



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 03.XI.1966 (P 117 202)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 1.IV.1970

Kl. 22 a, $\pm$ 62/08

MKP C 09 b 62/08

UKD

Twórca wynalazku: Richard Budziarek

Właściciel patentu: Imperial Chemical Industries Limited, Londyn
(Wielka Brytania)

Sposób wytwarzania barwników monoazowych

1

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania nowych, rozpuszczalnych w wodzie, reaktywnych barwników azowych.

Sposobem według wynalazku wytwarza się barwniki monoazowe o wzorze ogólnym 1, w którym Y oznacza atom wodoru lub grupę alkilową o 1—4 atomach węgla, A oznacza resztę dwuazozwiązku stanowiącą grupę dwusulfonaftyleńową lub sulfofenylenową, E oznacza rodnik hydroksynaftalenowy przyłączony do grupy azowej w położeniu orto do grupy hydroksylowej i posiadający co najmniej jedną grupę kwasu sulfonowego, jeden z symboli X oznacza rodnik R-N-alkilowy, w którym R oznacza podstawiony rodnik benzenowy lub naftalenowy, a drugi oznacza grupę CH_2O lub rodnik NHR' , w którym R' oznacza atom wodoru lub rodnik benzenowy lub naftalenowy ewentualnie dalej podstawione. Rodnik A może oznaczać, np. rodnik dwusulfonaftyleńowy, taki jak 1,5-dwusulfo-3, 7-naftyleń, lecz korzystnie A oznacza rodnik sulfofenylenowy, zwłaszcza 4-sulfo-1, 3-fenylenowy.

Rodnik E korzystnie oznacza rodnik 3-sulfo-1-hydroksy-2-naftylowy, w którym atom azotu jest przyłączony w położeniu 6, 7 lub 8 rdzenia naftalenowego, ewentualnie zawierającego drugą grupę kwasu sulfonowego w położeniu 5 lub 6 rdzenia naftalenowego.

Jeżeli X oznacza rodnik RN-alkilowy, alkilem jest korzystnie grupa metylowa. R korzystnie oznacza rodnik sulfofenylenowy, posiadający grupę sulfonową w położeniu meta lub para do atomu azotu.

2

R' korzystnie oznacza grupę fenyłową posiadającą co najmniej jedną związaną z nią grupę kwasu sulfonowego i która może także zawierać jeden lub więcej podstawników CH_3 , COOH , Cl lub CH_2O szczególnie zaś oznacza grupę fenyłową, zawierającą grupę sulfonową w położeniu meta lub para do atomu azotu.

W sposobie według wynalazku zdwuazowaną aminę o wzorze ogólnym 2 poddaje się sprzęganiu ze składnikiem biernym o ogólnym wzorze 3, przy czym we wzorach 2 i 3 symbole A, E, X i Y mają wyżej podane znaczenie.

Aminy o wzorze 2 i składniki bierne o wzorze 3, w których X oznacza grupę metoksy, otrzymać można przez wprowadzenie 2-metoksy-4, 6-dwuchloro-s-triazyny w reakcję z dwuaminą $\text{NH}_2\text{-A-NH}_2$ lub aminonaftolem HE-NHY.

Aminy o wzorze 2 i składniki o wzorze 3, w których X oznacza grupę R-N-alkilową lub NHR' otrzymać można przez wprowadzenie odpowiednio 1 mola chlorku cyjanurowego w reakcję z 1 molem dwuaminy o wzorze $\text{NH}_2\text{-A-NH}_2$ lub aminonaftolem o wzorze HE-NHY i jednym molem związku o wzorze R-NH-alkil lub $\text{NH}_2\text{R}'$. Jako przykłady tego rodzaju związków można wymienić:

Dwuaminy o wzorze ogólnym $\text{NH}_2\text{-A-NH}_2$: kwas 1,3-fenylenodwuamino-4-sulfonowy, kwas 1,4-fenylenodwuamino-2-sulfonowy, kwas 2,6-dwuaminonaftaleno-4,8-dwusulfonowy.

Aminonaftole o wzorze ogólnym HE-NHY: kwas 1,8-aminonaftolo-3,5-, -3,6- i -4,6-dwusulfonowy,

kwasy 1,8-aminonaftolo-4-sulfonowy, kwas 2,5-aminonaftolo-7-sulfonowy, kwas 2,5-aminonaftolo-1,7-dwusulfonowy, kwas 2,8-aminonaftolo-6-sulfonowy, kwas 2,8-aminonaftolo-3,6-dwusulfonowy, kwas 1,5-aminonaftolo-7-sulfonowy, oraz pochodne N-metylowe, N-etylowe, N-propylowe i N-butyłowe tych aminonaftoli.

Związki o wzorze ogólnym $R-NH-alkil$: kwas N-metylanilino-3- i -4-sulfonowy, kwas 1-N-metylaminaftaleno-4-sulfonowy, kwas 2-N-metylaminaftaleno-6-sulfonowy.

