



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 30. 04. 79 (P. 215 309)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 01. 12. 80

Opis patentowy opublikowano: 30. 11. 1983

Int. Cl.³ C09B 29/00

Twórcy wynalazku: Chrystian Przybylski, Jan Gmaj

Uprawniony z patentu: Ośrodek Badawczo-Rozwojowy Przemysłu Barwników „Organika”, Zgierz (Polska)

Sposób otrzymywania mieszanin kwasowych barwników monoazowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania mieszanin kwasowych barwników monoazowych o cechach mieszanin jednolitych, zawierających barwniki o ogólnych wzorach 1, 2 i 3, w których X oznacza grupę alkilową zawierającą 1—4 atomów węgla, ewentualnie podstawioną w położeniach β lub γ łańcucha węglowego grupą hydroksylową albo resztę kwasu benzenosulfonowego, podstawioną ewentualnie w pierścieniu benzenowym atomem chloru lub grupą metylową albo nitrową lub ewentualnie atom wodoru, przy czym sumaryczny udział barwników z wolną grupą hydroksylową w otrzymywanej mieszaninie barwników wynosi korzystnie 0,5—5% molowych, a M oznacza atom wodoru, metalu alkalicznego lub metalu ziem alkalicznej bądź grupę amonową oraz ewentualnie barwniki o ogólnych wzorach 4 i/lub 5, w których X i M mają podane wyżej znaczenia, a R_1 i R_2 oznaczają równocześnie atomy wodoru lub równocześnie grupy metylowe.

Indywidualne barwniki o ogólnych wzorach 1, 2, 3, 4 i 5 są znane — nieznane są natomiast wskazane wyżej mieszaniny tych barwników. W syntezie barwników kwasowych nie stosowano dotychczas również określonych wyżej mieszanin izomerów metylopo pochodnych fenolu.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że określone wyżej mieszaniny kwasowych barwników monoazowych charakteryzuje wyższa wydajność kolorystyczna w porównaniu z wydajnością kolorystyczną indywi-

2

dualnych barwników spośród barwników wchodzących w skład omawianych mieszanin.

Sposobem według wynalazku poddaje się mieszaninę barwników monoazowych wytworzoną drogą sprzęgania zdwuazowanego kwasu 2-nitro-4'-aminodwufenyloamino-4-sulfonowego z mieszaniną izomerów metylopo pochodnych fenolu, otrzymaną w wyniku rozfrakcjonowywania kwasu karbolowego, uzyskanego z przerobu smoły surowej lub z fenolanów z wód ściekowych, zawierającą mieszaninę o-, m- i p-krezoli z domieszką ksylenoli i ewentualnie fenolu, znaną pod nazwą Trójkrezolu albo z mieszaniną izomerów metylopo pochodnych fenolu, zawierającą o-, m- i p-krezole, ewentualnie po jej wyodrębnieniu z masy poreakcyjnej, reakcji estryfikacji lub eteryfikacji. Korzystne jest stosowanie do tego celu mieszanin barwników monoazowych uzyskanych przy użyciu mieszaniny izomerów metylopo pochodnych fenolu, zawierającej nie mniej, niż 36% molowych m-krezolu.

Stosując do reakcji estryfikacji lub eteryfikacji mieszaninę barwników monoazowych uzyskanych przy użyciu określonej wyżej mieszaniny izomerów metylopo pochodnych fenolu w nadmiarze w ilości do 2 moli, korzystnie 1,3—1,4 mola składników sprzęgających na 1 mol kwasu 2-nitro-4'-aminodwufenyloamino-4-sulfonowego uzyskuje się mieszaniny estryfikowanych lub eteryfikowanych barwników monoazowych, dające na włóknach poliamidowych i proteinowych oraz skórze wybarwienia bardziej

jaskrawe, niż wybarwienia uzyskiwane za pomocą mieszanin tych samych barwników, wytwarzanych przy użyciu składników biernych w ilościach odpowiadających stechiometrycznym ilościom tych składników.

Jako środki estryfikujące stosuje się w sposobie według wynalazku benzeno-, o- lub p-tolueno-, o- lub p-chlorobenzeno- względnie o- lub p-nitrobenzenosulfochlorki, a jako środki eteryfikujące — siarczany dwumetylowy lub dwuetylowy, ester metylo-~~wy~~ kwasu benzenosulfonowego, chlorek etylo-~~wy~~ etylenochlorohydryny albo tlenki etylenu, propylenu bądź 1,2-butylenu.

