



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 21.04.76 (P. 188929)

Pierwszeństwo: 30.04.75 dla zastrz. 1—4, 9,
10, 14—16, 21, 22
23.03.76 dla zastrz. 5—8, 11
—13, 17—20, 23, 24,
Wielka Brytania

Zgłoszenie ogłoszono: 31.01.77

Opis patentowy opublikowano: 20.02.1981

Int. Cl.²

C09B 29/36

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
P. 188929-76 (1981)

Twórca wynalazku: _____

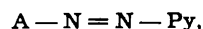
Uprawniony z patentu: Imperial Chemical Industries Limited, Londyn
(Wielka Brytania)

Sposób wytwarzania nowych barwników monoazowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych barwników monoazowych, a szczególnie barwników odpowiednich do barwienia materiałów włókienniczych z włókien celulozowych.

Sposobem według wynalazku wytwarza się barwniki monoazowe posiadające w postaci kwasowej wzór ogólny



w którym A oznacza rodnik aromatyczny zawierający jedną lub więcej grup fosfonowych, a Py oznacza rodnik pirydonowego składnika sprzęgającego się o wzorze PyH .

Przykładami rodnika aromatycznego A są rodniki benzenowe lub naftalenowe zawierające grupy fosfonowe podstawione przy atomie węgla w pierścieniu lub w podstawniku, np. grupie alkilenowej, przyłączonego do atomu węgla pierścienia. Rodnik benzenowy lub naftalenowy może zawierać inne podstawniki, np. fluor, chlor, brom, niższą grupę alkilową, niższą grupę alkoksy, nitrową, $COOH$ i SO_3H .

Konkretne rodniki aromatyczne A wynikają z dalej przytoczonych przykładów, w których użyto aminy aromatyczne $A-NH_2$ do wytworzenia barwników o wzorze $A - N = N - Py$. Korzystnym rodnikiem pirydonowym składnika sprzęgającego Py jest rodnik o wzorze ogólnym 1, w którym T^1 oznacza H, OH, grupę C_{1-4} -alkilową, sulfometylo-

2

wą, chlorometylową, $COOH$, karbamoilową C_{1-4} -alkoksykarbonylową, $N-/C_{1-4}$ -alkilo/karbamoilową, N,N -dwo/ C_{1-4} -alkilo/karbamoilową, NH_2 , acyloaminową, karboksy C_{1-4} -alkilową, oraz arylową lub aryloalkilową, ewentualnie podstawione grupą C_{1-4} -alkilową, C_{1-4} -alkoksy, SO_3H , NO_2 lub atomem chlorowca, T^2 oznacza H, CN, SO_3H , atom chlorowca, grupę C_{1-4} -alkilową, sulfometylową, chlorometylową, NO_2 , NH_2 , acyloaminową, C_{1-4} -alkoksykarbonylową, benzylową, sulfobenzylową, C_{1-4} -alkilosulfonylową, karbamoilową, $N-/C_{1-4}$ -alkilo/karbamoilową, N,N -dwo/ C_{1-4} -alkilo/karbamoilową, metylosulfonometylową lub fenylosulfonylometylową, albo T^1 i T^2 razem oznaczają rodnik $(CH_2)_8$, $(CH_2)_4$ lub $-CH=CH-CH=CH-$, a R^1 oznacza H, OH, NH_2 , grupę alilową, cykloalkilową lub alkilową, ewentualnie podstawione grupą OH, CN, NH_2 , Cl, grupą alkoksy, grupą alkiloaminową lub dwualkiloaminową, w których alkil jest ewentualnie podstawiony grupą OH, acyloaminową, N -alkiloacyloaminową, lub N -/hydroksyalkilo/acyloaminową, albo oznacza rodnik aryloalkilowy ewentualnie podstawiony grupą SO_3H , NO_2 , C_{1-4} -alkilową lub grupą C_{1-4} -alkoksy, albo oznacza rodnik fenyłowy ewentualnie podstawiony grupą SO_3H , C_{1-4} -alkilową lub grupą C_{1-4} -alkoksy.

Szczególnie korzystną postacią rodnika pirydonowego składnika sprzęgającego Py jest rodnik o wzorze 1, w którym T^1 oznacza H, OH, grupę C_{1-4} -alkilową, sulfometylową, chlorometylową, C_{1-4} -

-alkoksykarbonylową, karbamoilową, NH_2 , acyloaminową, karboksymetylową, karboksyetylową, fenylową ewentualnie podstawioną grupą CH_3 , OCH_3 , SO_3H , Cl lub NO_2 , T^2 oznacza H , CN , SO_3H , Cl , grupę C_{1-4} -alkilową, sulfometylową, acyloaminową, benzylową, sulfobenzylową, metylosulfonylową, karbamoilową, albo T^1 i T^2 razem oznaczają rodniki $(\text{CH}_2)_3$, $(\text{CH}_2)_4$ lub $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$, a R^1 oznacza H , NH_2 , grupę cykloheksylową, metylocykloheksylową, benzylową, sulfobenzylową lub C_{1-12} -alkilową ewentualnie podstawioną grupą OH , NH_2 , Cl , grupą C_{1-4} -alkoksy-metyloaminową, dwumetyloaminową, hydroksyetyloaminową, dwu/hydroksyetyloaminową, hydroksypropyloaminową, dwu/hydroksypropyloaminową, acyloaminową lub N-metyloacyloaminową.

Zazwyczaj korzystne jest, aby grupa acylowa obecna w wyżej wymienionych grupach lub rodnikach była grupą acetylową, benzoilową, 4-metylobenzenosulfonylową, 4-nitrobenzenosulfonylową, 4-bromobenzenosulfonylową, lub 4-sulfoftaloilową o wzorze 2.

W przypadku gdy R^1 oznacza grupę hydroksyalkilową lub alkoksyalikilową, zazwyczaj korzystny jest łańcuch alkilowy o co najmniej czterech atomach węgla, ponieważ związki z krótszym łańcuchem są trudnodostępne, ze względu na uboczną reakcję cyklizacji występującą podczas wytwarzania pirydonoowego składnika sprzęgającego.

Szczególnie korzystne jest, gdy rodnik Py jest podstawiony grupą metylową w pozycji 4, tj. T^1 we wzorze 1 oznacza grupę metylową.

Korzystne barwniki o wzorze ogólnym $\text{A}-\text{N}=\text{N}-\text{Py}$ zawierają rodnik Py, taki jak wyżej określono oraz rodnik A pochodzący ze związku o wzorze ANH_2 wybranym spośród związków wymienionych w niżej zamieszczonej liście. Jako przykłady rodnika Py można wymienić 5-rodniki następujących związków PyH :

4-fenilo-2,6-dwuhydroksypirydyna
3-karbamoilo-4-fenilo-2,6-dwuhydroksypirydyna
1,3-dwumetylo-4-fenilo-6-hydroksypirydon-2
1-etylo-3-karbamoilo-4-fenilo-6-hydroksypirydon-2
1-n-butyl-3-cyjano-4-fenilo-6-hydroksypirydon-2
1- γ -metoksypropylo-3-metylo-4-fenilo-6-hydroksypirydon-2
1-etylo-3-bromo-4-fenilo-6-hydroksypirydon-2
1-4-metylobenzyl-3-etylo-4-fenilo-6-hydroksypirydon-2
1-2',5'-dwuchlorofenilo-3-karbamoilo-4-fenilo-6-hydroksypirydon-2
1-etylo-3-cyjano-4-4'-metoksyfenilo-6-hydroksypirydon-2
4-4'-metoksyfenilo-2,6-dwuhydroksypirydyna
1-n-propylo-3-karbamoilo-4-4'-metoksyfenilo-6-hydroksypirydon-2
1-etylo-3-cyjano-4-3'-sulfo-4'-metoksyfenilo-6-hydroksypirydon-2
1-etylo-3-cyjano-4-sulfometylo-6-hydroksypirydon-2
1-n-butyl-3-metylo-4-chlorometylo-6-hydroksypirydon-2

