



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr ———

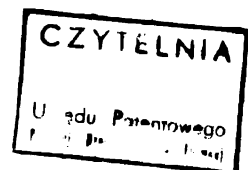
Int. Cl.³ C09B 31/00

Zgłoszono: 12.01.81 (P. 229179)

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 $A-NH_2$, R oznacza resztę acylową, jak formylowa, acetylowa, propionylowa, metoksykarbonylowa, etoksykarbonylowa, fenoksykarbonylowa, benzoilowa, ewentualnie podstawiona w pierścieniu fenylovym, M oznacza atom wodoru, metalu alkalicznego lub metalu ziemi alkalicznej bądź grupę amonową, a B oznacza resztę składnika biernego HB, będącego związkiem z aktywną grupą metylenową lub pochodną benzenu, zawierającą co najmniej 1 grupę aminową, ewentualnie N-mono- albo N,N-dwupodstawioną lub co najmniej 1 grupę hydroksylową, ewentualnie eteryfikowaną lub estryfikowaną, bądź B oznacza resztę składnika biernego, będącego pochodną naftalenu, zawierającą co najmniej 1 grupę aminową, ewentualnie N-monopodstawioną 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.

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 związkiem z aktywną grupą metylenową lub pochodną benzenu, zawierającą co najmniej 1 grupę aminową, ewentualnie N-mono- albo N,N-dwupodstawioną albo co najmniej 1 grupę hydroksylową, przy czym barwnik zawierający wolną grupę hydroksylową może być ewentualnie poddany reakcji eteryfikacji lub estryfikacji lub 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 $A-NH_2$ można wymienić: kwas anilinosulfonowy-2, -3 i -4, kwas 2-nitroanilinosulfonowy-4, kwas 2-nitroanilinosulfonowy-5, kwas 3-nitroanilinosulfonowy-6, kwas 5-nitro -2- aminoanizolo sulfonowy-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-sulfoantranilowy, kwas anilinodwusulfonowy-3,5, kwas 2-metyloanilinodwusulfonowy-4,5, kwas 5-chloro -4-metyloanilinosulfonowy-2, kwas 4-metoksyanilinosulfonowy-3, kwas antranilowy, kwas 2-aminotereftalowy, kwas m-aminobenzoowy, kwas 3- lub 4-aminoftalowy, kwas p-aminobenzoowy, kwas 5-nitroantranilowy, kwas 6-nitro -3- aminobenzoowy, kwas 5-nitro -2-aminotereftalowy, kwas 2-naftyloaminodwusulfonowy-4,8, kwas 6-nitro -2- naftyloaminodwusulfonowy-4,8, kwas 2-naftyloaminodwusulfonowy-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-amino -anizolosulfonowy-4 lub -5, kwas 5-amino -2- hydroksybenzoowy, kwas 1-naftyloaminosulfonowy-4,5,6 lub -7, kwas 2-naftyloaminosulfonowy-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- trójsulfometyloanilinę, 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 4-aminodwufenyloaminosulfonowy-2, kwas 4-amino -4'- nitrodwufenyloaminosulfonowy-2', kwas 4-amino -2'- nitrodwufenyloaminosulfonowy-4', kwas 4-amino -4'- metoksydwufenyloaminosulfonowy-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-naftyloaminosulfonowy-6 lub 7, kwas 2-etoksy -1- naftyloaminosulfonowy-6 lub -7.

Jako przykłady składników bierno-czynnych o ogólnym wzorze 2, w którym symbole mają wyżej podane znaczenia, stosowane sposobem według wynalazku, można wymienić: kwas 5-formyloaminoanilinosulfonowy-2, kwas 5-acetyloaminoanilinosulfonowy-2, kwas 5-propionyloaminoanilinosulfonowy-2, kwas 5-metoksy- i 5-etoksykarbonyloaminoanilinosulfonowy-2, kwas 5-fenoksykarbonyloaminoanilinosulfonowy-2, kwas 5-benzoilooaminoanilinosulfonowy-2, kwas 5-/p- metylofenylo/- karbonyloaminoanilinosulfonowy-2, kwas 5-/o- chlorofenylo/- karbonyloaminoanilinosulfonowy-2, kwas 5-/p- metoksyfenylo/- karbonyloaminoanilinosulfonowy-2.

