

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

68 392

Patent dodatkowy
do patentu —

Zgłoszono: 14.XII.1967 (P 124 082)

Pierwszeństwo: 15.XII.1966 Szwajcaria

Opublikowano: 25.IX.1973

Kl. 22a, 62/50

MKP C09b 62/50

Właściciel patentu: CIBA Société Anonyme, Bazylea (Szwajcaria)

Sposób wytwarzania barwników monoazowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych barwników monoazowych, określonych w postaci wolnych kwasów ogólnym wzorem 1, w którym jeden z symboli Y oznacza atom wodoru, a drugi grupę sulfonową, X oznacza rodnik mono- lub dwunitrobenzoiłowy, grupę α , β -dwubromopropionylową zwłaszcza α -bromoakrylową o wzorze $\text{CH}_2 = \text{CBr}-\text{Co}-$, a Z oznacza ugrupowanie acylowe wywodzące się z kwasu sulfonowego lub karboksylowego zwłaszcza resztę α -bromoakrylową, α , β -dwubromopropionylową lub α -bromoakryloaminobenzoilową względnie α , β -dwubromopropionyloaminobenzoilową.

Sposób według wynalazku polega na tym, że sprzęga się związek dwuazowy o wzorze 2, ze składnikiem o wzorze 3, w których to wzorach X' oznacza albo grupę acylową obojętną wobec włókna lub ma takie znaczenie jak X, a X, Y i Z mają wyżej podane znaczenie, przy czym reakcję prowadzi się w dowolnej kolejności, po czym ewentualnie zawartą grupę acylową X' odszczepia się drogą zmydlenia i wprowadza grupę acylową X przez acylowanie, z tym, że jeśli X' lub X oznacza grupę α , β -dwubromopropionylową, wówczas grupę tę ewentualnie przeprowadza się w grupę α -bromoakrylową przez odszczepienie bromowodoru.

Stosowane w sposobie według wynalazku związki wyjściowe, stanowiące składniki bierne o wzorze 3 można wytworzyć znanymi metodami, na przykład przez monoacylowanie w znany sposób

2

kwasu 1-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowego lub -4,6-dwusulfonowego za pomocą bezwodników lub halogenków kwasów sulfonowych lub karboksylowych, jak na przykład kwas octowy, propionowy, masłowy, benzoesowy, jak również i za pomocą halogenków kwasowych zawierających resztę acylową reagującą z włóknem. Natomiast składniki bierne, w których Z oznacza ugrupowanie α -bromoakrylowe, można wytwarzać również z kwasu α , β -dwubromopropionyloamino-8-hydroksynaftaleno-3,6- lub -4,6-dwusulfonowego przez odszczepienie bromowodoru.

Jako składniki bierne sprzęgania o wzorze 3 odpowiednie są na przykład kwas 1-acetyloamino-8-hydroksynaftaleno-3,6- lub -4,6-dwusulfonowy, kwas 1-propionyloamino-8-hydroksynaftaleno-3,6- lub 4,6-dwusulfonowy, kwas 1-butyryloamino-8-hydroksynaftaleno-3,6- lub -4,6-dwusulfonowy, kwas 1-benzoiloamino-8-hydroksynaftaleno-3,6- lub -4,6-dwusulfonowy, kwas 1-chloroacetyloamino-8-hydroksynaftaleno-3,6- lub -4,6-dwusulfonowy, kwas 1-akryloamino-8-hydroksynaftaleno-3,6- lub -4,6-dwusulfonowy, kwas 1-(α , β -dwuchloro- lub dwubromopropionyloamino)-8-hydroksynaftaleno-3,6- lub -4,6-dwusulfonowy, kwas 1(α -bromoakryloamino)-8-hydroksynaftaleno-3,6- lub -4,6-sulfonowy, kwas 1-chlorobenzoiloamino-8-hydroksynaftaleno-3,6- lub -4,6-dwusulfonowy, ponadto również kwas 1-(α , β -dwubromopropionyloaminobenzoilo-

amino)-8-hydroksynaftaleno-3,6- lub -4,6-dwusulfonowy.

Jako składniki czynne sprzęgania korzystnie stosuje się kwas 4- lub 5- jedno- lub dwunitrochlorobenzoiloamino-2-aminobenzeno - 1 - sulfonowy, zwłaszcza kwas 4- lub 5-(α , β -dwubromopropionyloamino)-2-aminobenzeno-1-sulfonowy i kwas 4- lub 5- α -bromoakryloamino-2-aminobenzeno-1-sulfonowy.

