



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 28.VI.1965 (P 109 745)

Pierwszeństwo: 09.IV.1965 dla zastrz.1
29.X.1964 dla zastrz. 2, 3 i 8
Szwajcaria

Opublikowano: 20.II.1969

Kl. 22 a, 62/02

MKP C 09 b 62/02

UKD

Właściciel patentu: CIBA Société Anonyme, Bazylea (Szwajcaria)

Sposób wytwarzania barwników azowych

1
Wśród barwników azowych reaktywnych, znane jest wiele takich, które zawierają resztę kwasu p-fenylenodwuaminosulfonowego. Wadą tych barwników, zwłaszcza w szeregu żółcieni, jest ich niedostateczna odporność na działanie światła oraz często niezadowalająca rozpuszczalność. Mają one odcień czerwony, którego czystość również często pozostawia wiele do życzenia.

Stwierdzono, że wady te eliminuje się wytwarzając odpowiednie barwniki azowe, które zamiast reszty kwasu p-fenylenodwuaminomonosulfonowego zawierają resztę kwasu p-fenylenodwuaminodwusulfonowego.

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania barwników azowych, reaktywnych, nadających się do barwienia celulozowych materiałów włóknistych i zawierających resztę kwasu m- lub p-fenylenodwusulfonowego, na przykład resztę o wzorze 1 lub korzystnie resztę o wzorze 2, umieszczoną pomiędzy dwoma mostkami azowymi, korzystnie jednak między mostkiem azowym i grupą acyloaminową, która ewentualnie zawiera mostek azowy i która zawiera ugrupowanie reaktywne, jeżeli barwnik nie posiada składnika biernego reaktywnego względem włókna.

Szczególnie cenne są barwniki otrzymywane sposobem według wynalazku o ogólnych wzorach 3 oraz 4, w których m i n oznaczają dodatnią liczbę całkowitą nie większą niż 2, X oznacza grupę acylową reaktywną, zwłaszcza chlorowcowaną gru-

2
pę heterocykliczną, Y oznacza resztę składnika biernego, związanego w sąsiedztwie zenolizowanej lub dającej się enolizować grupy ketonowej, korzystnie resztę heterocyklicznego składnika biernego, R₂ oznacza resztę składnika biernego, korzystnie zawierającego ugrupowanie reaktywne, R₁ oznacza resztę p-fenylenową, p-naftylenową lub p-naftylenosulfonową, zaś Z oznacza resztę acylową, która powinna być reaktywna, jeżeli reszta R₂ nie zawiera ugrupowania reaktywnego.

Sposobem według wynalazku barwniki te otrzymuje się przez sprzęganie i/ewentualnie kondensację. Mianowicie ze składnikiem biernym sprzęga się składnik czynny, zawierający resztę kwasu m- lub p-fenylenodwusulfonowego, a następnie, jeżeli uzyskane barwniki nie zawierają przynajmniej jednego ugrupowania reaktywnego, poddaje się je kondensacji ze środkami acylującymi, zawierającymi ugrupowanie reaktywne względem włókna, po czym otrzymane barwniki ewentualnie przeprowadza się w czynne związki czwartorzędowe.

Tak więc można związki dwuazowe z amin o ogólnym wzorze 5 lub 6, w których X, m, n oraz Z mają wyżej podane znaczenie, sprzęgać ze składnikami biernymi, które sprzęgają się w położeniu sąsiadującym z grupą hydroksylową, grupą aminową lub grupą ketonową, względnie w położeniu para względem grupy aminowej, przy czym w tym ostatnim przypadku powstający barwnik aminoazowy może być ewentualnie dwuazowany i dalej

sprzęgany, albo też poddawany działaniu środka acylującego, zawierającego ugrupowanie reaktywne, zwłaszcza działaniu heterocyklicznych związków podstawionych co najmniej dwukrotnie chlo-

rowcem, jak trójkloropirymidyny, czterochloropirymidyny i dwuchlorotriazyny lub trójklorotriazyny.

Jako składniki biernie, które sprzęgają się w pozycji sąsiadującej z grupą hydroksylową lub ketonową, względnie w pozycji para do grupy aminowej, stosuje się związki takie jak: izopropylamid kwasu octowego, cykloheksylamid kwasu octowego, etanolamid — lub dwuetanolamid kwasu octowego, związki acetoacetyloaminobenzenowe lub acetoacetyloaminonaftelenowe, kwasy 1-acetoacetyloaminobenzenowe-2-, -3- lub -4-sulfonowe, dwuhydroksychinolina, kwas hydroksychinolinossulfonowy, a zwłaszcza kwas barbiturowy i pirazolony, zwłaszcza 5-pirazolony, które mogą się sprzęgać w pozycji 4, jak 3-metylo-5-pirazolon, naftylpirazolony i fenylopirazolony jak kwasy α -i β -naftyl-5-pirazolonosulfonowe, 1-fenyl-3-metylo-5-pirazolon, kwasy 1-fenyl-3-metylo-5-pirazolono-2'-3'- lub 4'-sulfonowe, kwas 1-fenyl-5-pirazolono-3-karboksylowy, kwas 1-fenyl-5-pirazolono-3-karboksy-4'-sulfonowy, amid kwasu 5-pirazolono-3-karboksylowego, kwas 1- (2', 5'-dwuchlorofenyl)-3-metylo-5-pirazolono-4'-sulfonowy, kwas 1 - (2'-metylo-6-chlorofenyl)-3-metylo-5-pirazolono-4'-sulfonowy, następnie aminopirazole, takie jak 1-fenyl-3-metylo- lub -3-karboksy-5-aminopirazol, fenole, takie jak p-krezol, 4-acetyloamino-1-hydroksybenzen, naftole, takie jak β -naftol, amid kwasu 2-hidroksynaftalenosulfonowego, a zwłaszcza kwasy amino, i/lub hydroksynaftalenosulfonowe względnie ich pochodne N-alkilowe i N-arylowe, takie jak kwas 1-hidroksynaftaleno-3-, -4-, -5- lub -8-sulfonowy, kwas 2-hidroksynaftaleno-4-, -5-, -6-, -7- lub -8-sulfonowy, kwas 1,8-dwuhydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy, kwas 2-hidroksynaftaleno-3,6- względnie -6,8-dwusulfonowy, kwas 1-hidroksynaftaleno-3,6- lub 3,8-dwusulfonowy, kwas 2-aminonaftaleno-6-sulfonowy, kwas 1-amino-8-hidroksynaftaleno-2,4-, -3,6- lub -4,6-dwusulfonowy, kwas 2-amino-8-hidroksynaftaleno-6-sulfonowy, kwas 2-metyloamino-5-hidroksynaftaleno-7-sulfonowy, kwas 2-amino-5-hidroksynaftaleno-7-sulfonowy i N-acylowane pochodne kwasów aminonaftolosulfonowych, które jako resztę acylową zawierającą na przykład acetyl, propionyl, butyryl, chloroacetyl, benzoil, o-, m- lub p-chlorobenzoil, nitrobenzoil, III-rzędowy butylobenzoil, 3'- lub 4', aminobenzoil, metano- lub etanosulfonil, p-toluenosulfonil, chlorobenzenosulfonil albo grupę karbometoksyloową lub karboetoksyloową względnie grupę acylową reaktywną, taką jak grupa chloropirymidynowa lub grupa o ogólnym wzorze 7, w którym Y oznacza atom chloru, grupę hydroksylową lub grupę aminową, a zwłaszcza podstawioną grupę aminową. Jako składniki biernie stosuje się także kwas 5,5'-dwydroksy-2,2', dwunaftylomoczniko-7,7'-dwusulfonowy i kwas 5,5', dwuhydroksy-2,2', dwunaftylamino-7,7'-dwusulfonowy, które jak na przykład kwas 1-amino-8-hidroksynaftaleno-3,6-dwusulfo-

nowy, poddaje się czasem dwukrotnemu sprzęgnięciu z wymienionymi składnikami czynnymi, jak również sprzęgające się w położeniu para aminy szeregu benzenu lub naftalenu, jak anilina, toluidyna, ksylidyna, krezydyny, dwumetylo- i dwumetyloanilina, dwu-(cyanoetylo)-anilina, kwas 1-aminonaftaleno-6-, -7- lub -8-sulfonowy i składnikami biernymi mogą być również związki, zawierające już grupy azowe takie, jak związki monoazowe, otrzymane na przykład przez sprzęganie w środowisku kwaśnym prostych związków dwuazowych szeregu benzenu lub naftalenu, takich jak dwuazowane naftylamina, anilina, na przykład chloro- lub nitroanilina, toluidyna, kwasy nitroaminobenzenosulfonowy, kwas chloro- względnie nitroaminobenzenosulfonowy, kwasy aminobenzoesowe, kwasy nitroaminobenzoesowe lub lub nitroaminofenole itd., z kwasem 2-amino-5-hidroksynaftaleno-7-sulfonowym lub z kwasem 1-hydroksy-8-aminonaftaleno-3,6-dwusulfonowym.