Związki o wzorze ogólnym NH_2R' : NH_2 , anilina, kwasy sulfonowe aniliny oraz ich pochodne, mające podstawniki w rdzeniu benzenowym, takie jak kwasy ortanilowe, metanilowe i sulfanilowe, kwasy -2,5- i -3,5-dwusulfonowe; kwasy 2-aminotolueno-4- i 5-sulfonowe i -4,5-dwusulfonowy, kwasy 4-aminotolueno-2 i -3-sulfonowy i -2,5-dwusulfonowy, kwasy 3-aminotolueno-4- i -6-sulfonowy, kwasy antranilowe-4- i -5-sulfonowy, kwas 4-metoksyanilino-2-sulfonowy, kwas 4-chloroanilino-3-sulfonowy, 2-, 3- i 4-aminotoluen, 2-, 3- i 4-nitroanilina, 2-, 3- i 4-chloroanilina, 2- i 4-metoksyanilina, kwas 3-aminoacetanilido-4-sulfonowy, kwas 4-aminoacetanilido-3-sulfonowy, kwas 3-amino-5-sulfosalicylowy, kwasy 4- i 5-aminosalicylowe, kwas antranilowy, kwasy 4- i 5-sulfoantranilowe, kwas 1,3-dwuaminobenzeno-4-sulfonowy, kwas 1,4-dwuaminobenzeno-3-sulfonowy, kwas anilino-3- i 4-amidosulfonowy, 1- i 3-aminonaftalen i inne kwasy 1- i 2-aminonaftalenosulfonowe oraz ich pochodne, np. kwas 2-aminonaftaleno-6-sulfonowy.

Odmiana sposobu według wynalazku polega na poddaniu reakcji aminy o wzorze ogólnym $R-NH-alkil$, w którym R i alkil mają wyżej podane znaczenie ze związkiem azowym o wzorze ogólnym 4, w którym A, E i Y mają wyżej podane znaczenie, jeden z symboli Z oznacza atom chloru, a drugi grupę OCH_3 lub grupę o wzorze NHR' , w której R' ma wyżej podane znaczenie.

Związki o wzorze 4 można otrzymać następującymi metodami:

a) kondensowanie dwuaminy o wzorze NH_2-A-NH_2 z chlorkiem cyjanurowym w stosunku molowym 1 : 1, dwuazowanie tak otrzymanej aminy i sprzęganie jej ze składnikiem biernym o wzorze 3, w którym E i Y mają wyżej podane znaczenia, lecz X może oznaczać tylko grupę OCH_3 lub NHR' .

b) dwuazowanie aminy o wzorze 2, w którym A ma wyżej podane znaczenie, lecz X może przedstawić tylko grupę OCH_3 lub NHR' , oraz sprzęganie jej ze składnikiem biernym o wzorze 3, w którym E i Y mają wyżej podane znaczenia, lecz X oznacza atom chloru, przy czym te składniki bierne otrzymuje się przez przereagowanie aminonaftolu o wzorze $H-E-NHY$ z chlorkiem cyjanurowym w stosunku molowym 1 : 1.

c) dwuazowanie aminy o wzorze 2 wyżej podanym, w którym A ma wyżej podane znaczenie, lecz X oznacza tylko grupę OCH_3 lub NHR' i sprzęganie w alkalicznych warunkach przy wartości $pH = 8 - 8,5$ z aminonaftolem o wzorze $H-E-NHY$ oraz kolejne przereagowanie tak otrzymanego produktu z chlorkiem cyjanurowym.

d) utworzenie związku azowego o wzorze 5, np. metodą poniżej opisaną, przereagowanie ze zwią-

kiem o wzorze ogólnym 7, w którym Z oznacza grupę OCH_3 lub NHR' , w stosunku molowym 1 : 1 i następnie przereagowanie otrzymanego produktu z chlorkiem cyjanurowym, w stosunku molowym 1 : 1.

Następna odmiana sposobu według wynalazku dotyczy wytwarzania barwników o wzorze ogólnym 1, w którym X, Y, A i E mają wyżej podane znaczenie, jeden z symboli X oznacza rodnik $R-N-alkilowy$, w którym R ma wyżej podane znaczenie, a drugi oznacza rodnik NHR' , w którym R' ma wyżej podane znaczenie, polega na poddaniu reakcji związku o wzorze ogólnym NH_2R' , w którym R' ma wyżej podane znaczenie, ze związkiem o wzorze ogólnym 4, w którym jeden z symboli Z oznacza atom chloru, a drugi grupę o wzorze $R-N-alkil$.

Związki o wzorze 4, stosowane w tym procesie, można otrzymać następującymi metodami:

a) kondensowanie dwuaminy o wzorze NH_2-A-NH_2 z chlorkiem cyjanurowym w stosunku molowym 1 : 1, dwuazowanie tak otrzymanej aminy i sprzęganie ze składnikiem biernym o wzorze ogólnym 3, w którym E i Y mają wyżej podane znaczenie, lecz X oznacza grupę $R-N-alkilową$.

b) dwuazowanie aminy o wzorze ogólnym 2, w którym X oznacza grupę $R-N-alkilową$ i sprzęganie jej ze składnikiem biernym o wzorze ogólnym 3, w którym X oznacza atom chloru.

c) dwuazowanie aminy o wzorze ogólnym 2, w którym X oznacza $R-N-alkil$ i sprzęganie jej w środowisku alkalicznym o wartości $pH = 8 - 8,5$ z aminonaftolem o wzorze $H-E-NHY$ i kondensowanie tak otrzymanego produktu z chlorkiem cyjanurowym.

d) utworzenie związku azowego o wzorze 5, np. metodą opisaną poniżej, przereagowanie ze związkiem o wzorze 8, w którym R ma wyżej podane znaczenie, w stosunku molowym 1 : 1 i następnie przereagowanie uzyskanego produktu z chlorkiem cyjanurowym, w stosunku molowym 1 : 1.

