi się otrzymać w analogiczny sposób, a posiadającymi wzory 139-142.

Dalsze żółte barwniki tego typu otrzymać można przy odpowiednim zastosowaniu barwników z przykładów IV do XVII, przez kondensację z 2,4,6-trójfenylosulfonylo-1,3,5-triazyną.

Przykład DCLVII. Jeżeli według przykładu DCLIII poddaje się reakcji wymiany 45,4 części 2,4,6-trójo(p-metylofenylo)sulfonylo-1,3,5-triazyny z 48,3 częściami odacylowanego związku aminoazowego, powstałego ze zdwuazowanego kwasu 4-(N-acetyloamino)-2-aminobenzosulfonowego i kwasu

1-(4'-sulfofenylo)-5-pirazolonokarboksylowego, to powstaje barwnik o wzorze 143.

Przedstawia on żółty proszek, rozpuszczalny w wodzie z zabarwieniem żółtym, którym można barwić bawełnę w zielonkawych odcieniach żółcieni o dobrych trwałościach.

Analogicznie otrzymuje się barwniki, o podobnym odcieniu o wzorach 144 i 145.

Przykład DCLVIII. 0,1 mola kompleksowego związku miedziowego o wzorze 146 rozpuszcza się przy wartości pH = 6 w 1500 częściach wody intensywnie mieszając w temperaturze 0-5°C po czym zobojeźniając roztworem sody, kondensuje się z zawiesiną wodno-metanolową 0,1 mola 2,4,6-trójfenylosulfonylo-1,3,5-triazyny. Otrzymany w ten sposób barwnik reaktywny barwi artykuły celulozowe w odcieniach rubinowych, trwałych na czynniki mokre i światło.

W analogicznych warunkach przekształcić można związki metalokompleksowe, podane w przykładach XLVIII-LXIII, na barwniki reaktywne szeregu sulfonylotriazyny.

Bardzo czyste niebieskie wybarwienia na bawełnie otrzymać można, stosując wytworzony w podobny sposób barwnik o wzorze 147.

Przykład DCLIX. Do roztworu 21 części soli sodowej kwasu 1,3-dwuaminobenzeno-6-sulfonowego w 100 częściach wody wprowadza się dobrze mieszając 50,1 części 2,4,6-trójfenylosulfonylo-1,3,5-triazyny w wodno-metanolowym roztworze i miesza się tak długo w temperaturze 0-5°C, przy ciągłym zobojeźnianiu do wartości pH = 5-6, wydzielającego się wolnego kwasu, aż próba przy zdwuazowaniu i sprzęganiu z kwasem 1-hydroksynaftaleno-4-sulfonowym daje czyste, żółtawo-czerwone zabarwienie. Powstały półprodukt barwnika, po dodaniu lodu, poddaje się bezpośrednio dwuazowaniu 7 częściami azotynu sodowego i 28 częściami stężonego kwasu solnego, a następnie łączy się z przygotowanym uprzednio roztworem 47 części soli sodowej kwasu 1-benzoiloamino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowego i 12 części sody w 200 częściach wody, przy czym następuje sprzęganie do barwnika o wzorze 148, który wysala się, odsącza, płucze i suszy pod próżnią, w temperaturze 20-30°C.

Barwnik ten rozpuszcza się w wodzie z czerwonym zabarwieniem i daje na włóknach celulozowych czyste, niebieskawo-czerwone wybarwienia i druki o wysokich trwałościach.

W analogiczny sposób otrzymać można z kombinacji, podanych w przykładach XXXI do XLVI, barwniki o wymienionych odcieniach.

Przykład DCLX. Przez kondensację opisanych w przykładzie LXIV produktów wymiany sulfochlorków ftalocyjaniny miedzi i kwasu 1,3-dwuamino-benzeno-4-sulfonowego z 2,4,6-trójfenylosulfonylo-1,3,5-triazyną, w temperaturze 0-5°C i przy wartości pH w granicach 6-7, otrzymuje się barwniki, które barwią bawełnę przez celulozę regenerowaną, według jednego z uprzednio opisanych sposobów barwienia czy drukowania, w czystych odcieniach turkusowych o dobrych trwałościach na czynniki mokre i światło.

Szczególnie wartościowy typ barwnika otrzymuje się, jeżeli produkt kondensacji czterosulfochloru ftalocyjaniny miedzi i kwasu 1,3-dwuaminobenzeno-4-sulfonowego przekształca się przez traktowanie roztworem wodorotlenku amonowego w związek o wzorze 149, w którym a oznacza 2,7—2, zaś b oznacza 0,3—1.

Kondensacje z komponentami reaktywnymi, jak na przykład 2-metylosulfonylo-4,5-dwuchloro-6-metylopirymidyna, 2-metylosulfonylo-4-chloro-6-metylopirymidyna, 2,4,6-trójfenylosulfonylo-1,3,5-triazyno, 2-metylosulfonylo-4-chloro-5-bromo-6-metylopirymidyna, 2-metylosulfonylo-4-chloro-5-cyjanopirymidyna itp. zachodzą w zwykłych warunkach.

Przykład DCLXI. Jeżeli barwniki, opisane w przykładach LXV — CCCXXVI, a zawierające grupy aminowe, kondensuje się, jak podano w przykładach DCLIII — DCLX, z 2,4,6-trójfenylosulfonylo-1,3,5-triazyną ewentualnie celowo dalej podstawia się, to otrzymuje się barwniki, dające wybarwienia o doskonałych trwałościach na czynniki mokre.

Przykład DCLXII. Jeżeli opisane w przykładach DCLIII — DCLXI barwniki o dwóch grupach fenylosulfonylowych, przypadających na jeden pierścień triazyny, poddaje się reakcji w stosunku molowym 1:1, w temperaturze 20—70°C, przy równoczesnym zobojętnianiu wydzielającego się kwasu, z bezbarwnymi pochodnymi aminowymi, hydroksylowymi lub merkaptanowymi, jak na przykład N-metylo-anilina, kwas aminobenzeno-3-sulfonowy, kwas aminobenzeno-4-sulfonowy, etyloamina, beta-hydroksyetyloamina, beta-beta-dwuhydroksy-dwuetiloamina, N,N-dwumetylohydrazyna, alkohol metylowy, alkohol etylowy, alkohol trójchloroetylowy, fenol, kwas fenolosulfonowy, metylomerkaptan, tiofenol albo tiomocznik, w ten sposób, że pozostaje tylko jedna grupa fenylosulfonylowa na pierścień triazyny, to otrzymuje się również barwniki reaktywne, dające wybarwienia o doskonałych trwałościach na czynniki mokre i kwasy.

Użyta jako składnik reaktywny 2,4,6-trójfenylosulfonylotriazyna (1,3,5) otrzymuje się na drodze utleniania 2,4,6-fenylo-merkaptotriazyny (1,3,5), na przykład chlorem w roztworze wodnometanowym, w temperaturze —10 do +10°C.

Przykład DCLXIII. Jeżeli podane w przykładach CCCXXVII — DCLI 2-metylosulfonylo-4,5-dwuchloro-6-metylopirymidynę, lub 2,4-dwumetylosulfonylo-5-chloro-6-metylopirymidynę zastąpi się 2-metylosulfonylo-4-chloro-5-bromo-6-metylopirymidyną, lub 2,4-dwumetylosulfonylo-5-bromo-6-metylopirymidyną, to otrzymuje się barwniki o podobnie dobrych własnościach.

Przykład DCLXIV. Jeżeli w przykładach I — CCCXXVI zastąpi się 2-metylosulfonylo-4-chloro-6-metylopirymidynę lub 2,4-dwumetylosulfonylo-6-metylopirymidynę 2-metylosulfonylo-4-chloro-6-fenylopirymidyną lub 2,4-dwumetylosulfonylo-6-fenylopirymidyną, to otrzymuje się barwniki o podobnie dobrych własnościach.

Przykład DCLXV. Jeżeli w przykładach CCCXXVII — DCLI zastąpi się 2-metylosulfonylo-4,5-dwuchloro-6-metylopirymidynę lub 2,4-dwumetylosulfonylo-5-chloro-6-metylopirymidynę, odpowiednio 2-metylosulfonylo-4,5-dwuchloropirymidyną lub 2,4-dwumetylosulfonylo-5-chloropirymidyną, to otrzymuje się barwniki o podobnie dobrych własnościach.

Przykład DCLXVI. Jeżeli w przykładach I — CCCXXVI zastąpi się 2-metylosulfonylo-4-chloro-6-metylopirymidynę odpowiednio 2-karboksymetylosulfonylo-4-chloro-6-metylopirymidyną, to otrzymuje się podobne barwniki, ale o lepszych rozpuszczalnościach.

Przykład DCLXVII. Do roztworu 36,5 części soli sodowej kwasu 1-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowego w 100 częściach wody wprowadza się w temperaturze 50—60°C, dobrze mieszając, 38 części wagowych 2-benzotiazolilosulfonylo-4-chloro-6-metylopirymidyny i miesza przy stałym zobojętnianiu do wartości pH = 5—6 uwalniający się kwas solny do stwierdzenia braku reakcji na wolną grupę aminową. Tak otrzymany półprodukt barwnika sprzęga się według przykładu XVIII ze związkiem dwuazoniowym otrzymanym z 17,5 części kwasu 2-amino-benzenosulfonowego. Otrzymuje się barwnik o wzorze 150 jako ciemnoczerwony proszek rozpuszczający się w wodzie z czerwonym zabarwieniem.

Przykład DCLXVIII. Do mieszaniny składającej się z 400 części wody i 35 części kwasu solnego dodaje się 28,5 części 2-metylosulfonylo-4-chloro-6-(3-aminofenylo)-pirymidyny i dwuazuje w temperaturze 5—10°C roztworem 7 części wagowych azotynu sodu w 25 częściach objętościowych wody. Po godzinie dodaje się do otrzymanego związku dwuazoniowego ochłodzony do 10°C roztwór 38 części 1-(2-metylo-4-sulfofenylo)-3-metylopirazonu-(5) i 100 części objętościowych 20% roztworu octanu sodu w 500 częściach objętościowych wody po czym mieszaninę reakcyjną miesza do zakończenia reakcji sprzęgania. Wytrąca się barwnik przez dodanie 100 części chlorku potasu, odsącza i suszy pod próżnią w temperaturze 40°C. Otrzymuje się barwnik o wzorze 151 w postaci żółtego proszku, który rozpuszcza się w wodzie z żółtym zabarwieniem.

