



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 27.11.1969 (P. 137156)

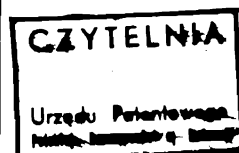
Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 31.03.1973

Opis patentowy opublikowano: 30.04.1976

MKP C09b 62/74

Int. Cl.² C09B 62/74



Twórca wynalazku _____

Uprawniony z patentu: Michaił Aleksandrowicz Czekalin, Nadieżda Fiedorowna Nikołajewa, Kapitalina Michaiłowna Sidniewa, Wiera Pawłowna Bojno-Rodziejewicz, Moskwa (Związek Socjalistycznych Republik Radzieckich)

Sposób wytwarzania aktywnych barwników azowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych aktywnych barwników azowych, przydatnych zwłaszcza do farbowania włókien proteinowych, celulozowych i skóry.

Wynalazek obejmuje otrzymywanie nowych aktywnych barwników azowych nie zawierających auksochromowych amino- lub hydroksygrup, bezpośrednio związanych z pierścieniem aromatycznym, o wzorze ogólnym 1, w którym A oznacza pierścienie benzenowy lub naftalenowy, R_1 oznacza jednakowe lub różne grupy $-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H}$, $-\text{SO}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2-\text{OSO}_3\text{H}$, lub jeden z podstawników R_1 oznacza wodór, R_2 oznacza jednakowe lub różne atomy i grupy: wodór, Cl, NO_2 , $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, $-\text{CF}_3$, $-\text{CH}_3$, $-\text{SO}_2\text{NH}_2$, $-\text{SO}_2\text{NHCH}_3$, $-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$, i $-\text{SO}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, R_3 oznacza wodór lub grupy $-\text{N}=\text{N}-\text{Ar}$, $-\text{N}=\text{N}-\text{Ar}-$, $-\text{N}=\text{N}-\text{Ar}$, w których Ar oznacza rodnik fenylo- 10 wy lub naftylo- 15 wy, zawierające podstawniki R_1 i R_2 o wyżej podanym znaczeniu, n — oznacza liczbę całkowitą 1—3.

Aktywne azowe otrzymane sposobem według wynalazku zabarwiają włókna proteinowe (wełnę, jedwab naturalny), skórę i włókna celulozowe (bawełniane i wiskozowe) na żółto, pomarańczowo i brązowo.

Sposób wytwarzania barwników o wzorze ogólnym 1, polega na tym, że na związek dwuazowy o wzorze ogólnym 2, działa się siarczynem sodowym lub na związek dwuazowy o wzorze ogólnym 3, 20 30

2

nym 3, działa się siarczynem sodowym i otrzymany sulfonian dwuazoniowy poddaje się reakcji ze związkiem dwuazowym o wzorze 2.

We wzorach 2 i 3 podstawniki R_1 , R_2 , R_3 oraz n mają wyżej podane znaczenie, przy czym gdy R_1 oznacza wodór, nie mniej niż jeden z podstawników R_2 powinien być grupą $-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ lub $-\text{SO}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$.

W celu wytworzenia symetrycznych aktywnych barwników azowych najkorzystniej jest stosować 2 mole związku dwuazowego o wzorze 2 na 1 mol siarczynu sodowego.

W celu wytworzenia niesymetrycznych aktywnych barwników azowych najkorzystniej jest poddawać reakcji 1 mol związku dwuazowego o wzorze 3 z 1 molem siarczynu sodowego, a następnie otrzymany dwuazosulfonian poddawać reakcji z 1 molem związku dwuazowego o wzorze 2.

W przypadku, gdy jako dwuazozwiązek wyjściowy stosuje się związek, który nie zawiera aktywnej grupy $-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OSO}_3\text{H}$ lub $-\text{SO}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H}$, ale zawiera grupy $-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ i/lub $-\text{SO}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, przeprowadza się dodatkowo traktowanie stężonym kwasem siarkowym w procesie syntezy barwnika. Jako związek dwuazowy o wzorze ogólnym 2 stosuje się, na przykład związki dwuazowe o wzorach 4—12 lub ich izome- 25 30 ry.

Otrzymane sposobem według wynalazku symetryczne aktywne barwniki azowe mogą mieć, na

przykład budowę o wzorze 13. Jako związki dwuazowe o wzorze ogólnym 3 można stosować, na przykład związki o wzorach 14—21. Niesymetryczne barwniki, otrzymane sposobem według wynalazku, mogą mieć, na przykład budowę o wzorze 22.

Sposobem według wynalazku otrzymuje się nowe aktywne barwniki azowe, nie zawierające auksochromowych amino- i hydroksygrup lub podstawionych amino- i hydroksygrup, bezpośrednio związanych z pierścieniem aromatycznym. Barwniki te stosuje się do zabarwiania włókien proteiny (wełny, jedwabiu naturalnego), skóry, a także włókien celulozowych (bawełnianych, viskozowych) na kolory: żółty, pomarańczowy i brązowy. Barwniki te wykazują dobrą światło-odporność, bardzo łatwo rozpuszczają się w gorącej wodzie. Zabarwione włókna posiadają świetną odporność na pranie, pot i inne obróbki mokre.

Sposób według wynalazku wyjaśniają następujące przykłady.

Przykład I. Otrzymywanie barwnika o wzorze 23. 2,51 g 6-(β -hydroksyetylosulfonylo)-1-naftyloaminy miesza się z 50 ml wody, dodaje się 3 ml kwasu solnego, ochładza się do temperatury 3—5°C i dwuazuje się dodając 4,6 ml 15% roztworu azotynu sodowego. Po zakończeniu reakcji dwuazowania nadmiar kwasu solnego zostaje związany octanem sodu po czym dodaje się roztwór 1,3 g bezwodnego siarczynu sodowego w 10—12 ml wody. Roztwór miesza się do zaniku związku dwuazowego, ogrzewa się do temperatury 40°C, przesącza się i suszy.

Wysuszony związek estryfikuje się za pomocą monohydratu kwasu siarkowego w temperaturze 5—8°C. Barwnik zabarwia wełnę na nieraźący żółty kolor i posiada dobrą odporność.

Przykład II. Otrzymywanie barwnika o wzorze 24. Związek dwuazowy, otrzymany przez dwuazowanie 2,51 g 6-(β -hydroksyetylosulfonylo)-1-naftyloaminy sprzęga się w temperaturze 3—5°C w obecności octanu sodowego z 2,34 g kwasu 1-amino-naftaleno-6-sulfonowego, wstępnie rozpuszczonego w 70 ml wody z dodatkiem węgla sodowego. Po zakończeniu reakcji sprzęgania związek azowy odsącza się, osad rozpuszcza się w 100 ml wody, dodając 2,5 ml 20% roztworu sody żrącej, dodaje się 2,3 ml 30% roztworu azotynu sodowego w temperaturze 2—3°C i wlewa się do 7 ml ochłodzonego kwasu solnego. Po zakończeniu reakcji dwuazowania osad związku dwuazowego odsącza się i miesza z 50 ml wody o temperaturze 2—3°C. Nadmiar kwasu nieorganicznego zostaje związany octanem sodowym po czym dodaje się roztwór 1,3 g bezwodnego siarczynu sodowego w 10—12 ml wody. Otrzymany związek przekształca się w ester kwasu siarkowego za pomocą monohydratu kwasu siarkowego. Otrzymany barwnik zabarwia wełnę na brązowo.