Inna odmiana sposobu według wynalazku polega na poddaniu reakcji związku monoazowego o wzorze ogólnym 5, w którym A, E, i Y mają wyżej podane znaczenie, ze związkiem o wzorze ogólnym 6, w którym X oznacza rodnik $R-N-alkilowy$, w którym R ma wyżej podane znaczenie oraz ze związkiem o wzorze ogólnym 6, w którym X oznacza grupę CH_3O lub rodnik NHR' , w którym R' ma wyżej podane znaczenie, przy czym związki powyższe stosuje się w stosunku molowym 1 : 1.

Związki o wzorze ogólnym 5 można otrzymać przez dwuazowanie aminy o wzorze $acyl-NH-A-NH_2$ lub NO_2-A-NH_2 , sprzęganie jej ze składnikiem biernym o wzorze 9 lub 10, w których to wzorach symbole A, E i Y mają wyżej podane znaczenie następnie hydrolizowanie i/lub redukowanie jeśli to jest konieczne dla przekształcenia grupy acyloaminowej lub nitrowej lub obu grup w grupę aminową.

Jako przykłady amin o powyższym wzorze, wymienić można kwasy 4- i 5-acetyloaminoanilino-2-sulfonowe, kwasy 4- i 5-nitroanilino-2-sulfonowe, kwas 2-acetyloamino-6-aminonaftaleno-4,8-dwusulfonowy i 3- i 4-acetyloaminoanilinę.

Jako przykłady składników biennych o wzorze 10, wymienić można kwas 2-N-metylo-acetyloamino-5-naftolo-7-sulfonowy lub jakąkolwiek inną pochodną N-acetylową związków, wymienionych powyżej pod nagłówkiem „Aminonaftole H.E-NHY”.

Barwniki, zawierające grupy chlorowco-s-triazynowe stosuje się do barwienia włókien posiadających grupy hydroksylowe, szczególnie materiałów celulozowych, takich jak bawełna i jedwab wiskozowy.

Barwniki te łatwo utrwalają się na takich materiałach, uzyskując dobrą trwałość na spieranie, ponieważ grupa chlorowco-s-triazynowa zdolna jest do reagowania z grupami hydroksylowymi cząsteczek celulozy w obecności środków wiążących kwas, szczególnie w podniesionych temperaturach. Dla tego celu barwniki reaktywne stosuje się z wodnych roztworów lub wodnych past drukarskich, lecz wskutek ubocznej reakcji, w której grupa chlorowco-s-triazynowa reaguje z wodą zamiast z cząsteczkami celulozy, znaczna ilość barwnika nie utrwała się na włóknie. W konsekwencji tego musi się stosować nadmiar barwnika i wybarwienie lub druk musi być dokładnie wymyty we wrzących roztworach mydła dla usunięcia nieprzereagowanego barwnika. Strata barwnika i dodatkowa obróbka czyni taki proces barwienia lub drukowania droższym, szczególnie gdy wymaga się ciemniejszych odcieni.

Sposobem według wynalazku wytwarza się rozpuszczalne w wodzie, reaktywne barwniki chlorowco-s-triazynowe, charakteryzujące się wyjątkowo wysoką zdolnością utrwalania się na włóknach, co umożliwia zredukowanie w znacznym stopniu procesu wymywania.

Nowe barwniki, wytworzone sposobem według wynalazku można stosować do barwienia i drukowania różnych materiałów tekstylnych. Nadają się one zwłaszcza jako barwniki reaktywne dla materiałów celulozowych, z którymi reagują z dużą wydajnością w obecności środków wiążących kwas. W zależności od doboru podstawników w związkach o wzorze ogólnym 1 otrzymuje się barwniki bardziej odpowiednie do wybarwienia w kąpieli niż do drukowania lub odwrotnie. Tak więc, gdy w półproduktach jeden z rodników Z i A, korzystnie Z, zawiera pierścień naftalenowy i przy utrzymaniu względnie niskiej liczby grup kwasu sulfonowego, otrzymuje się barwniki specjalne odpowiednie do barwienia w długiej kąpieli. Z drugiej strony barwniki bardziej odpowiednie dla drukowania niż barwienia otrzymać można przez zastosowanie jakiegokolwiek pierścienia aromatycznego w A i rdzenia benzenowego w Z oraz przez podniesienie w związku ilości grup kwasu sulfonowego dla poprawienia rozpuszczalności w wodzie.

Wynalazek ilustrują bez ograniczenia jego zakresu następujące przykłady, w których podane części są częściami wagowymi:

Przykład I. Roztwór 7,4 części chlorku cyjanurowego w 32 częściach acetonu powoli dodaje się w temperaturze około 0° C do 40 części wody dla utworzenia drobnej zawiesiny. Następnie do zawiesiny powoli dodaje się mieszając, w temperaturze około 0° C, roztwór soli sodowej 7,5 części kwasu

1,3-dwuaminobenzeno-4-sulfonowego w 120 częściach wody, po czym mieszaninę reakcyjną miesza się w ciągu około 3 godzin, w temperaturze nie przekraczającej 4° C, aż przereaguje cała ilość kwasu 1,3-dwuaminobenzeno-4-sulfonowego. Wartość pH roztworu nastawia się tak, aby nie przekraczała 7 przez dodanie wodnego roztworu węglanu sodowego i do mieszaniny dodaje roztwór soli sodowej 7,5 części kwasu 2-aminotoluenu-4-sulfonowego w 100 częściach wody. Mieszaninę reakcyjną podgrzewa się do temperatury około 40° C i miesza w tej temperaturze w ciągu około 4 godzin, przy czym wartość pH utrzymuje się w granicy 5—6, przez dodawanie wodnego roztworu węglanu sodowego. Reakcję prowadzi się tak długo, aż jeden z atomów chloru pośredniego związku dwu-chlorotriazynowego całkowicie przereaguje.