Przykład DCLXIX. 46 części barwnika monoazowego otrzymanego przez sprzęganie zdwuazowanego kwasu 2-aminonaftaleno-4,8-dwusulfonowego z 3-metyloaminotoluenuem rozpuszcza się w 300 częściach wody o temperaturze 50°C przy wartości pH = 7—8 i zadaje przy temperaturze około 60°C, w obecności nadmiaru octanu sodu lub węglanu wapnia, 30 częściami wagowymi sproszkowanego chlorku kwasu 2,4-bis-metylosulfonylopirymidyno-5-sulfonowego. Mieszaninę reakcyjną miesza się w podanej temperaturze do stwierdzenia braku zmiany zabarwienia zakwaszonej próbki. Otrzymany barwnik, o wzorze 152 wysala się i suszy pod próżnią w temperaturze 40°C. Barwnik ma postać żółtego proszku rozpuszczającego się w wodzie z zabarwieniem żółtym z odzieniem czerwonym.

1. Sposób wytwarzania barwników reaktywnych o ogólnym wzorze 1 w którym F oznacza resztę barwnika organicznego, R oznacza wodór lub niższą resztę alkilową o 1—5 atomach węgla, A oznacza pierścień triazyny lub pirymidyny, który zawiera co najmniej jeden reaktywny podstawnik sulfonylowy związany z atomem węgla heterocyklicznego pierścienia, m oznacza liczbę 0,5—8, **znamienny tym**, że barwnik lub półprodukt barwnika zawierający grupy aminowe i posiadający reaktywny atom wodoru przy azocie aminowym, poddaje się reakcji ze związkiem o wzorze ogólnym A—Y, w którym A oznacza pierścień pirymidyny lub triazyny, który zawiera co najmniej jeden reaktywny podstawnik sulfonylowy, korzystnie metylosulfonylowy lub fenylosulfonylowy związany z atomem węgla heterocyklicznego pierścienia i Y oznacza resztę anionowo odszczepialną, a w przypadku stosowania półproduktu barwnika otrzymany produkt przekształca się znanym sposobem w barwnik końcowy, po czym, ewentualnie otrzymany barwnik poddaje się dalszym reakcjom przekształcającym, zwłaszcza reakcjom metalizacji, acylowania, redukcji i/lub sulfonowania.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako związek o wzorze ogólnym A—Y stosuje się związek o wzorze 35, w którym Z oznacza atom chlorowca, Y oznacza atom wodoru lub ewentualnie podstawioną resztę alkilową, Q oznacza anionowo odszczepialną resztę i R<sub>2</sub> oznacza resztę alifatyczną, karbocykliczną lub heterocykliczną, przy czym otrzymuje się związek o wzorze 30, w którym F oznacza resztę barwnika organicznego, a Z, Y, A i Q<sub>2</sub> mają wyżej podane znaczenia.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że jako związek o wzorze A—Y stosuje się 2-metylosulfonylo-4,5-*dwuchloropirymidynę*, 2-metylosulfonylo-4-chloro-5-*bromopirymidynę*, 2-metylosulfonylo-4,5-*dwuchloro-6-metylopirymidynę*, 2-metylosulfonylo-4-*chloro-5-bromo-6-metylopirymidynę*, 2,4-*bis-metylosulfonylo-5-chloropirymidynę*, 2,4-*bis-metylosulfonylo-5-bromo-6-metylopirymidynę*, 2-*benzenosulfonylo-4,5-dwuchloropirymidynę*, 2-*benzenosulfonylo-4,5-dwuchloro-6-metylopirimidynę* albo 2-*karboksymetylosulfonylo-4,5-dwuchloro-6-metylopirymidynę*.

4. Sposób według zastrz. 1—2 **znamienny tym**, że barwnik aminoazowy o wzorze 20, w którym B i D oznaczają reszty aromatyczne, karbocykliczne lub heterocykliczne, B oznacza zwłaszcza resztę karbocyklicznego składnika czynnego sprzęgania, D oznacza zwłaszcza resztę enolowego lub fenolowego składnika biernego sprzęgania, B i D mogą ponadto zawierać dowolne podstawniki, wśród nich także grupy azowe, R oznacza niższą resztę alkilową o 1—5 atomach węgla lub korzyst-

nie wodór, m oznacza liczbę całkowitą, korzystnie liczbę 1 lub 2, kondensuje się ze związkiem o wzorze A—Y, w którym A i Y mają znaczenie podane w zastrz. 1.

5. Sposób według zastrz. 1—2, **znamienny tym**, że barwnik aminoantrachinonowy o wzorze 21, w którym L oznacza atom wodoru, grupę sulfonową, lub resztę alkilową albo alkoksylową o 1—5 atomach węgla lub atom chlorowca, zwłaszcza chloru lub bromu, p oznacza liczbę 1—2 lub 3, R oznacza niższą resztę alkilową o 1—5 atomach węgla lub korzystnie atom wodoru, poddaje się reakcji ze związkiem o wzorze A—Y w którym A i Y mają znaczenie podane w zastrz. 1, po czym ewentualnie otrzymany barwnik sulfonuje się.

6. Sposób według zastrz. 1—2 **znamienny tym**, że barwnik azoporfirynowy o wzorze 22, w którym Po oznacza resztę ftalocyjaniny, lub ftalocyjaniny miedzi lub niklu, lub resztę czterofenylftalocyjaniny miedzi lub niklu, L i R mają znaczenie podane w zastrz. 5, r oznacza liczbę 1 lub 2, q oznacza liczbę 0,1 lub 2, m' oznacza liczbę od 0,5 do 4, kondensuje się ze związkiem o wzorze A—Y, w którym A i Y mają znaczenie podane w zastrz. 1 po czym ewentualnie otrzymany barwnik sulfonuje się.

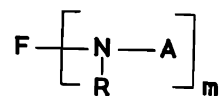
7. Sposób według zastrz. 1—2 **znamienny tym**, że półprodukt barwnika w postaci składnika czynnego lub biernego, zawierający reaktywną grupę aminową, kondensuje się ze związkiem o wzorze A—Y, w którym A i Y mają znaczenie podane w zastrz. 1 po czym otrzymany związek przez dwuazowanie i/lub sprzęganie przekształca się w barwnik azowy.

8. Sposób według zastrz. 1—7 **znamienny tym**, że stosuje się składniki wyjściowe zawierające jedną lub wiele grup sulfonowych.

9. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że jako związek o wzorze A—Y stosuje się 2-*karboksymetylosulfonylo-4-chloropirymidynę*, 2-*metylosulfonylo-6-metylo-4-chloropirymidynę*, 2,4-*bis-metylosulfonylo-6-metylopirymidynę*, 2,6-*bis-fenylosulfonylo-4-metylo-5-chloropirymidynę*, 2,4-*6-tris-metylosulfonylopirymidynę*, *chlorek kwasu 2,4-bis-metylosulfonylopirymidyno-5-sulfonowego*, 1,3-*bis-metylosulfonylo-2,4,6-triazynę*, 1,3-*bis-metylosulfonylo-5-(3'-sulfofenylamino)-2,4,6-triazynę*.

10. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że jako związek o wzorze A—Y stosuje się 2,4,5-*6-czterometylosulfonylopirymidynę*, 2-*metylosulfonylo-4-metylo-5-nitro-6-chloropirymidynę*, 2-*metylosulfonylo-4,5-dwumetylo-6-chloropirymidynę*, 2-*etylosulfonylo-4-metylo-5,6-dwuchloropirymidynę*, 2-*metylosulfonylo-4,6-dwuchloropirymidynę*, 2,4,6-*tris-metylosulfonylo-5-chloropirymidynę*, 2-*metylosulfonylo-4-karboksy-6-chloropirymidynę*, *kwas 2-metylosulfonylo-4-chloropirymidyno-5-sulfonowy* albo 4,6-*bis-metylosulfonylopirymidynę*.