Reakcje estryfikacji lub eteryfikacji prowadzi się do momentu przereagowania nie mniej niż 90% ~~molowych~~ mieszaniny produktów sprzęgania. W razie potrzeby korzystne jest prowadzenie reakcji estryfikacji lub eteryfikacji do momentu przereagowania nie więcej niż 98—99% molowych mieszaniny produktów sprzęgania i prowadzenie procesu wydzielania mieszanin barwników z masy poreakcyjnej w takich warunkach pH i zasolenia, by produkt zawierał 0,5—5% molowych barwników z wolną grupą hydroksylową. Stwierdzono bowiem, że uzyskane w ten sposób mieszaniny barwników, zawierające określone wyżej ilości barwników z wolną grupą hydroksylową, barwią włókna poliamidowe i proteinowe oraz skórę na kolory o odcieniu bardziej czerwonym i z większą wydajnością kolorystyczną, niż analogiczne mieszaniny barwników, nie zawierające w swoim składzie związków z wolną grupą hydroksylową.

Mieszaniny barwników otrzymywane sposobem według wynalazku barwią w dowolnym stadium przerobu włókna poliamidowe i proteinowe oraz skórę na drodze wyczerpywania z obojętnych lub słabo kwaśnych kąpielii na kolor żółty o odcieniu czerwonym lub oranżowy, a wybarwienia odznaczają się bardzo dobrymi trwałościami na czynniki mokre, tarcie i światło.

Omawiane mieszaniny barwników wykazują ponadto wysoką przydatność do barwienia ciśnieniowego i druku wyrobów z włókien poliamidowych. Mieszaniny te mogą być stosowane również w kompozycjach z innymi barwnikami kwasowymi, z barwnikami metalokompleksowymi, bezpośrednimi lub zawieszinowymi do barwienia włókien poliamidowych i proteinowych oraz mieszanek tych włókien z innymi rodzajami włókien.

Mieszaniny barwników, otrzymywane sposobem według wynalazku, w postaci past lub po wysuszeniu jako proszki służą do wytwarzania środków barwiących w postaci proszków lub płynów. Środki barwiące w postaci proszków zawierają, obok mieszanin barwników otrzymanych sposobem według wynalazku, środki wypełniające i/lub środki dyspersgujące i zwilżające i/lub środki o działaniu antypylącym.

Jako środki wypełniające mogą być zastosowane, np. chlorek sodowy, siarczan sodowy, fosforan sodowy, heksametafosforan sodowy, znany jako Polifos, mocznik, dekstryna lub glukoza.

Jako środki dyspersgujące mogą być użyte np. sól dwusodowa kwasu dwunaftalenometanodwusulfonowego, znana jako Dyspergator NNO, produkt dwu-

etapowej kondensacji mieszaniny o-, m- i p-krezoli z formaldehydem i kwasem 2-naftolo-6-sulfonowym o nieustalonej budowie chemicznej, otrzymywany sposobem według patentów polskich nr 56114 i 66780, znany jako Dyspergator S-65 albo produkt uboczny otrzymywania celulozy metodą siarczynowania, zawierający sole sodowe kwasów ligninosulfonowych.

Jako środki zwilżające mogą być zastosowane np. sól sodowa kwasu butylonaftalenosulfonowego, znana jako Nekalina S, sól sodowa kwasu dwubutylonaftalenosulfonowego, znana pod nazwą Nekal BX lub sól sodowa sulfobursztynianu dwu-2-etyloheksylowego, znana jako Zwilżacz SBO.

Jako środki o działaniu przeciwpłynnym mogą być stosowane środki oparte na olejach mineralnych lub silikonowych, np. mieszanina oleju wrzecionowego z emulgatorem niejonowym, znana pod nazwą Olan G. Środki barwiące w postaci płynu mogą być sporządzane jako roztwory lub dyspersje w układach wodnych, wodno-rozpuszczalnikowych lub rozpuszczalnikowych.

Jako rozpuszczalniki mogą być używane np. glikole mono-, dwu- i trójetylenowe, ich etery i estry, polikole, mono- dwu- i trójetanoloaniliny, N-metylopirolidon, kwasy mrówkowy, octowy, propionowy, dwumetyloformamid i dioksan. Formy płynne mogą zawierać ponadto substancje hydrotropowe i/lub określonej powyżej środki dyspersgujące i zwilżające i/lub środki biobójcze i/lub środki stabilizujące pH.