1-4-metylobenzyl-3-cyjano-4-etylo-6-hydroksypirydon-2
1-4-metylobenzyl-3-karbamoilo-4-n-propylo-6-hydroksypirydon-2
1-4-metylobenzyl-3-etylo-4-n-butyl-6-hydroksypirydon-2
1-4-nitrobenzyl-3-cyjano-4-sulfometylo-6-hydroksypirydon-2
1-4-nitrobenzyl-3-metoksykarbonylo-4-etylo-6-hydroksypirydon-2
1-4-nitrobenzyl-3-etoksykarbonylo-4-fenilo-6-hydroksypirydon-2
1- β -fenetylo-3-cyjano-4-karboksy-6-hydroksypirydon-2
1- β -fenyloetylo-3-karbamoilo-4-amino-6-hydroksypirydon-2
1- β -fenetylo-3-etylo-4-acetyloamino-6-hydroksypirydon-2
1-fenilo-3-cyjano-4'-chlorofenilo-6-hydroksypirydon-2
1-etylo-3-cyjano-4-3'-nitrofenilo-6-hydroksypirydon-2
1-metylo-3,4-trójmetrylo-6-hydroksypirydon-2
1-etylo-3,4-czterometrylo-6-hydroksypirydon
1-fenilo-3,4-1',4'-butadienyl-1',3'-6-hydroksypirydon-2
2,4-dwuhydroksy-3-amylksykarbonylo-6-metylopirydyna
2,4-dwuhydroksy-6-metylopirydyna
1-etylo-4-hydroksy-6-metylopirydyna-2.
Można także wymienić 3-rodniki dwóch ostatnich związków oraz 3-rodniki 2,4-dwuhydroksy-5-nitro-6-metylopirydynu-2.
Szczególnie korzystne jest, aby Py stanowił 5-rodnik związku 4-metylo-6-hydroksypirydonowego-2, na przykład jednego z następujących:
4-metylo-2,6-dwuhydroksypirydyna
3-cyjano-4-metylo-2,6-dwuhydroksypirydyna
3-karbamoilo-4-metylo-2,6-dwuhydroksypirydyna
3,4-dwumetylo-2,6-dwuhydroksypirydyna
1,4-dwumetylo-6-hydroksypirydon-2
1,3,5-trójmetrylo-6-hydroksypirydon-2
1,4-dwumetylo-3-cyjano-6-hydroksypirydon-2
1,4-dwumetylo-3-karbamoilo-6-hydroksypirydon-2
1-etylo-4-metylo-6-hydroksypirydon-2
1-etylo-3-cyjano-4-metylo-6-hydroksypirydon-2
1-etylo-3-karbamoilo-4-metylo-6-hydroksypirydon-2
1-etylo-3,4-dwumetylo-6-hydroksypirydon-2
1,3-dwuetylo-4-metylo-6-hydroksypirydon-2
1-n-butyl-3-cyjano-4-metylo-6-hydroksypirydon-2
1-n-butyl-3-karbamoilo-4-metylo-6-hydroksypirydon-2
1-n-butyl-3,4-dwumetylo-6-hydroksypirydon-2
1-n-butyl-3-etylo-4-metylo-6-hydroksypirydon-2
1- β -hydroksyetylo-3-cyjano-4-metylo-6-hydroksypirydon-2
1- β -hydroksyetylo-3-karbamoilo-4-metylo-6-hydroksypirydon-2
1- β -hydroksyetylo-3,4-dwumetylo-6-hydroksypirydon-2
1- β -hydroksyetylo-3-etylo-4-metylo-6-hydroksypirydon-2
1- β -cyjanoetylo-3-cyjano-4-metylo-6-hydroksypirydon-2

1- β -cyjanoetylo/-3-karbamoilo-4-metylo-6-hydroksypirydon-2
 1- β -cyjanoetylo/-3,4-dwumetylo-6-hydroksypirydon-2
 1- β -cyjanoetylo/-3-etylo-4-metylo-6-hydroksypirydon-2
 1- γ -metoksypropylo/-3-cyjano-4-metylo-6-hydroksypirydon-2
 1- γ -metoksypropylo/-3-karbamoilo-4-metylo-6-hydroksypirydon-2
 1- γ -metoksypropylo/-3,4-dwumetylo-6-hydroksypirydon-2
 1- γ -metoksypropylo/-3-etylo-4-metylo-6-hydroksypirydon-2
 1-2-etyloheksylo/-3-cyjano-4-metylo-6-hydroksypirydon-2
 1-2-etyloheksylo/-3-karbamoilo-4-metylo-6-hydroksypirydon-2
 1-2-etyloheksylo/-3,4-dwumetylo-6-hydroksypirydon-2
 1-2-etyloheksylo-3-etylo-4-metylo-6-hydroksypirydon-2
 1-etylo-3-chloro-4-metylo-6-hydroksypirydon-2
 1-etylo-3-bromo-4-metylo-6-hydroksypirydon-2
 1,4-dwumetylo-3-chloro-6-hydroksypirydon-2
 1-1-n-oktylo/-3-cyjano-4-metylo-6-hydroksypirydon-2
 1-1-n-oktylo/3-karbamoilo-4-metylo-6-hydroksypirydon-2
 1-1-n-oktylo/-3,4-dwumetylo-6-hydroksypirydon-2
 1-1-n-oktylo/-3-etylo-4-metylo-6-hydroksypirydon-2
 1-1-n-dodecylo/-3-cyjano-4-metylo-6-hydroksypirydon-2
 1-1-n-dodecylo/-3-karbamoilo-4-metylo-6-hydroksypirydon-2
 1-1-n-dodecylo/-3,4-dwumetylo-6-hydroksypirydon-2
 1-1-n-dodecylo/-3-etylo-4-metylo-6-hydroksypirydon-2
 1-2-etyloheksylo/-4-metylo-6-hydroksypirydon-2
 1-benzylo-3-cyjano-4-metylo-6-hydroksypirydon-2
 1-benzylo-3-karbamoilo-4-metylo-6-hydroksypirydon-2
 1-benzylo-3,4-dwumetylo-6-hydroksypirydon-2
 1-benzylo-3-etylo-4-metylo-6-hydroksypirydon-2
 1-4-metylobenzylo/-3-cyjano-4-metylo-6-hydroksypirydon-2
 1-4-metylobenzylo/-3-karbamoilo-4-metylo-6-hydroksypirydon-2
 1-4-metylobenzylo/-3,4-dwumetylo-6-hydroksypirydon-2
 1-4-metylobenzylo/-3-etylo-4-metylo-6-hydroksypirydon-2
 1-4-nitrobenzylo/-3-cyjano-4-metylo-6-hydroksypirydon-2
 1-4-nitrobenzylo/-3-karbamoilo-4-metylo-6-hydroksypirydon-2
 1-4-nitrobenzylo/-3,4-dwumetylo-6-hydroksypirydon-2
 1-4-nitrobenzylo/-3-etylo-4-metylo-6-hydroksypirydon-2
 1- β -fenetylo/-3-cyjano-4-metylo-6-hydroksypirydon-2