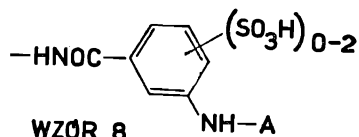
WZÓR 1



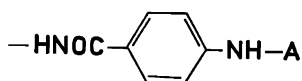
WZÓR 2



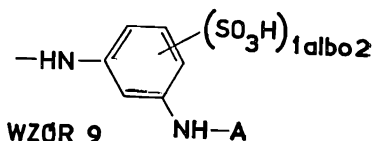
WZÓR 3



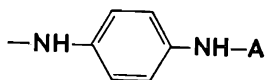
WZÓR 8



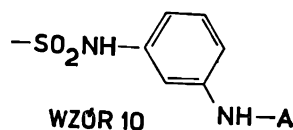
WZÓR 4



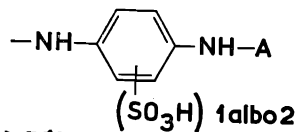
WZÓR 9



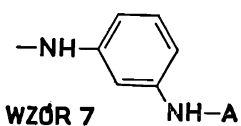
WZÓR 5



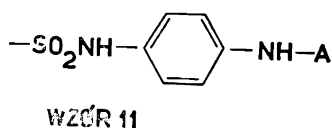
WZÓR 10



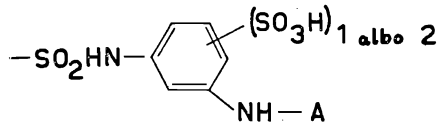
WZÓR 6



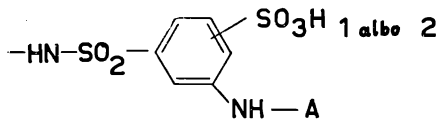
WZÓR 7



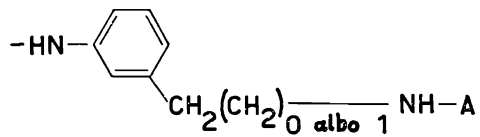
WZÓR 11



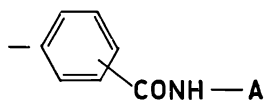
WZÓR 12



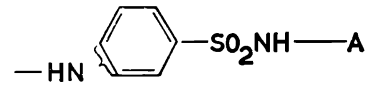
WZÓR 13



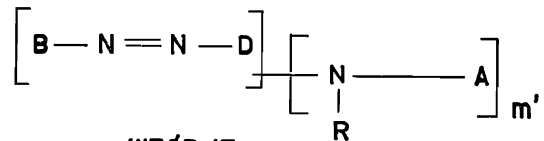
WZÓR 14



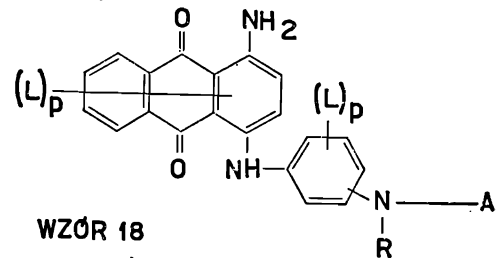
WZÓR 15



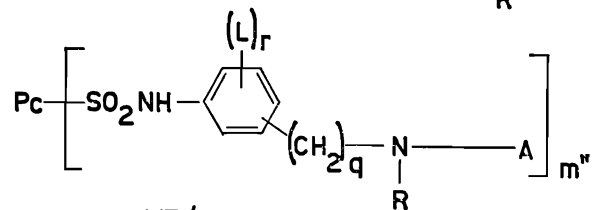
WZÓR 16



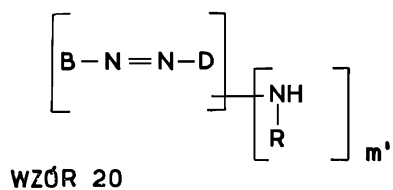
WZÓR 17



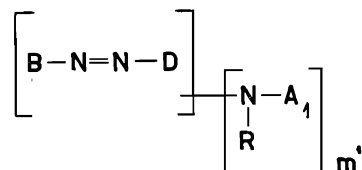
WZÓR 18



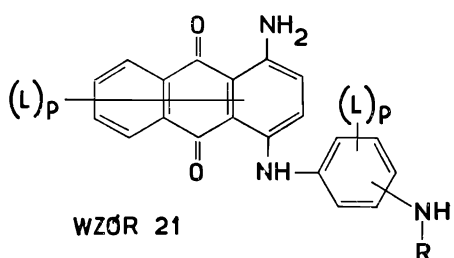
WZÓR 19



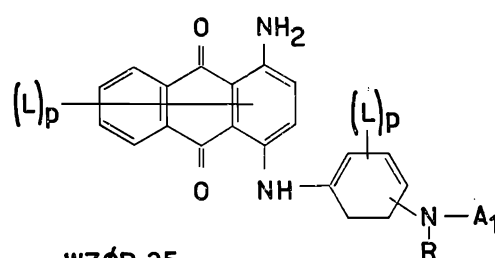
WZÓR 20



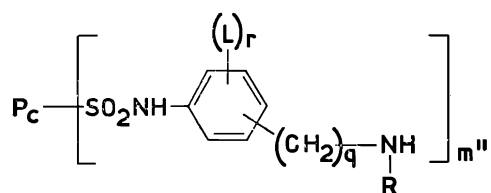
WZÓR 24



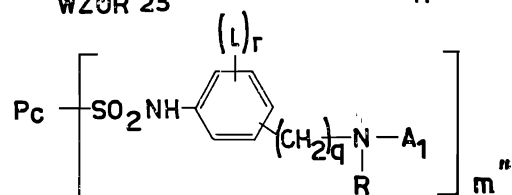
WZÓR 21



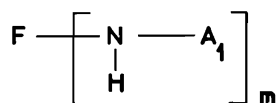
WZÓR 25



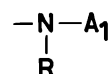
WZÓR 22



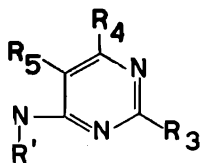
WZÓR 26



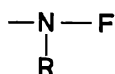
WZÓR 23



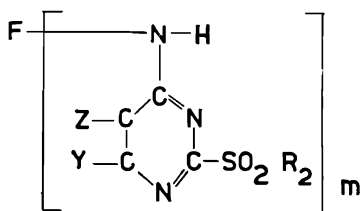
WZÓR 27



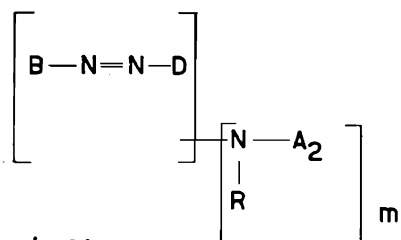
WZÓR 28



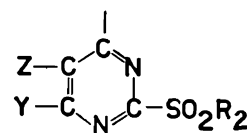
WZÓR 29



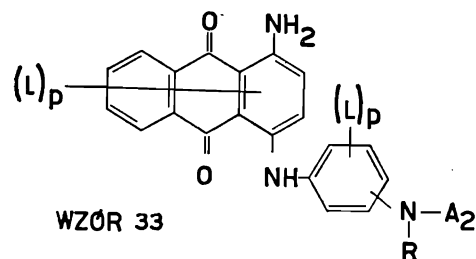
WZÓR 30



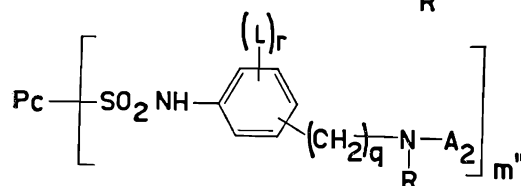
WZÓR 31



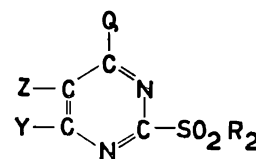
WZÓR 32



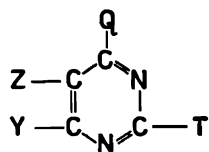
WZÓR 33



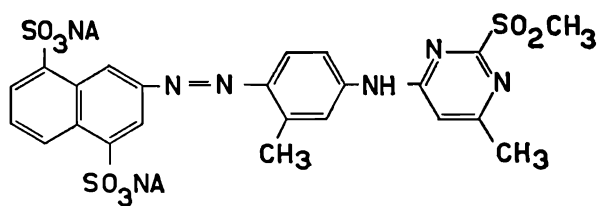
WZÓR 34



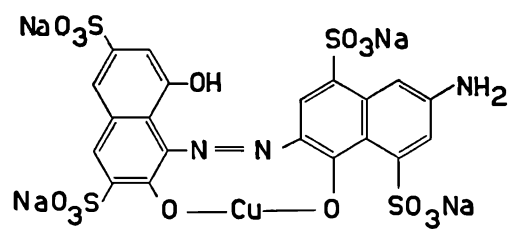
WZÓR 35



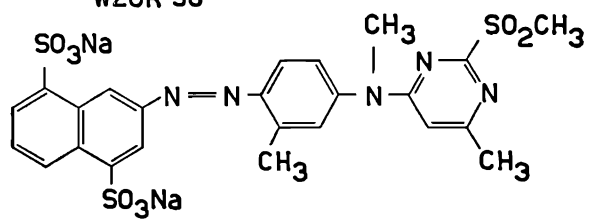
WZÓR 36



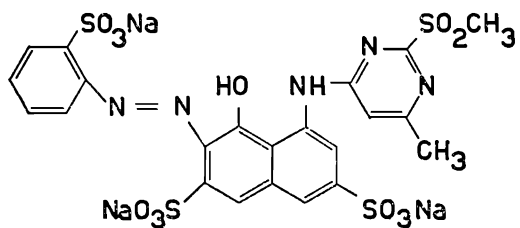
WZÓR 37



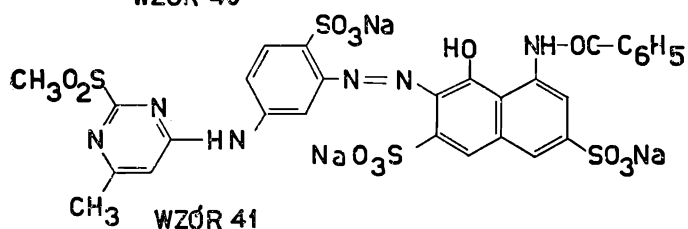
WZÓR 38



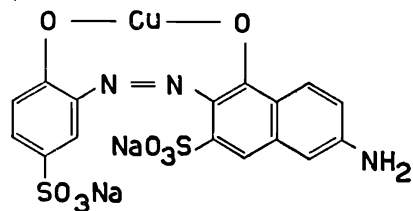
WZÓR 39



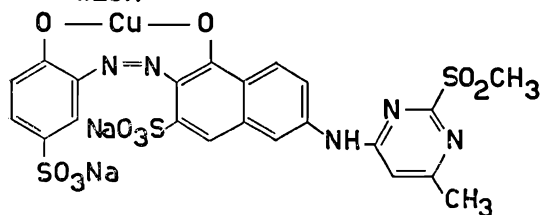
WZÓR 40



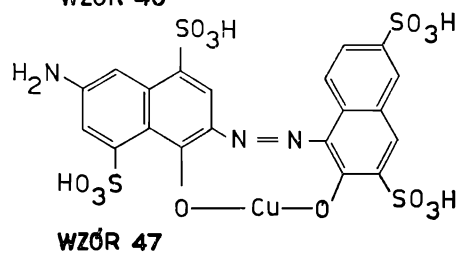
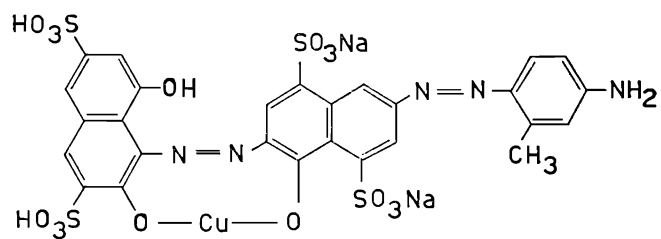
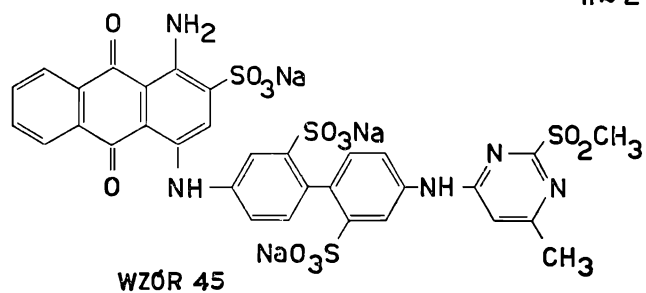
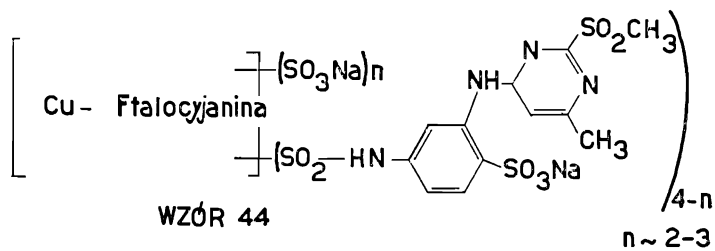
WZÓR 41