Oddzielnie przygotowuje się jak wyżej zawiesinę 7,8 części chlorku cyjanurowego. Do zawiesiny tej dodaje się powoli w temperaturze około 0° C roztwór soli sodowej 13,2 części kwasu 1-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowego w 120 częściach wody i mieszaninę reakcyjną miesza w tej temperaturze w ciągu około 4 godzin, aż przereaguje całość kwasu 1-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowego. Roztwór przesącza się dla oddzielenia cząstek nieprzereagowanego chlorku cyjanurowego i miesza z roztworem soli sodowej 7,6 części kwasu N-metyloanilino-3-sulfonowego w 80 częściach wody. Wartość pH roztworu nastawia się na 4, a temperaturę podnosi do około 40° C i miesza mieszaninę reakcyjną w ciągu około 6 godzin, przy wartości pH = 4, aż jeden atom chloru pośredniego produktu dwuchlorotriazynowego całkowicie przereaguje.

Roztwór produktu pośredniego, wytworzonego przez kondensację chlorku cyjanurowego z jednym molem kwasu 1,3-dwuaminobenzeno-4-sulfonowego i 1 molem kwasu 2-aminotoluenu-4-sulfonowego miesza się z 20 częściami 2 n roztworu azotynu sodowego i mieszaninę oziębia się do 0° C. Następnie szybko dodaje się, energicznie mieszając, 12 części stężonego kwasu solnego i mieszanie kontynuuje się w ciągu 30 minut, po czym nadmiar kwasu azotawego rozkłada się przez dodanie kwasu amidosulfonowego. Otrzymaną w ten sposób sól dwuazoniową dodaje się do produktu kondensacji chlorku cyjanurowego, 1 mola kwasu 1-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowego i 1 mola kwasu N-metyloanilino-3-sulfonowego, przy czym temperaturę utrzymuje się w granicach około 0° C i miesza się utrzymując wartość pH = 7 przez powolne nastawianie, aż zakończy się sprzęganie.

Barwnik wytrąca się przez dodanie chlorku sodowego, ośdąca, przemywa wodnym roztworem chlorku sodowego i suszy w próżni w temperaturze nie przekraczającej 40° C.

Barwnik ma budowę według wzoru 11 i rozpuszcza się w zimnej wodzie na jasny roztwór niebieskawo-czerwony, który barwi i drukuje bawełnę i jedwab wiskozowy na pastelowy odcień niebieskawo-czerwony. Przy zastosowaniu suchej, gorącej obróbki lub parowania w obecności środków wiążących kwas, uzyskane utrwalenie tego barwnika na bawełnie i jedwabiu wiskozowym osiągnąć może ponad 95%, nawet w przypadku ciemnych odcieni.

Tablica 1 ilustruje dalsze barwniki otrzymywane sposobem według wynalazku przez dwuazowanie produktu kondensacji chlorku cyjanurowego, odpowiedniej dwuaminy, podanej w kolumnie 3 i odpowiedniej aminy X podanej w kolumnie 2 i sprzężenie ze składnikiem biernym, wytworzonym przez

kondensację chlorku cyjanurowego z kwasem aminonaftholosulfonowym podanym w kolumnie 4 i aminą X', podanej w kolumnie 5.

Stopień utrwalenia tych barwników na bawełnie i jedwabiu wiskozowym waha się w granicach 90–96%.

Tablica 1

Przykład	Amina X	Dwuamina	Kwas aminonaftholosulfonowy	Amina X'	Odcień
II	kwas anilino-3-sulfonowy	kwas 1,3-dwuamino-benzeno-4-sulfonowy	kwas 1-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy	kwas N-metyloanilino-3-sulfonowy	niebieskawo-czerwony
III	kwas N-metyloanilino-3-sulfonowy	—,—	—,—	kwas anilino-3-sulfonowy	—,—
IV	—,—	—,—	—,—	kwas 2-aminotolueno-4-sulfonowy	—,—
V	kwas anilino-3,5-dwusulfonowy	—,—	—,—	kwas N-metyloanilino-3-sulfonowy	—,—
VI	kwas N-metyloanilino-4-sulfonowy	kwas 1,3-dwuamino-benzeno-4-sulfonowy	kwas 1-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy	kwas anilino-3,5-dwusulfonowy	niebieskawo-czerwony
VII	kwasu 2-amino-tolueno-5-sulfonowy	—,—	—,—	kwas N-metyloanilino-3-sulfonowy	—,—
VIII	mieszanina 1 : 1 kwasów N-metyloanilino-4- i -5-sulfonowych	—,—	—,—	kwas 2-aminotolueno-5-sulfonowy	—,—
IX	mieszanina 1 : 1 kwasów anilino-3- i -4-sulfonowych	—,—	—,—	kwas N-metyloanilino-3-sulfonowy	—,—
X	kwas N-metyloanilino-4-sulfonowy	—,—	—,—	mieszanina 1 : 1 kwasów anilino-3- i -4-sulfonowych	—,—
XI	kwas 2-amino-tolueno-3/4/5dwusulfonowy	—,—	—,—	kwas N-metyloanilino-3-sulfonowy	—,—
XII	kwas N-metyloanilino-4-sulfonowy	—,—	—,—	kwas 2-aminotolueno-3,4,5-dwusulfonowy	—,—
XIII	kwas 2-aminonafthaleno-6-sulfonowy	—,—	—,—	kwas N-metyloanilino-3-sulfonowy	—,—
XIV	1-aminonafthalen	kwas 1,4-dwuamino-benzeno-3-sulfonowy	kwas 1-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy	—,—	czerwono-fioletowy
XV	kwas anilino-3-sulfonowy	—,—	kwas 1-amino-8-hydroksynaftaleno-4,6-dwusulfonowy	kwas 1-N-metyloanilino-4-sulfonowy	—,—
XVI	anilina	kwas 1,3-dwuamino-benzeno-4-sulfonowy	—,—	kwas 2-N-metyloanilino-6-sulfonowy	niebiesko-czerwony
XVII	2-aminonafthalen	—,—	kwas 1-amino-8-hydroksynaftaleno-3,5-dwusulfonowy	kwas N-metyloanilino-4-sulfonowy	—,—
XVIII	kwas N-metyloanilino-3-sulfonowy	—,—	kwas 2-amino-5-hydroksynaftaleno-1,7-dwusulfonowy	kwas 2-aminonafthaleno-6-sulfonowy	pomarańczowy