Aminy, które po zdwuazowaniu sprzęga się sposobem według wynalazku z wyżej wymienionymi składnikami biernymi, otrzymuje się przez kondensację z halogenkami kwasowymi kwasu p-fenylenodwuaminodwusulfonowego, na przykład kwasu 1,4-dwuaminobenzeno-2,6-dwusulfonowego, a zwłaszcza kwasu 1,4-dwuaminobenzeno-2,5-dwusulfonowego, względnie ich pochodnych monoacylowych, zawierających w grupie acylowej jeszcze jedną, dającą się acylować grupę aminową, na przykład kwasu 4-(3'- lub 4', aminobenzoiloamino)-1-aminobenzeno-2,5-dwusulfonowego.

Jako halogenki kwasowe poddawane kondensacji stosuje się na przykład: chlorek lub bromek acetylu, propionylu, n-butyrylu, benzoilu, fenoksyacetylu lub tenoilu, korzystnie zawierające resztę acylową reaktywną, takie jak chlorek β -chloropropionylu, chlorek α , β -dwuchloropropionylu, chlorek akrylu, chlorek chloroakrylu, chlorek kwasu propiolowego, chlorek chlorokrotonylu, a zwłaszcza heterocykliczne halogenki kwasowe i ich pochodne, jak chlorki kwasu 2-chlorobenzenooksazolokarboksylowego, chlorki kwasu 2-chlorobenzo-tiazolokarboksylowego lub kwasu 2-chlorobenzo-tiazolosulfonowego, chlorek kwasu 4,5-dwuchloro-1-fenylopirydazonokarboksylowego lub kwasu 4,5-dwuchloro-1-fenylopirydazonosulfonowego, chlorek kwasu 4,5-dwuchloropirydazonopropionowego, chlorek kwasu 1,4-dwuchloroftalazynokarboksylowego lub kwasu 1,4-dwuchloroftalazynosulfonowego, chlorek kwasu 2,3-dwuchlorochinoksalinokarboksylowego lub kwasu 2,3-dwuchlorochinoksalinosulfonowego, chlorek kwasu 2,4-dwuchlorochinazolinokarboksylowego lub kwasu 2,4-dwuchlorochinazolinossulfonowego, chlorek kwasu 2-chloroben-zotiazolo-5-, -6- lub 7-karboksylowego, chlorek kwasu 2-chloroben-zotiazolo-6- lub -7-sulfonowego, czterochloropirydazyna, 2, 4, 6-trój- lub 2, 4, 5, 6-czterochloropirymidyna, kwas 2,4-dwuchloropirymidyno-5-sulfonowy, 5-nitro- lub 5-cyano-2, 4, 5-trójkloropirymidyna, 5-nitro-6-metylo-2,4-dwuchloropirymidyna, chlorek kwasu 2,6-dwuchloropirymidyno-4-karboksylowego, chlorek kwasu 2,4-dwuchloropirymido-5-sulfonowego, 2, 4, 6-trójkchloro-1, 3, 5-triazyna, jak również 4,6-dwuchlo-

ro-1, 3, 5-triazyna podstawiona w pozycji 2 rod-
nikiem arylowym lub alkilowym, takim jak rod-
nik fenylowy, metylowy lub etylowy, lub resztą
związku merkaptu-alifatycznego lub aromatyczne-
go, połączoną atomem siarki, lub resztą związku
hydroksyalifatycznego lub aromatycznego, połącz-
oną atomem tlenu, lub zwłaszcza grupą $-NH_2$ lub
resztą związku amino-alifatycznego, aromatyczne-
go lub heterocyklicznego, połączoną atomem azotu.
Jako związki, których reszty podstawia się w po-
zycji 2 do rdzenia triazynowego przez reakcje ich
z trójhalegenotriazynami, stosuje się na przykład:
alifatyczne lub aromatyczne związki merkaptu lub
związki hydroksylowe, jak tioalkohole, kwas tio-
glikolowy, tiomocznik, tiofenole, metylo-, etylo-,
izopropylalkohol, kwas glikolowy, fenol, chloro-
lub nitrofenole, kwasy fenolokarboksylowe i feno-
losulfonowe, naftole, kwasy naftolosulfonowe itd.,
a zwłaszcza związki zawierające amoniak i dające
się acylować grupy aminowe, jak hydroksyloami-
na, hydrazyna, fenolohydrazyna, kwasy fenylohy-
drazynosulfonowe, kwas karbaminowy i jego po-
chodne, semikarbazydy, tiosemikarbazydy i tio-
semikarbazyony, metylo-, etylo-, izopropyl-, me-
toksyetylo-, metoksyoropiloamina, dwumetylo-,
dwuetylo-, metylofenolo-, etylofenyloamina, ety-
lenofenyloamina, chloroetyloamina, etanoloamina,
propanoloaminy, benzyloamina, cykloheksyloami-
na, morfolina, piperydyna, piperazyna, ester kwasu
aminowęglowego, ester etylowy kwasu aminoocto-
wego, kwas aminoetanosulfonowy, kwas N-metylo-
aminoetanosulfonowy, a przede wszystkim jednak
aromatyczne aminy, jak anilina, N-metyloanilina,
toluidyny, ksylidyny, chloroaniliny, p-aminoaceta-
nilid, m-aminoacetanilid, nitroaniliny, aminofeno-
le, nitrotoluidyny, fenylenodwuaminy, toluileno-
dwuaminy, anizydyna, fenytydyna, dwufenyloami-
na, naftyloamina, aminonaftole, dwuaminonaftaleny
i zwłaszcza pochodne aniliny, zawierające kwaśne
grupy, jak kwas sulfanilowy, metanilowy, orta-
nilowy, anilidynosulfonowy, kwas anilino- ω -me-
tanosulfonowy, kwas aminodwubenzoesowy, kwa-
sy naftyloamino, mono-, -dwo- i -trójsulfonowe,
kwasy aminobenzoesowe, jak 2-hydroksy-5-ami-
nobenzoesowy, kwasy aminonaftolo-mono-, -dwo-
i -trójsulfonowe itd., a także związki zabarwione,
względnie związki o charakterze barwników, na
przykład kwas 4-nitro-4'-aminostylbenodwusulfo-
nowy, kwas 2-nitro-4', aminodwufenyloamino-4,3',
dwusulfonowy i zwłaszcza barwniki aminoazowe
lub aminoantrachinony albo ftalocyjaniny, które
zawierają przynajmniej jeszcze jedną grupę ami-
nową zdolną do reakcji, na przykład związki o
ogólnym wzorze 8 lub 9, w których X oznacza
wodór, chlorowec lub resztę kwasu sulfonowego,
R oznacza resztę etylenową, fenylenową lub dwo-
fenylenową, ewentualnie podstawioną, Z oznacza
wodór lub alkil, Pc oznacza resztę ftalocyjanino-
wą, W oznacza grupę HO- lub $-NH_2$ zaś n i m
oznaczają liczby 1, 2 lub 3.

Wprowadzenie podstawnika w pozycję 2 reszty
triazynowej może się odbywać też po kondensacji
z wyjściową dwuaminą lub po wytworzeniu barw-
nika.