Jako substancje hydrotropowe mogą być stosowane np. mocznik, tiomocznik, ich pochodne metylo-~~wy~~, kaprolaktam, ksylenosulfonian sodowy, amidy kwasowe. Jako środki biobójcze mogą być użyte pochodne krezoli jak np. p-chloro-m-krezol znany pod nazwą Raschid.

Otrzymywane środki barwiące mają żadaną koncentrację barwną, w formie proszków są niepyłne i odznaczają się bardzo dobrą rozpuszczalnością w zimnej i gorącej wodzie i mogą być stosowane także w kompozycjach z innymi środkami barwiącymi, zawierającymi barwniki kwasowe, metalokompleksowe, bezpośrednie lub zawieszinowe, do barwienia metodami okresowymi lub ciągłymi i do druku włókien poliamidowych i proteinowych oraz mieszanek tych włókien z innymi rodzajami włókien oraz do barwienia skóry.

Wynalazek ilustrują, nie ograniczając jego zakresu następujące przykłady, w których części i procenty oznaczają części i procenty wagowe, a stopnie temperatury podano w stopniach Celsjusza:

Przykład I. 30,9 Części kwasu 2-nitro-4'-aminodwufenyloamino-4-sulfonowego rozpuszcza się w 500 częściach wody z dodatkiem 17,3 części 30% ługu sodowego i mieszając dodaje się roztwór 7,2 części azotynu sodowego w 26 częściach wody. Otrzymany w ten sposób roztwór wkrapla się do mieszaniny 34,8 części stężonego kwasu solnego, 75 części wody i 225 części lodu, utrzymując temperaturę 5—10°. Zawieszinę związku dwuazonowego miesza się 2 godziny.

14,5 Części trójkrezolu, zawierającego 54,7% m-krezolu, rozpuszcza się w 75 częściach wody z dodatkiem 17,9 części 30% ługu sodowego, mieszając wsy-

puje 20 części węglanu sodowego i po dodaniu lodu powoli wprowadza do otrzymanego roztworu suspensję związku dwuazotowego w temperaturze 0—5°. Po zakończeniu sprężania do zawiesiny powstałych barwników dodaje się 25,2 części 30% ługu sodowego, ogrzewa do temperatury 80° i wysypuje 28,6 części p-toluenosulfochlorku. Masę reakcyjną miesza się w ciągu 1 godziny w temperaturze 80° i dodaje ługu sodowego do pH 10,5—11,5, a następnie, po schłodzeniu mieszaniny poreakcyjnej i wysoleniu za pomocą chloru sodowego, wyodrębnia produkt przez odsączenie.

Otrzymaną pastę przemycia się kolejno 10% solanką z dodatkiem ługu sodowego do pH 10,5—11,5, 5% solanką i ewentualnie wodą. Otrzymuje się około 160 części pasty, zawierającej 45% suchej masy i około 1%, w przeliczeniu na suchą masę, barwników z wolną grupą hydroksylową. Pasta po wysuszeniu i zmieleniu daje czerwono-brunatny proszek, barwiący z wodnych kąpeli włókna poliamidowe i proteinowe oraz skórę na kolor żółty o odcieniu czerwonym.

Przykład II. Postępuje się sposobem opisanym w przykładzie I, a uzyskaną pastę mieszaniny barwników przemycia się kilkakrotnie 5% solanką z dodatkiem ługu sodowego do pH 10,5—11,5, aż do całkowitego wymycia z pasty barwników z wolną grupą hydroksylową. Odmytą pastę suszy się i miele, uzyskując produkt o niższej wydajności kolorystycznej w porównaniu z produktem wytworzonym sposobem podanym w przykładzie I, barwiący włókna poliamidowe i proteinowe oraz skórę na kolor żółty o odcieniu czerwonym. Odcień wybarwień jest mniej czerwony w porównaniu z odcieniem wybarwień produktem otrzymanym sposobem opisanym w przykładzie I.

Przykład III. Postępuje się sposobem opisanym w przykładzie I, przy użyciu 14,5 części Trójkrezolu o zawartości 54,7% m-krezolu i 17,9 części 30% ługu sodowego odpowiednio 11,0 części trójkrezolu o zawartości 54,7% m-krezolu i 13,3 części 30% ługu sodowego. Otrzymuje się mieszaninę barwników, barwiącą włókna poliamidowe i proteinowe oraz skórę na kolor żółty o odcieniu czerwonym. Uzyskane wybarwienia są mniej jaskrawe w porównaniu z wybarwieniami produktem otrzymanym sposobem opisanym w przykładzie I.