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, t.j. przez szybkie wprowadzenie odpowiedniej ilości kwasu od 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 związkami z aktywną grupą metylenową, przykładowo można wymienić: anilid kwasu acetylooctowego oraz jego pochodne zawierające od 1 do 3 podstawników w pierścieniu fenylowym, 1-fenylo -3- metylopirazon-5 oraz jego pochodne zawierające od 1 do 3 podstawników w pierścieniu fenylowym, korzystnie grupę sulfonową, pochodne indolu, jak na przykład 2-metylo -5-etoksyindol, 1-metylo -2- fenyloindol, pochodne pirydony, jak na przykład 1-etylo- lub 1- β -hydroksyetylo -4- metylo -5- cyjano- albo -5-aminokarbonylopirydon-6.

Jako składniki bierne HB, będące pochodnymi benzenu i zawierające co najmniej 1 grupę aminową, ewentualnie N-mono lub N,N-dwupodstawioną, przykładowo można wymienić: anilinę, 3-metyloanilinę, 2-metoksy-5-metyloanilinę, 3-acetyloaminoanilinę, N-metyloanilinę, N-etyloanilinę, N, β -hydroksyetyloanilinę, N, β -metoksyetyloanilinę, N, β -cyjanoetyloanilinę, N, β -chloroetyloanilinę, N,N-dwumetyloanilinę, N,N-dwuetyloanilinę, N-metylo-N-benzyloanilinę, kwas N-metylo-N-benzyloanilinosulfonowy-3', N-n-butyl-N, β -chloroetyloanilinę, N-metylo-N, β -cyjanoetyloanilinę, N-metylo-N, β -hydroksyetyloanilinę, N-etylo-N, β -hydroksyetyloanilinę, N-etylo-N, β -chloroetyloanilinę, N-metylo-N, β -acetoksyetyloanilinę, N-etylo-N, β -metoksyetyloanilinę, N, β -cyjanoetylo-N, β -chloroetyloanilinę, N, β -cyjanoetylo-N-acetoksyetyloanilinę, N,N-dwu-/ β -hydroksyetylo/-anilinę, N,N-dwu-/ β -acetoksyetylo/-anilinę, N-etylo-N, β -hydroksy- γ -chloropropylanilinę, N,N-dwu-/ β -cyjanoetylo/-anilinę, N,N-dwu-/ β -hydroksyetylo/-3-metyloanilinę, N,N-dwu-/ β -hydroksyetylo/-3-metoksyanilinę, N, β -cyjanoetylo-N, β' -hydroksyetylo-3-chloroanilinę, N,N-dwumetylo-3-acetyloaminoanilinę, N,N-dwu-/ β -hydroksyetylo/-3-acetyloaminoanilinę, N-etylo-N, β -cyjanoetylo-3-acetyloaminoanilinę, N,N-dwu-/ β -hydroksyetylo/-2-metoksy-5-acetyloaminoanilinę, N,N-dwu-/ β -hydroksyetylo/-2-etoksy-5-acetyloaminoanilinę, N, β -cyjanoetylo-N, β' -hydroksyetylo-3-ureidoanilinę, N,N-dwu-/ β -cyjanoetoksy-etylo/-anilinę, N-metylo-N-fenacyloanilinę, N, β -cyjanoetylo-2-chloroanilinę, N,N-dwuetylo-3-trójfluorometyloanilinę, N-etylo-N-fenylanilinę, dwufenylanilinę, N-metylo-4-etoksydwufenylaminę lub N-fenylamorfolinę, m-fenylendwuaminę, m-toluenodwuaminę, kwas 1,3-dwuaminofenylosulfonowy-6, kwas N,N-dwuetyloanilinosulfonowy-3, m-aminofenol, 3-hydroksydwufenylaminę.

Jako składniki bierne HB, będące pochodnymi benzenu i zawierające co najmniej 1 grupę hydroksylową przykładowo można wymienić: fenol, o-, m- i p-krezole, rezorcynę, m-aminofenol, 3-hydroksydwufenylaminę, 1,3,4-, 1,4,5-, 1,2,3-, 1,3,5- i 1,2,4-ksylenole, m-etylofenol, 2-fenylfenol.

Otrzymane sposobem według wynalazku barwniki, zawierające wolną grupę hydroksylową, ewentualnie poddaje się reakcji eteryfikacji lub estryfikacji.