Przy- kład	Amina X	Dwuamina	Kwas aminonafta- losulfonowy	Amina X'	Odcień
XIX	kwasy N-metyloanili- no-3-sulfonowy	kwasy 1,3-dwuamino- benzeno-4-sulfonowy	kwasy 2-amino-5-hy- droksynaftaleno-7- sulfonowy	kwasy 1-aminonafta- leno-4-sulfonowy	pomarań- czowy
XX	—,—	—,—	kwasy 1-amino-8-hy- droksynaftaleno-4- sulfonowy	—,—	niebiesko- czerwony
XXI	—,—	—,—	kwasy 2-amino-8-hy- droksynaftaleno-6- sulfonowy	kwasy 2-aminonafta- leno-6-sulfonowy	szkarłat
XXII	kwasy 3-aminoaceta- nilido-4-sulfonowy	kwasy 1,3-dwuamino- benzeno-4-sulfono- wy	kwasy 1-amino-8-hy- droksynaftaleno-3,6 -dwusulfonowy	kwasy N-metyloanili- no-3-sulfonowy	niebiesko- czerwony
XXIII	kwasy 5-sulfo-antra- nilowy	kwasy 1,3-dwuamino- benzeno-4-sulfono- wy	—,—	kwasy N-metyloanili- no-3-sulfonowy	—,—
XXIV	kwasy 3-amino-5-sul- fosalicylowy	—,—	—,—	—,—	—,—
XXV	kwasy N-metyloanili- no-4-sulfonowy	—,—	—,—	kwasy 1,3-dwuamino- benzeno-4-sulfo- nowy	—,—
XXVI	—,—	—,—	—,—	kwasy anilino-4-ami- dosulfonowy	—,—
XXVII	anilina	—,—	—,—	kwasy N-metyloanili- no-3-sulfonowy	—,—
XXVIII	kwasy 2-aminotolue- no-4-sulfonowy	kwasy 1,4-dwuamino- benzeno-3-sulfono- wy	—,—	—,—	czerwono- fioletowy
XXIX	—,—	—,—	kwasy 1-amino-8-hy- droksynaftaleno-4,6 -dwusulfonowy	—,—	—,—
XXX	—,—	kwasy 1,3-dwuamino- benzeno-4-sulfono- wy	—,—	—,—	niebiesko- czerwony
XXXI	kwasy 2-aminotolue- no-4-sulfonowy	kwasy 1,3-dwuamino- benzeno-4-sulfono- wy	kwasy 1-amino-8-hy- droksynaftaleno-3,5 -dwusulfonowy	kwasy N-metyloanili- no-3-sulfonowy	niebiesko- czerwony
XXXII	—,—	—,—	kwasy 1-amino-8-hy- droksynaftaleno-4- sulfonowy	—,—	—,—
XXXIII	kwasy N-metyloanili- no-3-sulfonowy	—,—	kwasy 2-amino-8-hy- droksynaftaleno-3,6 -dwusulfonowy	kwasy 2-aminotolue- no-4-sulfonowy	czerwony
XXXIV	—,—	—,—	kwasy 2-amino-5-hy- droksynaftaleno-1,7 -dwusulfonowy	—,—	pomarań- czowy
XXXV	—,—	kwasy 1,4-dwuamino- benzeno-3-sulfono- wy	—,—	—,—	czerwony
XXXVI	—,—	—,—	kwasy 2-amino-5-hy- droksynaftaleno-7- sulfonowy	—,—	—,—
XXXVII	—,—	kwasy 1,3-dwuamino- benzeno-4-sulfono- wy	—,—	—,—	pomarań- czowy

Przykład	Amina X	Dwuamina	Kwas aminonaftałosulfonowy	Amina X'	Odcień
XXVIII	kw. N-metyloanilino-3-sulfonowy	kw. 1,3-dwuaminobenzeno-4-sulfonowy	kw. 2-amino-8-hydroksynaftaleno-6-sulfonowy	kw. 2-aminotolueno-4-sulfonowy	szkarłatny
XXXIX	—,—	kw. 1,4-dwuaminobenzeno-3-sulfonowy	kw. 2-amino-8-hydroksynaftaleno-6-sulfonowy	kw. 2-aminotolueno-4-sulfonowy	ceglasto-czerwony
XL	—,—	—,—	kw. 2-N-metyloamino-8-hydroksynaftaleno-6-sulfonowy	—,—	—,—
XLI	—,—	kw. 1,3-dwuaminobenzeno-4-sulfonowy	—,—	—,—	szkarłatny
XLII	—,—	—,—	kw. 2-N-metyloamino-5-hydroksynaftaleno-7-sulfonowy	—,—	pomarańczowy
XLIII	—,—	kw. 1,4-dwuaminobenzeno-3-sulfonowy	—,—	—,—	czerwony

9

Przykład XLIV. 7,4 części chlorku cyjanurowego kondensuje się z 7,5 częściami kwasu 1,3-dwuaminobenzeno-4-sulfonowego i 1 molem mieszaniny 1:1 kwasów N-metyloanilino-3- i 4-sulfonowych, przy czym stosuje się sposób postępowania z części 1 przykładu I.