Postępuje się sposobem opisanym w przykładzie I, lecz stosując zamiast 28,6 części p-toluenosulfochlorku równoważną molowo ilość benzeno-, o- lub p-chlorobenzeno- albo o- lub p-nitrobenzenosulfochlorku, otrzymuje się mieszaninę barwników, barwiącą włókna poliamidowe i proteinowe oraz skórę na kolor żółty o odcieniu czerwonym.

Przykład IV. 30,9 Części kwasu 2-nitro-4'-aminodwufenyloamino-4-sulfonowego dwuazuje się i spręga z 10,8 częściami mieszaniny, zawierającej 40% o-krezolu i 20% p-krezolu, postępując sposobem opisanym w przykładzie II. Otrzymaną mieszaninę związków monoazowych wyodrębnia się z masy poreakcyjnej, po ewentualnym wysoleniu, np. chlorkiem sodowym, przez odfiltrowanie. Uzyskaną pastę rozprawdza się w mieszaninie 250 części 95% etanolu, 100 części wody, 13,5 części 30% ługu sodowego i 35 części sody i dodaje 25 części

chloru etylu, a następnie ogrzewa masę reakcyjną w autoklawie w temperaturze 108—112° w ciągu 20 godzin.

5 Masę poreakcyjną schładza się do temperatury pokojowej, ewentualnie rozcieńcza wodą do podwójnej objętości i odfiltruje osad mieszaniny barwników. Po wysuszeniu pasty i zmieleniu otrzymuje się żółto-brunatny proszek barwiący włókna poliamidowe i proteinowe oraz skórę na kolor żółty o odcieniu czerwonym.

10 Postępując sposobem opisanym w przykładzie IV, lecz używając zamiast 25 części chloru etylu 35 części etylenochlorohydryny lub 18 części tlenku etylenu, otrzymuje się mieszaninę barwników, barwiącą poliamid, wełnę, jedwab i skórę na kolor żółty o odcieniu czerwonym.

20 Przykład V. 30,9 części kwasu 2-nitro-4'-aminodwufenyloamino-4-sulfonowego dwuazuje się i spręga z 10,8 częściami mieszaniny zawierającej 60% m-krezolu, 30% o-krezolu i 10% p-krezolu, postępując sposobem podanym w przykładzie II. Otrzymaną mieszaninę barwników wyodrębnia się z masy poreakcyjnej, po ewentualnym wysoleniu, przez odsączenie. Pastę rozprawdza się w 500 częściach wody z dodatkiem 13,5 części 30% ługu sodowego, całość ogrzewa się do temperatury 70° i wprowadza 17 części 1,2-tlenku butylenu. Miesza się w ciągu 8 godzin, utrzymując temperaturę 70°, a następnie dodaje małymi porcjami jeszcze około 10 części 1,2-tlenku butylenu, do zakończenia reakcji eteryfikacji, po czym masę poreakcyjną schładza się i wyodrębnia mieszaninę barwników, po ewentualnym wysoleniu, przez odfiltrowanie. Pastę suszy się i miele, otrzymując produkt barwiący włókna poliamidowe i proteinowe oraz skórę na kolor 35 oranżowy o odcieniu żółtym i mający wyższą rozpuszczalność w wodzie niż analogiczne produkty otrzymane sposobem opisanym w przykładzie IV.

40 Przykład VI. 30,9 części kwasu 2-nitro-4'-aminodwufenyloamino-4-sulfonowego dwuazuje się i spręga z 14,5 częściami Trójkrezolu, zawierającego 38% m-krezolu, postępując sposobem opisanym w przykładzie I. Do otrzymanej zawiesiny barwników dodaje się 26,7 części 30% ługu sodowego i ogrzewa do temperatury 50—60°. W tej temperaturze wkrapla się 19 części siarczanu dwumetylowego, miesza 3 godziny i wyodrębnia produkt, po ewentualnym schłodzeniu i wysoleniu, przez odfiltrowanie. Pastę suszy się i miele, otrzymując 50 żółto-brunatny proszek, barwiący poliamid, wełnę, jedwab i skórę na kolor żółty o odcieniu czerwonym.

Mieszaninę barwników o takim samym składzie otrzymuje się, stosując zamiast 19 części siarczanu dwumetylowego 25,8 części estru metylowego kwasu benzenosulfonowego.

60 Postępując sposobami opisanymi w przykładach I—VI, można zamiast węglanu, chloru i wodorotlenku sodowego stosować równoważne ilości węglanu, chloru i/lub wodorotlenku amonu bądź węglanów, chlorków, siarczanów, tlenków i/lub wodorotlenków potasowego, litowego i/lub magnezowego.