Przykład III. Otrzymywanie barwnika o wzorze 25. Barwnik ten otrzymuje się w warunkach, opisanych w przykładzie II, stosując 7-(β -hydroksyetylosulfonylo)-1-naftyloaminę i kwas 1-amino-naftaleno-6-sulfonowy.

Przykład IV. Otrzymywanie barwnika o wzorze

26. Związek dwuazowy z estru kwasu siarkowego 6-(β -hydroksyetylosulfonylo)-1-naftyloaminy sprzęga się w środowisku kwasu octowego w temperaturze 3—5°C z 6-(β -hydroksyetylosulfonylo)-1-naftyloaminą, związek azowy odsącza się i dwuazuje. Otrzymany związek dwuazowy poddaje się reakcji z siarczynem sodowym. Otrzymany barwnik zabarwia wełnę na brązowo.

Przykład V. Otrzymywanie barwnika o wzorze 27. Barwnik otrzymuje się w warunkach, opisanych w przykładzie II, stosując 3- β -hydroksyetylosulfonyloanilinę i kwas Klewe 1,6.

Przykład VI. 3,31 g 100% estru kwasu siarkowego 5-(β -hydroksyetylosulfonylo)-1-naftyloaminy rozpuszcza się w 30 ml wody, oziębia się do temperatury 3°C, dodaje się 1,8 ml technicznego kwasu solnego i dwuazuje się, dodając 4,8 ml 15% roztworu azotynu sodowego. Miesza się w ciągu godziny w temperaturze 3—5°C. Po zakończeniu reakcji dwuazowania nadmiar kwasu solnego zostaje związany za pomocą octanu sodowego. Następnie dodaje się roztwór 2,52 g siarczynu sodowego w 20 ml wody w temperaturze 3—5°C. Miesza się w ciągu 2—3 godzin. Barwnik wytrąca się za pomocą soli kuchennej i suszy się. Otrzymany barwnik zabarwia wełnę na pomarańczowo i jest odporny na światło, obróbki mokre i tarcie.

Przykład VII. 2,01 g 100% 4- β -hydroksyetylosulfonyloaniliny rozpuszcza się w 30 ml wody, roztwór oziębia się do temperatury 5°C, dodaje się 1,8 ml technicznego kwasu solnego, a następnie dwuazuje się, dodając 4,8 ml 15% roztworu azotynu sodowego w ciągu godziny w temperaturze 3—5°C.

2,34 g 100% kwasu Klewe 1,6 rozpuszcza się w 60 ml wody, dodając roztwór węgla sodowego do otrzymania słabo alkalicznego odczynu. Do roztworu dodaje się 7,8 ml 40% roztworu octanu sodowego, mieszaninę oziębia się do temperatury 3—5°C, dodaje się roztwór związku dwuazowego, otrzymany, jak opisano wyżej i miesza się w temperaturze 5—10°C do zakończenia reakcji sprzęgania. Otrzymany związek aminoazowy wytrąca się za pomocą soli kuchennej (15% objętościowych) i odsącza się.

Osad związku aminoazowego rozpuszcza się w 40 ml wody, dodaje się 2 ml kwasu solnego i dwuazuje się w temperaturze 3—5°C, dodając 4,6 ml 15% roztworu azotynu sodowego. Osad związku dwuazowego odsącza się i miesza z 50 ml lodowatej wody. Dodaje się małą ilość octanu sodowego i roztwór 2,7 g siarczynu sodowego w 20 ml wody. Miesza się w ciągu 3—4 godzin w temperaturze pokojowej i pozostawia do następnego dnia. Następnie wytrąca się za pomocą soli kuchennej, odsącza się i suszy. Otrzymany osad dodaje się do 20 g monohydratu kwasu siarkowego w temperaturze około 15°C i miesza się w ciągu 4—5 godzin. Następnie mieszaninę reakcyjną wylewa się do mieszaniny 200 g lodu z 20 g soli kuchennej.

Wytrącony barwnik filtruje się, przemywa oziębionym do temperatury 1—2°C 15% roztworem soli kuchennej i suszy. Barwnik zabarwia wełnę na żółto-brązowy kolor.

Przykład VIII. 2,51 g 100% 5-(β -hydroksy-

etylosulfonylo)-1-naftyloaminy rozpuszcza się w 30 ml wody, roztwór oziębia się do temperatury 5°C, dodaje się 1,8 ml technicznego kwasu solnego i dwuazuje się dodając 4,8 ml 15% roztworu azo-

5 tynu sodowego. Otrzymany roztwór miesza się w ciągu godziny w temperaturze 3–5°C. 2,34 g 100% kwasu Klewe 1,7 (lub 1,6) rozpuszcza się w 60 ml wody, dodając węglan sodowy do uzyskania słabo alkalicznego odczynu. Do roztworu dodaje się 7,8 ml 40% roztworu octanu sodowego, mieszaninę oziębia się do temperatury 3–5°C i do-

10 lewa się roztwór związku dwuazowego. Otrzymany roztwór miesza się do zakończenia reakcji sprzęgania w temperaturze 5–10°C. Następnie za pomocą soli kuchennej wytrąca się związek aminoazowy, który odsącza się. 15 Osad związku aminoazowego rozpuszcza się w 40 ml wody, dodaje się 2 ml kwasu solnego i dwu-

20 azuje się, dodając 4,6 ml 15% roztworu azotynu sodowego w temperaturze 3–5°C. Osad związku dwuazowego filtruje się i miesza się z 50 ml lodowatej wody. Dodaje się niedużą ilość octanu sodowego i roztwór 2,7 g siarczynu sodowego w 20 ml wody.

Otrzymany roztwór miesza się w ciągu 3–4 go-

dzin w temperaturze pokojowej i odstawia do następnego dnia. Następnie wytrąca się barwnik za pomocą soli kuchennej, odsącza się i suszy. Otrzy-

25 many osad dodaje się do 20 g monohydratu kwasu siarkowego w temperaturze około 15°C i mie-

30 sza się w ciągu 4–5 godzin. Następnie mieszaninę reakcyjną wlewa się do mieszaniny 200 g lodu i 20 g soli kuchennej.

Wytrącony barwnik filtruje się, przemywa się oziębionym do temperatury 1–2°C 15% roztworem soli kuchennej i suszy. Barwnik ten zabarwia weł-

55 nę na brązowo.