1- β -fenyloetylo/-3-karbamoilo-4-metylo-6-hydroksypirydon-2
 1- β -fenetylo/-3,4-dwumetylo-6-hydroksypirydon-2
 1- β -fenetylo/-3-etylo-4-metylo-6-hydroksypirydon-2
 1-fenylo-3-cyjano-4-metylo-6-hydroksypirydon-2
 1-fenylo-3-karbamoilo-4-metylo-6-hydroksypirydon-2
 1-fenylo-3-etylo-4-metylo-6-hydroksypirydon-2
 1-o-,m-,p-chlorofenylo/-3-cyjano-4-metylo-6-hydroksypirydon-2
 1-o-,m-,p-chlorofenylo/-3-karbamoilo-4-metylo-6-hydroksypirydon-2
 1-o-,m-,p-chlorofenylo/-3,4-dwumetylo-6-hydroksypirydon-2
 1-o-,m-,p-chlorofenylo/-3-etylo-4-metylo-6-hydroksypirydon-2
 1-2',4'-dwuchlorofenylo/-3-cyjano-4-metylo-6-hydroksypirydon-2
 1-2',4'-dwuchlorofenylo/-3-karbamoilo-4-metylo-6-hydroksypirydon-2
 1-2',4'-dwuchlorofenylo/-3,4-dwumetylo-6-hydroksypirydon-2
 1-2',4'-dwuchlorofenylo/-3-etylo-4-metylo-6-hydroksypirydon-2
 1-2',5'-dwuchlorofenylo/-3-cyjano-4-metylo-6-hydroksypirydon-2
 1-2',5'-dwuchlorofenylo/-3-karbamoilo-4-metylo-6-hydroksypirydon-2
 1-2',5'-dwuchlorofenylo/-3,4-dwumetylo-6-hydroksypirydon-2
 1-2',5'-dwuchlorofenylo/-3-etylo-4-metylo-6-hydroksypirydon-2
 1-o-,m-,p-tolilo/-3-cyjano-4-metylo-6-hydroksypirydon-2
 1-o-,m-,p-tolilo/-3-karbamoilo-4-metylo-6-hydroksypirydon-2
 1-o-,m-,p-tolilo/-3,4-dwumetylo-6-hydroksypirydon-2
 1-o-,m-,p-tolilo/-3-etylo-4-metylo-6-hydroksypirydon-2
 1-o-,m-,p-anizoi/-3-cyjano-4-metylo-6-hydroksypirydon-2
 1-o-,m-,p-anizoi/-3-karbamoilo-4-metylo-6-hydroksypirydon-2
 1-o-,m-,p-anizoi/-3,4-dwumetylo-6-hydroksypirydon-2
 1-o-,m-,p-anizoi/-3-etylo-4-metylo-6-hydroksypirydon-2
 1-2'-metoksy-5'-metylofenylo/-3-cyjano-4-metylo-6-hydroksypirydon-2
 1-2'-metoksy-5'-metylofenylo/-3-karbamoilo-4-metylo-6-hydroksypirydon-2
 1-2'-metoksy-5'-metylofenylo/-3,4-dwumetylo-6-hydroksypirydon-2
 1-2'-metoksy-5'-metylofenylo/-3-etylo-4-metylo-6-hydroksypirydon-2
 1-2',4'-dwumetylofenylo/-3-cyjano-4-metylo-6-hydroksypirydon-2
 1-2',4'-dwumetylofenylo/-3-karbamoilo-4-metylo-6-hydroksypirydon-2
 1-2',4'-dwumetylofenylo/-3,4-dwumetylo-6-hydroksypirydon-2
 1-2',4'-dwumetylofenylo/-3-etylo-4-metylo-6-hydroksypirydon-2

1-2',5'-dwumetoksyfenylo/-3-cyjano-4-metylo-6-hydroksypirydon-2
 1-2',5'-dwumetoksyfenylo/-3-karbamoilo-4-metylo-6-hydroksypirydon-2
 1-2',5'-dwumetoksyfenylo/-3,4-dwumetylo-6-hydroksypirydon-2
 1-2',5'-dwumetoksyfenylo/-3-etylo-4-metylo-6-hydroksypirydon-2
 1-2',5'-dwumetoksyfenylo/-3,4-dwumetylo-6-hydroksypirydon-2
 1-4'-chloro-2',5'-dwumetoksyfenylo/-3-cyjano-4-metylo-6-hydroksypirydon-2
 1-4'-chloro-2',5'-dwumetylofenylo/-3-karbamoilo-4-metylo-6-hydroksypirydon-2
 1-4'-chloro-2',5'-dwumetoksyfenylo/-3,4-dwumetylo-6-hydroksypirydon-2
 1-4'-chloro-2',5'-dwumetylofenylo/-3-etylo-4-metylo-6-hydroksypirydon-2
 1-3'-nitrofenylo/-3-cyjano-4-metylo-6-hydroksypirydon-2
 1-3'-nitrofenylo/-3-karbamoilo-4-metylo-6-hydroksypirydon-2
 1-3'-nitrofenylo/-3,4-dwumetylo-6-hydroksypirydon-2
 1-3'-nitrofenylo/-3-etylo-4-metylo-6-hydroksypirydon-2
 1-4'-karbamoiłofenylo/-3-cyjano-4-metylo-6-hydroksypirydon-2
 1-4'-karbamoiłofenylo/-3-karbamoilo-4-metylo-6-hydroksypirydon-2
 1-4'-karbamoiłofenylo/-3,4-dwumetylo-6-hydroksypirydon-2
 1-4'-karbamoiłofenylo/-3-etylo-4-metylo-6-hydroksypirydon-2
 1-4'-[N-fenylkarbamoiłofenylo/-3-cyjano-4-metylo-6-hydroksypirydon-2
 1-4'-[N-fenylkarbamoiłofenylo/-3-karbamoilo-4-metylo-6-hydroksypirydon-2
 1-4'-[N-fenylkarbamoiłofenylo/-3,4-dwumetylo-6-hydroksypirydon-2
 1-4'-[N-fenylkarbamoiłofenylo/-3-etylo-4-metylo-6-hydroksypirydon-2
 1- α -naftylo/-3-cyjano-4-metylo-6-hydroksypirydon-2
 1- α -naftylo/-3-karbamoilo-4-metylo-6-hydroksypirydon-2
 1- α -naftylo/-3,4-dwumetylo-6-hydroksypirydon-2
 1- α -naftylo/-3-etylo-4-metylo-6-hydroksypirydon-2
 1-etylo-4-metylo-6-hydroksypirydon-2
 1-etylo-3-n-propylo-4-metylo-6-hydroksypirydon-2
 1-etylo-3-n-butylo-4-metylo-6-hydroksypirydon-2
 1- β -chloroetylo/-3,4-dwumetylo-6-hydroksypirydon-2
 1-n-butylo/-3-izopropylo-4-metylo-6-hydroksypirydon-2
 1-n-butylo/-3-sulfo-4-metylo-6-hydroksypirydon-2
 1- β -N-metyloaminoetylo/-3,4-dwumetylo-6-hydroksypirydon-2
 1-n-butylo/-3-chloro-4-metylo-6-hydroksypirydon-2
 1- β -hydroksyetylo/-3-bromo-4-metylo-6-hydroksypirydon-2
 1- β -hydroksyetylo/-3-chlorometylo-4-metylo-6-hydroksypirydon-2

