



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr _____

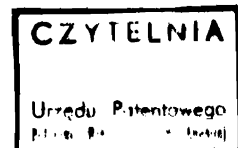
Int. Cl.³ C09B 31/00

Zgłoszono: 12.01.81 (P. 229178)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 13.11.81

Opis patentowy opublikowano: 30.04.1984



Twórcy wynalazku: Chrystian Przybylski, Jan Gmaj

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

Sposób otrzymywania nowych azowych barwników kwasowych

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania nowych azowych barwników kwasowych o ogólnym wzorze 1, w którym A oznacza resztę dającej się dwuazować aminy aromatycznej $A-NH_2$, zawierającej korzystnie grupę sulfonową, R_1 oznacza grupę metylową lub etylową albo grupę alkoksylową, zawierającą od 1 do 4 atomów węgla, ewentualnie β - lub γ -podstawioną chlorem lub grupą hydroksylową, cyjanową lub alkoksylową, R_2 oznacza resztę metylosulfonylową lub etylosulfonylową albo resztę acylową, jak formylową, acetylową, propionylową, metoksykarbonylową, etoksykarbonylową, fenoksykarbonylową, benzoilową, ewentualnie podstawioną w pierścieniu fenylovym, B oznacza resztę składnika biernego HB, będącego pochodną naftalenu, zawierającą co najmniej jedną grupę aminową, ewentualnie N-mono-podstawioną albo co najmniej 1 grupę hydroksylową.

Związki o ogólnym wzorze 2, w którym symbole mają wyżej podane znaczenia są znane, jednak nie były one dotychczas stosowane jako składniki bierno-czynne w syntezie azowych barwników kwasowych.

Stwierdzono nieoczekiwanie, że stosowanie barwników o ogólnym wzorze 2, w którym symbole mają wyżej podane znaczenia, w syntezie disazowych barwników kwasowych jako składników bierno-czynnych w miejsce kancerogennej 1-naftyloaminy, prowadzi do otrzymania barwników o zbliżonym odcieniu, o wysokich trwałościach wybarwień.

Sposobem według wynalazku poddaje się aminę aromatyczną $A-NH_2$ reakcji dwuazowania i sprzęga wytworzony związek dwuazoniowy ze składnikiem bierno-czynnym o ogólnym wzorze 2, w którym symbole mają wyżej podane znaczenia, a następnie otrzymany związek azowy o ogólnym wzorze 3, w którym symbole mają wyżej podane znaczenia, poddaje się reakcji dwuazowania i sprzęga wytworzony związek dwuazoniowy, po ewentualnym wyodrębnieniu z masy poreakcyjnej, ze składnikiem biernym HB, będącym pochodną naftalenu, zawierającą co najmniej 1 grupę aminową, ewentualnie N-monopodstawioną albo co najmniej 1 grupę hydroksylową, po czym produkt wyodrębnia się z masy poreakcyjnej, po ewentualnym wysoleniu, np. za pomocą chlorku sodowego, przez odfiltrowanie.