Przykład IX. 2,66 g 1-naftyloamino-5-β-hydroksyetylosulfamidu rozpuszcza się w 50 ml wo-

dy, oziębia się do temperatury 3–5°C, wprowadza się 2,5 ml technicznego kwasu solnego i dwuazuje się, dodając 2,3 ml 30% roztworu azotynu sodowe-

go. Po zakończeniu reakcji dwuazowania nadmiar kwasu solnego zostaje związany za pomocą octanu sodowego, po czym dolewa się roztwór 1,3 g bez-

40 wodnego siarczynu sodowego w 10 ml wody, następnie podnosi się temperaturę do 40°C, roztwór filtruje się i wytrąca się barwnik za pomocą soli kuchennej. Wytrącony barwnik rozciera się z

45 7,8 ml 25% roztworu kwasu siarkowego, przetrzymuje się w próżni (ciśnienie 10 mm Hg) w ciągu 2 godzin w temperaturze 100°C.

Barwnik ten zabarwia wełnę w obecności kwasu octowego i soli glauberskiej na jasno pomarańczowy kolor, odporny na obróbkę moką i tarcie.

Przykład X. Otrzymywanie barwnika o wzorze 28. Barwnik ten otrzymuje się w warunkach, opisanych w przykładzie IX z 1-naftyloamino-6-β-

50 -hydroksyetylosulfamidu. Barwnik ten zabarwia wełnę na kolor żółto-brunatny. Zabarwienie jest odporne na obróbkę moką i tarcie.

Przykład XI. Otrzymywanie barwnika o wzorze 29. Związek dwuazowy, otrzymany przez dwu-

azowanie 2,66 g 1-naftyloamino-6-β-hydroksyetylo-

sulfamidu, sprzęga się w temperaturze 5–10°C w

obecności octanu sodowego z 2,34 g kwasu 1-aminonafthaleno-6-sulfonowego, rozpuszczonego w 70 ml wody, dodając 0,7 g węglanu sodowego. Po zakończeniu reakcji sprzęgania osad odsącza się, roz-

puszcza w 70 ml wody, dodając 2,2 ml 20% roz-

5 tworu wodorotlenku sodowego, wprowadza się 2,3 ml 30% roztworu azotynu sodowego i w tempe-

10 raturze 3–5°C dodaje się 5 ml kwasu solnego. Po zakończeniu procesu dwuazowania osad związku dwuazowego odsącza się i miesza z 50 ml wody o temperaturze 2–3°C.

Nadmiar kwasu mineralnego zostaje związany za pomocą octanu sodu po czym dodaje się roztwór 1,3 g bezwodnego siarczynu sodowego w 10 ml wo-

dy. Otrzymany związek przekształca się w ester kwasu siarkowego w warunkach opisanych w

15 przykładzie IX. Otrzymany barwnik zabarwia wełnę i skórę na ładny brązowy kolor. Odporność zabarwienia na obróbkę moką jest dobra.

Przykład XII. Otrzymywanie barwnika o wzorze 30. Związek aminoazowy z 1-naftyloamino-5-

20 -β-hydroksyetylosulfamidu i kwasu 1-aminonafthaleno-7-sulfonowego otrzymuje się analogicznie jak opisano w przykładzie XI.

Wysuszony osad dwuazuje się kwasem nitrozylo-

25 siarkowym, po zakończeniu reakcji dwuazowania mieszaninę reakcyjną wlewa się do mieszaniny lodu z solą kuchenną, filtruje się, osad przemywa się zimnym (o temperaturze 3–5°C) roztworem soli

30 kuchennej, w celu usunięcia kwasu, następnie miesza się z wodą i poddaje reakcji z siarczynem sodowym, jak opisano w przykładzie IX. W wyniku reakcji dwuazowania kwasem nitrozylosiarkowym otrzymuje się ester kwasu siarkowego.

Otrzymany barwnik zabarwia wełnę na żółto-

35 brązowy kolor w słabo kwaśnym środowisku. Odporność zabarwienia na roztwór mydła, pot, karbowanie (zaparzanie w naprężeniu) i suche tarcie jest dobra.

Przykład XIII. Otrzymywanie barwnika o wzorze 31. 3,46 g estru kwasu siarkowego 1-naftylo-

40 loamino-5-β-hydroksyetylosulfamidu dwuazuje się w warunkach, opisanych w przykładzie IX i sprzęga się w temperaturze 3–5°C z 3,76 g estru kwasu siarkowego 1-naftyloamino-6-β-hydroksyetylosulfa-

45 midu w środowisku kwasu octowego. Po zakończeniu reakcji sprzęgania związek aminoazowy wysala się, odsącza, rozpuszcza w 100 ml wody i dwuazuje się, jak opisano w przykładzie XI. Osad

50 związku dwuazowego rozpuszcza się i poddaje reakcji z siarczynem sodowym, jak opisano w przykładzie IX.

Barwnik tak otrzymany zabarwia wełnę w obec-

55 ności kwasu octowego i soli glauberskiej na żółto-brązowy kolor. Odporność zabarwienia na roztwór mydła, pot i suche tarcie jest dobra, na karbowanie dostateczna, na światło — dobra.

Przykład XIV. Otrzymywanie barwnika o wzorze 32. Barwnik ten otrzymuje się w warunkach, opisanych w przykładzie XI, przez dwuazowanie 1-naftyloamino-6-β-hydroksyetylosulfamidu i sprzęganie z 1-naftyloamino-6-β-hydroksyetylo-

60 sulfamidem oraz ponowne dwuazowanie kwasem nitrozylosiarkowym i reakcją z siarczynem sodowym, w warunkach, opisanych w przykładzie IX.

Barwnik tak otrzymany zabarwia wełnę w obecności soli glauberskiej i kwasu octowego na kolor brązowy z czerwonym odcieniem, z dobrą odpornością na obróbki mokre.

Przykład XV. Otrzymywanie barwnika o wzorze 33. Związek dwuazowy, otrzymany w reakcji dwuazowania 2,66 g 1-naftyloamino- β -hydroksyetylosulfamidu wprowadza się w temperaturze 3–5°C do roztworu 1,43 g 1-naftyloaminy. Nadmiar kwasu zostaje związany octanem sodu. Po zakończeniu reakcji sprzęgania związek azowy filtruje się i suszy, a następnie dwuazuje się kwasem nitrozylosiarkowym, po czym poddaje się reakcji z siarczynem sodowym, jak opisano w przykładzie IX. Barwnik ten zabarwia wełnę na czerwono-brązowy kolor, zabarwienie jest odporne na obróbki mokre.

Przykład XVI. Otrzymywanie barwnika o wzorze 34. 3,46 g estru kwasu siarkowego 1-naftyloamino-6- β -hydroksyetylosulfamidu dwuazuje się w warunkach, opisanych w przykładzie IX i sprzęga się w temperaturze 3–5°C i pH 4 z 2,71 g 1-naftyloamino-6- β -hydroksyetylosulfamidu, rozpuszczonego w 40 ml wody. Wartość pH wynosi 4 i podtrzymuje się ją, dodając roztwór octanu sodu. Po zakończeniu reakcji sprzęgania barwnik azowy wysala się za pomocą 10 g soli kuchennej i odsącza się. Otrzymaną pastę rozpuszcza się w 150 ml wody, dodając równoważącą ilość węgla sodowego i dwuazuje się w warunkach opisanych w przykładzie II.