1- β -N,N-dwumetyloaminoetylo/-3,4-dwumetylo-6-hydroksypirydon-2
 1- β -hydroksyetylo/-3-nitro-4-metylo-6-hydroksypirydon-2
 1- β -cyjanoetylo/-3-amino-4-metylo-6-hydroksypirydon-2
 1- β -cyjanoetylo/-3-metoksy-4-metylo-6-hydroksypirydon-2
 1- β -aminoetylo/-3,4-dwumetylo-6-hydroksypirydon-2
 1- β -cyjanoetylo/-3-etoksy-4-metylo-6-hydroksypirydon-2
 1- γ -metoksypropylo/-3-izopropoksy-4-metylo-6-hydroksypirydon-2
 1- γ -metoksypropylo/-3-butoksy-4-metylo-6-hydroksypirydon-2
 1- β -acetyloaminoetylo/-3,4-dwumetylo-6-hydroksypirydon-2
 1- γ -metoksypropylo/-3-acetyloamino-4-metylo-6-hydroksypirydon-2
 1-2-etyloheksylo/-3-benzyloamino-4-metylo-6-hydroksypirydon-2
 1-2-etyloheksylo/-3-benzylo-4-metylo-6-hydroksypirydon-2
 1- β -N-metyloacetyloaminoetylo/-3,4-dwumetylo-6-hydroksypirydon-2
 1-2-etyloheksylo/-3-metylosulfonylo-4-metylo-6-hydroksypirydon-2
 1-etylo-3-chloro-4-metylo-6-hydroksypirydon-2
 1-etylo-3-bromo-4-metylo-6-hydroksypirydon-2
 1,4-dwumetylo-3-chloro-6-hydroksypirydon-2
 1-1-n-oktylo/-3-etylosulfonylo-4-metylo-6-hydroksypirydon-2
 1-1-n-oktylo/-3-metylosulfonylometylo-4-metylo-6-hydroksypirydon-2
 1-4'-aminofenylo/-3,4-dwumetylo-6-hydroksypirydon-2
 1-1-n-oktylo/-3-sulfometylo-4-metylo-6-hydroksypirydon-2
 1-1-n-dodecylo/-3-etylosulfonylometylo-4-metylo-6-hydroksypirydon-2
 1-1-n-dodecylo/-3-N-metylokarbamoił-4-metylo-6-hydroksypirydon-2
 1-4'-acetyloaminofenylo/-3,4-dwumetylo-6-hydroksypirydon-2
 1-1-n-dodecylo/-3-N-etylokarbamoił-4-metylo-6-hydroksypirydon-2
 1-2-etyloheksylo/-4-metylo-6-hydroksypirydon-2
 1-benzylo-3-N,N-dwumetylokarbamoił-4-metylo-6-hydroksypirydon-2
 1-benzylo-3-N,N-dwuetylokarbamoił-4-metylo-6-hydroksypirydon-2
 1-3'-sulfofenylo/-3,4-dwumetylo-6-hydroksypirydon-2
 1-benzylo-3-N,N-metyloetylokarbamoił-4-metylo-6-hydroksypirydon-2
 1-fenylo-3-metoksykarbonylo-4-metylo-6-hydroksypirydon-2
 1-fenylo-3-etoksykarbonylo-4-metylo-6-hydroksypirydon-2

Według wynalazku sposób wytwarzania barwników o wzorze ogólnym A—N=N—Py polega na sprzęganiu soli dwuazoniowej aminy o wzorze ANH₂ ze związkiem pirydynowym o wzorze PyH

lub PyCONH_2 , w których to wzorach A i Py mają wyżej podane znaczenia.

Reakcję tę można prowadzić w dowolnych, typowych warunkach stosowanych w reakcji sprzęgania, na przykład przez zmieszanie roztworu soli dwuazoniowej z wodnym roztworem związku pirydonowego o wzorze PyH w temperaturze $0-5^\circ\text{C}$ lub związku PyCONH_2 w temperaturze $15-25^\circ\text{C}$, w obecności substancji zasadowej, np. wodorotlenku sodowego lub octanu sodowego i ewentualnie w obecności środka powierzchniowo-czynnego i/lub rozpuszczalników organicznych.

Nowe barwniki można wyodrębnić w postaci stałej typowymi sposobami, takimi jak suszenie rozpryskowe lub przez strącenie i odsączenie. Korzystne jest wyodrębnianie tych barwników w postaci kwasowej lub w postaci soli amonowej albo częściowo w jednej z tych postaci i częściowo jako sól metalu alkalicznego, np. soli litu, sodu, lub potasu. Sole te można wytworzyć przez dodanie halogenku, np. chlorku pożądanego metalu alkalicznego lub halogenku amonowego lub amoniaku do mieszaniny poreakcyjnej przed wyodrębnianiem produktu. Alternatywnie można otrzymać te sole przez dodanie alkanoloaminy np. dwueta-noloaminy do mieszaniny poreakcyjnej, przy czym otrzymuje się wysoce rozpuszczalną formę barwnika w postaci roztworu, który może być użyty jako ośrodek ciekły w procesie barwienia za pomocą druku.

Związek dwuazoniowy można wytworzyć typowym sposobem, takim jak poddanie aminy o wzorze ANH_2 reakcji z azotynem sodowym w wodnym roztworze kwasu, w temperaturze $0-5^\circ\text{C}$. Jako przykłady związków o wzorze ANH_2 można wymienić następujące kwasy o-, m- i p-aminofenylofosfonowe:

kwasy 3- i 4-aminobenzylfosfonowy,
kwas 3-amino-4-metylofenylofosfonowy,
kwas 4-amino-2-fluorofenylofosfonowy,
kwas 2-amino-5-chlorofenylofosfonowy,
kwas 3-amino-4-chlorofenylofosfonowy,
kwas 4-amino-2-bromofenylofosfonowy,
kwas 4-amino-3-nitrofenylofosfonowy,
kwasy 1-naftyloaminofosfonowy-6 i -7,
kwas 5-sulfo-2-naftyloaminofosfonowy-2
kwas 8-sulfo-1-naftyloaminofosfonowy-3
kwas 6,8-dwusulfo-1-naftyloaminofosfonowy-3.

Przykłady pirydonowego składnika sprzęgającego mogą stanowić którekolwiek z wymienionych uprzednio związków o wzorze PyH lub ich amino-karbonylowe analogi.

Nowe barwniki, dzięki obecności grup fosfowych lub ich soli, są rozpuszczalne w wodzie. W wielu przypadkach mogą one zawierać grupy sulfonowe lub ich sole, w celu zwiększenia rozpuszczalności. Barwniki te ogólnie mogą być stosowane do barwienia materiałów włókienniczych, które nadają się do barwienia barwnikami rozpuszczalnymi dzięki obecności grup anionowych, na przykład naturalnych i syntetycznych materiałów poliamidowych, jak wełna, jedwab, poliady-pinian sześciometylenodwuaminy, polikapryloamid, a przede wszystkim materiałów włókienniczych z włókien celulozowych naturalnych lub regenero-

wanych, np. bawełny, lnu i jedwabiu wisko-zowego. W przypadku materiałów z włókien celulozowych korzystne jest utrwalanie barwnika na włóknie przez wygrzewanie w temperaturze $95-230^\circ\text{C}$ w obecności karbodwumidu, np. cyjanamidu, cyjanoguanidyny i przykładowo sposobem opisanym w opisie patentowym RFN nr 2324809.

Materiały włókiennicze barwione barwnikami otrzymanymi sposobem według wynalazku odznaczają się mocnymi żywymi odcieniami i wykazują dobrą odporność na pranie. Barwniki te także często wykazują dobrą odporność na światło, na przykład są wyraźnie lepsze pod tym względem od barwników zawierających chromofor pirazolo-nowy.

Barwniki otrzymywane sposobem według wynalazku są szczególnie odpowiednie do stosowania razem z barwnikami zawieszinowymi w pojedynczej kąpeli barwiącej lub w farbie drukarskiej i pod tym względem są korzystniejsze na przykład od większości typowych barwników reaktywnych do celulozy, które wymagają obecności zasadowych dodatków powodujących często flocu-lację barwnika zawieszinowego. Tego rodzaju mieszane kąpiele barwiące lub farby drukarskie są często pożądane w przypadku barwienia materia-łów włókienniczych zawierających dwa rodzaje włókien, np. celulozowe i poliestrowe.

Wynalazek ilustrują następujące przykłady, w których występują części wagowe:

Przykład I. Roztwór 5,36 części kwasu m-aminofenylofosfonowego w 100 częściach wody doprowadza się do pH 7,0 przez dodanie roztworu amoniaku o gęstości $0,98 \text{ g/cm}^3$. W roztworze tym rozpuszcza się 2,1 części azotynu sodowego, schładza go do temperatury $0-5^\circ\text{C}$ i wkrapla do roztworu 10 części kwasu solnego o gęstości $1,18 \text{ g/cm}^3$ w 25 częściach wody z 25 częściami lodu. Całość miesza się przez 30 minut w $0-5^\circ\text{C}$. Niewielki nadmiar kwasu azotawego w razie potrzeby zobojętnia się przez dodanie 10% kwasu amidosulfo-nowego.