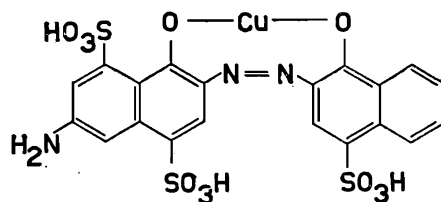


WZÓR 42

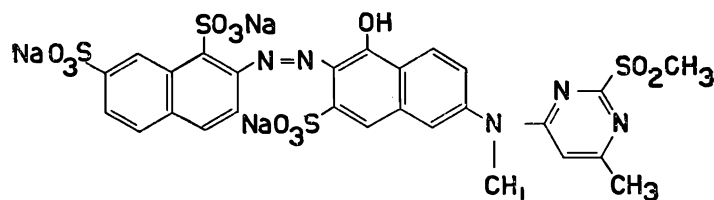


WZÓR 43

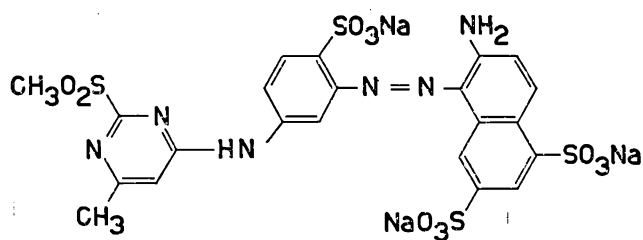




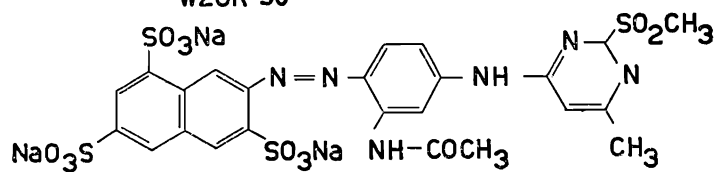
WZÓR 48



WZÓR 49

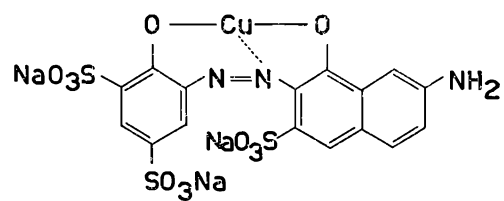


WZÓR 50

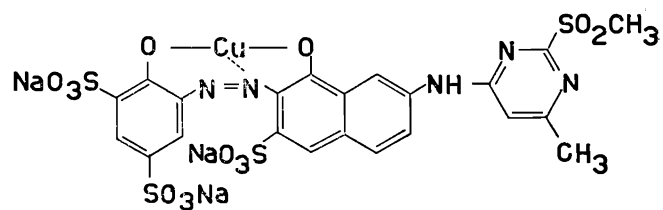


WZÓR 51

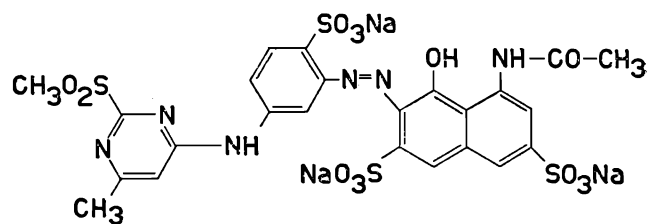




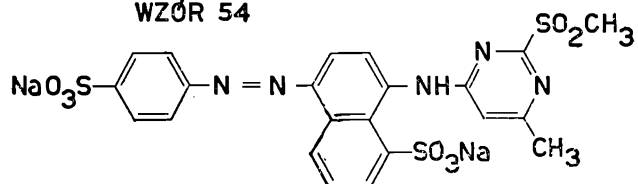
WZÓR 52



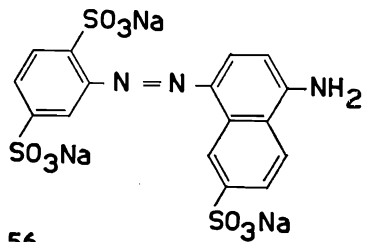
WZÓR 53



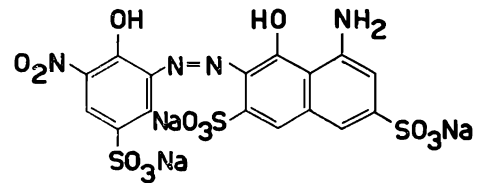
WZÓR 54



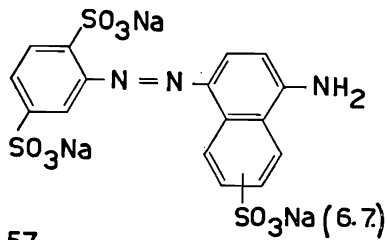
WZÓR 55



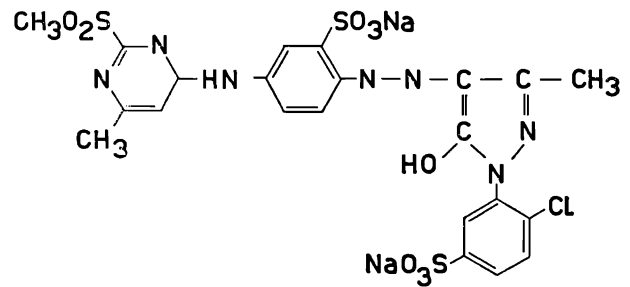
WZÓR 56



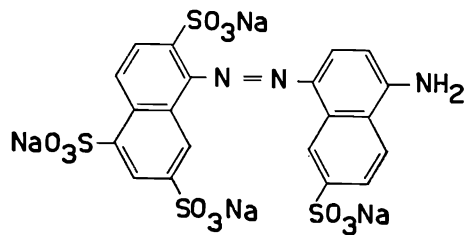
WZÓR 60



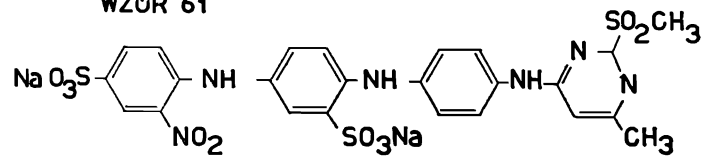
WZÓR 57



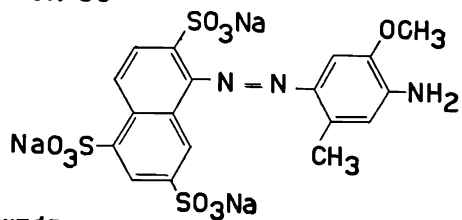
WZÓR 61



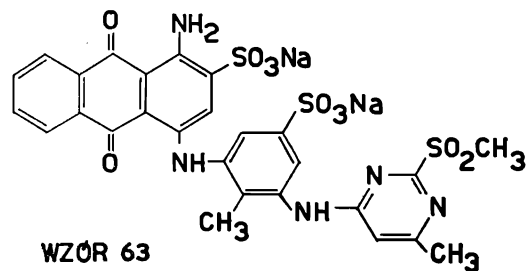
WZÓR 58



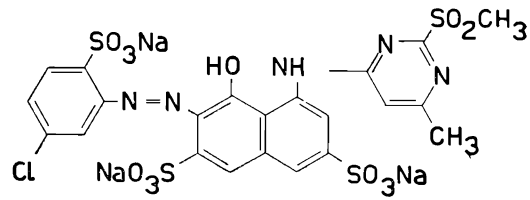
WZÓR 62



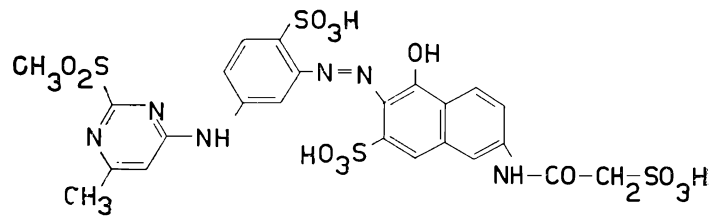
WZÓR 59



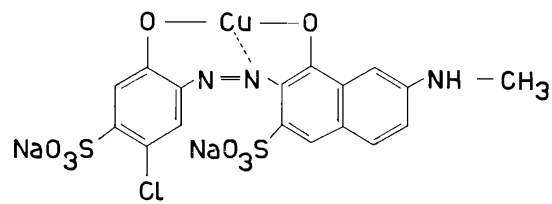
WZÓR 63



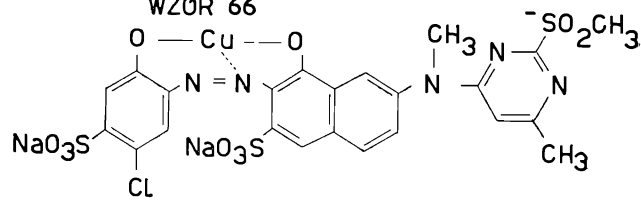
WZOR 64



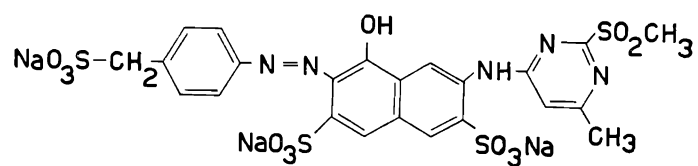