Wydzielony związek dwuazowy miesza się z 50 ml wody o temperaturze 3–5°C, dodając roztwór 3,5 g krystalicznego octanu sodu w 10 ml wody i roztwór 1,3 g siarczyny sodowej w 10 ml wody. Po zakończeniu reakcji mieszaninę ogrzewa się do temperatury 50–60°C, filtruje się i barwnik wysala się za pomocą 12 g chlorku potasowego. Wytrącony osad filtruje się i suszy.

Otrzymany barwnik zabarwia wełnę na odporny na światło i mokre obróbki żółto-brązowy kolor.

Przykład XVII. Otrzymywanie barwnika o wzorze 35. Związek aminoazowy (1-naftyloamino-5- β -hydroksyetylosulfamido-1-naftyloamino-6- β -hydroksyetylosulfamid), otrzymany według przykładu XVI, dwuazuje się i sprzęga w środowisku octowym z 2,71 g i 1-naftyloamino-6- β -hydroksyetyloamidu. Po zakończeniu reakcji sprzęgania związek dwuazowy odsącza się, rozpuszcza w 150 ml wody, dodaje się 2,3 ml 30% azotynu sodowego i 40 ml kwasu solnego i pozostawia na godzinę. Następnie związek dwuazowy odsącza się, miesza z 80 ml zimnej wody i dodaje się 1,3 g siarczyny sodowej i octan sodu. Po zakończeniu reakcji wydziela się barwnik i estryfikuje, jak w przykładzie IX. Otrzymany barwnik zabarwia wełnę na żółto-brązowy kolor o dobrej odporności.

Przykład XVIII. Otrzymanie barwnika o wzorze 36. Związek aminoazowy (1-naftyloamino-6- β -hydroksyetylosulfamido-1-naftyloamino-6- β -hydroksyetylosulfamidu) otrzymany w warunkach, opisanych w przykładzie XVI, suszy się i dwuazuje kwasem nitrozylosiarkowym, po zakończeniu reakcji związek dwuazowy wprowadza się do mie-

szaniny 100 g lodu i 20 g chlorku potasowego, filtruje się i osad przemywa się zimną wodą.

Otrzymaną pastę związku dwuazowego miesza się z 50 ml oziębionej wody i sprzęga z 2,71 g 1-naftyloamino-6- β -hydroksyetylosulfamidu w środowisku octowym. Otrzymany związek dwuazowy filtruje się, osad rozpuszcza się w 150 ml wody i dwuazuje się, dodając 2,5 ml kwasu solnego i 2,3 ml 30% roztworu azotynu sodowego w temperaturze 3–5°C.

Po zakończeniu reakcji związek dwuazowy filtruje się, osad miesza się z wodą i poddaje reakcji z siarczynem sodowym, jak opisano w przykładzie IX.

Przykład XIX. Otrzymywanie barwnika o wzorze 37. 2,51 g 5-(β -hydroksyetylosulfonylo)-i naftyloaminy rozpuszcza się w 100 ml wody, oziębia się do temperatury 3–5°C, wprowadza się 2,5 ml technicznego kwasu solnego i dwuazuje się, dodając 2,3 ml 30% roztworu azotynu sodowego. Otrzymany związek dwuazowy sprzęga się w temperaturze 5–10°C w obecności octanu sodu z 2,71 g 1-naftyloamino-6- β -hydroksyetylosulfamidu. Po zakończeniu reakcji sprzęgania związek aminowy wydziela się z roztworu i suszy, a następnie dwuazuje się kwasem nitrozylosiarkowym i otrzymany ester kwasu siarkowego poddaje się reakcji z siarczynem sodowym, jak opisano w przykładzie IX.

a) próbkę wełny poddaje się obróbce w ciągu 10 minut w temperaturze 34–40°C w kąpeli farbiarskiej, zawierającej 10% 30%-owej soli glauberskiej, 5% kwasu octowego i 1% niejonogenego związku wyrównującego, po czym do kąpeli farbiarskiej wprowadza się 3% wstępnie rozpuszczonego barwnika (w przeliczeniu na suchą próbkę) i farbuje się w tej temperaturze w ciągu 10 minut. Następnie, w ciągu 45 minut podwyższa się temperaturę kąpeli farbiarskiej aż do wrzenia i farbuje się próbkę w ciągu 45–60 minut. Po zakończeniu farbowania do kąpeli farbiarskiej dodaje się 3% amoniaku 25% i obrabia się próbkę w ciągu 5–10 minut, następnie przemywa się i suszy. Tkanina zabarwia się na czerwono-brązowy kolor o dobrej odporności zabarwienia na mokre obróbki i tarcia.

b) Tkaninę wiskozową nasycy się roztworem, zawierającym 30 g/l otrzymanego barwnika, 200 g/l mocznika, 2 g/l alginianu sodu, 15 g/l węgla sodowego, wyżyma się w napawarce, suszy i poddaje się obróbce w temperaturze 150–155°C w ciągu 4–5 minut, przemywa się w wodnym roztworze mydła (3 g/l), następnie przemywa się ciepłą i zimną wodą i suszy. Tkanina wiskozowa zabarwia się na ciemno-brązowy kolor o wysokich wskaźnikach odporności na obróbki mokre i światło.

Przykład XX. 3,46 g 100% kwasu metanilowego (0,02 mola) rozpuszcza się w 40 ml wody, dodając węglan sodowy, dolewa się 5,7 ml kwasu solnego, oziębia się do temperatury 2–3°C i wprowadza się 4,6 ml azotynu sodowego o stężeniu 300 g/l. Po 30 minutach otrzymany roztwór wlewa się do roztworu 5,04 g krystalicznego siarczyny sodowego, 7,4 g kwaśnego węgla sodowego w 60 ml wody i miesza się w ciągu godziny. Otrzymany sulfonian dwuazoniowy wysala się, odsącza i wilgotny osad

rozpuszcza się w 50 ml wody; następnie dodaje się 7 g krystalicznego octanu sodu, oziębia się do temperatury 2–3°C i dodaje się zawiesinę soli dwuazoniowej, otrzymaną przez dwuazowanie w temperaturze 2–3°C w ciągu godziny, 6,62 g estru kwasu siarkowego 5-(β -hydroksyetylosulfonylo)-1-naftyloaminy (0,02 mola) w 60 ml wody, 4,5 ml kwasu solnego i 4,6 ml azotynu sodowego o stężeniu 300 g/l.

W czasie reakcji gwałtownie wydziela się azot. Mieszaninę odstawia się na noc, a następnie osad odsącza się i dokładnie odciska, po czym rozpuszcza się w 160 ml wody, dodając octan sodu w temperaturze 40–45°C. Barwnik wysala się za pomocą soli kuchennej, odsącza i suszy. Barwnik ten zabarwia wełnę w środowisku octowym, w obecności soli glauberskiej na bladło-żółty kolor. Zabarwienia posiadają dobrą odporność na roztwór mydła, pot i tarcie.