Stosowane według wynalazku pochodne mono-

acylowe kwasu p-fenylenodwuaminosulfonowego
dwuazuje się w znany sposób. Sprzęganie zachodzi
także bardzo łatwo w środowisku wodnym. Po
sprzęgnięciu, jeżeli powstały barwnik zawiera w
reszcie składnika biernego grupy aminowe dające
się acylować, można go kondensować z wymienio-
nymi wyżej halogenkami kwasowymi, przy czym
w barwniku powinno się znajdować przynajmniej
jedno ugrupowanie reaktywne, wobec tego jeżeli
składnik czynny nie zawiera ugrupowania reak-
tywnego, należy stosować związki acylujące reak-
tywne względem włókna. Nawet jeżeli wybrano
składniki czynny i bierny, nie zawierające grupy
aminowej dającej się acylować, można przepro-
wadzić powstający barwnik w pochodną reaktyw-
ną przez kondensację ze środkiem acylującym, za-
wierającym aktywną względem włókna resztę acy-
lową, ewentualnie po zmydleniu występującej
grupy acyloaminowej. Jako hologenki kwasowe
stosuje się tu zwłaszcza zawierające co najmniej
dwa czynne atomy chloru związki triazynowe,
pirymidynowe, ftalazynowe, benzotiazalowe, ben-
zoksazolowe, chinazolinowe, lub chinoksalinowe.
W przypadku stosowania do kondensacji chlorku
cyjanurowego w otrzymanych produktach konden-
sacji można drogą powtórnej kondensacji zastę-
pować jeden atom chloru w reszcie dwuchloro-
triazynowej amoniakiem lub aminą.

Sposobem według wynalazku barwniki powyż-
sze otrzymuje się również tak, że dwuazuje się
kwas 1,4-fenylenodwuamino-2,5-dwusulfonowy,
łączy go ze składnikami biernymi, zwłaszcza taki-
mi, które sprzęgają się łatwo, jak 5-pirazolony, a
następnie otrzymane barwniki monoazowe, które
w reszcie dwuazowej mają wolną grupę aminową,
kondensuje się ze wspomnianymi środkami acylu-
jącymi zawierającymi podstawnik aktywny wzglę-
dem włókna.

Barwniki wytwarza się również tak, że dwuazuje
się pochodne monoacylowe kwasu p-fenylenodwu-
aminosulfonowego, zawierające grupy nitrowe,
a następnie sprzęga się je ze składnikami biernymi,
redukuje grupę nitrową w otrzymanym barw-
niku i dwuazuje, a powstały związek dwuazowy
sprzęga się ze składnikami biernymi, zwłaszcza ze
sprzęgającymi się w położeniu para aminami, jak
ksylidyna, toluidyna lub kwas Clevé i następnie
kondensuje się z wyżej wymienionymi reaktyw-
nymi halogenkami kwasowymi.

W barwnikach otrzymanych sposobem według
wynalazku, ruchliwe atomy chlorowca w podstaw-
nikach aktywnych względem włókna mogą być
łatwo zastępowane, na przykład przez reakcję z
trzeciorzędowymi aminami lub hydrazynami, jak
dwumetylohydrazyna, przy czym powstają reak-
tywne, których odczepialny podstawnik stanowi
czwartorzędową grupę amoniową lub hydrazono-
wą, związaną z atomem węgla, zwłaszcza reszty
heterocyklicznej taką, jak grupę o ogólnym wzo-
rze 10 lub 11, w którym Z_2 oznacza atom wodoru,
grupę aminową, ewentualnie podstawioną, wzglę-
dnie grupę alkoksylową lub merkaptu.

Według wynalazku barwniki mogą być również
wytworzone, jeżeli składnik czynny, otrzymany
przez dwuazowanie aminy o wzorze ogólnym 13,

w którym m oznacza dodatkową liczbę całkowitą nie większą niż 2 a Y oznacza ugrupowanie acylowe, sprzęga się ze składnikiem biernym, przy czym tak dobiera się substancje wyjściowe, aby składnik bierny lub wspomniane ugrupowanie acylowe Y zawierało ugrupowanie reaktywne. Korzystnie jest gdy jako składnik bierny stosuje się kwas barbiturowy lub pochodną 5-pirazolonu sprzęgającą się w pozycji 4, zaś jako składnik czynny dwuazowe związki amin o wzorze 13, w którym Y oznacza zawierającą chlor resztę triazynową, pirymidynową, ftalazynową, benzotiazolową, benzoooksazolową, chinazolinową lub chinoksalinową.

Można także z kwasem barbiturowym lub pirazolonem-5 sprzęgającym się w pozycji 4 z mostkiem azowym, korzystnie zawierającym grupę sulfonową sprzęgać związek dwuazowy o wzorze 14, w którym n oznacza całkowitą liczbę wartości najwyższej 2- Y oznacza resztę monochloro-1, 3, 5-trójazynową, dwu- lub trójchloropirydynową, resztę 2-chlorobenzotiazolo-SO₂ lub 2-chlorobenzotiazolo-CO- lub resztę chlorochinoksalino-CO-.

Barwniki według wynalazku nadają się do farbowania i drukowania najróżniejszych materiałów, zwłaszcza materiałów polihydroksylowych, o strukturze włóknistej, jak materiały celulozowe zarówno syntetyczne takie, jak z regenerowanej celulozy, jak i naturalne, takie jak celuloza, len, a zwłaszcza bawełna. Nadają się one przede wszystkim do barwienia metodą bezpośrednią z obfitej kąpieli farbiarskiej, z kąpieli zasadowej, ewentualnie z kąpieli wodnej z dużą zawartością soli, a także do farbowania metodą drukowania lub napawania, to jest przez nanoszenie barwnika na farbowany materiał przez drukowanie lub napawanie i utrwalanie go środkiem wiążącym kwas, ewentualnie z zastosowaniem ogrzewania.

W celu zwiększenia odporności wybarwień na obróbkę mokrą korzystne jest staranne płukanie ich zimną i gorącą wodą, ewentualnie z dodatkiem środków dyspergujących i środków ułatwiających wyługowywanie nie utrwalonych części barwnika.

Barwniki otrzymywane sposobem według wynalazku charakteryzują się znaczną trwałością oraz łatwością wymywania nie utrwalonych części barwników, jak również bardzo dobrą odpornością na pranie. W stosunku do znanych barwników z kwasów p-fenylenodwuaminomonosulfonowych, barwniki według wynalazku wykazują szereg zalet, na przykład korzystne zwłaszcza w szeregu żółcieni przesunięcie odcieni w kierunku krótszych fal widma, i odporność wybarwień na światło, a w pewnych wypadkach i na chlor, oraz większą trwałość past drukarskich.

Wynalazek wyjaśniają bliżej, nie ograniczając jego zakresu następujące przykłady w których części oznaczają części wagowe, procenty oznaczają procenty wagowe, a temperatura jest podana w stopniach Celsjusza.

Przykład I. Zbojętniony węglanem sodowym roztwór 26,8 części kwasu 1,4-fenylenodwuamino-2,5-dwusulfonowego dodaje się do wodnej zawiesiny 18,5 części chlorku cyjanurowego i miesza w temperaturze 0—5°, dodając kroplami

rozcieńczony roztwór wodorotlenku sodowego, tak, aby roztwór był słabo kwaśny. Po zakończeniu kondensacji zakwasza się 30 częściami 30% kwasu solnego i dwuazuje 25 częściami objętościowymi 4 n roztworu azotynu sodowego. Otrzymany, żółty roztwór związku dwuazowego dodaje się do ochłodzonego lodem roztworu 32,3 części kwasu 1-(2', 5', dwuchlorofenylo-3-metylo-5-pirazolono-4'-sulfonowego, zawierającego mały nadmiar węglanu sodowego. Po zakończeniu sprzęgania mieszaninę poreakcyjną zbojętnia się kwasem solnym i wysala oraz odsacza otrzymany barwnik dwuchlorotriazynowy. Pastę barwnika miesza się z mieszaniną, utworzoną z 5 części fosforanu dwusodowego i 5 części fosforanu jednosodowego i suszy w próżni w niskiej temperaturze. Barwnik farbuje bawełnę na czyste odcienie żółte.

Jeżeli jako składnik bierny stosuje się 22,4 części kwasu 1-hydroksynaftaleno-4-sulfonowego, wówczas otrzymuje się barwnik, barwiący bawełnę na odcienie czerwone.