Roztwór 1-etylo-3-karbamoilo-4-metylo-6-hydro-kspirydonu-2 przygotowuje się przez wytworze-nie zawiesiny 6,2 części tego związku w 100 częściami wody i dodanie 2N roztworu amoniaku do uzyskania pH 7, a następnie schładza się go do temperatury $0-5^\circ\text{C}$. Składnik czynny sprzęgania dodaje się do roztworu pirydynowego składnika sprzęgającego i całość miesza się w $0-5^\circ\text{C}$ przez dwie godziny, przy czym utrzymuje się pH 6,7 przez dodawanie w razie potrzeby 2N amoniaku. Barwnik strąca się przez dodanie 40 części chlorku amonowego, odsącza i suszy w 45°C . Barwnik ten, zastosowany do materiału włókienniczego sposobem znanym z opisu patentowego RFN nr 2324809, daje żywy zielonkawo-żółty odcień odznaczający się dobrą odpornością na pranie i światło.

Przykłady II-XII. Zamiast 5,36 części kwa-su m-aminofenylofosfonowego w przykładzie I można użyć równoważną ilość następujących kwasów:

kwas o-aminofenylofosfonowy,
kwas p-aminofenylofosfonowy,

kwasy 3-amino-4-metylofenylofosfonowy,
 kwas 2-amino-5-chlorofenylofosfonowy,
 kwas 4-amino-2-bromofenylofosfonowy,
 kwas 4-amino-3-nitrofenylofosfonowy,
 kwas 1-naftyloaminofosfonowy-6,
 kwas 1-naftyloaminofosfonowy-7,
 kwas 5-sulfo-2-naftyloaminofosfonowy-7,
 kwas 8-sulfo-1-naftyloaminofosfonowy-3,
 kwas 4,8-dwusulfo-1-naftyloaminofosfonowy.

Otrzymuje się barwniki, które zastosowane do materiału włókienniczego sposobem znanym z opisu patentowego RFN nr 2324809 dają zielonkawo-żółte odcienie odznaczające się dobrą odpornością na pranie i światło.

Przykłady XIII—XX. Zamiast 6,2 części 1-etylo-3-karbamoilo-4-metylo-6-hydroksypirydonu-2 w przykładzie I można użyć równoważną ilość następujących związków:

1-metylo-3-cyjano-4-metylo-6-hydroksypirydon-2,
 3-cyjano-4-metylo-2,6-dwuhydroksypirydyna
 1-n-propylo-3-metylo-4-fenilo-6-hydroksypirydon-2
 1-n-butylo-3-sulfo-4-metylo-6-hydroksypirydon-2

1-β-aminoetylo-4-metylo-6-hydroksypirydon-2
 2,6-dwuhydroksy-4-karboksyetylopirydyna
 1-etylo-3-chloro-4-/4'-metoksyfenilo-6-hydroksypirydon-2,

5 1-fenilo-3-cyjano-4-metylo-6-hydroksypirydon-2.

Otrzymuje się barwniki, które zastosowane do materiału włókienniczego sposobem znanym z opisu patentowego RFN nr 2324809 dają zielonkawo-żółte odcienie odznaczające się dobrą odpornością na pranie i światło.

10 Przykłady XXI—CXIX. Dalsze przykłady ilustrujące wynalazek ujęto w poniższej tablicy, w której umieszczono w kolumnie 2 nazwy amin dwuazowanych i sprzęganych z pochodnymi hydroksypirydonu, których nazwy umieszczono w kolumnie 3, sposobem opisanym w przykładzie I. Odcień, jaki uzyskuje się po zastosowaniu tak otrzymanego barwnika do włókna celulozowego sposobem opisanym w opisie patentowym RFN 20 nr 2324809, podano w kolumnie 4. Dla uproszczenia w kolumnie 1 przykłady XXI—CXIX przedstawiono cyframi arabskimi 21—119.

Tablica

Przykład	Amina	Składnik sprzęgający	Odcień na celulozie
1	2	3	4
21	kwasy 3-aminobenzylfosfonowy	1-/4-sulfobenzyl-/3-karbamoilo-4-metylo-6-hydroksypirydon-2	zielonkawo-żółty
22	kwasy 4-aminobenzylfosfonowy	1-/4-sulfobenzyl-/3,4-dwumetylo-6-hydroksypirydon-2	żółty
23	kwasy 4-amino-2-fluorofenylofosfonowy	1-[2-/4-sulfofenilo/etylo]-3-karbamoilo-4-metylo-6-hydroksypirydon-2	zielonkawo-żółty
24	kwasy 3-amino-4-chlorofenylofosfonowy	1-[2-/4-sulfofenilo/etylo]-4-metylo-6-hydroksypirydon-2	"
25	kwasy 2-naftyloaminofosfonowy-7	"	żółty
26	kwasy 6,8-dwusulfo-1-naftyloaminofosfonowy-3	1-etylo-3-sulfo-4-metylo-6-hydroksypirydon-2	czerwonawo-żółty
27	kwasy m-aminofenylofosfonowy	1-etylo-3-sulfometylo-4-metylo-6-hydroksypirydon-2	zielonkawo-żółty
28	"	1-etylo-3-karbamoilo-4-sulfometylo-6-hydroksypirydon-2	"
29	kwasy m-aminofenylofosfonowy	1-/4-sulfobenzyl-/3-karbamoilo-4-metylo-6-hydroksypirydon-2	zielonkawo-żółty
30	"	1-[2-/4-sulfofenilo/etylo]-3-karbamoilo-4-metylo-6-hydroksypirydon-2	"
31	kwasy o-aminofenylofosfonowy	1-n-butylo-3-chloro-4-metylo-6-hydroksypirydon-2	"
32	kwasy p-aminofenylofosfonowy	4-fenilo-2,6-dwuhydroksypirydyna	"
33	kwasy 3-amino-4-metylofenylofosfonowy	3-karbamoilo-4-fenilo-2,6-dwuhydroksypirydyna	żółty
34	kwasy 4-amino-2-fluorofenylofosfonowy	3-karbamoilo-4-n-propylo-2,6-dwuhydroksypirydyna	zielonkawo-żółty
35	kwasy 2-amino-5-chlorofenylofosfonowy	3-karbamoilo-4-/3'-sulfo-4'-metoksyfenilo-1-etylo-6-hydroksypirydon-2	"
36	kwasy m-aminofenylofosfonowy	4-etylo-2,6-dwuhydroksypirydyna	"
37	"	N-etylohomoftalimid	"
38	kwasy m-aminofenylofosfonowy	1-β-sulfoetylo-3,4-czterometyleno-6-hydroksypirydon-2	"
39	kwasy m-aminofenylofosfonowy	1-n-butylo-3,4-trójmetyleno-6-hydroksypirydon-2	zielonkawo-żółty