Przykład XXI. 2,42 g 100% kwasu 2,5-dwuchloroanilino-4-sulfonowego (0,01 mola) rozpuszcza się w 30 ml wody, dodając roztwór węglanu sodowego, następnie dodaje się 2,8 ml kwasu solnego, roztwór oziębia się do temperatury 2–3°C i dodaje się 2,3 ml azotynu sodowego o stężeniu 300 g/l. Otrzymany związek dwuazowy wlewa się do roztworu 2,52 g krystalicznego siarczynu sodowego, 3,7 g kwaśnego węglanu sodowego w 30 ml wody, oziębionego do temperatury 2–3°C. Sulfonian dwuazoniowy wysala się, wilgotny osad rozpuszcza się w 30 ml wody o temperaturze 2–3°C, dodaje się 4 g krystalicznego octanu sodu i natychmiast dodaje się zawiesinę soli dwuazoniowej, otrzymanej przez dwuazowanie 3,31 g estru kwasu siarkowego 5-(β -hydroksyetylosulfonylo)-1-naftyloaminy w 30 ml wody, 2,5 ml kwasu solnego i 2,3 ml azotynu sodowego o stężeniu 300 g/l w temperaturze 2–3°C. Mieszaninę odstawia się na noc, a następnie wysala się barwnik i odsącza. Otrzymaną pastę rozpuszcza się, jak opisano w przykładzie XX.

Otrzymany barwnik zabarwia wełnę w środowisku octowym w obecności soli glauberskiej na kolor żółty z czerwonym odcieniem. Zabarwienie posiada dobrą odporność na roztwór mydła, pot oraz dostateczną odporność na tarcie.

Przykład XXII. 2,77 g 100% kwasu 4-aminoazobenzenu-4-sulfonowego dwuazuje się, azotynem sodowym. Otrzymany związek dwuazowy wlewa się do oziębionego roztworu 2,52 g krystalicznego siarczynu sodowego i 11 g krystalicznego octanu sodu w 25 ml wody, a powstający sulfonian dwuazoniowy dodaje się do zawiesiny soli dwuazoniowej, otrzymanej przez dwuazowanie 3,3 g estru kwasu siarkowego 5-(β -hydroksyetylosulfonylo)-1-naftyloaminy. Barwnik wydziela się, w sposób opisany w przykładzie XX. Otrzymany barwnik zabarwia wełnę na bladło pomarańczowy kolor.

Przykład XXIII. 2,01 g 100% 3- β -hydroksyetylosulfonylaniliny rozpuszcza się w 30 ml wody i 2,3 ml kwasu solnego, oziębia się do temperatury 2–3°C i dwuazuje dodając 2,3 ml azotynu sodowego o stężeniu 300 g/l. Po godzinie mieszanina nadmiar azotawego rozkłada się kwasem amidosulfonowym. Związek dwuazowy sprzęga się

w środowisku kwaśnym z 2,45 g 100% kwasu 1-naftyloamino-7-sulfonowego; po 2–3 godzinach po zakończeniu reakcji związek aminoazowy wysala się i odsącza.

5 Wilgotny osad rozpuszcza się z dodatkiem roztworu wodorotlenku sodowego i dwuazuje się w temperaturze 2–3°C stosując odwrotny tok postępowania. Otrzymaną sól dwuazoniową wysala się, odsącza i miesza z 40 ml wody o temperaturze 2–3°C, zawiesinę dodaje się do sulfonianu dwuazoniowego; 2,01 g 100% 3- β -hydroksyetylosulfonylaniliny dwuazuje się, jak zwykle i poddaje się reakcji z 2,52 g krystalicznego siarczynu sodowego i 3,7 g kwaśnego węglanu sodowego. Wydziela się azot. Po zakończeniu reakcji związek dwuazowy wysala się, odsącza i suszy. Osad wprowadza się do 7 ml monohydratu kwasu siarkowego w temperaturze 2–3°C, miesza się w ciągu 2 godzin, wylewa się na mieszaninę 70 g lodu z 10 g chlorku potasowego. Wytrącony osad odsącza się, przemywa 10% roztworem chlorku potasowego do zaniku odczynu kwaśnego i suszy. Barwnik tak otrzymany zabarwia wełnę na czerwono-brązowy kolor.

25 Przykład XXIV. 2,18 g 100% kwasu 4-nitroanilino-2-sulfonowego (0,01 mola) rozpuszcza się w 40 ml wody z dodatkiem węglanu sodowego, oziębia się do temperatury 2–3°C, dodaje się 2,5 ml kwasu solnego i 2,3 ml azotynu sodowego o stężeniu 300 g/l.

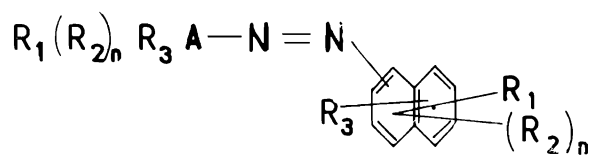
Po 30 minutach roztwór miesza się z roztworem 2,5 g (0,01 mola) krystalicznego siarczynu sodowego i 5,5 g bezwodnego octanu sodowego w 25 ml wody. Do sulfonianu dwuazoniowego dodaje się sól dwuazoniową, otrzymaną przez dwuazowanie 3,31 g 100% estru kwasu siarkowego 6-(β -hydroksyetylosulfonylo)-1-naftyloaminy. Barwnik wydziela się w sposób opisany w przykładzie XX. Barwnik ten zabarwia wełnę w środowisku kwasowym na bladło żółty kolor.

Zastrzeżenie patentowe

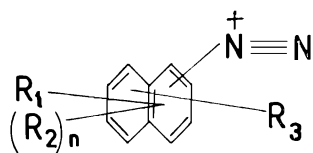
45 Sposób wytwarzania aktywnych barwników azotowych, przydatnych zwłaszcza do farbowania włókien proteinowych, celulozowych i skóry, nie zawierających auksochromowych amino- lub hydroksygrup, bezpośrednio związanych z pierścieniem aromatycznym, o wzorze ogólnym 1, w którym A 50 oznacza pierścień benzenowy lub naftalenowy, R_1 oznacza jednakowe lub różne grupy $-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H}$, $-\text{SO}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H}$ lub jeden z podstawników R_1 oznacza wodór, R_2 oznacza 55 jednakowe lub różne atomy i grupy, takie jak wodór, Cl, NO_2 , $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, $-\text{CF}_3$, $-\text{CH}_3$, $-\text{SO}_2\text{NH}_2$, $-\text{SO}_2\text{NHCH}_3$, $-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{SO}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, R_3 oznacza wodór lub grupy $-\text{N}=\text{N}-\text{Ar}$, $-\text{N}=\text{N}-\text{AR}-\text{N}=\text{N}-\text{Ar}$, w 60 których Ar oznacza rodnik fenyłowy lub naftyłowy, zawierające podstawniki R_1 i R_2 o wyżej podanym znaczeniu, n oznacza liczbę całkowitą 1–3, 65 **znamienny tym**, że na związek dwuazowy o wzorze ogólnym 2 działa się siarczynem sodowym, lub na związek dwuazowy o wzorze ogólnym 3 działa

się siarczynem sodowym, a otrzymany sulfonian dwuazoniowy poddaje się reakcji ze związkiem dwuazowym o wzorze 2, w których to wzorach R_1 , R_2 , R_3 i n mają wyżej podane znaczenie, a jeżeli w związkach o wzorach ogólnych 2 i 3 R_1

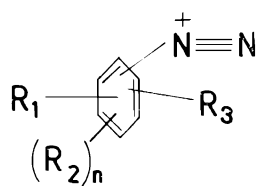
oznacza wodór, nie mniej niż jeden z podstawników R_2 oznacza grupę $-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ lub $-\text{SO}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, a R_3 i n mają wyżej podane znaczenie, a otrzymany barwnik traktuje się stężonym kwasem siarkowym.