Jako przykłady dających się dwuazować amin aromatycznych o wzorze A-NH₂ można wymienić: kwas anilinosulfonowy-2, -3 i -4, kwas 2-nitroanilinosulfonowy-4, kwas 2-nitroanilinosulfonowy-5, kwas 3-nitroanilinosulfonowy-6, kwas 5-nitro -2- aminoanizolosulfonowy-4, kwas 4-metyloanilinosulfonowy-3, kwas 2,5-dwuchloroanilinosulfonowy-4, kwas 4-metyloanilinosulfonowy-2, kwas 4-chloroanilinosulfonowy-3, kwas 2-chloroanilinosulfonowy-5, kwas 4- i 5-sulfoantraniliowy, kwas anilinodwusulfonowy-3,5, kwas 2-metyloanilinodwusulfonowy-4,5, kwas 5-chloro -4- metyloanilinosulfonowy-2, kwas 4-metoksyanilinosulfonowy-2, 4-metoksyanilinosulfonowy-3, kwas antranilowy, kwas 2-aminotereftalowy, kwas m-aminobenzoesowy, kwas 3- lub 4-aminoftalowy, kwas p-aminobenzoesowy, kwas 5-nitroantranilowy, kwas 6-nitro -3- aminobenzoesowy, kwas 5-nitro -2- aminotereftalowy, kwas 2-naftyloaminodwusulfonowy-4,8, kwas 6-nitro -2- naftyloaminodwusulfonowy-4,8, kwas 2-naftylo -aminodwusulfonowy-6,8, kwas 2-naftyloaminodwusulfonowy-5,7, kwas 3- i 4-acetyloaminoanilinosulfonowy-6, kwas 3-dwuchloro -s-triazynyloaminoanilinosulfonowy-6, kwas 3-/2'- chloro -4'-metoksy -s- triazyn-6'-yloamino/- anilinosulfonowy-6, kwas 2-aminoanizolosulfonowy-4 lub -5, kwas 5-amino-2-hydroksybenzoesowy, kwas 1-naftyloaminoanilinosulfonowy-4,5,6 lub -7, kwas 2-naftylo -aminosulfonowy- 1,5,6,7 lub -8, kwas 1-naftyloaminodwusulfonowy-3,6, kwas 1-naftyloaminodwusulfonowy-5,7, kwas 2-naftyloaminodwusulfonowy-1,5, kwas 1-naftyloaminotrójsulfonowy-2,5,7, kwas 2-naftyloaminodwusulfonowy-3,6, kwas 2-naftyloaminodwusulfonowy-1,6, kwas 2-naftyloaminodwusulfonowy-5,7, kwas 2-naftyloaminodwusulfonowy-6,8, kwas 6-acetyloamino -2- naftyloaminodwusulfonowy-4,8, kwas 2-naftyloaminotrójsulfonowy-3,6,8 lub -1,5,7 albo -4,6,8, anilinę, o-, m- i p-toluidynę, 2,4- i 2,5- dwumetyloanilinę, o-, m- i p-anizydyne, 2,4- i 2,5-dwumetoksyanilinę, 5-metylo -2- metoksyanilinę, o-, m- i p-chloroanilinę, o-, m- i p-bromoanilinę, 2,4- i 2,5-dwuchloroanilinę, 4-chloro -2- trójsulfonometyloanilinę, o-, m- i p-nitroanilinę, 2-chloro -4- nitroanilinę, 4-chloro -2- nitroanilinę, 4-chloro -3- nitroanilinę, 4- i 5-nitro -2- metoksyanilinę, 3-nitro -4- metoksyanilinę, 2-nitro -4- metyloanilinę, 3- i 4-aminoacetanilid, 4-amino -N- metyloacetanilid, 3-ureidoanilinę, 3- i 4-benzoilooanilinę, 3- i 4-benzenosulfonyloaminoanilinę, 3-acetyloamino -6- metyloanilinę, 3-acetyloamino -6- metoksyanilinę, 4-aminodwufenyloaminę, kwas-aminodwufenyloaminoanilinosulfonowy-2, kwas 4-amino -4'- nitrodwufenyloaminoanilinosulfonowy-2', kwas 4-amino -2'- nitrodwufenyloaminoanilinosulfonowy-4', kwas 4-amino -4'- metoksydwufenyloaminoanilinosulfonowy-2, p-aminoazobenzen, oraz związki aminoazowe otrzymane w wyniku dwuazowania którejkolwiek z wyżej wymienionych amin i sprzęgania w pozycji para z aminą taką jak: anilina, o- i m-toluidyna, o- i m-anizydyna, kwas antranilowy, krezydyna, 2,5-ksylidyna, 2,5-dwumetoksyanilina, m-aminoacetanilid, m-aminofenylomocznik, kwas 1-naftyloaminoanilinosulfonowy-6 lub -7, kwas 2-etoksy -1- naftyloaminoanilinosulfonowy-6 lub -7.