65 Przykład VII. Do urządzenia homogenizującego ładuje się kolejno 1230 części wody, 1045 czę-

ści pasty mieszaniny barwników, zawierającej 45% suchej masy, otrzymanej sposobem opisanym w przykładzie I, 23 części Polifosu oraz 5 części Olanu G. Całość homogenizuje się w ciągu 1 godziny, podgrzewając do temperatury 90°. Otrzymaną łatwo lejącą zawieszynę mieszaniny barwników suszy się w suszarni rozpyłowej. Otrzymuje się 473 części nie-
 5 pylnego środka barwiącego w postaci pulchnego, czerwono-brunatnego proszku, o bardzo dobrej rozpuszczalności w gorącej i zimnej wodzie.

Przykład VIII. Do urządzenia homogenizującego ładuje się kolejno 198 części glikolu polioksyetylenowego o masie cząsteczkowej około 400, znanego pod nazwą Polikol 400, 100 części kaprolaktamu, 681 części pasty mieszaniny barwników, zawierającej 45% suchej masy, otrzymanej sposobem opisanym w przykładzie I oraz 21 części wody. Całość mieszając ogrzewa się do temperatury 70° i homogenizuje do pełnego ujednorodnienia. Po schłodzeniu do temperatury otoczenia otrzymuje się około 1000 części środka barwiącego w postaci trwałego płynu, o barwie brunatnej i konsystencji rzadkiej śmietany, który ma bardzo dobrą rozpuszczalność w gorącej i zimnej wodzie.

Przykład IX. 120 części środka barwiącego otrzymanego sposobem opisanym w przykładzie VII miesza się z 30 częściami środka barwiącego w postaci proszku, zawierającego barwnik, który w postaci wolnego kwasu ma wzór 6, znanego pod nazwą Rubin polanowy 5BL (C.I. Acid Red 299) oraz z 54 częściami środka barwiącego w postaci proszku znanego pod nazwą Błękit polanowy RL (C.I. Acid Blue 260), zawierającego mieszaninę barwników, które w postaci wolnego kwasu mają wzór 7 i wzór 8. Całość miesza się w przystosowanych do tego urządzeniach. Otrzymuje się środek barwiący włókna poliamidowe i proteinowe z obojętnych i słabo kwaśnych kąpieli na kolor brunatny.

Przykład X. 100 części dzianiny poliamidowej, uprzednio wypłukanej w wodzie z dodatkiem środków piorących, wprowadza się do 3000 części kąpieli wodnej, ogrzewanej do temperatury 40—45° i zawierającej 0,22 części środka barwiącego, otrzymanego sposobem opisanym w przykładzie VII, 0,10 części środka barwiącego w postaci proszku, zawierającego barwnik, który w postaci wolnego kwasu ma wzór 6, znanego pod nazwą Rubin polanowy 5BL, 0,56 części środka barwiącego w postaci proszku, zawierającego mieszaninę barwników, które w postaci wolnego kwasu mają wzór 7 i wzór 8, znanego pod nazwą Błękit polanowy RL, 2,0 części środka o działaniu wyrównującym, np. Polanolu S, 2,4 części 60% kwasu octowego oraz 3,6 części octanu sodowego. Miesza się 15 minut, ogrzewa w ciągu 30—40 minut do temperatury wrzenia i kontynuuje barwienie w tej temperaturze w ciągu 45—60 minut.

Następnie dzianinę płucze się i suszy. Otrzymuje się wybarwienie w kolorze szarym.

Przykład XI. 100 Części tkaniny wełnianej, uprzednio wypłukanej w wodzie z dodatkiem środków piorących, wprowadza się do 3000 części kąpieli ogrzewanej do temperatury 45° i zawierającej 1,0 części środka barwiącego, otrzymanego sposobem opisanym w przykładzie VII, 1,5 części Lodegalu KLN, 2,0 części 80% kwasu mrówkowego i 15,0 czę-
 65

ści siarczanu sodowego. Miesza się 15 minut, ogrzewa w ciągu 30—40 minut do temperatury wrzenia i kontynuuje barwienie w tej temperaturze w ciągu 45—60 minut. Tkaninę płucze się i suszy. Otrzymuje się wybarwienie w kolorze żółtym o odcieniu czerwonym.