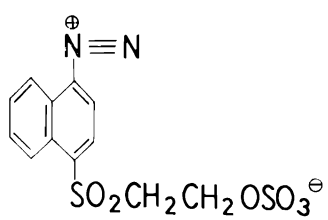
Wzór 1



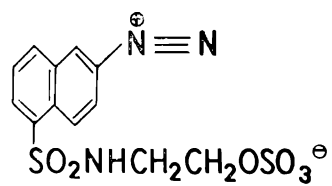
Wzór 2



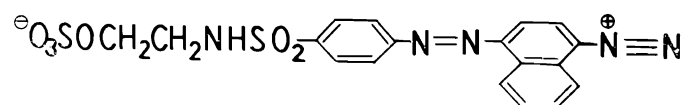
Wzór 3



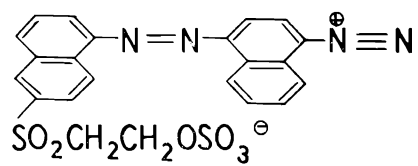
Wzór 4



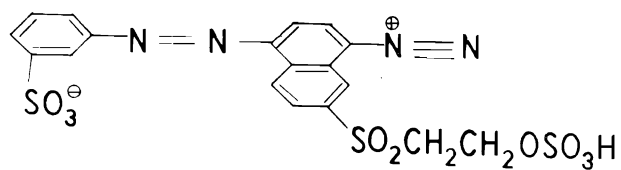
Wzór 5



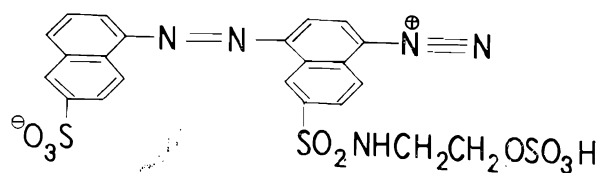
Wzór 6



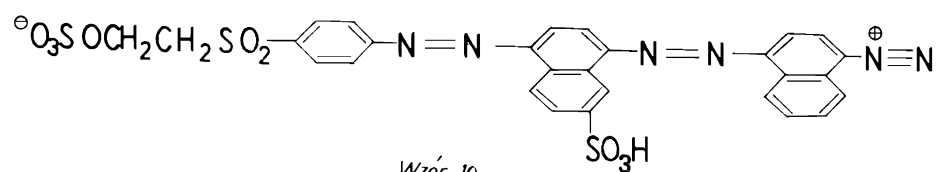
Wzór 7



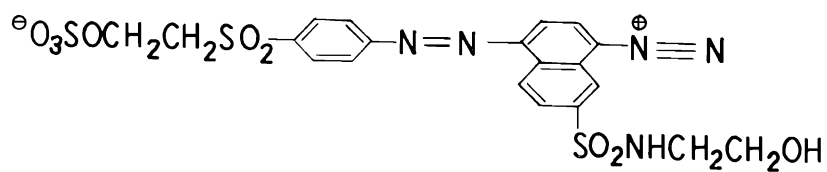
Wzór 8



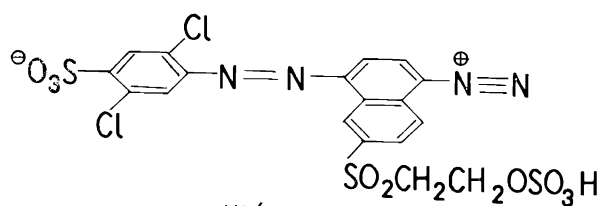
Wzór 9



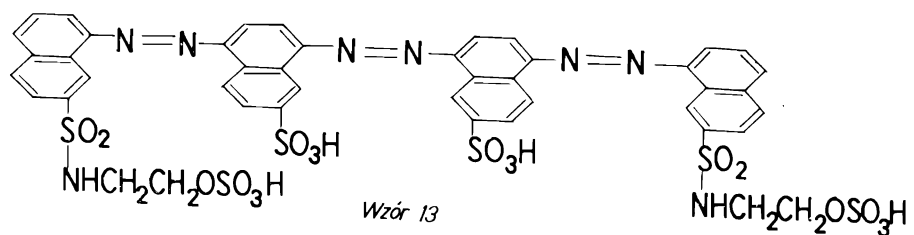
Wzór 10



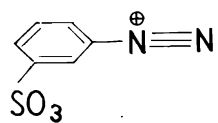
Wzór 11



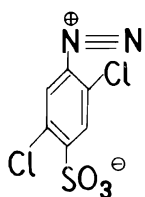
Wzór 12