Jako środki eteryfikujące mogą być zastosowane: siarczany dwumetylowy lub dwuetylowy, ester metylowy kwasu benzenosulfonowego, chlorek etylu, etylenochlorohydryna bądź tlenki etylenu, propylenu albo 1,2-butylenu, a jako środki estryfikujące — benzeno- o- lub p-tolueno-, o- lub p-chlorobenzeno-, o- lub p-nitrobenzenosulfochlorki.

Jako składniki bierne HB, będące pochodnymi naftalenu, zawierającymi co najmniej 1 grupę aminową lub jej N-monopodstawioną pochodną można przykładowo wymienić: N-etylo-1-naftyloaminę, N-fenyl-1-naftyloaminę, N-/4'-metylofenyl/-1-naftyloaminę, N-/4'-metoksyfenyl/-1-naftyloaminę, kwas N-fenyl-1-naftyloaminosulfonowy-8, kwas N-/4'-metylofenyl/- lub N-/4'-metoksyfenyl/- albo N-/4'-chlorofenyl/- względnie N-/2'-etoksyfenyl/- lub N-/2'-chlorofenyl/- albo N-/2'-metylofenyl/-1-naftyloaminosulfonowy-8, kwas 2-naftyloaminosulfonowy-6 lub -7, kwas N-etylo-2-naftyloaminosulfonowy-6 lub -7, kwas N-fenyl-2-naftyloaminosulfonowy-6 lub -7, kwas 1-naftyloaminosulfonowy-6 lub -7 albo -8, kwas naftyloamino-8-hydroksysulfonowy-6, kwas N-etylo- lub N-fenyl-2-naftyloamino-8-hydroksysulfonowy-6.

Jako składniki bierne HB, będące pochodnymi naftalenu, zawierającymi co najmniej 1 grupę hydroksylową przykładowo można 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 kąpiei na kolory od żółtego poprzez oranżony, szkarłatny, czerwony, bordowy, fioletowy do granatowego, 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 zawieszinowymi 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 dwunaftalenomietanodwusulfonowego, 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 Nekal BX lub sól sodowa sulfobursztynianu dwu-2-etyloheksylowego, znana jako Zwilżacz SBO. Jako środki o działaniu przeciwpylnym 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, wodno-rozpuszczalnikowych lub rozpuszczalnikowych. Jako rozpuszczalniki mogą być używane np. glikole mono-, dwu- i trójetylenowe, ich etery i estry, polikole, mono-, dwu- i trójetanoloaniliny, N-metylopirolidon, kwasy mrówkowy, octowy, propionowy, dwumetyloformamid i dioksan. Formy płynne mogą zawierać ponadto substancje hydrotropowe i/lub 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. 9,3 części aniliny rozpuszcza się w mieszaninie 100 części wody i 28 części 30% kwasu solnego, dodaje lód do temperatury 0° i mieszając wkrapla roztwór 7 części azotynu sodowego w 20 częściach wody. Po zakończeniu reakcji dwuazowania nadmiar azotynu sodowego wycofuje się przez dodatek niewielkiej ilości aniliny. 24,2 części kwasu 5-acetyloaminoanilinosulfonowego-2 rozpuszcza się w 300 ml wody dodatkiem 5,6 części sody, następnie do uzyskanego roztworu dodaje się roztwór 15 części octanu sodowego w 30 częściach wody oraz 1,5 części 50% kwasu siarkowego i lód do temperatury 5°, po czym powoli wprowadza się przygotowany uprzednio roztwór soli dwuazoniowej. Po zakończeniu sprzęgania dodaje się 80 części chlorku sodowego, miesza 1 godzinę i wkrapla 30% ług sodowy do pH 9–10. Do zawiesiny soli sodowej związku monoazowego dodaje się roztwór 1,7 części azotynu sodowego w 25 częściach wody i wlewa 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 9,4 części fenolu,

13,3 części 30% ługu sodowego, 400 części wody, 20 części węglanu sodowego i 250 części lodu. Powstały barwnik wyodrębnia się z masy poreakcyjnej po wysoleniu chlorkiem sodowym przez odfiltrowanie. Otrzymany produkt barwi włókna poliamidowe i proteinowe oraz skórę na kolor żółty.