c.d. tablicy

1	2	3	4
40	kwas 4-amino-2-bromofenylofosfonowy	1-n-propylo-3-karbamoilo-5-karboksy-metylo-6-hydroksypirydon-2	„
41	kwas 4-amino-3-nitrofenylofosfonowy	4-/4'-chlorofenylo/-2,6-dwuhydroksypirydyna	„
42	kwas 1-naftyloaminofosfonowy-6	1-allylo-3-karbamoilo-4-/4'-metylo-3'-sulfofenylo/-6-hydroksypirydon-2	czerwonawo- żółty
43	kwas 1-naftyloaminofosfonowy-7	1-n-butylo-3-metylo-4-chlorometylo-6-hydroksypirydon-2	„
44	kwas m-aminofenylofosfonowy	4-metylo-2,6-dwuhydroksypirydyna	zielonkawo- żółty
45	„	3-karbamoilo-4-metylo-2,6-dwuhydroksypirydyna	„
46	„	3,4-dwumetylo-2,6-dwuhydroksypirydyna	„
47	„	1,4-dwumetylo-6-hydroksypirydon-2	„
48	kwas 2-naftyloaminofosfonowy-7	1,3,4-trójmetylo-6-hydroksypirydon-2	żółty
49	kwas 5-sulfo-2-naftyloaminofosfonowy-7	1-etylo-4-metylo-6-hydroksypirydon-2	„
50	kwas 8-sulfo-1-naftyloaminofosfonowy-3	1-etylo-3,4-dwumetylo-6-hydroksypirydon-2	czerwonawo- żółty
51	kwas 6,8-dwusulfo-1-naftyloaminofosfonowy-7	1,3-dwuetylo-4-metylo-6-hydroksypirydon-2	„
52	kwas m-aminofenylofosfonowy	1-/n-butylo/-3-karbamoilo-4-metylo-6-hydroksypirydon-2	zielonkawo- żółty
53	„	1-/n-butylo/-3,4-dwumetylo-6-hydroksypirydon-2	„
54	„	1-/n-butylo/-3-benzylo-4-metylo-6-hydroksypirydon-2	„
55	„	1-/n-propylo/-3-/4-sulfobenzylo/-4-metylo-6-hydroksypirydon-2	„
56	„	1-/2-etyloheksylo/-3-karbamoilo-4-metylo-6-hydroksypirydon-2	„
57	kwas m-aminofenylofosfonowy	1-/2-etyloheksylo/-4-metylo-6-hydroksypirydon-2	zielonkawo- żółty
58	kwas o-aminofenylofosfonowy	1-/2-etyloheksylo/-3,4-dwumetylo-6-hydroksypirydon-2	„
59	kwas p-aminofenylofosfonowy	1-etylo-3-chloro-4-metylo-6-hydroksypirydon-2	„
60	kwas 3-aminobenzylofosfonowy	1-/n-oktylo/-3-sulfo-4-metylo-6-hydroksypirydon-2	„
61	kwas 4-aminobenzylofosfonowy	1-/n-dodecylo/-3-sulfometylo-4-metylo-6-hydroksypirydon-2	żółty
62	kwas m-aminofenylofosfonowy	1-benzylo-3-karbamoilo-4-metylo-6-hydroksypirydon-2	zielonkawo- żółty
63	„	1-benzylo-4-metylo-6-hydroksypirydon-2	„
64	„	1-/4-metylobenzylo/-3-karbamoilo-4-metylo-6-hydroksypirydon-2	„
65	„	1-/4-metylo-2-sulfobenzylo/-3-karbamoilo-4-metylo-6-hydroksypirydon-2	„
66	kwas m-aminofenylofosfonowy	1-/4-nitrobenzylo/-3-karbamoilo-4-metylo-6-hydroksypirydon-2	zielonkawo- żółty
67	kwas 3-amino-4-metylofenylofosfonowy	1-/2-fenyletylo/-3-karbamoilo-4-metylo-6-hydroksypirydon-2	„
68	kwas 4-amino-2-fluorofenylofosfonowy	1-/2-metoksy-5-metylofenylo/-3-karbamoilo-4-metylo-6-hydroksypirydon-2	„
69	kwas 2-amino-5-chlorofenylofosfonowy	1-/p-anizoiolo/-3-karbamoilo-4-metylo-6-hydroksypirydon-2	„
70	kwas m-aminofenylofosfonowy	1-/2-metoksy-5-sulfofenylo/-3-karbamoilo-4-metylo-6-hydroksypirydon-2	„

c.d. tablicy

1	2	3	4
71	kwasy m-aminofenylofosfonowy	1-/2-chloroetylo/3,4-dwumetylo-6-hydroksypirydon-2	zielonkawo- -żółty
72	"	1-/2-sulfoetylo/-3-karbamoilo-4-metylo- -6-hydroksypirydon-2	"
73	"	1-/2-N-metyloaminoetylo/-3,4-dwumetylo- -6-hydroksypirydon-2	"
74	"	1-/2-N,N-dwumetyloaminoetylo/-4-metylo- -6-hydroksypirydon-2	"
75	kwasy 4-amino-2-bromofenylofosfonowy	1-/2-N-metyloacetyloaminoetylo/-3,4-dwumetylo- -6-hydroksypirydon-2	"
76	kwasy 4-amino-3-nitrofenylofosfonowy	1-/2-N-2-hydroksyetyloaminoetylo/-3-karbamoilo- 4-metylo-6-hydroksypirydon-2	żółty
77	kwasy 1-naftyloaminofosfonowy-6	1-/6-acetyloaminoheksylo/-4-metylo-6-hydroksypirydon-2	czerwonawo- -żółty
78	kwasy m-aminofenylofosfonowy	1-etylo-3-metylosulfonylo-4-metylo-6-hydroksypirydon-2	zielonkawo- -żółty
79	kwasy m-aminofenylofosfonowy	1-/4-sulfobenzylo/-3-fenylosulfonylo-4-metylo- -6-hydroksypirydon-2	"
80	"	1-/1-metyloetylo/-3-metylosulfonylometylo- 4-metylo-6-hydroksypirydon-2	"
81	"	1-/2-sulfoetylo/-3-fenylosulfonylometylo- 4-metylo-6-hydroksypirydon-2	"
82	kwasy m-aminofenylofosfonowy	1-etylo-3-acetyloamino-4-metylohydroksypirydon-2	zielonkawo- -żółty
83	"	1-etylo-3-benzoiloamino-4-metylo-6-hydroksypirydon-2	"
84	"	1-/2-/4-sulfofenylo/etylo-3-/N-ftalimidylo/-4-metylo- 6-hydroksypirydon-2	"
85	"	1-cykloheksylo-3-karbamoilo-4-metylo-6-hydroksypirydon-2	"
86	"	1-/4-metylocykloheksylo/-3-/4-nitrobenzyloamino/-4-metylo- 6-hydroksypirydon-2	"
87	"	2,4,6-trójhdroksypirydyna	"
88	"	1-metylo-3-karbamoilo-6-hydroksypirydon-2	"
89	"	1,4-dwu-/n-butylo/-6-hydroksypirydon-2	"
90	"	4-etoksykarbonylo-2,6-dwuhydroksypirydyna	"
91	kwasy m-aminofenylofosfonowy	4-metoksykarbonylo-2,6-dwuhydroksypirydyna	zielonkawo- -żółty
92	"	4-karbamoilo-2,6-dwuhydroksypirydyna	"
93	"	3-etoksykarbonylo-4-amino-2,6-dwuhydroksypirydyna	"
94	"	3-etoksykarbonylo-4-acetyloamino-2,6-dwuhydroksypirydyna	"
95	"	3-etoksykarbonylo-4-benzoiloamino-2,6-dwuhydroksypirydyna	"
96	"	3-etoksykarbonylo-4-/4-bromobenzenosulfonyloamino/-2,6-dwuhydroksypirydyna	"
97	kwasy 3-aminobenzylofosfonowy	1-/4-hydroksybutylo/-3-karbamoilo-4-/4-nitrofenylo/-6-hydroksypirydon-2	"
98	kwasy 4-aminobenzylofosfonowy	1,3-dwu-/n-propylo/-4-metylo-6-hydroksypirydon-2	"
99	kwasy m-aminofenylofosfonowy	1-/5-metoksyperylo/-3-/n-butylo/-4-metylo-6-hydroksypirydon-2	"
100	"	1-etylo-3-/4-metylobenzenosulfonyloamino/-4-metylo-6-hydroksypirydon-2	"