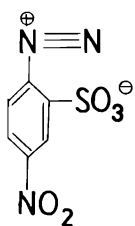
Wzór 13



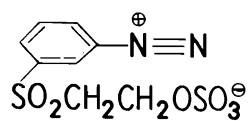
Wzór 14



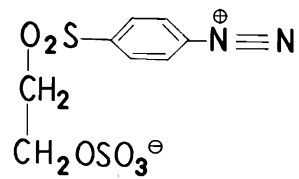
Wzór 15



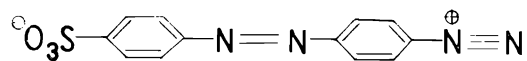
Wzór 16



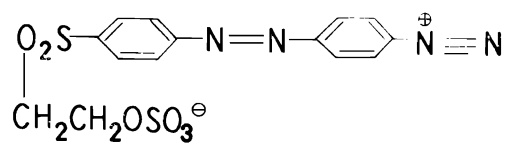
Wzór 17



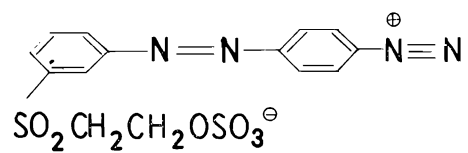
Wzór 18



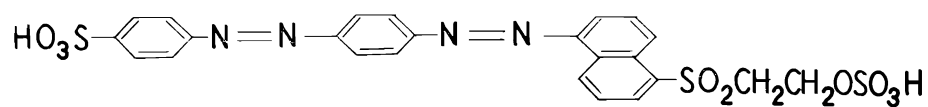
Wzór 19



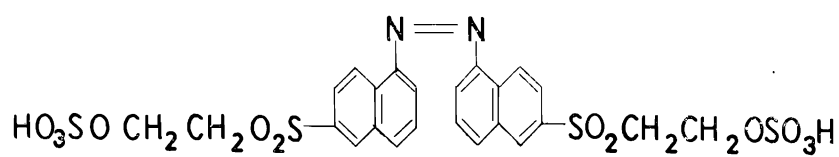
Wzór 20



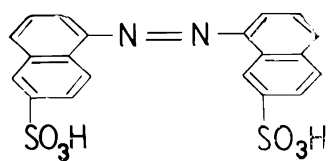
Wzór 21



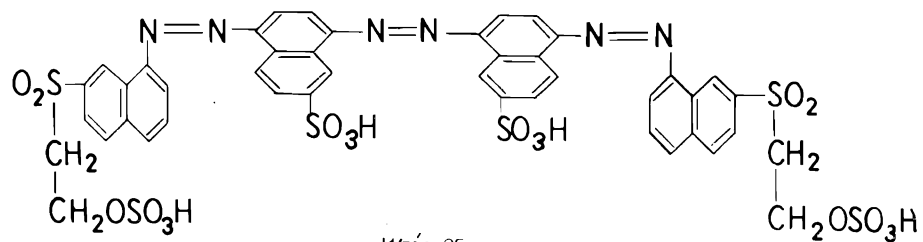
Wzór 22



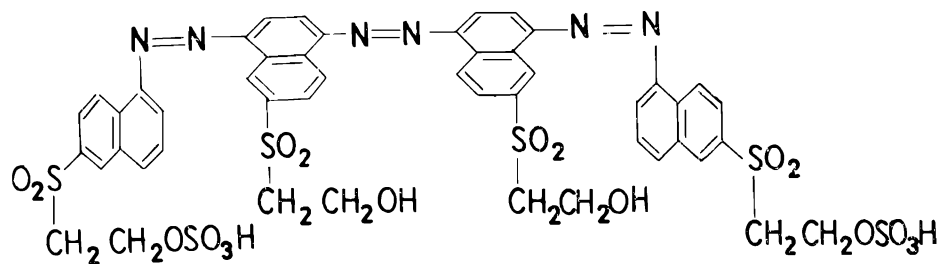
Wzór 23



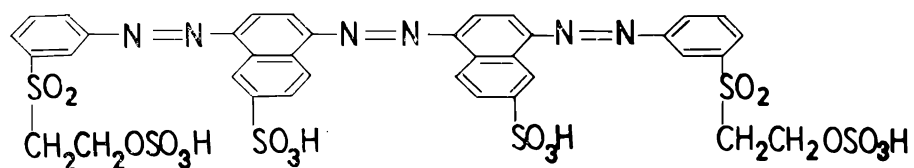