Stosowany do reakcji kwas 1,4-fenylenodwuaminowy-2,5-dwusulfonowy otrzymuje się w ten sposób, że 210 części suchego siarczanu p-fenylenodwuaminy wprowadza się do 800 części 25% oleum i po rozpuszczeniu ogrzewa w ciągu godziny do temperatury 140° i miesza w tej temperaturze przez 4 godziny. Gęsty stop chłodzi się i wylewa do około 1000 części wody lodowej. Wydzielony kwas dwusulfonowy odsacza się na nuczy, przemyna wodą i suszy. Tak otrzymany kwas 1,4-fenylenodwuaminowy-2,5-dwusulfonowy stanowi szaro-biały proszek, trudno rozpuszczający się w wodzie, ale łatwo w rozcieńczonych alkaliach. Przez silne zakwaszenie obojętnego roztworu soli dwusodowej tego kwasu za pomocą kwasu solnego, wytrąca się ponownie kwas dwusulfonowy. Przez dwuazowanie, również i w nadmiarze kwasu azotowego, powstaje głównie jeden związek dwuazowy.

Częściowe odaminowanie przez redukcję odszczepienie grupy dwuazowej prowadzi do otrzymanie kwasu anilino-2,5-dwusulfonowego, co potwierdza budowę tego związku jako kwasu 2,5-dwusulfonowego.

Przykład II. Do roztworu barwnika dwuchlorotriazynowego, otrzymanego w sposób omówiony w przykładzie I, po zbojętnieniu sprzęganego roztworu, dodaje się 50 części 10% amoniaku i utrzymuje roztwór w ciągu 2 godzin w temperaturze 35°. Następnie wysala się utworzony barwnik monochlorotriazynowy, wyodrębnia go i suszy. Otrzymuje się barwnik, który barwi bawełnę na bardzo czyste odcienie żółte.

Jeżeli zamiast amoniaku stosuje się równoważną ilość etyloaminy, etanoloaminy lub dwuetanoloaminy, to otrzymuje się barwniki o podobnych właściwościach.

Przykład III. 31 części kwasu 4-acetyloamino-1-aminobenzeno-2,5-dwusulfonowego dwuazuje się w znany sposób 6,9 częściami azotynu sodowego i kwasem solnym, a następnie sprzęga z 38,4 częściami kwasu 1-naftylo-(2')-3, metylo-5-pirazolono, 4', 8'-dwusulfonowego w obecności kwaśnego węglanu. Do produktu reakcji dodaje

się tyle wodorotlenku sodowego, aby powstał roztwór 4% i ogrzewa w ciągu 2 godzin do temperatury 90°, w celu odszczerpienia grupy acetylowej. Po ochłodzeniu zakwasza się i wyodrębnia barwnik. Pastę barwnika rozpuszcza się w 500 częściach wody i roztwór wlewa do ochłodzonego lodem wodnego roztworu 18,5 części chlorku cyjanurowego i kondensuje w temperaturze 0—5° przy wartości pH około 6. Gdy w produkcie nie stwierdza się już obecności grupy aminowej, dodaje się roztwór 5 części fosforanu jednosodowego i 5 części fosforanu dwusodowego i wyodrębnia barwnik przez wysolenie i odsączenie. Barwnik ten farbuje bawełnę na odcienie żółte.

Kwas 4-acetyloamino-1-aminobenzeno-2,5-dwusulfonowy otrzymuje się w ten sposób, że 26,8 części kwasu p-fenylenodwuamino-2,5-dwusulfonowego rozpuszcza się w 600 częściach wody z dodatkiem 20 części objętościowych 40% roztworu wodorotlenku sodowego. Po dodaniu 11 części bezwodnika kwasu octowego roztwór miesza się w ciągu 30 minut w temperaturze 25°. Powstały związek monoacetylowy jest łatwo rozpuszczalny i można go stosować bezpośrednio w stanie surowym. Można go też wyodrębnić przez odparowanie roztworu do sucha lub przez wysolenie i odsączenie.

Przykład IV. 18,5 części chlorku cyjanurowego kondensuje się w znany sposób z 17,3 częściami kwasu m-aminobenzenosulfonowego. Do otrzymanego roztworu produktu monokondensacji dodaje się zobojętniony węglanem sodowym roztwór 26,8 części kwasu 1,4-fenylenodwuamino-2,5-dwusulfonowego i miesza w ciągu 3 godzin w temperaturze 30—40°, przy czym uwalniający się kwas mineralny zobojętnia się roztworem wodorotlenku sodowego. Otrzymany roztwór dwuazuje się 25 częściami objętościowymi 4 — n roztworu azotynu sodowego oraz kwasem solnym i wprowadza do wodnego roztworu kwasu 1-acetyloamino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowego z 30 częściami węgla sodowego. Powstały barwnik wysala się, odsącza i suszy. Barwi on bawełnę na odcienie fioletowo-czerwone.

Przykład V. Do obojętnego roztworu 26,8 części kwasu 1,4-fenylenodwuamino-2,5-dwusulfonowego dodaje się roztwór 22 części 2, 4, 5, 6-

-czterochloropirymidyny i ogrzewa mieszaninę tak długo w temperaturze 50—60°, aż czterochloropirydyna nie będzie wykrywalna. Wartość pH roztworu utrzymuje się przy tym za pomocą węgla sodowego w granicach 5—7. Otrzymany roztwór produktu reakcji chłodzi się, zakwasza i dwuazuje azotynem sodowym. Związek dwuazowy sprzęga się następnie w obecności węgla sodowego z 32,5 częściami kwasu 4-2', 5'-dwuchlorofenyleno-3-metylo-5-pirazolono-4'-sulfonowego i wyodrębnia oraz suszy powstały barwnik. Barwi on bawełnę na mocne odcienie żółte.

Przykład VI. Do zobojętnionego węglanem sodowym roztworu 38,7 części kwasu 4-(4'-amino-benzoiloamino)-1-aminobenzeno-2,5 - dwusulfonowego, otrzymanego przez kondensację 1 mola chlorku nitrobenzoilu z 1 molem kwasu 1,4-fenylenodwuamino-2,5-dwusulfonowego i następnie redukcję grupy nitrowej, dodaje się obojętny roztwór produktu monokondensacji 18,4 części chlorku cyjanurowego i 21,7 części kwasu 1-amino-2-karboksybenzeno-4-sulfonowego, po czym miesza się w ciągu 2 godzin w temperaturze 40°. Po zakończonej kondensacji dwuazuje się w znany sposób 6,9 częściami azotynu sodowego z kwasem solnym i zawieszinę związku dwuazowego wprowadza się do roztworu 12,8 części kwasu barbiturowego, 4 części wodorotlenku sodowego i 25 części węgla sodowego w 400 częściach wody. Po zakończonym sprzęganiu barwnik monoazowy wysala się chlorkiem sodowym, odsącza i suszy. Barwi on bawełnę na bardzo czyste odcienie zielonawo-żółte.

Jeżeli jako składnik bierny stosuje się kwas 1-(2', 5'-dwuchlorofenylo)-3-metylo-5-pirazolono-4'-sulfonowy, to otrzymuje się barwnik, który farbuje bawełnę na odcienie żółte, nieco bardziej czerwono.

Z kwasem 1-benzoiloamino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowym otrzymuje się barwnik, dający wybarwienie czerwone.

W poniższej tabeli podano dalsze przykłady barwników, które otrzymuje się, gdy składniki czynne, wytwarzane przez kondensację związków acylowych z kolumny I z kwasem 1,4-fenyleno-dwuamino-2,5-dwusulfonowym, dwuazuje się i sprzęga ze składnikami biernymi, wymienionymi w kolumnie II. W kolumnie III tabeli podano otrzymywany odcień wybarwień.