Przykład II. Postępując sposobem opisanym w przykładzie I dwuazuje się 9,3 części aniliny i sprzęga z 24,2 częściami kwasu 5-acetyloaminoanilinosulfonowego-2, a otrzymany związek monoazowy poddaje się reakcji dwuazowania. Zawieszinę dwuazozwiązku miesza się 3–4 godziny i osad odfiltrowuje. Uzyskaną pastę rozprowadza się w 80 częściach wody z dodatkiem 50 części lodu. Otrzymaną suspensję dodaje się w temperaturze 0–5° do roztworu 18,1 części N,N-dwuetanoloaniliny w mieszaninie 12,6 części kwasu octowego lodowatego, 5,6 części wodorotlenku potasowego, 400 części wody i 100 części lodu i miesza całość do zakończenia sprzęgania. Barwnik wydziela się z masy poreakcyjnej przy pH 8–9 w temperaturze 80–85° przez wysolenie za pomocą chlorku potasowego i odfiltrowuje. Otrzymany produkt barwi włókna poliamidowe i proteinowe oraz skórę na kolor czerwono-brunatny.

Dalsze przykłady wykonania wynalazku podaje zamieszczona niżej tabela. Postępując sposobem opisanym w przykładzie I lub w przykładzie II, stosując zamiast aniliny równoważną ilość aminy A-NH₂ podanej w kolumnie 2, zamiast kwasu 5-acetyloaminoanilinosulfonowego-2 — równoważną ilość aminy o ogólnym wzorze 2, w którym M oznacza atom wodoru, a R ma znaczenie podane w kolumnie 3, zamiast fenolu lub N,N-dwuetanoloaniliny — równoważną ilość składnika biernego HB podanego w kolumnie 4, otrzymuje się azowe barwniki kwasowe barwiące włókna poliamidowe i proteinowe oraz skórę na kolory podane w kolumnie 5.

Przykład XXX. Postępuje się sposobem opisanym w przykładzie I i uzyskaną pastę produktu rozprowadza się w mieszaninie 250 części 95% etanolu, 100 części wody, 13,5 części 30% ługu sodowego i 35 części węglanu sodowego i dodaje 25 części chlorku etylu, a następnie ogrzewa masę reakcyjną w autoklawie w temperaturze 108–112° w ciągu 20 godzin. Masę poreakcyjną ochładza się do temperatury pokojowej i odfiltrowuje osad barwnika. Otrzymany barwnik barwi wełnę, jedwab, poliamid oraz skórę na kolor żółty.

Postępując sposobem opisanym w przykładzie XXX, lecz używając zwiast 25 części chlorku etylu 35 części etylenochlorohydryny lub 18 części tlenku etylenu, otrzymuje się produkt barwiący włókna poliamidowe, proteinowe, proteinowe oraz skórę na kolor żółty.

Przykład XXXI. Postępuje się sposobem opisanym w przykładzie I i uzyskaną pastę produktu rozprowadza się w 500 częściach wody z dodatkiem 13,5 części 30% ługu sodowego, całość ogrzewa się do temperatury 70° i wprowadza 17 części 1,2-tlenku butylenu. Miesza się w ciągu 8 godzin, utrzymując temperaturę 70°, a następnie dodaje się małymi porcjami jeszcze około 10 części 1,2-tlenku butylenu, do zakończenia reakcji eteryfikacji, po czym masę poreakcyjną schładza się i wyodrębnia barwnik, po ewentualnym wysoleniu, przez odfiltrowanie. Uzyskany barwnik barwi włókna poliamidowe i proteinowe oraz skórę na kolor żółty i ma wyższą rozpuszczalność w wodzie niż analogiczne produkty otrzymane sposobem opisanym w przykładzie XXX.

Przykład XXXII. Postępuje się sposobem opisanym w przykładzie I, z tym, że nie wyodrębnia się produktu, a do otrzymanej masy poreakcyjnej dodaje się 26,7 części 30% ługu sodowego i ogrzewa do temperatury 50–60°. W tej temperaturze wkrapla się 19 części siarczanu dwumetylowego, miesza 3 godziny i wyodrębnia barwnik, po ewentualnym schłodzeniu i wysoleniu, przez odfiltrowanie. Otrzymany produkt barwi poliamid, wełnę, jedwab i skórę na kolor żółty.