Wymienione aminy dwuazuje się w znany sposób, np. za pomocą azotynu sodowego i kwasu mineralnego i otrzymany związek dwuazowy sprzęga z wymienionymi składnikami biernymi o wzorze 3 w środowisku wodnym o odczynie obojętnym do zasadowego, np. w środowisku zasadowym węglanu sodu.

Barwniki o wzorze 1 można również wytwarzać przez acylowanie barwników o wzorze 5, otrzymanych znanymi sposobami, przy czym związki te acyluje się halogenkami kwasów mono- lub dwunitrochlorobenzoesowych lub α -bromoakrylowego, np. w środowisku wodnym w obecności środka wiążącego kwas. Barwnik o wzorze 1, w którym zarówno X, jak i Z oznaczają jednakowe grupy akrylowe, można również wytworzyć przez dwuacylowanie barwników o wzorze 6, za pomocą halogenków wymienionych kwasów, np. w wodnym środowisku w obecności środka wiążącego kwas. Pochodne α -bromoakrylowe o wzorze 1 można również wytworzyć z odpowiednich związków α - β -dwubromopropionylowych przez odszczepienie bromowodoru, w znany sposób np. za pomocą alkali.

Nowe barwniki o wzorze 1, są odpowiednie do barwienia i drukowania najrozmaitszych materiałów, np. pochodzenia zwierzęcego takich jak skóra, jedwab, a zwłaszcza wełna, jak też rozmaitych włókien sztucznych np. superpoliamidów i superpoliuretanów, przy czym barwniki te są szczególnie odpowiednie do wybarwiania ze środowiska o odczynie obojętnym do kwaśnego. Otrzymane wybarwienia są wybitnie odporne na światło, spłśnianie, pot i pranie.

Nowe barwniki nadają się również do barwienia i drukowania materiałów zawierających celulozę, jak bawełna i regenerowane włókno celulozowe, przy czym w celu utrwalenia poddaje się obróbce cieplnej w obecności alkali, np. w obecności węglanu sodowego, wodorotlenku sodowego lub fosforanu trójsodowego.

W porównaniu z dawniej znanymi i dającymi się uprzednio porównywać barwnikami, barwniki otrzymywane według wynalazku odznaczają się większą rozpuszczalnością, ogólnie lepszą odpornością na wilgoć, a zwłaszcza lepszym zachowaniem się wobec środków wyrównujących, zwłaszcza wobec pochodnych polietarów glikolu zawierających przeciętnie co najmniej 10 grup $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$ i pochodnych pierwszorzędowych monoamin zawierających reszty węglowodorów alifatycznych o co najmniej 20 atomach węgla.

Sposób według wynalazku wyjaśniają niżej podane przykłady, w których części oznaczają części wagowe, o ile nie podano inaczej, procenty oznaczają procenty wagowe a temperatury są podane w stopniach Celsjusza.

Przykład I. 40,2 części kwasu 4-(α , β -dwubromopropionyloamino)-1-aminobenzeno - 2- sulfonowego rozpuszczono w 600 częściach wody z dodatkiem węglanu sodowego i w temperaturze 0—5° zadano 30 częściami 30%-owego kwasu solnego, a następnie dwuazowano 25 częściami objętościowymi 4 N roztworu azotynu sodowego. Następnie zawiesinę związku dwuazowego o odczynie kwaśnym wobec wskaźnika kongo dodano do roztworu 42—3 części kwasu 1-benzoiloamino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowego i 40 części octanu sodu w 400 częściach wody. Po zakończonym sprzęganiu doprowadzono odczyn mieszaniny poreakcyjnej do wartości pH = 12, za pomocą 10 N roztworu wodorotlenku sodowego, przy utrzymywaniu temperatury 10—15° przez dodanie lodu i po upływie około 15 minut zobojętniono całość za pomocą kwasu solnego do wartości pH = 9,0. Barwnik wytrącono przez dodanie chlorku sodowego, odsączono i wysuszono pod obniżonym ciśnieniem w temperaturze 70—80°.

Otrzymany barwnik w postaci wolnego kwasu odpowiada związkowi o wzorze 7 i barwi wełnę na trwałe odcienie czerwono-fioletowe.

Jeżeli zamiast kwasu 4-(α , β -dwubromopropionyloamino)-1-aminobenzeno-2-sulfonowego zastosuje się kwas 5-(α , β -dwubromopropionyloamino)-1-aminobenzeno-2-sulfonowy, to otrzymuje się barwnik, który barwi wełnę na trwałe odcienie niebieskawo czerwone.