	I	II	III
1	kwas-2,4-dwuchloro-6-feniloamino-1, 3, 4-triazyno-3-sulfonowy	kwas-1-fenilo-3-metylo-5-pirazolono-4'-sulfonowy	żółty
2	"	kwas 1-fenilo-3-karboksy-5-pirazolono-4'-sulfonowy	żółty
3	"	kwas 1-naftylo-(2')-3-metylo-5-pirazolono-4', 8'-dwusulfonowy	żółto-żółty
4	chlorek cyjanurowy	"	"
5	2, 4, 5, 6-czterochloropirymidyna	"	"
6	chlorek cyjanurowy	kwas 1-fenilo-3-karboksy-5-pirazolono-4'-sulfonowy	"
7	chlorek kwasu 2, 3-dwuchlorochinoksalino-6-karboksylowego	"	"
8	"	kwas 1-fenilo-3-metylo-5-pirazolono-4'-sulfonowy	"

	I	II	III
9	chlorek kwasu 2,3-dwuchlorochi-noksalino-6-karboksylowego	kwas 1-fenilo-3-metylo-5-pirazolono-2', 5'-dwusulfonowy	żółty
10	chlorek kwasu 4,5-dwuchloropiry-dazono-(6)-propionowego	"	"
11	2, 4, 6-trójkloropirymidyna	"	"
12	2, 4-dwuchloro-6-amino-1, 3, 5-triazyna	kwas 1-(2'-chlorofenilo)-3-metylo-5-pirazolono-5'-sulfonowy	"
13	2, 4-dwuchloro-6-(β -oksyetyloami-no)-1, 3, 5-triazyna	"	"
14	2, 4-dwuchloro-6-(anilino- -meta-nosulfo)-1, 3, 5-triazyna	"	"
15	chlorek cyjanurowy	"	"
16	2, 4-dwuchloro-6-(2'-karboksyfe-nyloamino)-1, 3, 5-triazyna	kwas 1-(2'-chlorofenilo)-3-metylo-5-pirazolono-5'-sulfonowy	żółty
17	"	3-metylo-5-pirazolon	"
18	kwas 2, 4-dwuchloro-6-feniloami-no-1, 3, 5-triazyno-3'-sulfonowy	3-karboksy-5-pirazolon	"
19	"	kwas 1-acetyloamino-8-hydroksynaftale-no-3,6-dwusulfonowy	czerwono-fioleto-wy
20	"	kwas 1-benzoiloamino-8-hydroksynafta-leno-3,6-dwusulfonowy	"
21	"	kwas 2-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfo-nowy	szkarłat
22	"	kwas 2-acetyloamino-8-hydroksynaftale-no-6-sulfonowy	"
23	"	kwas 1-hydroksynaftaleno-3,6-dwusul-fonowy	czerwony
24	kwas 2, 4-dwuchloro-6-feniloami-no-1, 3, 5-triazyno-3'-sulfonowy	kwas 1-hydroksynaftaleno-3,8-dwusulfo-nowy	niebieskawo-czerwony
25	"	kwas 1-hydroksynaftaleno-4,8-dwusulfo-nowy	"
26	"	kwas 2-hydroksynaftaleno-6-sulfonowy	szkarłat
27	"	kwas 2-acetyloamino-5-hydroksynaftale-no-7-sulfonowy	czerwonawo-poma-rańczowy
28	"	produkt podwójnej kondensacji chlorku cyjanurowego, kwasu metanilowego i kwasu 2-amino-5-hydroksynaftaleno-7-sulfonowego *)	"
29	"	produkt podwójnej kondensacji chlorku cyjanurowego kwasu metanilowego i kwasu 1-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowego	czerwono-fiole-towy
30	kwas 2, 4-dwuchloro-6-feniloami-no-1, 3, 5-triazyno-3'-sulfonowy	kwas 2-amino-8-hydroksynaftaleno-6-sulfonowy sprzęgnięty w kwaśnym środowisku	czerwony
31	chlorek kwasu α , β -dwuchloropro-pionowego	kwas 1-(2', 5'-dwuchlorofenilo)-3-mety-lo-5-pirazolono-4'-sulfonowy	żółty
32	chlorek kwasu akrylowego	"	"
33	chlorek cyjanurowy	kwas 1-benzoiloamino-5-hydroksynafta-leno-3,6-dwusulfonowy	czerwono-fiole-towy
34	kwas 2, 4-dwuchloro-6-feniloami-no-1, 3, 5-triazyno-2'-sulfonowy lub -4'-sulfonowy	kwas 1-fenilo-3-etylo-5-pirazolono-4'-sulfonowy lub -3'-sulfonowy	żółty
35	2, 4-dwuchloro-6-fenilo-N-metylo-amino-1, 3, 5-triazyna	"	"
36	2, 4-dwuchloro-6-metoksy-1, 3, 5-triazyna	kwas 1-fenilo-3-metylo-5-pirazolono-4'-sulfonowy lub -3'-sulfonowy	żółty
37	2, 4-dwuchloro-6-morfolino-1, 3, 5-triazyna	"	"
38	2, 4, 6-trójkloro-5-bromopirymi-dyna	kwas 1-fenilo-3-metylo-5-pirazolono-2', 5'-dwusulfonowy	"
39	2, 4, 5, 5-czterochloropirymidyna	kwas 1-benzoiloamino-8-hydroksynafta-leno-3,6-dwusulfonowy	czerwono-fioletowy

	I	II	III
40	chlorek kwasu 2,3-dwuchlorochinoksalino-6-karboksylowego	kwas 1-benzoiloamino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy	czerwono-fioletowy
41	2,4-dwuchloro-6-amino-1,3,5-triazyna	kwas 1-amino-8-hydroksy-2-(2'-karboksy-4'-sulfofenyloazo)-naftaleno-3,6-dwusulfonowy	zielonkawo-niebieski
42	"	kwas 1-amino-8-hydroksy-2-(4'-sulfofenyloazo)-naftaleno-3,6-dwusulfonowy	"
43	"	kwas 1-amino-8-hydroksy-2-(4'-acetyloamino-2',5'-dwusulfofenyloazo)-naftaleno-3,6-dwusulfonowy	ciemnoniebieski
40	2,4-dwuchloro-6-amino-1,3,5-triazyna	miedziowy związek kompleksowy barwnika z rezorcyny i dwuazowanego kwasu 2-aminofenolo-4-sulfonowego	brunatny
45	kwas 2,4-dwuchloro-6-feniloamino-1,3,5-triazyno-2'-sulfonowy względnie -4'-sulfonowy	acetoacetyloaminobenzen	żółty
46	"	2,4-dwuoksychinolina	"

*) kwas metanilowy oznacza kwas m-aminobenzenosulfonowy.

Przykład VII. 41,8 części kwasu 4-(4'-nitrobenzoiloamino)-1-aminobenzeno-2,5 - dwusulfonowego dwuazuje się w roztworze kwasu solnego i sprzęga z 32,3 częściami kwasu 1-(2',5'-dwuchlorofenylo)-3-metylo-5-pirazolono-4'-sulfonowego w roztworze kwaśnego węgla sodowego. W otrzymanym barwniku redukuje się grupę nitrową do aminowej za pomocą siarczku sodowego w nieco podwyższonej temperaturze i wyodrębnia barwnik aminoazowy. Rozpuszcza się go ponownie w 500 częściach wody i dwuazuje 6 częściami azotynu sodowego z dodatkiem 30 części stężonego kwasu solnego. Po zubożeniu nadmiaru kwasu azotowego dodaje się 10 części 3-metyloaniliny i doprowadza sprzęganie do końca przez dodatek stężonego roztworu octanu sodowego. Wysala się otrzymany barwnik disazowy, odsącza i ponownie rozpuszcza w 500 częściach wody. Do roztworu dodaje się 24 części 2,4,5,6-czterochloropirymidyny, ogrzewa w ciągu kilku godzin w temperaturze 50—60° i utrzymuje wartość pH w granicach 6—7. Po zakończonej kondensacji wysala się barwnik, odsącza i suszy. Barwi on bawełnę na odcienie czysto żółte.

Jeżeli jako środek kondensacji stosuje się odpowiednią ilość kwasu 2,4-dwuchloro-6-feniloamino-1,3,5-triazyno-3'-sulfonowego lub chlorek kwasu 2,3-dwuchlorochinoksalino-6-karboksylowego, wówczas otrzymuje się barwniki, które barwią bawełnę na odcienie żółte.

Stosując zamiast 3-metyloaniliny odpowiednie ilości p-ksylidyny lub 3-acetyloamino-1-aminobenzenu, otrzymuje się barwniki o podobnych właściwościach.

Jeżeli zamiast wspomnianego związku pirazolono-2,5 stosuje się inny związek pirazolono-2,5, jak kwas 1-naftylo-(2')-3-metylo-5-pirazolono-4',8'-dwusulfonowy względnie 1-fenilo-3-metylo-5-pirazolono-4'-sulfonowy lub -2',5'-dwusulfonowy to otrzymuje się barwniki również o podobnych właściwościach.