Jako przykłady składników bierno-czynnych o ogólnym wzorze 2, w którym symbole mają wyżej podane znaczenia, stosowane sposobem według wynalazku, można przykładowo wymienić: 2-metylo -5- acetyloaminoanilinę, 2-etylo -5- acetyloaminoanilinę, 2-metylo -5- formyloaminoanilinę, 2-metylo -5- propionyloaminoanilinę, 2-metylo -5- metoksykarbonyloaminoanilinę, 2-metylo -5- etoksykarbonyloaminoanilinę, 2-metylo -5- fenoksykarbonyloaminoanilinę, 2-metylo -5- benzoilooaminoanilinę, 2-metylo -5- metylosulfonyloaminoanilinę, 2-metylo -5- etylosulfonyloaminoanilinę, 2-etylo -5- formyloaminoanilinę, 2-etylo -5- propionyloaminoanilinę, 2-etylo -5- metoksykarbonyloaminoanilinę, 2-etylo -5- etoksykarbonyloaminoanilinę, 2-etylo -5- fenoksykarbonyloaminoanilinę, 2-etylo -5- benzoilooaminoanilinę, 2-etylo -5- metylo -sulfonyloaminoanilinę, 2-etylo -5- etylosulfonyloaminoanilinę, 2-metoksy -5- acetyloaminoanilinę, 2-etoksy -5- acetyloaminoanilinę, 2-propyloksy -5- acetyloaminoanilinę, 2-izopropyloksy -5- acetyloaminoanilinę, 2-butyloksy -5- acetyloaminoanilinę, 2-metoksy -5- formyloaminoanilinę, 2-metoksy -5- propionyloaminoanilinę, 2-metoksy -5- metoksykarbonyloaminoanilinę, 2-metoksy -5- etoksykarbonyloaminoanilinę, 2-metoksy -5- fenoksykarbonyloaminoanilinę, 2-metoksy -5- benzoilooaminoanilinę, 2-metoksy -5- metylosulfonyloaminoanilinę, 2-metoksy -5- etoksy-sulfonyloaminoanilinę, 2- β - hydroksyetyloksy -5- acetyloaminoanilinę, 2- β - hydroksypropyloksy -5- acetyloaminoanilinę, 2- γ - hydroksypropyloksy -5- acetyloaminoanilinę, 2- β - hydroksybutyloksy -5- acetyloaminoanilinę, 2- β - chloroetyloksy -5- acetyloaminoanilinę, 2- β - etoksyetyloksy -5- acetyloaminoanilinę, 2- β - metoksyetyloksy -5- acetyloaminoanilinę, 2- β - cyanoetyloksy -5- acetyloaminoanilinę, 2- β - hydroksyetyloksy -5- benzoilooaminoanilinę.

Stwierdzono, że reakcję dwuazowania otrzymywanych sposobem według wynalazku związków azowych o ogólnym wzorze 3, w którym symbole mają wyżej podane znaczenia, najkorzystniej prowadzić jest metodą odwrotną w obecności chlorku sodowego, tzn. przez szybkie wprowadzenie odpowiedniej ilości kwasu do alkalicznej zawiesiny związku azowego w solance, zawierającej azotyn sodowy w ilości od 5 do 20% nadmiaru molowego w stosunku do stechiometrii oraz chlorek sodowy w takiej ilości, aby związek azowy był całkowicie w osadzie.