WZOR 65



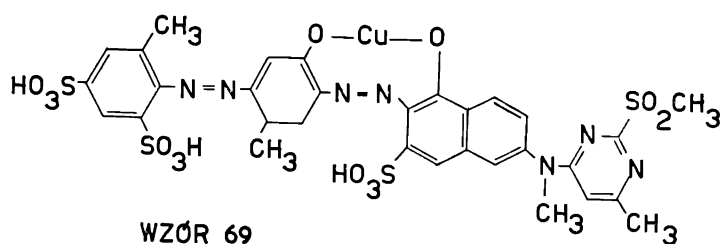
WZOR 66



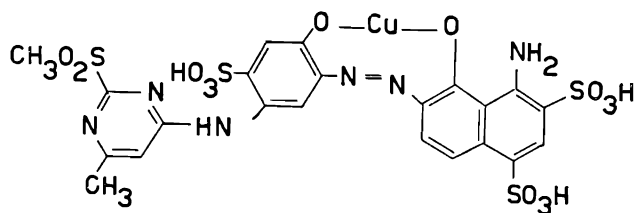
WZOR 67



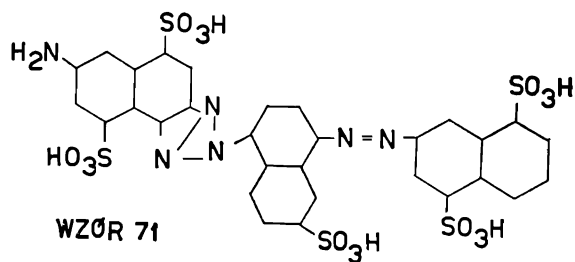
WZDR 68



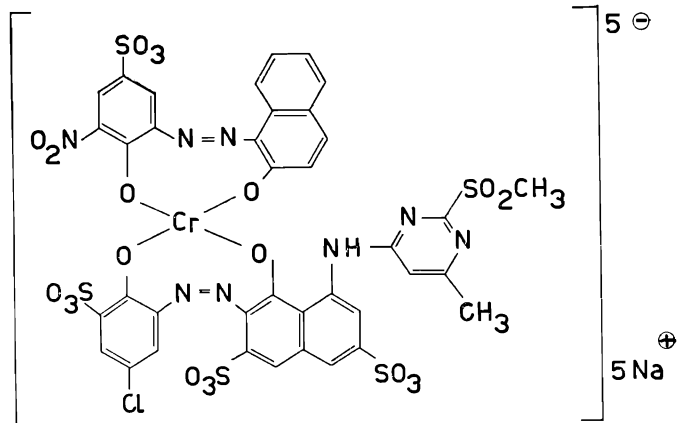
WZDR 69



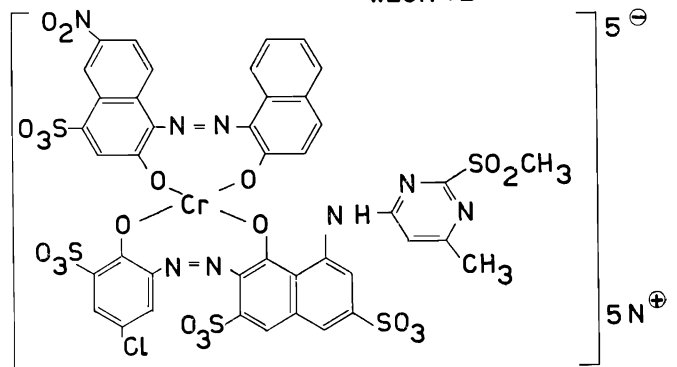
WZDR 70



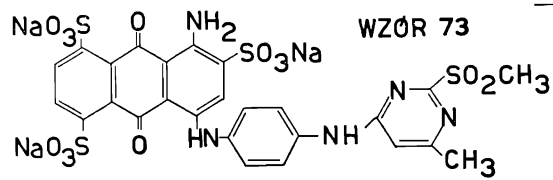
WZDR 71



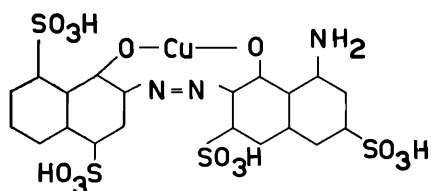
WZÓR 72



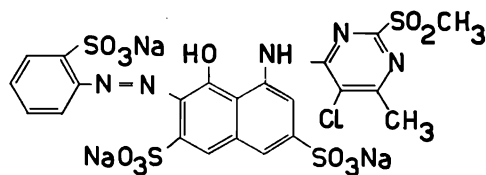
WZÓR 73



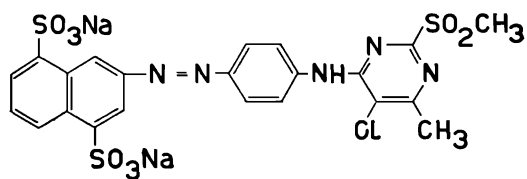
WZÓR 74



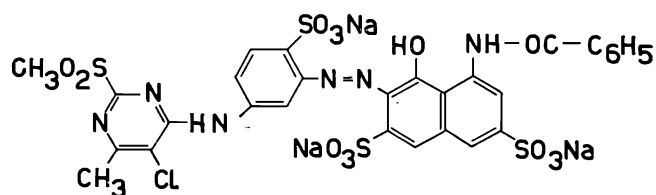
WZÓR 75



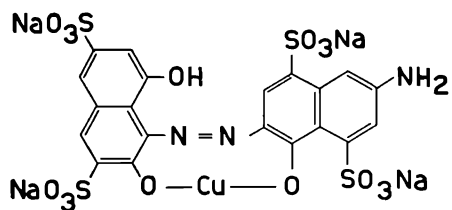
WZÓR 79



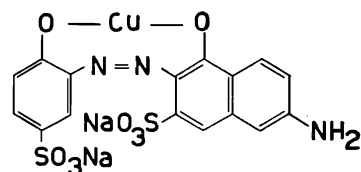
WZÓR 76



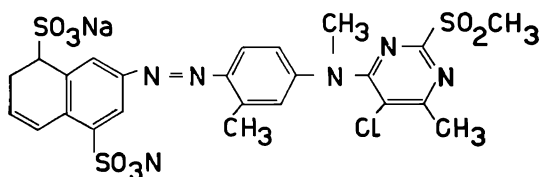
WZÓR 80



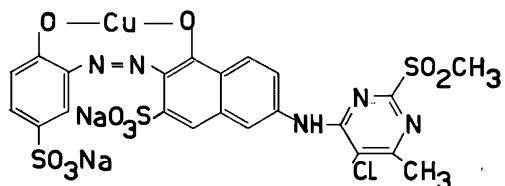
WZÓR 77



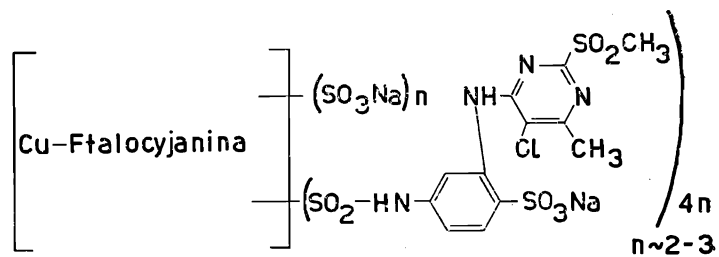
WZÓR 81



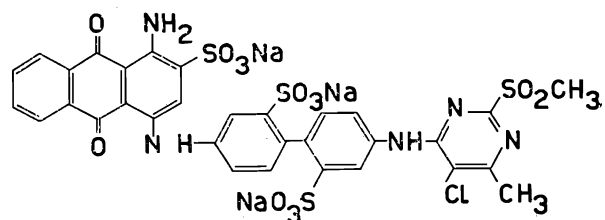
WZÓR 78



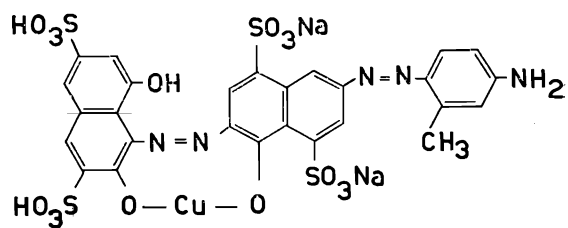
WZÓR 82



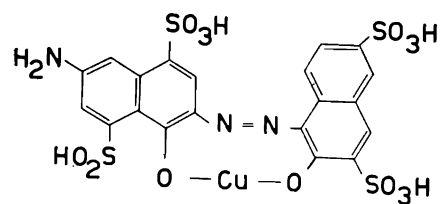
WZÓR 83



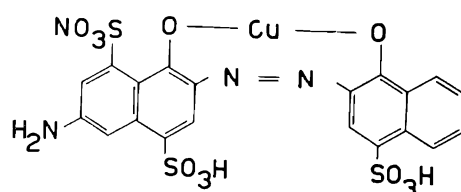
WZÓR 84



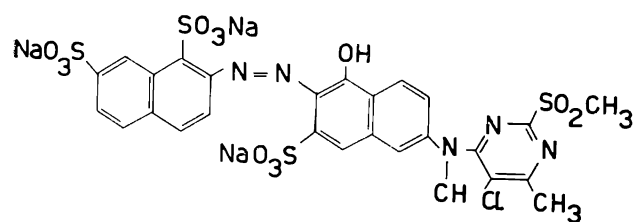
WZÓR 85



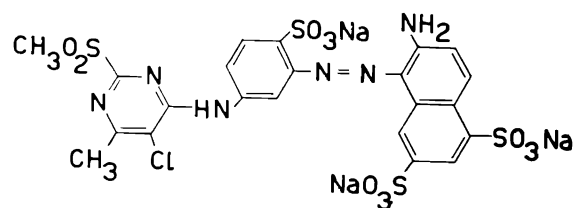