Oddzielnie kondensuje się 7,5 części chlorku cyjanurowego z 12,75 częściami kwasu 1-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowego, jak to opisano w przykładzie I.

Pierwszy z produktów kondensacji dwuazuje się następnie i sprzęga z drugim produktem kondensacji, po czym stosuje się sposób postępowania, opisany w trzeciej części przykładu I. Gdy sprzęganie jest zakończone, dodaje się 35 części wodnego, 17% roztworu amoniaku i mieszaninę podgrzewa się w ciągu około 3 godzin w temperaturze około 40°C, chłodzi i wytworzony produkt oddziela się i suszy.

Barwnik ma budowę chemiczną według wzoru 12 i daje niebieskawo-czerwone druki na bawełnie i jedwabiu wiskozowym, przy czym druki te cechuje doskonała trwałość na pranie i światło.

Przykład XLV. 7,4 części chlorku cyjanurowego kondensuje się z 7,5 częściami kwasu 1,3-dwuaminobenzeno-4-sulfonowego, jak to opisano w pierwszym ustępie przykładu I, po czym produkt kondensacji 7,5 części chlorku cyjanurowego, 12,75 części kwasu 1-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowego oraz 7,5 części mieszaniny 1:1 kwasów N-metyloanilino-3 i 4-sulfonowych przygotowuje się sposobem opisanym w drugim ustępie przykładu I. Pierwszy produkt kondensacji dwuazuje się i sprzęga z drugim produktem, po czym stosuje się sposób postępowania opisany w trzecim ustępie przykładu I. Gdy tylko sprzęganie zakończy się, dodaje się 35 części wodnego, 17% roz-

10

tworu amoniaku i mieszaninę podgrzewa się w ciągu około 3 godzin w temperaturze około 40°C, chłodzi, oddziela produkt przez odsączenie i suszy.

Barwnik ma budowę chemiczną według wzoru 13 i daje na bawełnie i jedwabiu wiskozowym niebieskawo-czerwone druki o doskonałej trwałości na pranie i światło.

Przykład XLVI. Roztwór 7,2 części 2-metoksy-4,6-dwuchloro-s-triazyny w 35 częściach acetonu dodaje się powoli do 40 części wody w temperaturze poniżej 10°C, celem utworzenia drobnej zawiesiny. Następnie dodaje się powoli roztwór soli sodowej 7,5 części kwasu 1,3-dwuaminobenzeno-4-sulfonowego w 120 częściach wody, cały czas mieszając zawiesinę, po czym mieszaninę reakcyjną miesza się w temperaturze 10–20°C w ciągu około 5 godzin, wartość pH utrzymuje się około 4, aż prze-reaguje cała ilość kwasu 1,3-dwuaminobenzeno-4-sulfonowego. Produkt dwuazuje się i sprzęga z produktem, wytworzonym przez kondensację 7,5 części chlorku cyjanurowego z 12,75 częściami kwasu 1-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowego i 7,5 częściami kwasu N-metyloanilino-3-sulfonowego, postępując dalej według sposobu postępowania, opisanego w ustępie trzecim przykładu I.

Barwnik ma budowę chemiczną według wzoru 14 i daje na bawełnie i jedwabiu wiskozowym pastelowe odcienie niebieskawo-czerwone. Utrwalenie może przekroczyć 95% na bawełnie i 90% na jedwabiu wiskozowym.

Przykład XLVII. 7,4 części chlorku cyjanurowego kondensuje się z 7,5 częściami kwasu 1,3-dwuaminobenzeno-4-sulfonowego według sposobu, opisanego w ustępie pierwszym przykładu I. Oddzielnie dodaje się do 40 części wody, w temperaturze nie przekraczającej 10°C roztwór 7,2

części 2-metoksy-4,6-dwuchloro-s-triazyny, rozpuszczonej w 40 częściach wody, celem utworzenia drobnej zawiesiny. Następnie dodaje się do zawiesiny roztworu soli sodowej 13,2 części kwasu 1-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowego w 120 częściach wody i mieszaninę miesza się w ciągu około 6 godzin, utrzymując temperaturę nie przekraczającą 15°C i wartość pH w granicach 3,5 — 4, aż przereaguje całość kwasu 1-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowego, przy czym dodaje się węglanu sodowego dla związania wyzwolonego kwasu. Produkt wysala się przez dodanie chlorku sodowego, odsadza, przemywa wodnym roztworem chlorku sodowego i rozтворя na zawiesinę w 300 częściach wody, po czym mieszaninę oziębia się do temperatury 0°C.

Następuje dwuazowanie i sprzęganie przy zastosowaniu sposobów opisanych w trzecim ustępie przykładu I.