Wzór 24



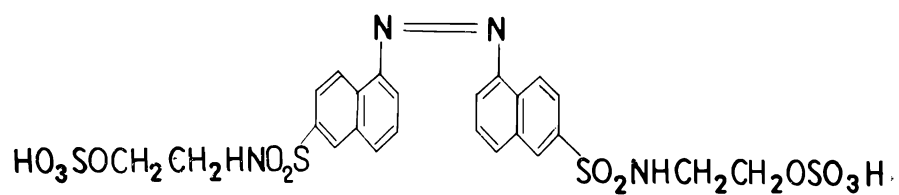
Wzór 25



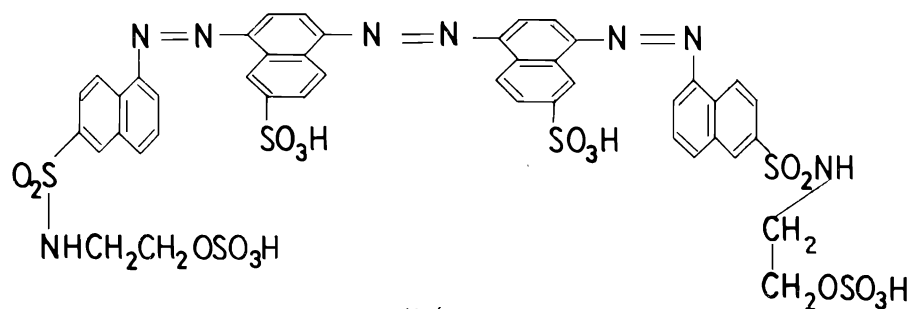
Wzór 26



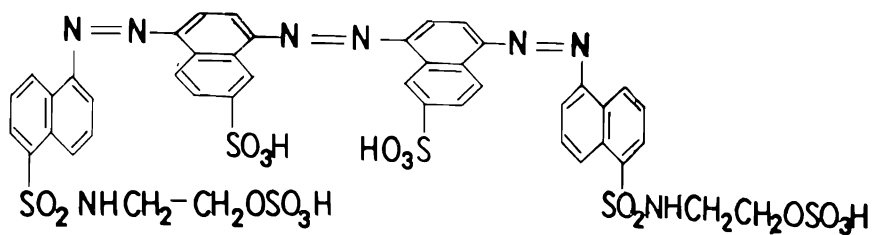
Wzór 27



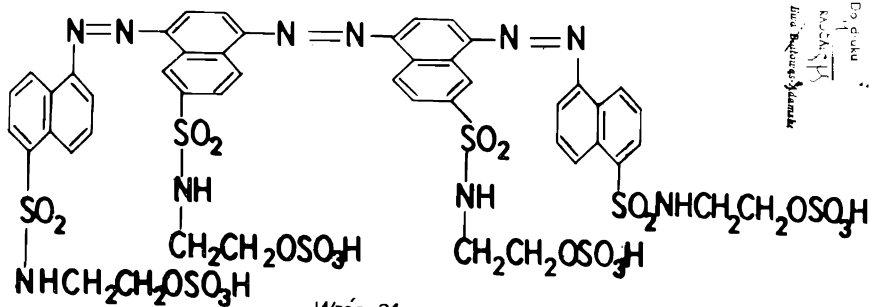
Wzór 28



Wzór 29

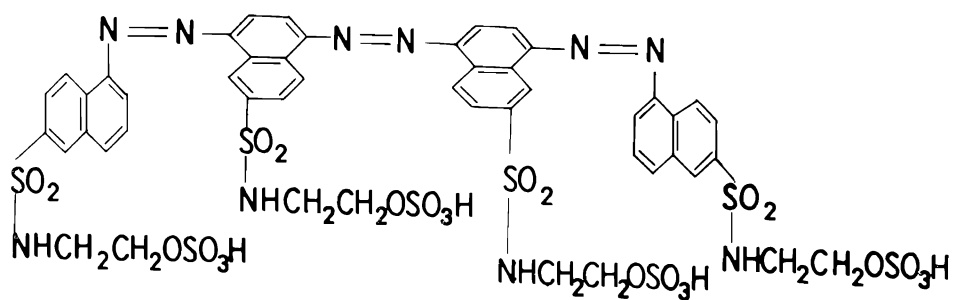


Wzór 30

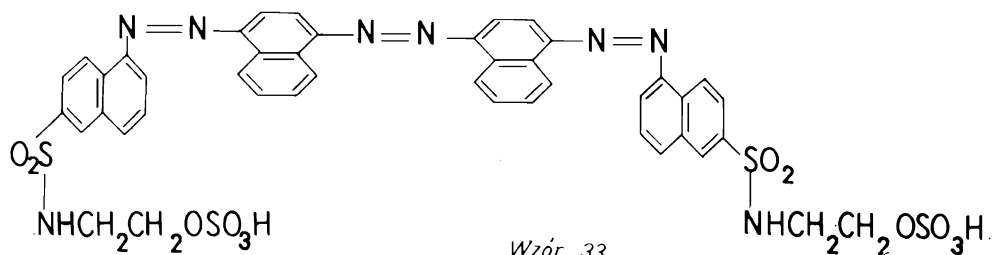


Wzór 31

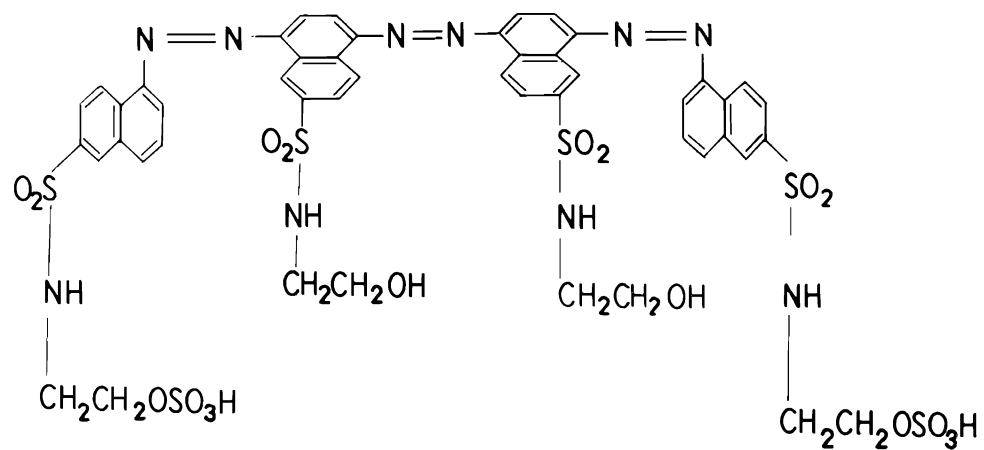
Do publikacji:
Pr. 10.2014.10.14
10.2014.10.14
10.2014.10.14



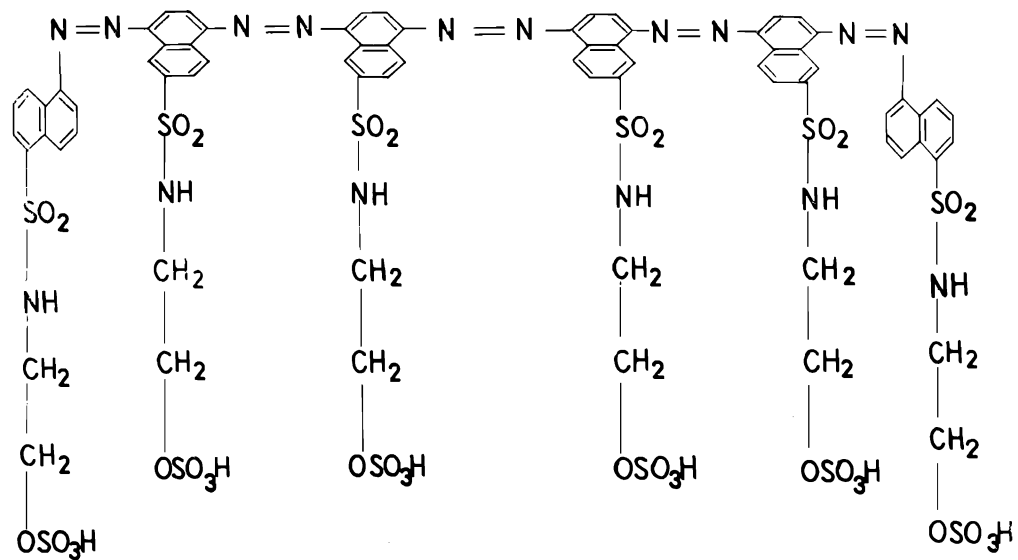
Wzór 32



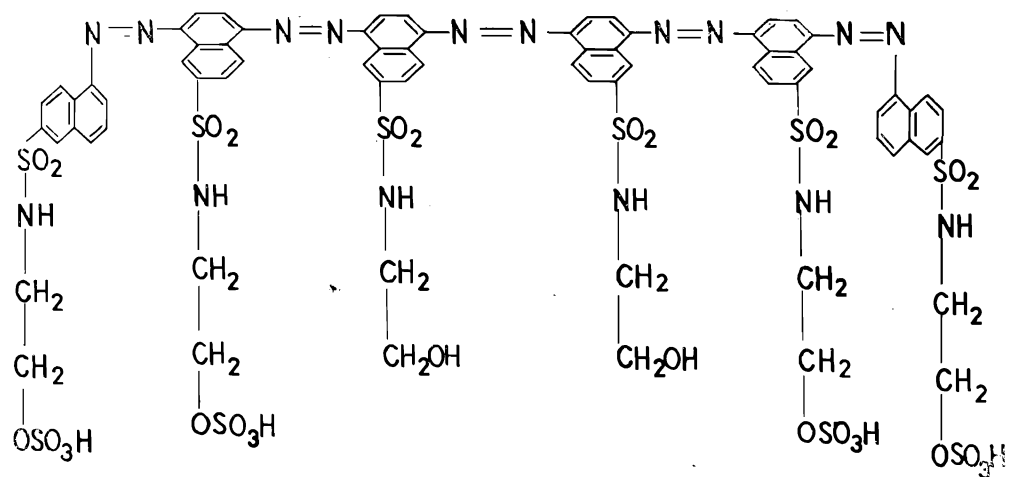
Wzór 33



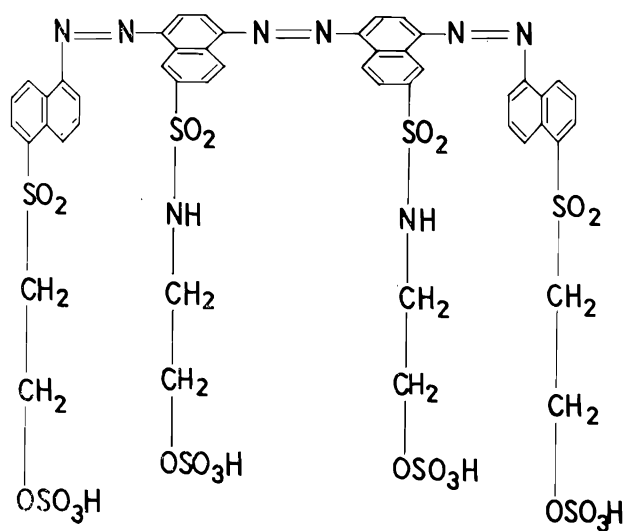
Wzór 34



Wzór 35



Wzór 36



Wzór 37