WZÓR 86



WZÓR 87

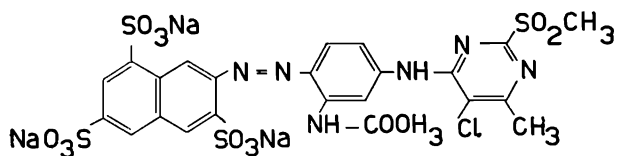


WZÓR 88

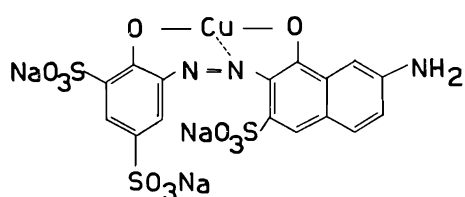


WZÓR 89

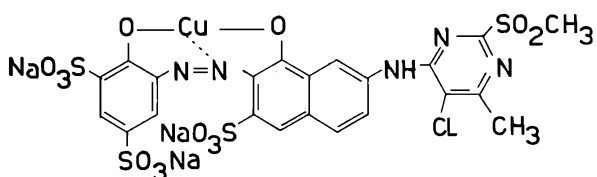




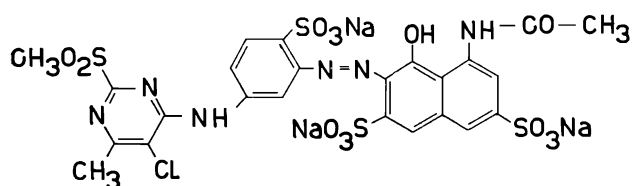
WZÓR 90



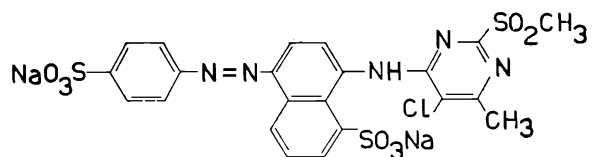
WZÓR 91



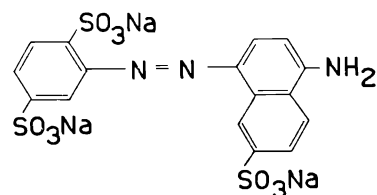
WZÓR 92



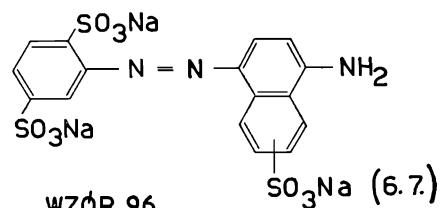
WZÓR 93



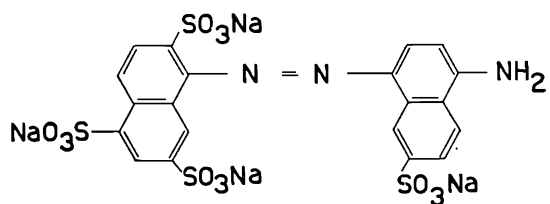
WZÓR 94



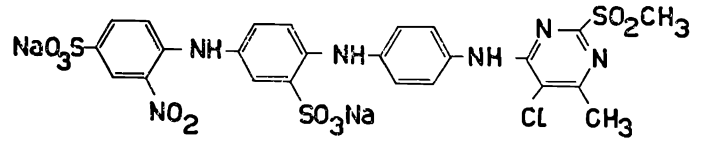
WZÓR 95



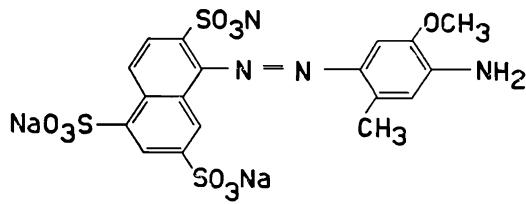
WZÓR 96



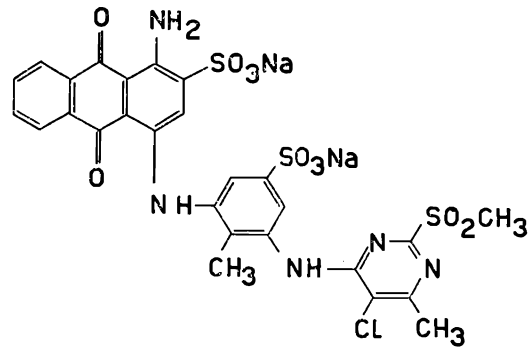
WZÓR 97



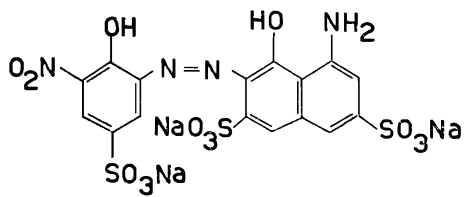
WZÓR 101



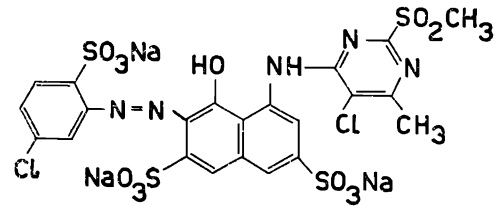
WZÓR 98



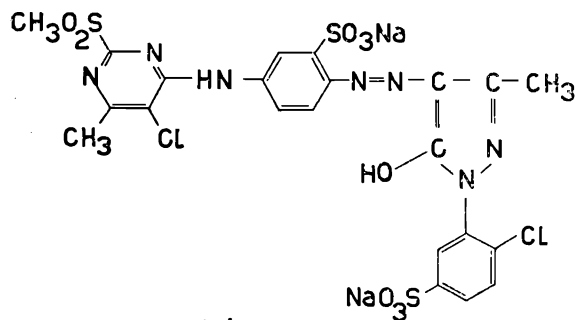
WZÓR 102



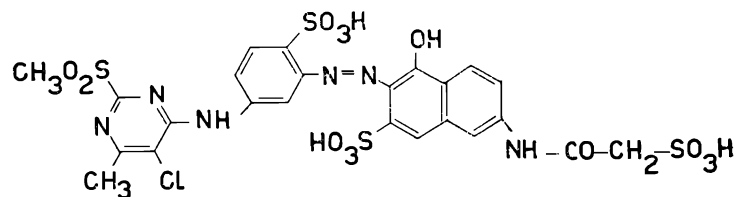
WZÓR 99



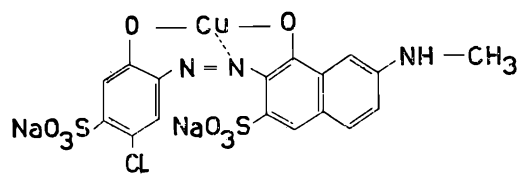
WZÓR 103



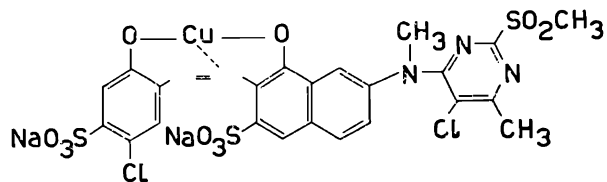
WZÓR 100



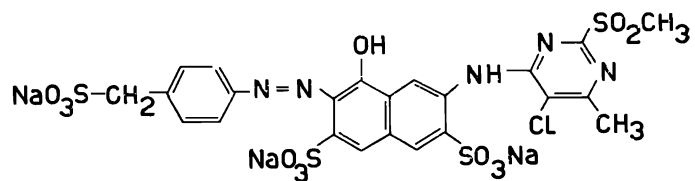
WZÓR 104



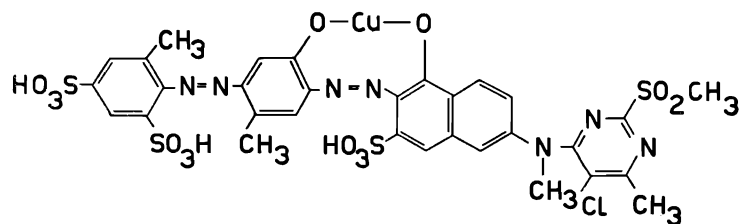
WZÓR 105



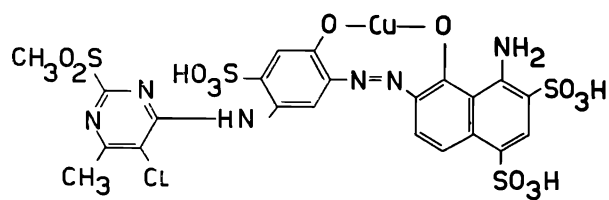
WZÓR 106