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

Przykład XXXIII. Postępuje się sposobem opisanym w przykładzie I, z tym, że nie wyodrębnia się produktu, a do otrzymanej masy poreakcyjnej dodaje 16,0 części 30% ługu sodowego i ogrzewa do temperatury 80–85%, a potem wysypuje 21,0 części p-toluenosulfochlorku. Masę reakcyjną miesza się w ciągu 1 godziny i dodaje ługu sodowego do pH 10,5–11,5, a następnie, po schłodzeniu mieszaniny poreakcyjnej i wysoleniu za pomocą chlorku sodowego, wyodrębnia produkt przez odsączenie. Otrzymany barwnik barwi włókna poliamidowe i proteinowe oraz skórę na kolor oranżowy.

Postępując sposobem opisanym w przykładzie XXXIII, lecz stosując zamiast 21 części p-toluenosulfochlorku równoważną molowo ilość benzeno-, o- lub p-chlorobenzeno- albo o- lub p-nitrobenzenosulfochlorku, otrzymuje się barwniki, barwiące włókna poliamidowe i proteinowe oraz skórę na kolor oranżowy.

Postępując sposobami opisanymi w przykładach I-XXXIII 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 XXXIV. 100 części dzianiny poliamidowej, uprzednio wypłukanej w wodzie z dodatkiem środków piorących, wprowadza się do 3000 części kąpieli barwiącej, ogrzanej do temperatury 40–45° i zawierającej 0,4 części barwnika, otrzymanego sposobem opisanym w przykładzie XXX, 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 żółtym.

Przykład XXXV. 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 XXX, 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 żółtym.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania nowych azowych barwników kwasowych o ogólnym wzorze 1, w którym A oznacza resztę dającą się dwuazować aminy aromatycznej $A-NH_2$, R oznacza resztę acylową, jak formylowa, acetylowa, propionylowa, metoksykarbonylowa, etoksykarbonylowa, fenoksykarbonylowa, benzoilowa, ewentualnie podstawiona w pierścieniu fenylovym, M oznacza atom wodoru, metalu alkalicznego lub metalu ziemi alkalicznej bądź grupę amonową, a B oznacza resztę składniki biernego HB, będącego związkiem z aktywną grupą metylenową lub pochodną benzenu, zawierającą co najmniej 1 grupę aminową, ewentualnie N-mono- albo N,N-dwupodstawioną lub co najmniej 1 grupę hydroksylową, ewentualnie eteryfikowaną lub estryfikowaną, bądź B oznacza resztę składnika biernego, będącego pochodną naftalenu, zawierającą co najmniej 1 grupę aminową, ewentualnie N-monopodstawioną albo co najmniej 1 grupę hydroksylową, **znamienny tym**, że dwuazowaną aminę aromatyczną $A-NH_2$ sprzęga się ze składnikiem bierno-czynnym o ogólnym wzorze 2, w którym symbole mają wyżej podane znaczenia, a 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 związkiem z aktywną grupą metylową lub pochodną benzenu, 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 pochodną aniliny albo sulfonową pochodną 4-aminodwufenyloaminy.

3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że jako składnik bierny HB stosuje się fenol lub jego pochodną.

4. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że jako składnik bierno-czynny stosuje się związek o ogólnym wzorze 2, w którym M ma wyżej podane znaczenia, a R oznacza grupę acetylową.

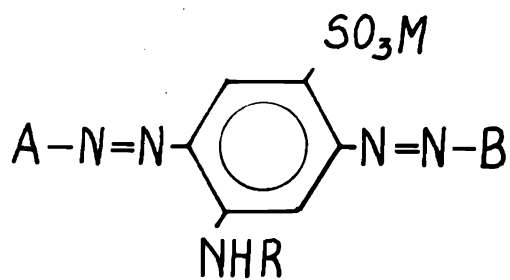
5. Sposób według zastrz. 3 albo 4, **znamienny tym**, że jako środki eteryfikujące wolną grupę hydroksylową barwnika disazowego stosuje się siarczany dwumetylowy lub dwuetylowy, ester metylowy kwasu benzenosulfonowego, chlorek etylu, etylenochlorohydrynę albo tlenki etylenu, propylenu bądź 1,2-butyleny.

6. Sposób według zastrz. 3 albo 4, **znamienny tym**, że jako środki estryfikujące wolną grupę hydroksylową barwnika disazowego stosuje się benzeno-, o- lub p-tolueno-, o- lub p-nitrobenzeno- względnie o- lub p-chlorobenzenosulfochlorki.