Przykład II. 31,1 części kwasu 4-(α -bromoakryloamino)-1-aminobenzeno-2-sulfonowego rozpuszczono w 600 częściach wody z dodatkiem węglanu sodowego, zadano 30 częściami 30 procentowego kwasu solnego w temperaturze 0—5° i dwuazowano 25 częściami objętościowymi 4 N roztworu azotynu sodowego. Następnie zawiesinę związku dwuazowego o kwaśnym odczynie wobec wskaźnika kongo dodano do roztworu 42,3 części kwasu 1-benzoiloamino-8-hydroksynaftaleno-3,6 - dwusulfonowego i 40 części octanu sodowego w 400 częściach wody.

Po zakończonym sprzęganiu barwnik wytrącono chlorkiem sodu, odsączono i wysuszono po obniżonym ciśnieniem w temperaturze 70—80°. Otrzymany barwnik jest identyczny z otrzymanym według ustępu 1 przykładu I.

Jeśli zamiast kwasu 4-(α -bromoakryloamino)-1-aminobenzeno-2-sulfonowego zastosuje się kwas 5-(α -bromoakryloamino)-1-aminobenzeno-2 - sulfonowy, to otrzymuje się barwnik identyczny z barwnikiem wytworzonym według ustępu 2 przykładu I.

W kolumnie III niżej podanej tablicy I podano odcień wybarwienia wełny jaki można uzyskać przez zastosowanie barwnika wytworzonego drogą sprzęgania składników wymienionych w kolumnie I i II.

Pochodne α , β -dwubromopropionylowe wymienione w kolumnie I i II można zastąpić odpowiednimi pochodnymi α -bromoakrylowymi, przy czym wówczas należy postępować według sposobu opisanego w przykładzie II.

5
Tablica I

I	II	III
kwasy 4-(α , β -dwubromopropionyloamino)-1-amino-benzeno-2-sulfonowy	kwasy 1-acetyloamino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy	czerwony
"	kwasy 1-acetyloamino-8-hydroksynaftaleno-4,6-dwusulfonowy	"
kwasy 5-(α , β -dwubromopropionyloamino)-1-aminobenzeno-2-sulfonowy	"	"
"	kwasy 1-propionyloamino-8-hydroksynaftaleno-4,6-dwusulfonowy	"
"	kwasy 1-n-butyryloamino-8-hydroksynaftaleno-4,6-dwusulfonowy	"
"	kwasy 1-benzoiloamino-8-hydroksynaftaleno-4,6-dwusulfonowy	"
"	kwasy 1-acetyloamino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy	"
"	kwasy 1-chloroacetyloamino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy	"
"	kwasy 1-chloroacetyloamino-8-hydroksynaftaleno-4,6-dwusulfonowy	"
"	kwasy 1-akryloamino-8-hydroksynaftaleno-4,6-dwusulfonowy	"
"	kwasy 1-akryloamino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy	"
"	kwasy 1-(α , β -dwubromopropionyloamino)-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy	"

c.d. tablicy I

I	II	III
kwasy 5-(α , β -dwubromopropionyloamino)-1-aminobenzeno-2-sulfonowy	kwasy 1-(α , β -dwubromopropionyloamino)-8-hydroksynaftaleno-4,6-dwusulfonowy	czerwony
kwasy 4-(α , β -dwubromopropionyloamino)-1-aminobenzeno-2-sulfonowy	kwasy 1-(α , β -dwubromopropionyloamino)-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy	"
"	kwasy 1-(α , β -dwubromopropionyloamino)-8-hydroksynaftaleno-4,6-dwusulfonowy	"
"	kwasy 1-bromoacetyloamino-8-hydroksynaftaleno-4,6-dwusulfonowy	"

Przykład III. 41,6 części kwasu 5-(3', 5'-dwunitro-4'-chlorobenzoiloamino)-1-aminobenzeno-2-sulfonowego rozpuszczono w 500 częściach wody z dodatkiem węgla sodowego, w temperaturze 0—5° zadano 30 procentowym kwasem solnym i dwuazowano 25 częściami objętościowymi 4 N roztworu azotynu sodowego. Zawieszinę związku dwuazowego dodano następnie do roztworu 42,3 części kwasu 1-benzoiloamino-8-hydroksynaftaleno-5,6-dwusulfonowego w 400 częściach wody i 40 części octanu sodowego. Po zakończonym sprzęganiu wytrącono całkowicie barwnik przez dodanie chlorku sodowego, odsączono i wysuszono pod obniżonym ciśnieniem w temperaturze 80—90°. Otrzymany barwnik barwi wełnę na trwałe odcienie niebieskawo czerwone.