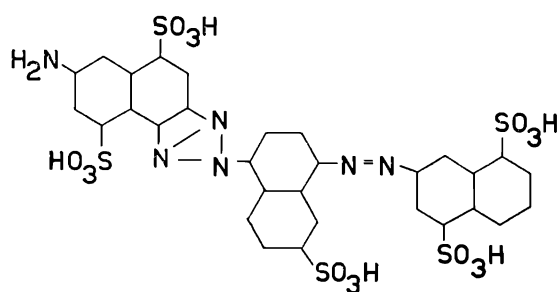
WZÓR 107



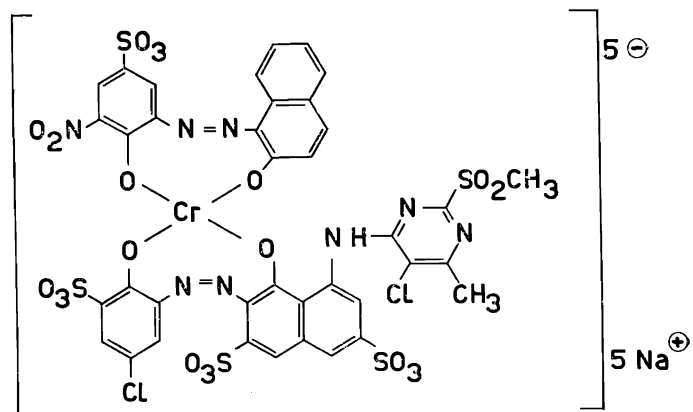
WZÓR 108



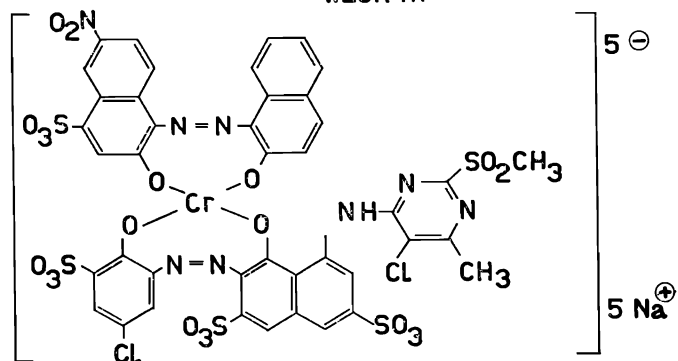
WZÓR 109



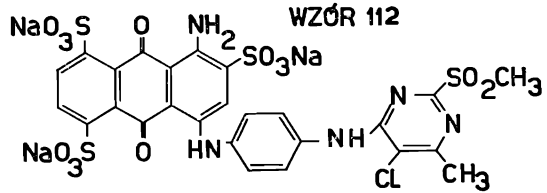
WZÓR 110



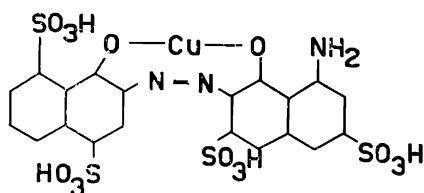
WZÓR 111



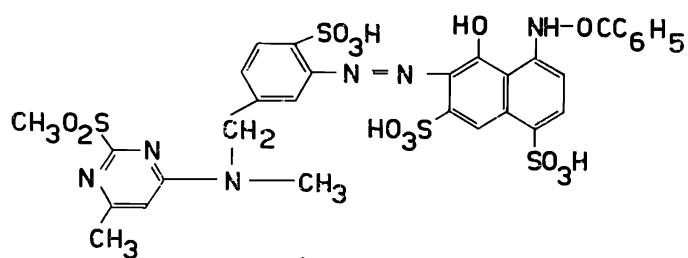
WZÓR 112



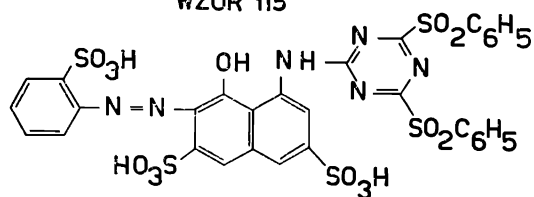
WZÓR 113



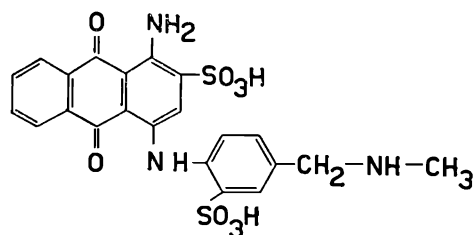
WZÓR 114



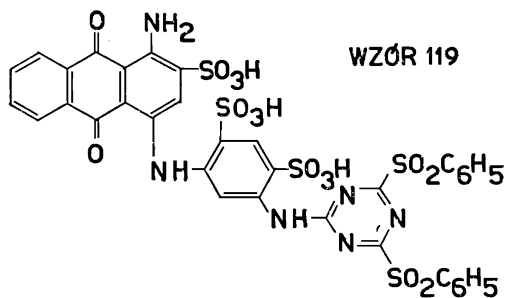
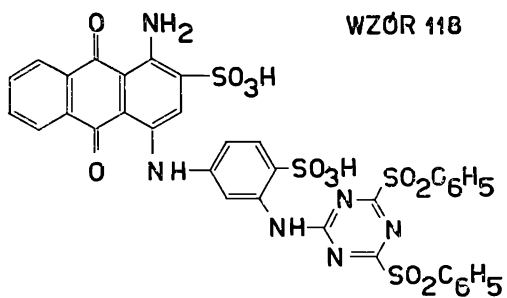
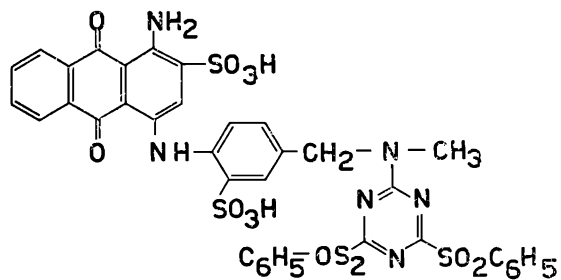
WZÓR 115



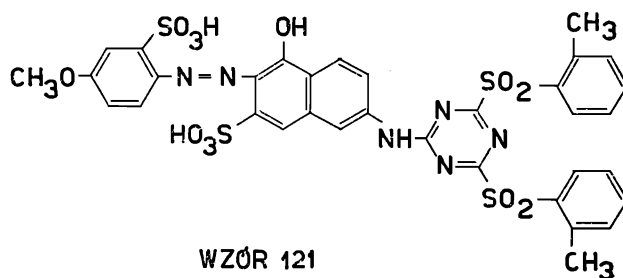
WZÓR 116



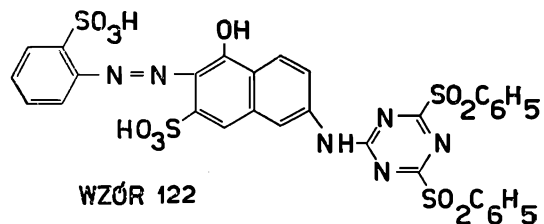
WZÓR 117



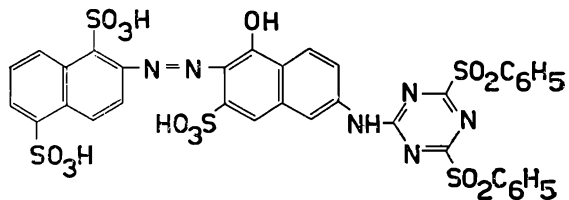
WZÓR 120



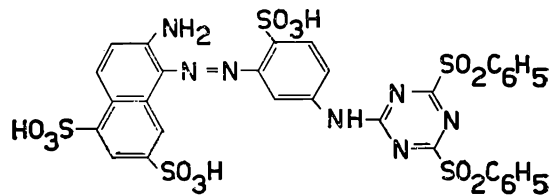
WZÓR 121



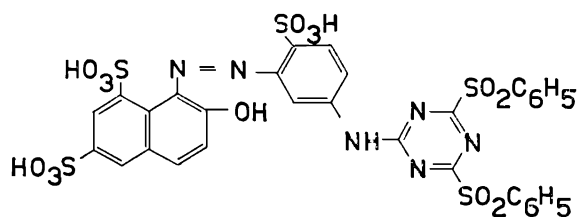
WZÓR 122



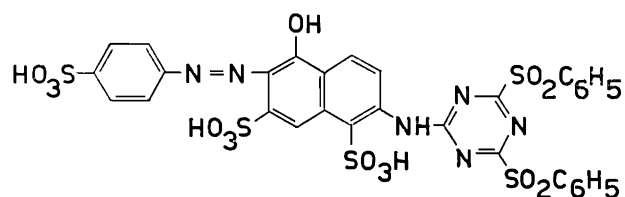
WZÓR 123



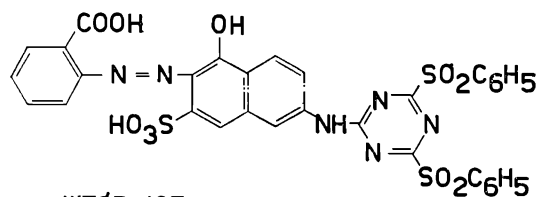
WZÓR 124



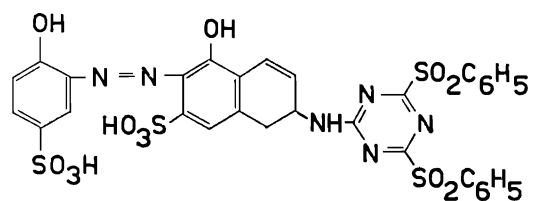
WZÓR 125



WZÓR 126

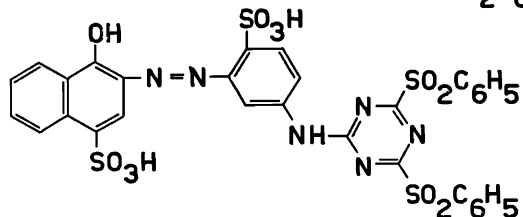
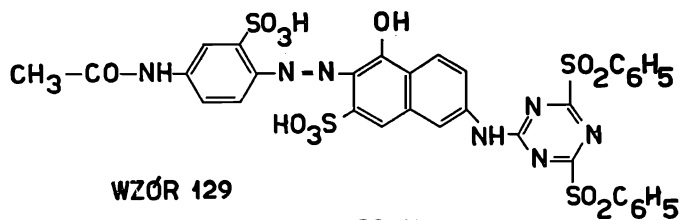