Stosując jako wskaźnik czynny kwas 4-(3'-nitrobenzoiloamino)-1-aminobenzeno-2,5 - dwusulfonowy i postępując w sposób podany w tym przy-

kładzie, otrzymuje się barwnik, który barwi bawełnę również na odcienie żółte.

Przykład VIII. 60,2 części soli sodowej barwnika azowego o wzorze 12, otrzymanego przez sprzęgnięcie dwuazowanego kwasu 4-acetyloamino-1-aminobenzeno-2,5-dwusulfonowego z kwasem 1-(2',5'-dwuchlorofenylo)-3-metylo-5-pirazolono-4'-sulfonowego i następnie odszczerpienie grupy acetylowej, rozpuszcza się w 400 częściach wody i wprowadza do wodnej, chłodzonej lodem zawiesiny 18,5 części chlorku cyjanurowego. Miesza się w ciągu 4—6 godzin w temperaturze 5—10° i równocześnie zubożnia rozcieńczonym roztworem wodorotlenku sodowego powstający kwas mineralny. Do otrzymanej pochodnej dwuchlorotriazynowej dodaje się następnie 48,9 części kwasu 1-amino-4-(3'-aminofeniloamino)-antrachino-2,4 - dwusulfonowego, ogrzewa do temperatury 50—60° i utrzymuje w tej temperaturze w ciągu 4—6 godzin, dodając roztworu węgla sodowego tak, aby utrzymywać wartość pH w granicach 5—6,5. Po zakończonej kondensacji wysala się otrzymany zielony barwnik, odsącza go i suszy. Barwi on bawełnę na silne odcienie żółtawo-zielone.

Jeżeli jako składnik błękitu stosuje się kwas 1-amino-4-(4'-aminofeniloamino) - antrachino-2,3'-dwusulfonowy, to otrzymuje się barwnik o podobnych właściwościach.

Przykład IX. Do drobnej zawiesiny wodnej 18,5 części chlorku cyjanurowego dodaje się zubożniony wodorotlenkiem sodowym roztwór 53,6 części kwasu 1,4-fenylendwuamino-2,5-dwusulfonowego i miesza początkowo w ciągu 1—2 godzin w temperaturze 5°, a następnie ogrzewa i utrzymuje w ciągu 3 godzin w temperaturze 30—40°. Wartość pH reguluje się przez dodawanie roztworu wodorotlenku sodowego tak, aby utrzymać odczyn słabo kwaśny do obojętnego. Po zakończonej kondensacji chłodzi się do temperatury 0°, zakwasza kwasem solnym i tetrazuje roztworem 13,8 części azotynu sodowego. Roztwór związku tetrazowego wlewa się do roztworu, zawierającego 64,6 części kwasu 1-(2',5'-dwuchlorofenylo)-3-metylo-

-5-pirazolono-4'-sulfonowego i 50 części kwaśnego węgla sodowego. Powstały barwnik disazowy wysala się, odsącza i suszy. Barwi on bawełnę na trwałe, czyste odcienie żółte.

Jeżeli chlorek cyjanurowy kondensuje się najpierw w temperaturze 0—0° z kwasem p-fenylodwuamino-2,5-dwusulfonowym, wówczas otrzymuje się barwnik, który barwi bawełnę na odcienie żółte, nieco czerwone.

Zastąpienie użytego wyżej związku pirazolowego kwasem 1-(2'-chlorofenilo)-3-metylo-5-pirazolono-5'-sulfonowym lub kwasem 1-fenilo-3-metylo-5-pirazolono-3'-względnie -4', względnie -2', 5'-dwusulfonowym, albo kwasem 1-naftylo-(2')-3-metylo-5-pirazolono-4', 8'-dwusulfonowym, prowadzi do barwników o podobnych właściwościach.

Przykład X. Zobojetniony węglanem sodowym roztwór 26,8 części kwasu 1,4-fenylendwuamino-2,6-dwusulfonowego dodaje się do wodnej zawiesiny 18,5 części chlorku cyjanurowego i miesza w temperaturze 0—5°, dodając kroplami rozcieńczony roztwór wodorotlenku sodowego w celu utrzymania odczynu słabo kwaśnego. Po zakończonej kondensacji zakwasza się 30 częściami 30% kwasu solnego i dwuazuje 25 częściami objętościowymi 4 n roztworu azotynu sodowego. Otrzymany, żółty roztwór dwuazowy wprowadza się do ochłodzonego lodem i zawierającego mały nadmiar węgla sodowego roztworu 32,3 części kwasu 1-(2', 5'-dwuchlorofenilo)-3-metylo-5-pirazolono-4'-sulfonowego. Po zakończeniu sprzęgania dodaje się 50 części 10% roztworu wodnego amoniaku i utrzymuje mieszaninę w ciągu 3 godzin w temperaturze 30—40°. Powstały barwnik monochlorotriazynowy wysala się i odsącza. Barwi on bawełnę na trwałe, czyste odcienie zielonawo-żółte.

Odpowiedni barwnik dwuchlorotriazynowy, który otrzymuje się jeżeli wyodrębnia się barwnik bezpośrednio po sprzęgnięciu, barwi na praktycznie te same odcienie.

Stosując jako składnik bierny kwas barbiturowy otrzymuje się barwnik również barwiący na odcień zielonawo-żółty. Z kwasem 2-acetyloamino-5-hydroksynaftaleno-7-sulfonowym otrzymuje się żółtawy oranż, z kwasem 2-hydroksynaftaleno-6-sulfonowym czerwony oranż, a z kwasem 1-hydroksynaftaleno-4-sulfonowym otrzymuje się barwnik barwiący na czerwono-pomarańczowy.

Stosowany do reakcji kwas 1, 4-dwuaminobenzenu-2,6-dwusulfonowy otrzymuje się w ten sposób, że po oddzieleniu kwasu 1,4-dwuaminobenzenu-2,5-dwusulfonowego przesącz zobojetnia się węglanem wapniowym, usuwa siarczan wapniowy, zagęszcza, zakwasza kwasem solnym i traktuje chlorkiem sodowym w celu wysolenia. Kwas p-fenylendwuamino-2,6-dwusulfonowy wytrąca się w postaci soli jednosodowej.

Przykład XI. 26,8 części kwasu p-fenylendwuamino-2,5-dwusulfonowego rozpuszcza się w 500 częściach wody ze stechiometrycznie obliczoną ilością wodorotlenku sodowego. Roztwór zakwasza się 25 częściami objętościowymi 30% kwasu solnego i chłodząc lodem dwuazuje roztworem 6,9 części azotynu sodowego. Związek dwuazowy sprzęga się z 28,7 częściami kwasu 1-(2'-chlorofe-

nylo)-3-metylo-5-pirazolono-5'-sulfonowego w obecności węgla sodowego, po czym zakwasza się i wysala oraz odsącza powstały barwnik aminoazowy. Pastę barwnika rozpuszcza się następnie w wodzie, zobojetnia węglanem sodowym i traktuje 34,3 częściami soli sodowej kwasu 2,4-dwuchloro-6-feniloamino-1, 3, 5-triazyno-3'-sulfonowego. Mieszaninę utrzymuje się w ciągu kilku godzin w temperaturze 40—60°, nastawiając wartość pH w granicach 5, 6, aż przestanie ona ulegać zmianie. Powstały barwnik barwi bawełnę na bardzo czyste odcienie żółte.

Jeżeli jako środek acylujący stosuje się odpowiednią ilość 2, 4, 5, 6-czterochloropirymidyny i kondensację prowadzi się w ciągu kilku godzin w temperaturze 80—90°, to otrzymuje się barwnik, który barwi bawełnę również na czyste odcienie żółte.

Przykład XII. 31 części kwasu 4-acetyloamino-1-aminobenzenu-2,5-dwusulfonowego dwuazuje się i sprzęga w słabo kwaśnym środowisku z 22,3 częściami kwasu 1-aminonaftaleno-6-sulfonowego. Do otrzymanego czerwonego roztworu dodaje się roztwór 18,5 części chlorku cyjanurowego w 60 częściach acetonu i miesza w temperaturze 0—5°, przy wartości pH wynoszącej —4—6 aż do zaniku chlorku cyjanurowego. Wówczas dodaje się 40 części 10% roztworu wodnego amoniaku i kondensuje w ciągu 3 godzin w temperaturze 40°. Powstały barwnik manochlorotriazynowy wyodrębnia się i suszy. Barwi on bawełnę na odcienie żółte.