Podobne barwniki barwiące wełnę również na trwałe odcienie czerwone uzyskuje się jeśli zamiast kwasu 1-benzoiloamino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowego zastosuje się odpowiednie ilości następujących składników biernych: kwas 1-acetyloamino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy, kwas 1-acetyloamino-8-hydroksynaftaleno-4,6-dwusulfonowy, kwas 1-propionyloamino-8-hydroksynaftaleno-4,6-dwusulfonowy, kwas 1-n-butyryloamino-8-hydroksynaftaleno-4,6-dwusulfonowy, kwas 1-benzoiloamino-8-hydroksynaftaleno-4,6-dwusulfonowy, kwas 1-chloroacetyloamino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy, kwas 1-metanosulfonyloamino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy,

kwasy 1-chloroacetyloamino-8-hydroksynaftaleno-4,6-dwusulfonowy,
 kwas 1-akryloamino-8-hydroksynaftaleno-4,6-dwusulfonowy,
 kwas 1-akryloamino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy,
 kwas 1-(α , β -dwubromopropionyloamino)-8-hydroksynaftaleno-4,6-dwusulfonowy,
 kwas 2-(α , β -dwubromopropionyloamino)-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy,
 kwas 1-bromoacetyloamino-8-hydroksynaftaleno-4,6-dwusulfonowy.

Przykład IV. 5,18 części barwnika o wzorze 8 zubożniono w 300 częściach wody węglanem sodowym i do otrzymanego roztworu barwnika wkropiono w temperaturze pokojowej roztwór 6 części chlorku 3,5-dwunitro-4-chlorobenzoiłu w 300 częściach acetonu, przy czym przez równoczesne wkrapianie wodnego roztworu węglanu sodowego utrzymywano odczyn roztworu przy wartości $\text{pH} = 7-8$. Po całkowitym zacylowaniu obydwu grup aminowych barwnik wytrącono chlorkiem sodu wydzielono i wysuszono pod obniżonym ciśnieniem w temperaturze $50-60^\circ$. Barwnik barwi wełnę na odcienie niebieskawo czerwone.

Przykład V. 40,2 części kwasu 4-(α , β -dwubromopropionyloamino)-1-aminobenzene-2-sulfonowego rozpuszczono w 600 częściach wody z dodatkiem węglanu sodowego, zadano w temperaturze $0-5^\circ$ 30 częściami 30 procentowego kwasu solnego i dwuazowano 25 częściami objętościowymi 4 N roztworu azotynu sodowego. Zawiesinę związku dwuazowego dodano następnie do roztworu 65,2 części kwasu 1-[3'-(α , β -dwubromopropionyloamino)-benzoiloamino]-8-hydroksynaftaleno-4,6-dwusulfonowego i 70 części krystalicznego octanu sodowego w 600 częściach wody. Po zakończonym sprzęganiu ustalono pH za pomocą 10 N roztworu wodorotlenku sodowego na wartość 12, przy czym utrzymywano temperaturę pomiędzy $10-15^\circ$ przez dodanie lodu. Po upływie 15 minut zubożniono całość kwasem solnym do $\text{pH} = 7,0$, wytrącono całkowicie barwnik przez dodanie chlorku sodowego, odsączono i wysuszono pod próżnią w temperaturze $70-80^\circ$. Tak otrzymany barwnik, który w postaci wodnego kwasu odpowiada wzorowi 9, barwi wełnę na trwale odcienie niebieskawo czerwone.

Przykład VI. 32,1 części kwasu 4-(α -bromoakryloamino)-1-aminobenzene-2-sulfonowego rozpuszczono w 600 częściach wody z dodatkiem węglanu sodowego, zadano w temperaturze $0-5^\circ$ 30 częściami 30 procentowego kwasu solnego i dwuazowano 25 częściami objętościowymi 4 N roztworu azotynu sodowego.

Zawiesinę związku dwuazowego dodano następnie do roztworu 57,1 części kwasu 1-3'-(α -bromoakryloamino)-benzoiloamino-8-hydroksynaftaleno-4,6-dwusulfonowego i 70 części krystalicznego octanu sodowego w 600 częściach wody. Po zakończonym sprzęganiu barwnik całkowicie wytrącono chlorkiem sodowym, odsączono i wysuszono pod obniżonym ciśnieniem w temperaturze $60-70^\circ$. Tak otrzymany barwnik jest identyczny z barwnikiem opisanym w przykładzie I.

Poniżej w kolumnie III tablicy II podano odcienie wybarwień, które można uzyskać za pomocą barwnika wytworzonego według sposobu opisanego w przykładzie I drogą sprzęgania składników wymienionych w kolumnie I i II tej tablicy.