Zastrzeżenia patentowe

10 1. Sposób otrzymywania mieszanin kwasowych barwników monoazowych o cechach mieszanin jednolitych, zawierających barwniki o ogólnych wzorach 1, 2 i 3, w których X oznacza grupę alkilową zawierającą 1—4 atomów węgla, ewentualnie pod-
 15 stawioną w położeniach β lub γ łańcucha węglowego grupę hydroksylową albo resztę kwasu benzenosulfonowego, podstawioną ewentualnie w pierścieniu benzenowym atomem chloru lub grupą metylową albo nitrową lub ewentualnie atom wodoru, przy czym sumaryczny udział barwników z wolną grupą hydroksylową w otrzymywanej mieszaninie barwników wynosi korzystnie 0,5—5% molowych, a-M oznacza atom wodoru, metalu alkalicznego lub metalu ziemi alkalicznej bądź grupę amonową oraz
 20 ewentualnie barwniki o ogólnych wzorach 4 i/lub 5, w których X i M mają wyżej podane znaczenia, a R₁ i R₂ oznaczają równocześnie atomy wodoru lub równocześnie grupy metylowe, **znamienny tym**, że mieszaninę barwników monoazowych wytworzoną drogą sprzęgania zdwuazowanego kwasu 2-nitro-4'-aminodwufenyloamino-4-sulfonowego z mieszaniną izomerów metylopo pochodnych fenolu, otrzy-
 30 maną w wyniku rozfrakcjonowywania kwasu karbолоwego, uzyskiwanego z przerobu smoły surowej lub z fenolanów z wód ściekowych, zawierającą mieszaninę o-, m- i p-krezoli z domieszką ksylenoli i ewentualnie fenolu albo z mieszaniną metylopo pochodnych fenolu, zawierającą o-, m- i p-krezole, poddaje się, ewentualnie po jej wyodrębnieniu z masy poreakcyjnej, reakcji estryfikacji lub eter-
 40 yfikacji.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się mieszaninę barwników monoazowych uzyskanych przy użyciu mieszaniny izomerów metylopo pochodnych fenolu, zawierającej nie mniej, niż 36% molowych m-krezolu.

3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że stosuje się mieszaninę barwników monoazowych uzyskanych przy użyciu mieszaniny izomerów metylopo pochodnych fenolu, zastosowanej w ilości odpowiadającej 1—2 molom składników sprzęgających na 1 mol kwasu 2-nitro-4'-aminodwufenyloamino-4-sulfonowego.

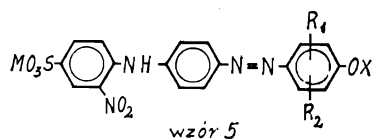
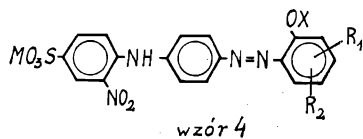
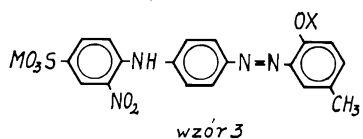
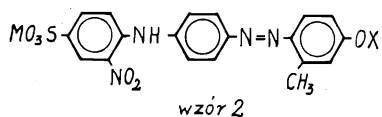
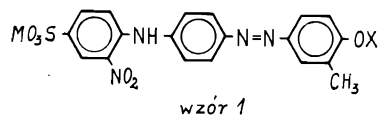
4. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że jako środki estryfikujące stosuje się benzeno-, o- lub p-tolueno-, o- lub p-nitrobenzeno- względnie o- lub p-chlorobenzenosulfochloroki.

5. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że jako środki eteryfikujące stosuje się siarczany dwumetylowy lub dwumetylowy, ester metylowy kwasu benzenosulfonowego, chlorek etylowy, etylenochlorohydrynę albo tlenki etylenu, propylenu bądź 1,2-butylenu.

6. Sposób według zastrz. 4 albo 5, **znamienny tym**, że reakcję eteryfikacji lub estryfikacji prowadzi

się do momentu przereagowania nie mniej, niż 90% molowych mieszaniny produktów sprzęgania.

7. Sposób według zastrz. 6, **znamienny tym**, że akcję estryfikacji lub eteryfikacji prowadzi się do momentu przereagowania nie więcej, niż 98—99%⁵ molowych mieszaniny produktów sprzęgania.



8. Sposób według zastrz. 7, **znamienny tym**, że proces wydzielania produktu z masy poreakcyjnej prowadzi się w takich warunkach pH i zasolenia, by produkt zawierał 0,5—5% molowych barwników z wolną grupą hydroksylową.