Analogiczny barwnik z kwasem 1-aminonaftaleno-8-sulfonowym jako składnikiem biernym barwi bawełnę na nieco czerwone odcienie żółte.

Przykład XIII. 31 części kwasu 4-acetyloamino-1-aminobenzenu-2,6-dwusulfonowego dwuazuje się w zwykły sposób 6,9 częściami azotynu sodowego z kwasem solnym i sprzęga z 38,4 częściami kwasu 1-naftylo-(2')-3-metylo-5-pirazolono-4', 8'-dwusulfonowego w obecności kwaśnego węgla sodowego. Następnie dodaje się tyle wodorotlenku sodowego, aby otrzymać roztwór 4% i ogrzewa w ciągu 2 godzin do temperatury 90° w celu odszczepienia grupy acetylowej. Po ochłodzeniu zakwasza się i wyodrębnia barwnik. Pastę barwnika rozpuszcza się w 500 częściach wody, wlewa do ochłodzonego lodem wodnego roztworu 18,5 części chlorku cyjanurowego i kondensuje w temperaturze 0—5° przy wartości pH około 6. Gdy nie można już wykryć grupy aminowej, do mieszaniny poreakcyjnej dodaje się roztwór 5 części fosforanu jednosodowego i 5 części fosforanu dwusodowego i wyodrębnia barwnik przez wysolenie i odsączenie. Barwi on bawełnę na odcienie żółte.

Kwas 4-acetyloamino-1-aminobenzenu-2,6-dwusulfonowy otrzymuje się na przykład w ten sposób, że 26,8 części kwasu 1,4-fenylendwuamino-1,6-dwusulfonowego rozpuszcza się w 250 częściach wody i 20 częściach 30% roztworu wodorotlenku sodowego, a następnie monoacyluje 10,5 częściami bezwodnika kwasu octowego w temperaturze pokojowej.

Przykład XIV. Do zobojetnionego węglanem sodowym roztworu 38,7 części kwasu 4-(4'-

-aminobenzoilamino)-1-aminobenzono-2,6 - dwusulfonowego, otrzymanego przez kondensację 1 mola chlorku 4-nitrobenzoilowego z 1 molem kwasu 1,4-fenilenodwuamino-2,6-dwusulfonowego i następnie zredukowanie grupy nitrowej, dodaje się obojętny roztwór produktu monokondensacji 18,4 części chlorku cyjanurowego z 21,7 częściami kwasu 1-amino-2-karboksybenzeno-4-sulfonowego i miesza w ciągu 2 godzin w temperaturze 40°. Po zakończonej kondensacji produkt dwuazuje się w znany sposób 6,9 częściami azotynu sodowego z kwasem solnym i zawiesziną związku dwuazowego wprowadza do roztworu, sporządzonego z 12,8 części kwasu barbiturowego, 4 części wodorotlenku sodowego i 25 części węglanu sodowego w 400 częściach wody. Po zakończeniu sprężania wytrąca się barwnik monoazowy chlorkiem sodowym, odsącza i suszy. Barwi on bawełnę na bardzo czyste odcienie zielonawo-żółte.

Przykład XV. 41,8 części kwasu 4-(4'-nitrobenzoilamino)-1-aminobenzono-2,6 - dwusulfonowego dwuazuje się w środowisku kwasu solnego i spręga z 32,3 częściami kwasu 1-(2', 5'-dwuchlorofenilo)-3-metylo-5-pirazolono-4' - sulfonowego w roztworze kwaśnego węglanu sodowego. W powstałym barwniku redukuje się grupę nitrową do aminowej za pomocą siarczku sodowego w nieco podwyższonej temperaturze i wyodrębnia barwnik aminoazowy. Barwnik ten rozpuszcza się ponownie w 500 częściach wody i dwuazuje 6 częściami azotynu sodowego z 30 częściami stężonego kwasu solnego. Po wyeliminowaniu nadmiaru kwasu azotowego dodaje się 10 części 3-metyloaniliny, doprowadzając sprężanie do końca za pomocą dodatku stężonego roztworu octanu sodowego. Barwnik disazowy wysala się, odsącza i znów rozpuszcza w 500 częściach wody. Do roztworu dodaje się 24 części 2, 4, 5, 5-czterochloropirymidyny, ogrzewa w ciągu kilku godzin w temperaturze 50° i utrzymuje wartość pH w granicach 6—7. Po zakończonej kondensacji barwnik wysala się, odsącza i suszy. Barwi on bawełnę na czyste odcienie żółte.

Jeżeli jako składnik kondensacji stosuje się odpowiednią ilość kwasu 2,4-dwuchloro-6-fenylamino-1, 3, 5-triazyno-3'-sulfonowego lub chlorku kwasu 2,3-dwuchlorochinoksyli-6-karboksylowego, to otrzymuje się barwniki, barwiące bawełnę również na odcienie żółte.

Przykład XVI. 0,01 mola barwnika, otrzymanego w sposób podany w pierwszym ustępie przykładu II, rozpuszcza się w 800 częściach wody i do roztworu dodaje kroplami 6 części asymetrycznej dwumetylohydrazyny. Po godzinnym mieszaniu w temperaturze pokojowej wysala się barwnik chlorkiem sodowym, odsącza i suszy pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze 40°. Barwi on bawełnę na odcienie żółte. Analiza wykazuje, że barwnik ten nie zawiera już ruchomego atomu chloru.

Przykład XVII. 26,8 części kwasu p-fenilenodwuamino-2,5-dwusulfonowego dwuazuje się i spręga z 25,4 częściami kwasu 1-fenilo-3-metylo-5-pirazolono-3'-sulfonowego. Monoazowy barwnik dwuazuje się ponownie i związek dwuazowy sprę-

ga w roztworze kwaśnego węglanu sodowego z 52,3 częściami produktu kondensacji z 1 mola chlorku cyjanurowego, 1 mola kwasu 1-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowego i 1 mola aniliny. Otrzymany barwnik disazowy barwi bawełnę na odcienie fioletowe. Sposób farbowania. 2 części barwnika rozpuszcza się w 100 częściach wody i roztworem tym napawa w napawarce tkaninę bawełnianą, wyciskając nadmiar cieczy tak, że ilość roztworu barwnika, zatrzymana w materiale, wynosiła 75% ciężaru tego materiału. Nasycony roztworem barwnika materiał suszy się i następnie impregnuje w temperaturze pokojowej roztworem który w 1 litrze zawiera 10 części wodorotlenku sodowego i 300 części chlorku sodowego. Nadmiar cieczy odciska się tak, aby materiał zawierał jej 75% w stosunku do swojego ciężaru, po czym paruje się go w ciągu 60 sekund w temperaturze 100—101°. Po parowaniu materiał płucze się, traktuje 0,5% roztworem kwaśnego węglanu sodowego, ponownie płucze, ogrzewa 15 minut w temperaturze wrzenia w 0,3% roztworze niejonowego środka piorącego, jeszcze raz płucze i suszy.

Sposób drukowania. 2 części barwnika miesza się z 20 częściami mocznika, rozpuszcza w 28 częściach wody i miesza z 40 częściami 5% zagęszczacza z alginianu sodowego, po czym dodaje się 10 części 10% roztworu węglanu sodowego. Otrzymaną pastą drukuje się na tkaninie bawełnianej w wałkowej maszynie drukarskiej i zadrukowany materiał suszy, a następnie paruje w ciągu 8 minut w temperaturze 100° parą nasyconą, po czym płucze się starannie zimną i gorącą wodą i suszy.