Barwnik ma wzór 15 i daje pastelowe odcienie niebieskawo-czerwone na bawełnie i jedwabiu wiskozowym. Można osiągnąć utrwalenie 95% na bawełnie i 90% na jedwabiu wiskozowym.

Przykład XLVIII. Przy zastosowaniu znanych metod dwuazuje się kwas 4-aminoacetanilido-3-sulfonowy i sprzęga się z kwasem 2,5-aminonaftolo-1,7-dwusulfonowym, po czym produkt hydrolizuje się rozcieńczonym roztworem wodorotlenku sodowego dla uzyskania związku, będącego kwasem 2-/4'-aminofenylazo-/6-amino-1-naftolo-2', 3, 5-trójsulfonowym. Jeden mol tego związku kondensuje się przy wartości pH w granicach 6—7 z jednym molem 2,4-dwuchloro-6-N-metylo-/3'-sulfo/anilino-s-triazyny w temperaturze nie przekraczającej 30°C, stosując węglan sodowy dla zobojętnienia wyzwolonego kwasu. Roztwór oziębia się następnie do 0°C i produkt kondensuje się przy wartości pH w granicach 6—7 z jednym molem chlorku cyjanurowego, przy użyciu węglanu sodowego jako środka wiążącego kwas, aż druga grupa aminowa całkowicie przereaguje. Do mieszaniny dodaje się jeden mol soli sodowej kwasu 2-aminonaftaleno-6-sulfonowego i mieszaninę podgrzewa w temperaturze około 40°C w obecności węglanu sodowego, aż reakcja aminy zostanie zakończona. Produkt oddziela się i suszy.

Otrzymany barwnik daje pastelowe odcienie czerwone na bawełnie i jedwabiu wiskozowym, przy czym wybarwienia mają doskonałe utrwalenie i cechy trwałości na pranie i światło.

Przykład XLIX. Stosując jako składnik dwuazowy kwas 2-acetyloamino-6-aminonaftaleno-4,8-dwusulfonowy, lecz poza tym stosując sposób postępowania z przykładu XLVIII, wytwarza się barwnik dający na bawełnie i jedwabiu wiskozowym czerwone odcienie pastelowe o doskonałym utrwaleniu i cechach trwałości na pranie i światło.

Przykład L. Kwas 4-aminoacetanilido-3-sulfonowy dwuazuje się i sprzęga z kwasem acetylo-2-N-metyloamino-5-naftolo-7-sulfonowym, zaś produkt hydrolizuje się dla uzyskania kwasu 2-/4'-aminofenylazo-/6-metyloamino-1-naftolo-2',3-dwusulfonowego. Jeden mol tego związku kondensuje się z jednym molem 2,4-dwuchloro-6-N-metylo-/3'-sulfo/anilino-s-triazyny, w temperaturze nie prze-

kraczącej 30°C. Reakcję kończy kondensacja powyższego produktu z jednym molem 2,4-dwuchloro-6-/3'-sulfo-2' naftylo-/amino-s-triazyny w temperaturze około 40°C. Produkt oddziela się i suszy.

Tak otrzymany barwnik daje na bawełnie i jedwabiu wiskozowym czerwone, pastelowe odcienie o doskonałym utrwaleniu i trwałości na pranie i światło.

Przykład LI. Stosując jako składnik dwuazowy kwas 3-aminoacetanilido-4-sulfonowy oraz postępując jak w przykładzie L, otrzymuje się barwnik, dający na bawełnie i jedwabiu wiskozowym pomarańczowe, pastelowe odcienie o doskonałym utrwaleniu i trwałości na pranie i światło.

Przykład LII. Przy zastosowaniu jako składnika dwuazowego kwasu 2-acetyloamino-6-aminonaftaleno-5,8-dwusulfonowego oraz stosowaniu sposobu opisanego w przykładzie L, otrzymuje się barwnik, który daje na bawełnie i jedwabiu wiskozowym czerwone, pastelowe odcienie o doskonałym utrwaleniu i trwałości na pranie i światło.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania barwników monoazowych o wzorze ogólnym 1, w którym Y oznacza atom wodoru lub grupę alkilową o 1—4 atomach węgla, A oznacza resztę dwuazozwiązku, stanowiącą grupę dwusulfonaftenową lub sulfofenylenową, E oznacza rodnik hydroksynaftalenowy, przyłączony do grupy azowej znajdującej się w położeniu orto do grupy hydroksylowej i posiadający co najmniej jedną grupę kwasu sulfonowego, jeden z symboli X oznacza rodnik R-N-alkilowy, w którym R oznacza podstawiony rodnik benzenowy lub naftalenowy, a drugi oznacza grupę CH_2O lub rodnik NHR' , w którym R' oznacza atom wodoru lub rodniki benzenowy lub naftalenowy, ewentualnie dalej podstawione, **znamienny tym**, że zdwuazowaną aminę o wzorze ogólnym 2 poddaje się sprzęganiu ze składnikiem biernym o wzorze ogólnym 3, przy czym we wzorach 2 i 3 symbole A, E, X i Y mają wyżej podane znaczenie.

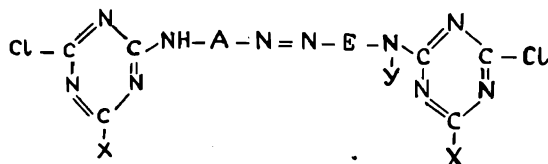
2. Odmiana sposobu według zastr. 1, **znamienna tym**, że aminę o wzorze ogólnym R-NH-alkil, w którym R oznacza podstawiony rodnik benzenowy lub naftalenowy, poddaje się reakcji ze związkiem o wzorze ogólnym 4, w którym A, E i Y mają znaczenie podane w zastr. 1, jeden z symboli Z oznacza atom chloru, drugi grupę OCH_3 lub NHR' , w której R' ma znaczenie podane w zastr. 1.