Jako składniki bierne HB, będące pochodną naftalenu, zawierającą co najmniej 1 grupę aminową, ewentualnie N-mono-podstawioną, można przykładowo wymienić: N-etylo-1-naftyloaminę, N-fenilo-1-naftyloaminę, N-/4'-metylofenilo-/1-naftyloaminę, N-/4'-metoksyfenilo-/1-naftyloaminę, kwas n-fenilo-1-naftyloaminosulfonowy-8, kwas N-/4'-metylofenilo/- lub N-/4'-metoksyfenilo/- albo N-/4'-chlorofenilo/- względnie N-/2'-etoksyfenilo/- lub N-/2'-chlorofenilo/- albo N-/2'-metylofenilo/- 1-naftyloaminosulfonowy-8, kwas 2-naftyloaminosulfonowy-6 lub -7, kwas N-etylo-2-naftyloaminosulfonowy-6 lub -7, kwas N-fenilo-2-naftyloaminosulfonowy-6 lub -7, kwas 1-naftyloaminosulfonowy-6, -7 lub -8, kwas 2-naftyloamino-8-hydroksysulfonowy-6, kwas N-etylo- lub N-fenilo-2-naftyloamino-8-hydroksysulfonowy-6.

Jako składniki bierne HB, będące pochodną naftalenu, zawierającą co najmniej 1 grupę hydroksylową, można przykładowo wymienić: 2-naftol, kwas 2-naftolosulfonowy-6, lub -7, 4-acetyloamino-1-naftol, kwas 1-naftolosulfonowy-4, kwas 1-naftolo-7-aminosulfonowy-3, kwas 2-naftolodwusulfonowy-6,8 lub -3,6.

Komponenty do syntezy azowych barwników kwasowych sposobem według wynalazku dobiera się tak, aby barwnik finalny o ogólnym wzorze 1, w którym symbole mają wyżej podane znaczenia, zawierał co najmniej 1 grupę sulfonową, korzystnie 1 grupę sulfonową, gdy masa cząsteczkowa tego barwnika wynosi 400-500 lub 2 grupy sulfonowe, gdy jest ona bliska 800. Nowe barwniki otrzymywane sposobem według wynalazku są dobrze rozpuszczalne w wodzie i barwią w dowolnym stadium przerobu włókna poliamidowe i proteinowe oraz skórę na drodze wyczerpywania z obojętnych lub słabo kwaśnych kąpeli na kolory od czerwonego poprzez bordo, fioletowy, błękitny, granatowy i szary do czarnego, wykazując wysokie powinowactwo do barwionych włókien, a wybarwienia odznaczają się dobrymi lub bardzo dobrymi trwałościami na czynniki mokre, tarcie i światło. Barwniki otrzymywane sposobem według wynalazku wykazują ponadto wysoką przydatność do barwienia ciśnieniowego i druku wyrobów z włókien poliamidowych i proteinowych. Barwniki otrzymywane sposobem według wynalazku mogą być stosowane z innymi barwnikami kwasowymi, z barwnikami metalokompleksowymi, bezpośrednimi lub zawieszonymi do barwienia włókien poliamidowych i proteinowych oraz mieszanek tych włókien z innymi rodzajami włókien.

Barwniki 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 barwników, otrzymywanych sposobem według wynalazku, środki wypełniające i/lub środki dyspergujące 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 dyspergujące mogą być użyte np. sól dwusodowa kwasu dwunaftalenometanodwusulfonowego, znana jako Dyspergator NNO, produkt dwuetapowej 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 56 114 i 66 780, 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 X Nekal BX lub sól sodowa sulfobursztynianu dwu-2-etyloheksyloвого, 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 formie płynu mogą być sporządzane jako roztwory lub dyspersje w układach wodnych, wodnorozpuszczalnikowych lub rozpuszczalnikowych. Jako rozpuszczalniki mogą być używane np. glikole mono-, dwu- i trójetylenowe, ich etery i estry, polikole, mono-, dwu- i trójetanolaniliny,