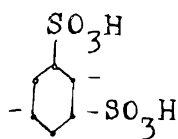
Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania barwników azowych, zawierających ugrupowanie reaktywne oraz resztę kwasu m- lub p-fenilenodwusulfonowego, zwłaszcza resztę o wzorze 2, umieszczoną między dwoma mostkami azowymi, korzystnie jednak między jednym mostkiem azowym i grupą acyloaminową, która ewentualnie zawiera mostek azowy oraz która posiada ugrupowanie reaktywne w przypadku nieobecności tego ugrupowania w składniku biernym, **znamienny tym**, że ze składnikiem biernym spręga się składnik czynny, zawierający resztę kwasu m- lub p-fenilenodwusulfonowego, a następnie, jeżeli uzyskany barwnik nie zawiera przynajmniej jednego ugrupowania reaktywnego, poddaje się go kondensacji środkiem acylującym, zawierającym ugrupowanie reaktywne względem włókna, po czym otrzymany barwnik ewentualnie przeprowadza się w czynny związek czwartorzędowy.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że barwnik azowy, zawierający resztę o wzorze 2 oraz dającą się acylować grupę aminową, kondensuje się przy grupie aminowej z halogenkiem kwasowym, zawierającymi ugrupowanie reaktywne.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że składnik czynny, otrzymany przez dwuazowa-

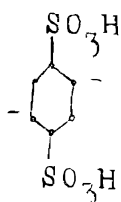
nie aminy o ogólnym wzorze 13, w którym m oznacza dodatnią liczbę całkowitą nie większą niż 2, a Y oznacza ugrupowanie acylowe, sprzęga się ze składnikiem biernym, przy czym materiały wyjściowe dobiera się tak, aby składnik bierny lub wspomniane ugrupowanie acylowe Y zawierało ugrupowanie reaktywne.

4. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że jako składnik bierny stosuje się kwas barbiturowy lub pochodną 5-pirazolonu, sprzęgającą się w pozycji 4, a jako składnik czynny związki dwuazowe otrzymane z amin o wzorze 13, w którym Y oznacza zawierającą chlor resztę triazynową, pirymidynową, ftalazynową, benzotiazolową, benzooksazolową, chinazolinową lub chinoksalinową.
5. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że jako hologenek kwasowy stosuje się zawierający co najmniej dwa czynne atomy chloru związek triazynowy, pirymidynowy, ftalazynowy, benzotiazolowy, benzooksazolowy, chinazolinowy, lub chinoksalinowy.

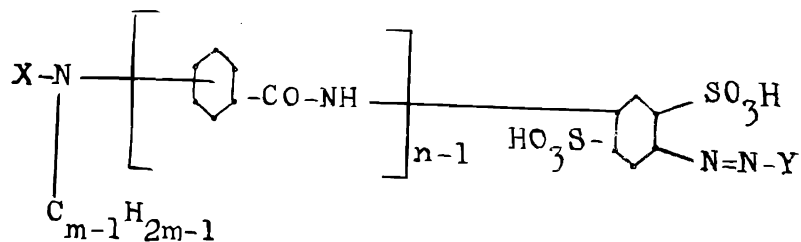
6. Sposób według zastrz. 5, **znamienny tym**, że barwnik kondensuje się z chlorkiem cyjanurowym, po czym drogą powtórnej kondensacji zastępuje się amoniakiem lub aminą jeden atom chloru w reszcie dwuchlorotriazynowej.
7. Sposób według zastrz. 1—6, **znamienny tym**, że barwniki przeprowadza się w związek czwartorzędowy, za pomocą traktowania trzeciorzędowymi aminami lub hydrazynami, zwłaszcza dwumetylohydrazyną.
8. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że z kwasem barbiturowym lub pirazolonem-5 sprzęgającym się w pozycji 4 z mostkiem azowym, korzystnie zawierającym grupę kwasu sulfonowego, sprzęga się związek dwuazowy o wzorze 14, w którym n oznacza całkowitą liczbę o wartości najwyższej 2, Y oznacza resztę monochloro-1, 3, 5-trójazynową, dwu- lub trójkloropirydynową, resztę 2-chlorobenzotiazolo-SO₂ lub 2-chlorobenzotiazolo-CO- lub resztę chlorochinoksalino-CO-.



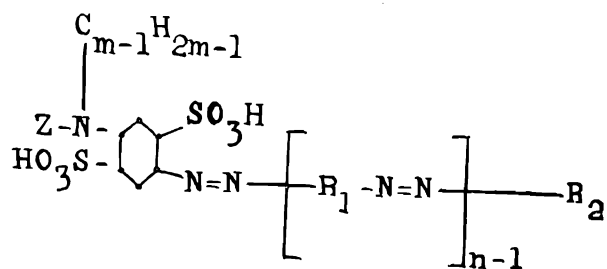
WZÓR 1



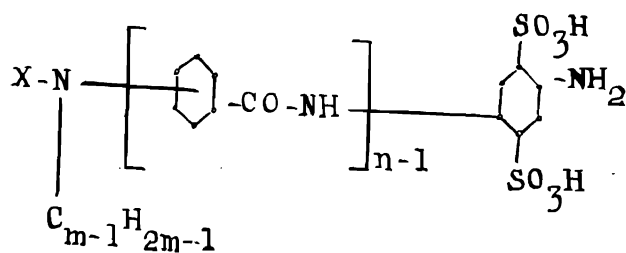
WZÓR 2



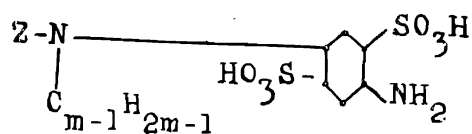
WZÓR 3



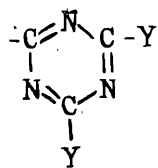
WZÓR 4



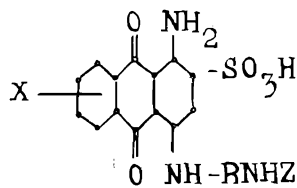
WZÓR 5



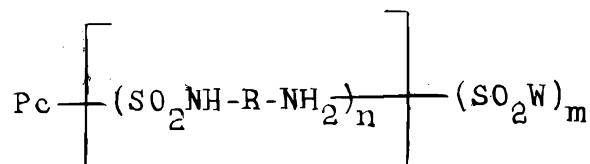
WZÓR 6



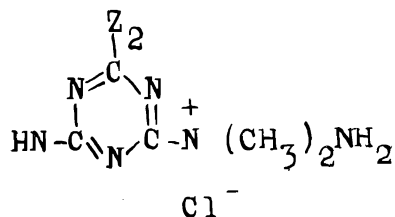
WZÓR 7



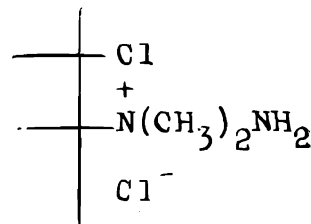
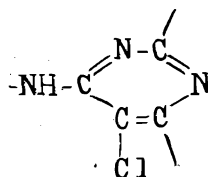
WZÓR 8



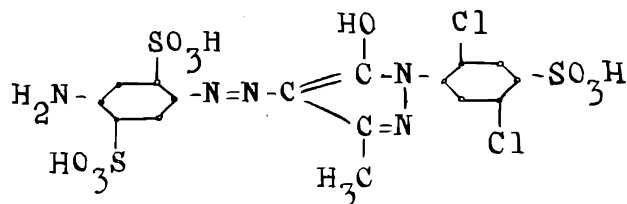
WZÓR 9



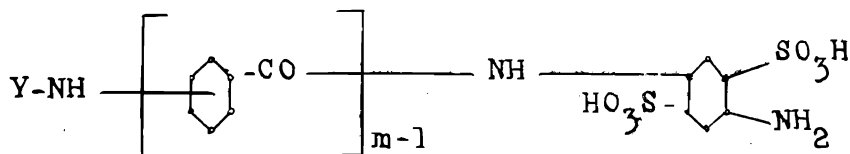
WZÓR 10



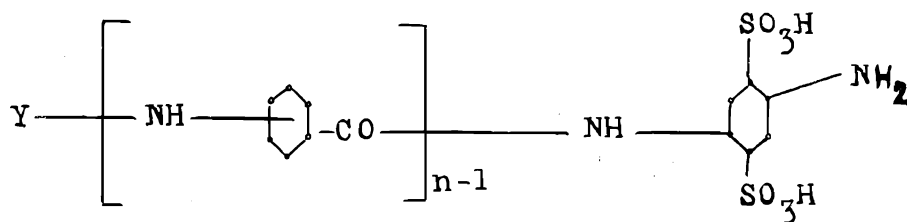
WZÓR 11



WZÓR 12



WZÓR 13



WZÓR 14