3. Odmiana sposobu według zastr. 1, **znamienna tym**, że związek o wzorze ogólnym 5, w którym A, E i Y mają znaczenie podane w zastr. 1, poddaje się reakcji ze związkiem o wzorze ogólnym 6, w którym X oznacza rodnik R-N-alkilowy, w którym R ma znaczenie podane w zastr. 1, oraz ze związkiem o wzorze ogólnym 6, w którym X oznacza grupę CH_2O lub rodnik NHR' , w którym R' ma znaczenie podane w zastr. 1, przy czym związki powyższe stosuje się w stosunku molowym 1 : 1.

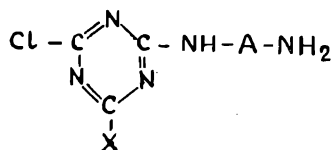
4. Odmiana sposobu według zastr. 1, **znamienna tym**, że w przypadku wytwarzania barwników o wzorze ogólnym 1, w którym Y, A i E mają zna-

czenie podane w zastrz. 1, jeden z symboli X oznacza rodnik R-N-alkilowy, w którym R ma znaczenie podane w zastrz. 1, a drugi oznacza rodnik NHR', w którym R' ma znaczenie podane w zastrz. 1, aminę o wzorze ogólnym $\text{NH}_2\text{R}'$ w którym R' ma

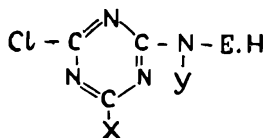
wyżej podane znaczenie poddaje się reakcji ze związkiem o wzorze ogólnym 4 w którym jeden z symboli Z oznacza atom chloru, a drugi grupę o ogólnym wzorze R-N-alkil, w którym R' ma wyżej podane znaczenie.



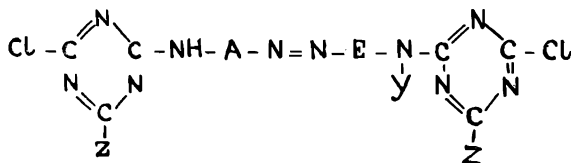
WZÓR 1



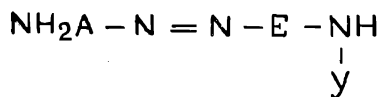
WZÓR 2



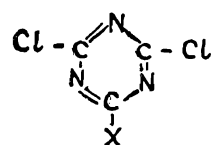
WZÓR 3



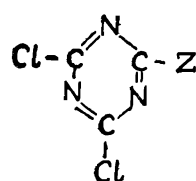
WZÓR 4



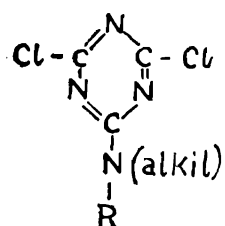
WZÓR 5



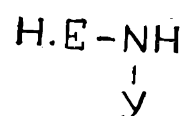
WZÓR 6



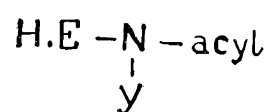
WZÓR 7



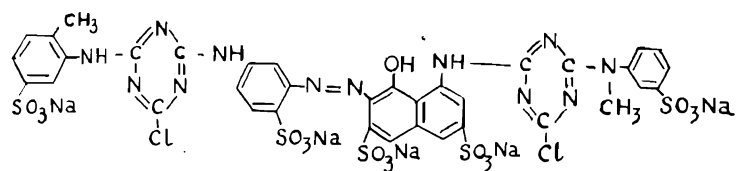
WZÓR 8



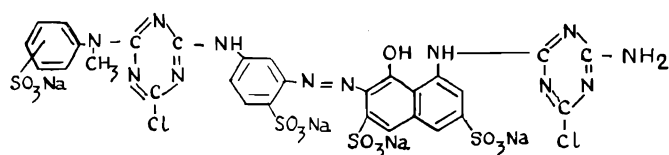
WZÓR 9



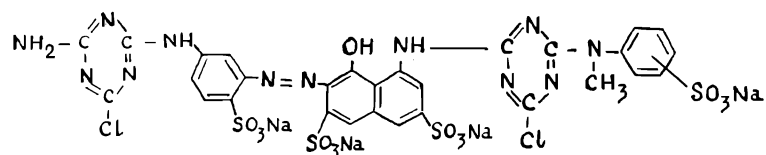
WZÓR 10



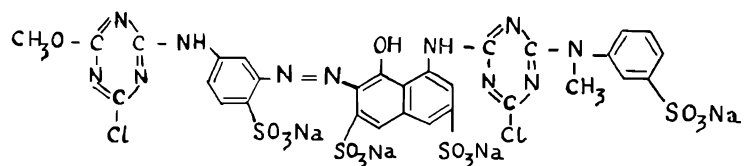
WZÓR 11



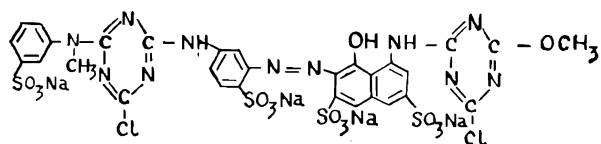
WZÓR 12



WZÓR 13



WZÓR 14



WZÓR 15