N-metylopirolidon, kwasy mrówkowy, octowy, propionowy, dwumetyloformamid i dioksan. Formy płynne mogą zawierać ponadto substancje hydrotropowe i/lub określone powyżej środki dyspergujące i zwilżające i/lub środki biobójcze i/lub środki stabilizujące pH. Jako substancje hydrotropowe mogą być stosowane np. mocznik, tiomocznik, ich pochodne metylowe, kaprolaktan, 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 żądaną 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. 17,3 części kwasu metanilowego rozpuszcza się w 70 częściach wody dodatkiem 13,3 części 30% ługu sodowego. Następnie do roztworu kolejno dodaje się lód, 22 części 36% kwasu solnego i roztwór 7 części azotynu sodowego w 20 częściach wody oraz lód w takiej ilości, aby utrzymać temperaturę reakcji 0–5°. Po zakończeniu reakcji dwuazowania nadmiar azotynu sodowego wycofuje się dodatkiem niewielkiej ilości kwasu metanilowego. 18,9 części 2-metoksy-5-acetyloaminoaniliny rozpuszcza się w mieszaninie 60 części wody i 11 części 36% kwasu solnego w temperaturze 60–70° i otrzymany roztwór wlewa do roztworu dwuazozwiązku w temperaturze 5°, a następnie nastawia pH masy reakcyjnej na 4–5 przez dodanie 20% roztworu węglanu sodowego. Po zakończeniu sprzęgania dodaje się 120 części chlorku sodowego, miesza 1 godzinę i wkrapla 30% ług sodowy do pH 9–10. Do oranżowej zawiesziny dodaje się roztwór 7,7 części azotynu sodowego w 25 częściach wody i wlewa się w temperaturze 10° 40 części 50% kwasu siarkowego. Zawiesinę dwuazozwiązku miesza się w ciągu 3–4 godzin i osad odfiltrowuje. Uzyskaną pastę rozprowadza się w 80 częściach wody z dodatkiem 50 części lodu i otrzymaną suspensję dodaje w temperaturze 0–5° do mieszaniny 14,4 części 2-naftolu, 13,3 części 30% ługu sodowego, 300 części wody, 20 części węglanu sodowego i 150 części lodu. Powstały barwnik wyodrębnia się z masy poreakcyjnej po ogrzaniu do temperatury 85–90° i wysoleniu chlorkiem sodowym przez odfiltrowanie. Otrzymany produkt barwi włókna poliamidowe i proteinowe oraz skórę na kolor fioletowy o odcieniu czerwonym.

Przykład II. Postępuje się sposobem opisanym w przykładzie I, przy użyciu zamiast 18,9 części 2-metoksy-5-acetyloaminoaniliny 17,2 części 2-metylo-5-acetyloaminoaniliny. Otrzymuje się barwnik barwiący poliamid, wełnę, jedwab oraz skórę na kolor bordo.

Przykład III. Postępując sposobem opisanym w przykładzie I dwuazuje się 17,3 części kwasu metanilowego i sprzęga z 18,9 częściami 2-metoksy-5-acetyloaminoaniliny, a otrzymany związek monoazowy poddaje reakcji dwuazowania. Zawiesinę dwuazozwiązku miesza się 3–4 godziny i osad odfiltrowuje. Uzyskaną pastę rozprowadza się w 80 częściach wody z dodatkiem 50 części lodu. 29,9 części kwasu N-fenylu-1-naftyloaminosulfonowego-8 rozpuszcza się w 200 częściach wody przez dodatek 5,3 części węglanu sodowego, a następnie dodaje się wody i lodu do objętości 700 ml i temperatury 0–5°, po czym wlewa kolejno roztwór 10 części octanu sodowego w 30 częściach wody, 1,5 części 50% kwasu siarkowego i uprzednio przygotowaną suspensję dwuazozwiązku. pH masy reakcyjnej nastawia się na około 4 przez dodanie jeszcze roztworu około 10 części octanu sodowego w 30 częściach wody. Po zakończeniu sprzęgania masę poreakcyjną alkalinizuje się, dodając 30% ług sodowy do pH 8–9, ogrzewa do temperatury 80–85° i wysala barwnik przez dodanie 130 części chlorku sodowego. Produkt wyodrębnia się przez odfiltrowanie osadu. Otrzymany barwnik barwi włókna poliamidowe i proteinowe oraz skórę na kolor granatowy.