WZÓR 127

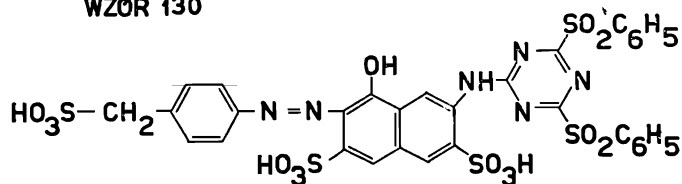


WZÓR 128

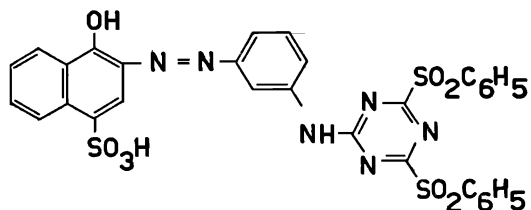




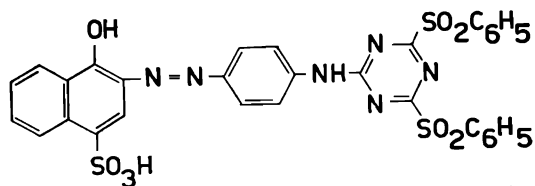
WZÓR 130



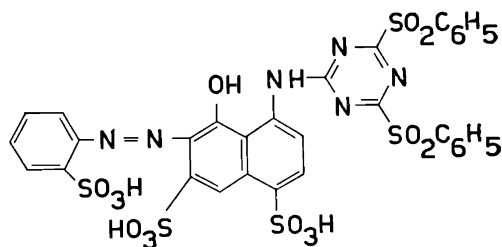
WZÓR 131



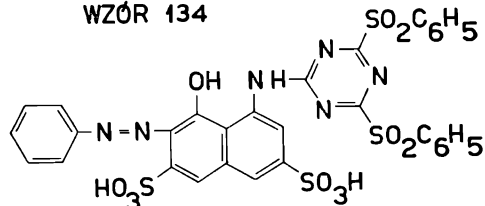
WZÓR 132



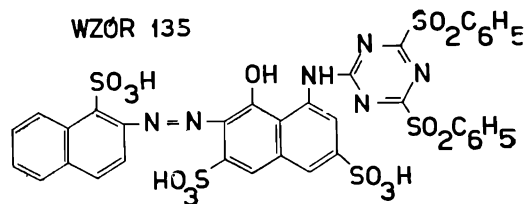
WZÓR 133



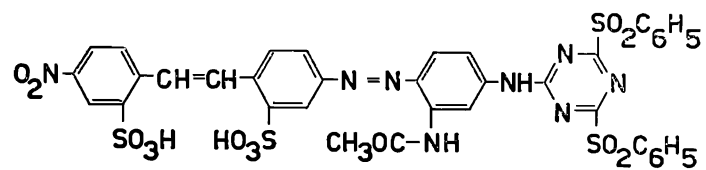
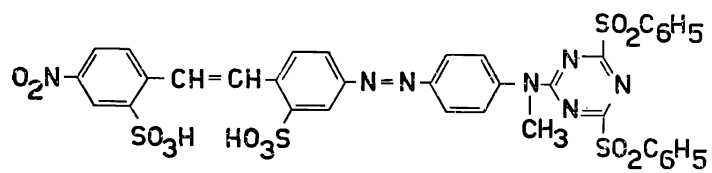
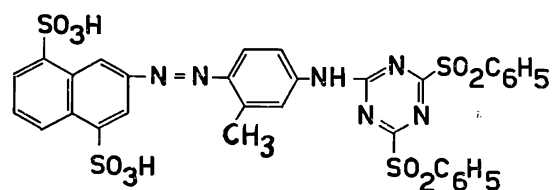
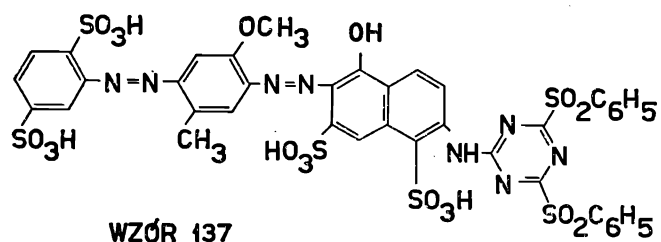
WZÓR 134

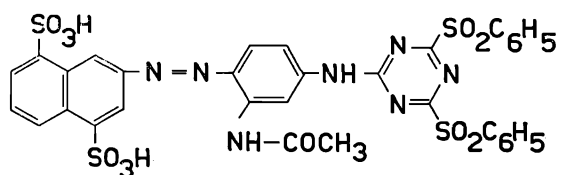


WZÓR 135

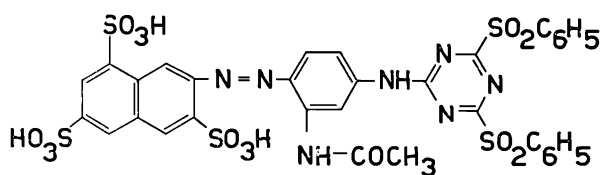


WZÓR 136

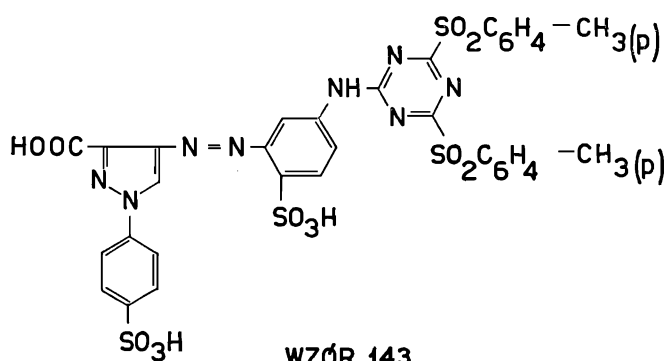




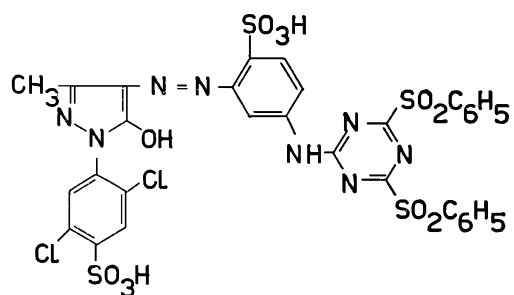
WZÓR 141



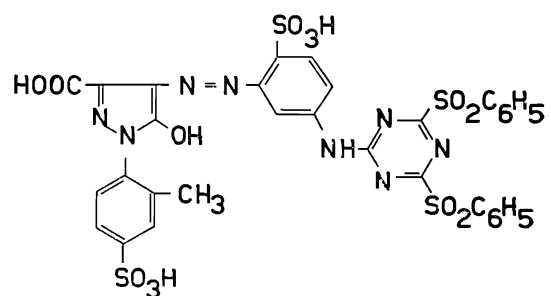
WZÓR 142



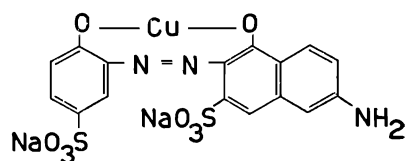
WZÓR 143



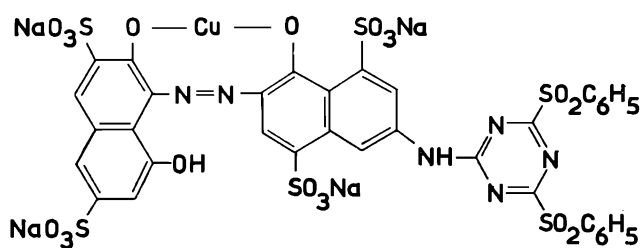
WZÓR 144



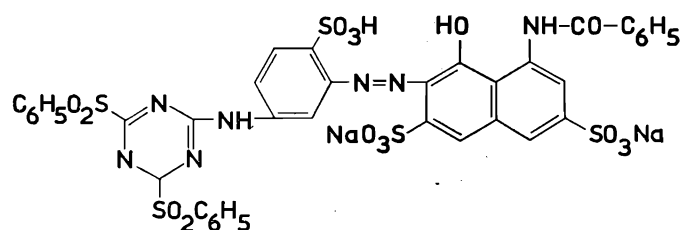
WZÓR 145



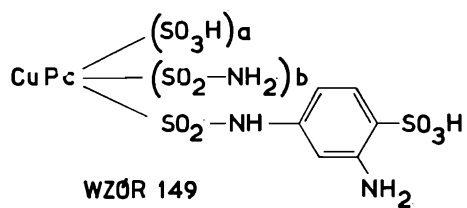
WZOR 146



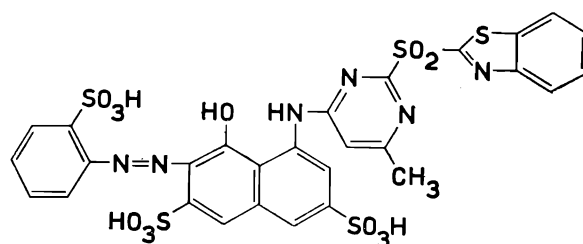
WZOR 147



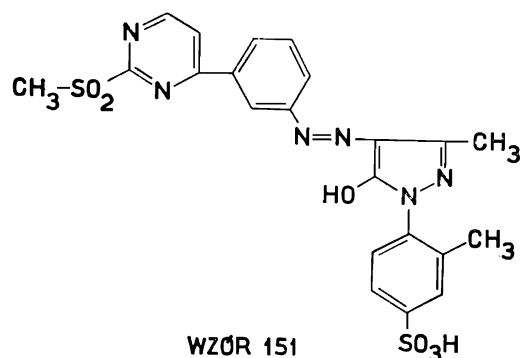
WZOR 148



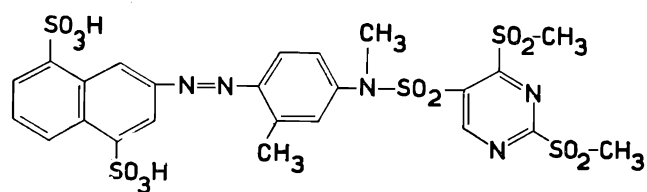
WZOR 149



WZOR 150



WZOR 151



WZOR 152