c.d. tablicy

1	2	3	4
101	kwask m-aminofenylofosfonowy	3-etoksykarbonylo-4-metylo-2,6-dwu-hydroksypirydyna	zielonkawo- -żółty
102	"	1-amino-4-metylo-6-hydroksypirydon-2	"
103	"	1-/4-chlorobutylo/-3-karbamoilo-4-metylo-6-hydroksypirydon-2	"
104	"	1-/3-chloropropylo/-4-metylo-6-hydroksypirydon-2	"
105	"	1-/6-etoksyheksylo/-3-karbamoilo-4-metylo-6-hydroksypirydon-2	"
106	"	1-/4-propoksybutylo/-3-sulfometylo-4-metylo-6-hydroksypirydon-2	"
107	"	1-/5-hydroksypentylo/-3-/n-propylo/-4-metylo-6-hydroksypirydon-2	"
108	"	1-/2-benzyloaminoetylo/-3-karbamoilo-4-metylo-6-hydroksypirydon-2	"
109	"	1-[β-/4-nitrobenzenosulfonyloamino/-etylo]-3-sulfo-4-metylo-6-hydroksypirydon-2	zielonkawo- -żółty
110	"	1-[β-/4-sulfoftalimidoiloamino/-etylo]-4-metylo-6-hydroksypirydon-2	"
111	"	3-etoksykarbonylo-4-/4'-metylobenzenosulfonyloamino/-2,6-dwuhydroksypirydyna	"
112	"	1-/4-sulfobenzyllo/-3,4-dwumetylo-5-aminokarbonylo-6-hydroksypirydon-2	żółty
113	"	1-etylo-3-sulfo-4-metylo-5-aminokarbonylo-6-hydroksypirydon-2	czerwonawo- -żółty
114	"	1-β-sulfoetylo-3,4-czterometyleno-5-aminokarbonylo-6-hydroksypirydon-2	zielonkawo- -żółty
115	"	1-n-butylo-3,4-trójmetyleno-5-aminokarbonylo-6-hydroksypirydon-2	zielonkawo- -żółty
116	"	2,4-dwuhydroksy-6-metylopirydyna	"
117	"	2,4-dwuhydroksy-3-amylloksykarbonylo-6-metylopirydyna	"
118	"	1-etylo-4-hydroksy-6-metylopirydon-2	"
119	"	2,4-dwuhydroksy-5-nitro-6-metalo-pirydyna	żółty

Przykład CXX. W przykładzie I zastępuje się chlorek amonowy kwasem solnym, który dodaje się do roztworu do uzyskania pH 0,5. W ten sposób, którykolwiek z barwników opisanych w poprzednich przykładach można otrzymać w postaci kwasowej.

Przykład CXXI. W przykładzie I zastępuje się amoniak dwuetanoloamioną i pomija dodawanie roztworu chlorku amonowego.

W ten sposób można otrzymać barwniki opisane w przykładach I—CXIX. Otrzymany roztwór można stosować do przygotowania roztworu barwnika do barwienia sposobem znanym z opisu patentowego RFN nr 2324809.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania nowych barwników monoazowych, posiadających w postaci kwasowej wzór ogólny $A-N=N-Py$, w którym A oznacza rodnik aromatyczny zawierający jedną lub więcej grup sulfonowych, a Py oznacza rodnik pirydynowego składnika sprzęgającego się o wzo-

rze PyH, **znamienny tym**, że sprzęga się sól dwuazoniową aminy o wzorze ANH_2 ze związkiem pirydynowym o wzorze PyH, w których to wzorach A i Py mają wyżej podane znaczenia.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się sól dwuazoniową aminy o wzorze ANH_2 , w którym A oznacza rodnik benzenowy lub naftalenowy zawierający grupę fosfonową przyłączoną do atomu węgla w pierścieniu lub do grupy alkilenowej, która jest przyłączona do atomu węgla w pierścieniu.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się wyżej określoną sól dwuazoniową aminy, w której rodnik benzenowy lub naftalenowy zawiera również jako podstawnik F, Cl, Br, niższy alkil lub alkoksy, CO_2H lub SO_3H .

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się sól dwuazoniową aminy takiej jak kwas orto-, meta- lub para-aminofenylofosfonowy, kwas 3- lub 4-aminobenzyllofosfonowy, kwas 3-amino-4-metylofenylofosfonowy, kwas 4-amino-2-fluoro-fenylofosfonowy, kwas 2-amino-5-chlorofenylofosfonowy, kwas 3-amino-4-chlorofenylofosfo-

nowy, kwas 4-amino-2-bromofenylofosfonowy, kwas 4-amino-3-nitrofenylofosfonowy, kwas 1-naftyloaminofosfonowy-6 lub -7, kwas 2-naftyloaminofosfonowy-7, kwas 5-sulfo-2-naftyloamino-fosfonowy-7, kwas 8-sulfo-1-naftyloamino-fosfonowy-3 lub kwas 6,8-dwusulfo-1-naftyloamino-fosfonowy-3.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się związek pirydynowy PyH, w którym Py jest rodnikiem o wzorze 1, w którym T¹ oznacza H, OH, grupę C₁₋₄-alkilową, chlorometylową, sulfometylową, COOH, karbamoilową, C₁₋₄-alkoksykarbonylową, N-/C₁₋₄-alkilo-/karbamoilową, N,N-dwu-/C₁₋₄-alkilo-/karbamoilową, NH₂, acyloaminową, karboksy C₁₋₄-alkilową, albo arylową lub aryloalkilową ewentualnie podstawioną grupą C₁₋₄-alkilową, grupą C₁₋₄-alkoksy, SO₃H, atomem chlorowca, lub grupą nitrową, T² oznacza H, CN, SO₃H, atom chlorowca, grupę C₁₋₄-alkilową, sulfometylową, chlorometylową, NO₂, NH₂, acyloaminową, C₁₋₄-alkoksykarbonylową, benzylową, sulfobenzylową, C₁₋₄-alkilosulfonylową, karbamoilową, N-/C₁₋₄-alkilo-/karbamoilową, N,N-dwu-/C₁₋₄-alkilo-/karbamoilową, metylosulfonylometylową lub fenylsulfonylometylową, albo T¹ i T² razem oznaczają rodnik (CH₃)₃, (CH₃)₄ lub —CH=CH—CH=CH—, a R¹ oznacza H, OH, NH₂, grupę alilową, cykloalkilową lub alkilową, ewentualnie podstawioną grupą OH, ON, NH₂, Cl, grupą alkoksy, alkiloamino lub dwualkiloaminową, w których alkil jest ewentualnie podstawiony grupą OH, grupą acyloaminową, N-alkiloacyloaminową lub N-/hydroksyalkilo/acyloaminową, albo oznacza rodnik aryloalkilowy ewentualnie podstawiony grupą SO₃H, NO₂, C₁₋₄-alkilową lub grupą C₁₋₄-alkoksy, albo rodnik fenylowy ewentualnie podstawiony grupą SO₃H, C₁₋₄-alkilową lub grupą C₁₋₄-alkoksy.

6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się związek PyH, w którym Py jest rodnikiem o wzorze 1, w którym T¹ oznacza H, OH, grupę C₁₋₄-alkilową, sulfometylową, chlorometylową, C₁₋₄-alkoksykarbonylową, karbamoilową, NH₂, acyloaminową, karboksymetylową, karboksyetylową, fenylową ewentualnie podstawioną grupą CH₃, OCH₃, SO₃H, Cl lub NO₂, T² oznacza H, CN, SO₃H, Cl, grupę C₁₋₄-alkilową, sulfometylową, acyloaminową, benzylową, sulfobenzylową, metylosulfobenzylową, karbamoilową, albo T¹ i T² razem oznaczają rodnik (CH₃)₃, (CH₃)₄ lub —CH=CH—CH=CH—, a R¹ oznacza H, NH₂, grupę cykloheksylową, metylocykloheksylową, benzylową, sulfobenzylową lub C₁₋₁₂-alkilową ewentualnie podstawioną grupą OH, NH₂, Cl, grupą C₁₋₄-alkoksy, metyloaminową, dwumetyloaminową, hydroksyetyloaminową, dwu/hydroksyetylo/aminową, hydroksypropyloaminową, dwu/hydroksypropylo/aminową, acyloaminową lub N-metyloacyloaminową.

7. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się wyżej określony związek PyH, w którym podstawnik acyloaminowy zawiera jako grupę acylową grupę acetylową, benzoylową, 4-metylobenzenosulfonylową, 4-nitrobenzenosulfonylową, 4-bromobenzenosulfonylową lub sulfoftaloylową.

8. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się związek PyH, w którym Py jest rodnikiem

o wzorze 1, w którym R¹ oznacza grupę hydroksyalkilową lub alkoksyalkilową o co najmniej czterech atomach węgla w łańcuchu alkilowym.

9. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się związek PyH, w którym Py jest rodnikiem o wzorze 1, w którym R¹ oznacza metyl.

10. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że wytwarza się barwnik w postaci soli amonowej przez wyodrębnienie barwnika w obecności amoniaku lub chlorku amonu.

11. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że wytwarza się barwnik w postaci soli z alkanoloaminą przez wyodrębnienie go w obecności alkanoloaminy.

12. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że wytwarza się barwnik w postaci soli z dwueta-noloaminą przez wyodrębnienie go w obecności dwueta-noloaminy.

13. Sposób wytwarzania nowych barwników monoazowych, posiadających w postaci kwasowej wzór ogólny A—N=N—Py, w którym A oznacza rodnik aromatyczny zawierający jedną lub więcej grup sulfonowych, a Py oznacza rodnik pirydynowy składnika sprzęgającego się o wzorze PyH, **znamienny tym**, że sprzęga się sól dwuazoniowy aminy o wzorze ANH₂ ze związkiem pirydynowym o wzorze PyCONH₂, w których to wzorach A i Py mają wyżej podane znaczenia.

14. Sposób według zastrz. 13, **znamienny tym**, że stosuje się sól dwuazoniową aminy o wzorze ANH₂, w którym A oznacza rodnik benzenowy lub naftalenowy zawierający grupę fosfonową przyłączoną do atomu węgla w pierścieniu lub do grupy alkilenowej, która jest przyłączona do atomu węgla w pierścieniu.

15. Sposób według zastrz. 13, **znamienny tym**, że stosuje się wyżej określoną sól dwuazoniową aminy, w której rodnik benzenowy lub naftalenowy zawiera również jako podstawnik F, Cl, Br, niższy alkil lub alkoksy, CO₂H lub SO₃H.

16. Sposób według zastrz. 13, **znamienny tym**, że stosuje się sól dwuazoniową aminy takiej jak kwas orto- lub para-aminofenylofosfonowy, kwas 3- lub 4-aminobenzoylofosfonowy, kwas 3-amino-4-metylofenylofosfonowy, kwas 4-amino-2-fluorofenylofosfonowy, kwas 2-amino-5-chlorofenylofosfonowy, kwas 3-amino-4-chlorofenylofosfonowy, kwas 4-amino-2-bromofenylofosfonowy, kwas 4-amino-3-nitrofenylofosfonowy, kwas 1-naftyloaminofosfonowy-6 i -7, kwas 2-naftyloaminofosfonowy-7, kwas 5-sulfo-2-naftyloaminofosfonowy-7, kwas 8-sulfo-1-naftyloaminofosfonowy-3, kwas 6,8-dwusulfo-1-naftyloaminofosfonowy-3.

17. Sposób według zastrz. 13, **znamienny tym**, że stosuje się związek pirydynowy PyCONH₂, w którym Py jest rodnikiem o wzorze 1, w którym T¹ oznacza H, OH, grupę C₁₋₄-alkilową, sulfometylową, chlorometylową, COOH, karbamoilową, C₁₋₄-alkoksykarbonylową, N-/C₁₋₄-alkilo-/karbamoilową, N,N-dwu-/C₁₋₄-alkilo-/karbamoilową, NH₂, acyloaminową, karboksy C₁₋₄-alkilową, albo arylową lub aryloalkilową, ewentualnie podstawioną grupą C₁₋₄-alkilową, grupą C₁₋₄-alkoksy, SO₃H, atomem chlorowca, lub grupą nitrową, T² oznacza H, CN, SO₃H, atom chlorowca, grupę C₁₋₄-alkilową, sulfo-

metylową, chlorometylową, NO₂, NH₂, acyloaminową, C₁₋₄-alkoksykarbonylową, benzylową, sulfobenzylową, C₁₋₄-alkilosulfonylową, karbamoilową, N-/C₁₋₄-alkilo/karbamoilową, N,N-dwu-/C₁₋₄-alkilo-/karbamoilową, metylosulfonylometylową lub fenylosulfonylometylową, albo T¹ i T² razem oznaczają rodnik (CH₂)₃, (CH₂)₄ lub —CH=CH—CH=CH— a R¹ oznacza H, OH, NH₂, grupę alilową, cykloalkilową lub alkilową, ewentualnie podstawione grupą OH, CN, NH₂, Cl, grupą alkoksy, alkiloamino lub dwualkiloaminową, w których alkil jest ewentualnie podstawiony grupą OH, grupą acyloaminową, N-alkiloacyloaminową lub N-/hydroksyalkilo/acyloaminową albo oznacza rodnik aryloalkilowy ewentualnie podstawiony grupą SO₃H, NO₂, C₁₋₄-alkilową lub grupą C₁₋₄-alkoksy albo rodnik fenyłowy ewentualnie podstawiony grupą SO₃H, C₁₋₄-alkilową lub grupą C₁₋₄-alkoksy.

18. Sposób według zastrz. 13, **znamienny tym**, że stosuje się związek PyCONH₂, w którym Py jest rodnikiem o wzorze 1, w którym T¹ oznacza H, OH, grupę C₁₋₄-alkilową, sulfometylową, chlorometylową, C₁₋₄-alkoksykarbonylową, karbamoilową, NH₂, acyloaminową, karboksymetylową, karboksyetylową, fenyłową ewentualnie podstawioną grupą CH₃, OCH₃, SO₃H, Cl lub NO₂, T² oznacza H, CN, SO₃H, Cl, grupę C₁₋₄-alkilową, sulfometylową, acyloaminową, benzylową, sulfobenzylową, metylosulfobenzylową, karbamoilową, albo T¹ i T² razem oznaczają rodnik (CH₂)₃, (CH₂)₄ lub —CH=CH—CH=CH—, a R¹ oznacza H, NH₂, grupę cykloheksylową, metylocykloheksylową, benzylową, sulfobenzylową lub C₁₋₁₂-alkilową ewentualnie pod-

stawioną grupą OH, NH₂, Cl, grupą C₁₋₄-alkoksy, metyloaminową, dwumetyloaminową, hydroksyetyloaminową, dwu/hydroksyetylo/aminową, hydroksypropyloaminową, dwu/hydroksypropylo/aminową, acyloaminową lub N-metyloacyloaminową.

19. Sposób według zastrz. 13, **znamienny tym**, że stosuje się wyżej określony związek PyCONH₂, w którym podstawnik acyloaminowy jako grupę acyloową zawiera grupę acetylową, benzoilową, 4-metylobenzenosulfonylową, 4-nitrobenzenosulfonylową, 4-bromobenzenosulfonylową lub sulfoftaloilową.

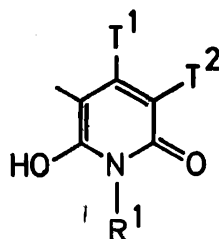
20. Sposób według zastrz. 13, **znamienny tym**, że stosuje się związek PyCONH₂, w którym Py jest rodnikiem o wzorze 1 w którym R¹ oznacza grupę hydroksyalkilową lub alkoksyalkilową o co najmniej czterech atomach węgla w łańcuchu alkilowym.

21. Sposób według zastrz. 13, **znamienny tym**, że stosuje się związek PyCONH₂, w którym Py jest rodnikiem o wzorze 1, w którym R¹ oznacza metyl.

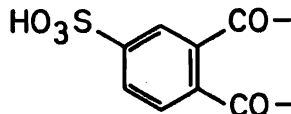
22. Sposób według zastrz. 13, **znamienny tym**, że wytwarza się barwnik w postaci soli amonowej przez wyodrębnienie barwnika w obecności amoniaku lub chlorku amonu.

23. Sposób według zastrz. 13, **znamienny tym**, że wytwarza się barwnik w postaci soli z alkanoloaminą przez wyodrębnienie go w obecności alkanoloaminy.

24. Sposób według zastrz. 13, **znamienny tym**, że wytwarza się barwnik w postaci soli z dwuetanoloaminą przez wyodrębnienie go w obecności dwuetanoloaminy.



Wzór 1



Wzór 2