Dalsze przykłady wynalazku podaje niżej zamieszczona tabela. Postępując sposobem opisanym w przykładzie I i II lub w przykładzie III, stosując zamiast kwasu metanilowego równoważną ilość aminy A-NH₂ podanej w kolumnie 2, zamiast 2-metoksy- lub 2-metylo-5-acetyloaminoaniliny — równoważną ilość aminy o ogólnym wzorze 2, w którym R₁ ma znaczenie podane w kolumnie 3, a R₂ ma znaczenie podane w kolumnie 4, zamiast 2-naftolu lub kwasu N-fenylu-1-

naftyloaminosulfonowego-8- równoważną ilość składnika biernego HB, podanego w kolumnie 5, otrzymuje się azowe barwniki kwasowe, barwiące włókna poliamidowe i proteinowe oraz skórę na kolory wymienione w kolumnie 6.

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

Przykład XXIV. 100 części dzianiny poliamidowej, uprzednio wypłukanej w wodzie z dodatkiem środków piorących, wprowadza się 3000 części kąpieli barwiącej, ogrzanej do temperatury 40–45° i zawierającej 0,4 części barwnika, otrzymanego sposobem opisanym w przykładzie I, 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 fioletowym o odcieniu czerwonym.

Przykład XXV. 100 części tkaniny wełnianej, uprzednio wypłukanej w wodzie z dodatkiem środków piorących, wprowadza się do 3000 części kąpieli ogrzanej do temperatury 45° i zawierającej 0,5 części barwnika otrzymanego sposobem opisanym w przykładzie III, 1,5 części Lodegalu KLN, 2,0 części 80% kwasu mrówkowego i 15,0 części 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 granatowym.

Przykład	A-NH ₂	R ₁	R ₂	HB	Barwa
1	2	3	4	5	6
IV	kwas anilino-dwusulfonowy-3,5	—C ₂ H ₅	—COH	N-fenilo-1-naftyloamina	granat
V	kwas sulfanilowy	—OC ₂ H ₅	—COCH ₃	kwas N-/4-metylofenilo/-1-naftyloaminosulfonowy-8	"
VI	kwas 4-metyloanilinosulfonowy-3	—OCH ₃	—COCH ₂ CH ₃	kwas N-etylo-2-naftyloaminosulfonowy-6	fiolet
VII	kwas 2,5-dwuchloroanilinosulfonowy-4	—CH ₃	—COOCH ₃	kwas 1-naftyloaminosulfonowy-7	granat
VIII	kwas 1-naftyloaminosulfonowy-5	—OC ₂ H ₅	—COOC ₂ H ₅	kwas N-fenilo-1-naftyloaminosulfonowy-8	czerń
IX	anilina	—CH ₃	—SO ₂ CH ₃	kwas N-/2-chlorofenilo/-1-naftyloaminosulfonowy-8	granat
X	p-anizydyna	—OC ₂ H ₄ OH	—SO ₂ C ₂ H ₅	kwas N-fenilo-2-naftyloaminosulfonowy-7	fiolet
XI	kwas 4-chloro-anilinosulfonowy-3	—OC ₂ H ₄ CN	—COOC ₆ H ₅	kwas 2-naftyloamino-8-hydroksysulfonowy-6	granat
XII	2-metylo-5-etylosulfonylo-anilina	—OC ₂ H ₄ Cl	—COC ₆ H ₅	kwas N-fenilo-2-naftylo-8-hydroksysulfonowy-6	"
XIII	kwas 4-metoksyanilinosulfonowy-3	OH —OCH ₂ CH CH ₃	—COH	kwas 1-naftolosulfonowy-4	fiolet
XIV	m-toluidyna	—OC ₂ H ₄ OH	—COC ₆ H ₅	kwas 2-naftolodwusulfonowy-3,6	"
XV	kwas 2-chloroanilinosulfonowy-5	—OC ₂ H ₄ OCH ₃	—SO ₂ CH ₃	2-naftol	"
XVI	kwas 1-hydroksy-4-aminobenzoowy	—OC ₂ H ₄ OC ₂ H ₅	—COCH ₃	kwas 1-naftolo-7-amino-sulfonowy-3	szarzeń
XVII	kwas sulfanilowy	C ₂ H ₅ —OCH ₂ CH/OH/ —CH ₃	—COCH ₃	4-acetyloamino-1-naftol	fiolet
XVIII	kwas metanilowy	—CH ₃	—COCH ₃	kwas N-fenilo-1-naftyloaminosulfonowy-8	blękit
XIX	kwas 4-aminodwufeniloaminosulfonowy-2	—OC ₂ H ₅	—COCH ₃	kwas 2-naftolosulfonowy-6	czerń
XX	kwas m-benzoowy	—CH ₃	—SO ₂ C ₂ H ₅	kwas 2-naftolosulfonowy-7	bordo
XXI	kwas 4-metoksyanilinosulfonowy-3	—CH ₃	—COOC ₂ H ₅	2-naftol	czerwień
XXII	kwas 4-metyloanilinosulfonowy-3	—CH ₃	—COOCH ₃	2-naftol	"
XXIII	kwas 4-amino-2'-nitrodwufeniloaminosulfonowy-4'	—OCH ₃	—COCH ₃	kwas 2-naftolosulfonowy-6	czerń