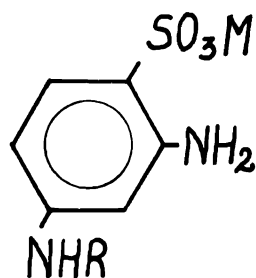
7. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że jako składnik bierny HB stosuje się N,N-dwu- podstawioną pochodną aniliny, 2-naftol lub jego pochodną albo kwas N-fenilo -1- naftyloamino- sulfonowy-8 lub jego pochodną podstawioną w pierścieniu fenylowym.

8. Sposób według zastrz. 7, **znamienny tym**, że jako składnik bierno-czynny stosuje się związek o ogólnym wzorze 2, w którym M ma wyżej podane znaczenia, a R oznacza resztę acetylową.

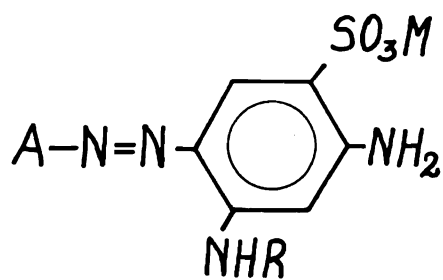
Przykład	A—NH ₂	R	HB	Barwa
1	2	3	4	5
III	anilina	—COH	anilid kwasu acetylooctowego	żółcień
IV	p-toluidyna	—COCH ₃	o-chloroanilid kwasu acetylooctowego	żółcień
V	o-chloroanilina	—COOCH ₃	2-chloro-4-metoksy-anilid kwasu acetylooctowego	orań
VI	anilina	—COOC ₂ H ₅	1-fenilo-3-metylo-pirazolon-5	żółcień
VII	p-nitroanilina	—COCH ₂ CH ₃	1-/3'-sulfofenilo/-3-metylopirazolon-5	orań
VIII	o-toluidyna	—COC ₆ H ₅	1-etylo-4-metylo-5-cyjanopirydon-6	żółcień
IX	kwas metanilowy	—COOC ₆ H ₅	1-β-hydroksyetylo-4-metylo-5-amino- karbonylopirydon-6	żółcień
X	p-anizydyna	—COH	1-metylo-2-fenilo-indol	orań
XI	kwas 4-chloro-anilino- sulfonowy-3	—COCH ₂ CH ₃	2-metylo-5-etoksy-indol	szkarłat
XII	o-anizydyna	—COH	fenol	żółcień
XIII	p-toluidyna	—COCH ₃	m-krezol	żółcień
XIV	kwas sulfanilowy	—COOCH ₃	2-fenylfenol	orań
XV	kwas 4-amino-2'-nitrodwufenilo- aminosulfonowy-4'	—COC ₆ H ₅	o-krezol	brunat
XVI	kwas 4-amino-4'-nitrodwufenilo- aminosulfonowy-2'	—COCH ₃	p-krezol	brunat
XVII	kwas 1-naftylo-amino- sulfonowy-4	—COCH ₃	m-aminofenol	brunat
XVIII	anilina	—COH	kwas N-etylo-N-benzyloanilino- sulfonowy-3'	tępa czerwień
XIX	p-chloroanilina	—COOC ₂ H ₅	N,N-dwuetanolo-m-toluidyna	bordo
XX	kwas 2-chloro-anilino- sulfonowy-5	—COOC ₆ H ₅	N,N-dwuetanolo-2-etoksy-5-acetylo- aminoanilina	granat
XXI	p-anizydyna	—COCH ₃	kwas N,N-dwuetylo-anilinosulfonowy-6	bordo
XXII	kwas m-aminobenzoowy	—COCH ₃	N-etylo-N-cyanoetyloanilina	tępa czerwień
XXIII	anilina	—COH	N-etyloanilina	czerwony brunat
XXIV	anilina	—COCH ₃	2-naftol	czerwień
XXV	o-chloroanilina	—COCH ₃	kwas 2-naftolosulfonowy-6	fiolet
XXVI	kwas metanilowy	—COCH ₂ CH ₃	4-acetyloamino-1-naftol	bordo
XXVII	anilina	—COCH ₃	kwas N-fenilo-1-naftyloamino- sulfonowy-8	fiolet
XXVIII	kwas metanilowy	—COOC ₆ H ₅	N-etylo-1-naftyloamina	fiolet
XXIX	p-toluidyna	—COC ₆ H ₅	kwas 2-naftyloamino-8-hydroksy- sulfonowy-3	granat



wzór 1



wzór 2



wzór 3