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania nowych azowych barwników kwasowych o ogólnym wzorze 1, w którym A oznacza resztę dającej się dwuazować aminy aromatycznej $A-NH_2$, zawierającej korzystnie grupę sulfonową, R_2 oznacza grupę metylową lub etylową albo grupę alkoksylową, zawierającą od 1 do 4 atomów węgla, ewentualnie β - lub γ -podstawioną chlorem lub grupę hydroksylową, cyjanową albo alkoksylową, R_2 oznacza resztę metylosulfonylową lub etylosulfonylową albo resztę acylową, jak formylową, acetylową, propionylową, metoksy- lub etoksykarbonylową, fenoksykarbonylową, benzoilową, ewentualnie podstawioną w pierścieniu fenylowym, B oznacza resztę składnika biernego HB, będącego pochodną naftalenu, zawierającą co najmniej 1 grupę aminową, ewentualnie N-monopodstawioną albo co najmniej 1 grupę hydroksylową, **znamienny tym**, że zdwuazowaną aminę aromatyczną $A-NH_2$ sprzęga się ze składnikiem bierno-czynnym o ogólnym wzorze 2, w którym symbole mają wyżej podane znaczenia, po czym otrzymany związek azowy o ogólnym wzorze 3, w którym symbole mają wyżej podane znaczenia, poddaje się reakcji dwuazowania i sprzęga następnie wytworzony związek dwuazoniowy, po ewentualnym wyodrębnieniu z masy poreakcyjnej, ze składnikiem biernym HB, będący, pochodną naftalenu, zawierającą co najmniej 1 grupę aminową, ewentualnie N-monopodstawioną albo co najmniej 1 grupę hydroksylową.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako dającą się dwuazować aminę aromatyczną $A-NH_2$ stosuje się sulfonową pochodną aniliny.

3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że jako składnik bierny HB stosuje się 2-naftol lub jego mono- albo dwusulfonową pochodną.

4. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że jako składnik bierny HB stosuje się kwas N-fenyl-1-naftyloaminosulfonowy-8 lub jego pochodną podstawioną w pierścieniu fenylowym.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako dającą się dwuazować aminę aromatyczną $A-NH_2$ stosuje się sulfonową pochodną 4-aminodwufenyloaminy.

6. Sposób według zastrz. 5, **znamienny tym**, że jako składnik bierny HB stosuje się 2-naftol lub jego mono- albo dwusulfonową pochodną.

7. Sposób według zastrz. 3 albo 4 albo 6, **znamienny tym**, że jako składnik bierno-czynny stosuje się związek o ogólnym wzorze 2, w którym R_1 oznacza grupę metylową lub metoksyłową albo etoksyłową, a R_2 oznacza resztę acetylową.