Wymienione w tablicy II pochodne α , β -dwubromopropionylowe można zastąpić odpowiednimi pochodnymi α -bromoakrylowymi, ale wówczas należy postępować według sposobu opisanego w przykładzie II.

Tablica II

I	II	III
15 kwas 4-(α , β -dwubromopropionyloamino)-1-aminobenzene-2-sulfonowy	kwas 1-[4'-(α , β -dwubromopropionyloamino)-benzoiloamino]-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy	czerwono fioletowy
20 "	kwas 1-[4'-(α , β -dwubromopropionyloamino)-benzoiloamino]-8-hydroksynaftaleno-4,6-dwusulfonowy	niebieskawo czerwony
25 kwas 5-(α , β -dwubromopropionyloamino)-1-aminobenzene-2-sulfonowy	kwas 1-[4'-(α , β -dwubromopropionyloamino)-benzoiloamino]-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy	czerwony
30 "	kwas 1-[4'-(α , β -dwubromopropionyloamino)-benzoiloamino]-8-hydroksynaftaleno-4,6-dwusulfonowy	"
35 "	kwas 1-[3'-(α , β -dwubromopropionyloamino)-benzoiloamino]-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy	"
40 "	kwas 1-[3'-(α , β -dwubromopropionyloamino)-benzoiloamino]-8-hydroksynaftaleno-4,6-dwusulfonowy	"
45 "	"	"
50 "	"	"

Przykład VII. 41,6 części kwasu 5-(3', 5'-dwunitro-4'-chlorobenzoiłamino)-1-aminobenzene-2-sulfonowego zadano w 1000 częściach wody w temperaturze $0-5^\circ$ 30 częściami procentowego kwasu solnego i dwuazowano 25 częściami objętościowymi 4 N roztworu azotynu sodowego. Zawiesinę związku dwuazowego o odczynie kwaśnym wobec wskaźnika kongo dodano następnie do roztworu 57,1 części kwasu 1-[4'-(α -bromoakryloamino)-benzoiloamino]-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowego w 300 częściach wody i 40 częściach octanu sodowego. Po zakończonym sprzęganiu wytrącono

całkowicie barwnik przez dodanie chlorku sodowego, odsączone i wysuszone pod obniżonym ciśnieniem w temperaturze 60—70°. Otrzymany barwnik wybarwia wełnę na trwałe odcienie czerwone.

Podobne barwniki, które również barwią wełnę na trwałe odcienie czerwone otrzymuje się, jeśli zamiast kwasu 1-[4'-(α -bromoakryloamino)-benzoiloamino]-8-hydroksynaftaleno-3,6 - dwusulfonowego zastosuje się odpowiednie ilości następujących składników biernych sprzęgania: kwas 1-[4'-(α -bromoakryloamino)-benzoiloamino]-8 - hydroksynaftaleno-4,6-dwusulfonowy, kwas 1-[3'-(α -bromoakryloamino)-benzoiloamino]-8 - hydroksynaftaleno-4,6-dwusulfonowy, kwas 1-[3'-(α -bromoakryloamino)-benzoiloamino]-8-hydroksynaftaleno - 3,6-dwusulfonowy, kwas 1-[4'-(3'', 5''-dwunitro-4''-chlorobenzoiloamino)-benzoiloamino]-8 - hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy.

Przepis barwienia. Rozpuszcza się 2 części barwnika otrzymanego według przykładu I w 4000 częściach wody, dodaje się 10 części krystalicznego siarczanu sodowego i do tak otrzymanej kąpieli barwiącej wprowadza się 100 części dokładnie zwilżonej wełny w temperaturze 40—50°. Następnie dodaje się 2 części 40 procentowego kwasu octowego, w ciągu pół godziny doprowadza się kąpiel do wrzenia i barwi się w ciągu 45 minut w temperaturze wrzenia i w końcu płucze wełnę zimną wodą i suszy. Otrzymuje się wybarwienie w odcieniu czerwonym odpornym na pranie i o dobrej odporności na światło.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania barwników monoazowych określonych w postaci wolnych kwasów ogólnym wzorem 1, w którym jeden z symboli Y oznacza atom wodoru, a drugi grupę sulfonową, X oznacza rodnik mono- lub dwunitrobenzoilowy, grupę α , β -dwubromopropionylową lub α -bromoakrylową, a Z oznacza ugrupowanie acylowe wywodzące się z kwasu sulfonowego lub karboksylowego zwłaszcza resztę α -bromoakrylową, α , β -dwubromopropionylową lub α -bromoakryloaminobenzoilową względnie α , β -dwubromopropionylaminobenzoilową, **zna-**

mienny tym, że sprzęga się związek dwuazowy o wzorze 2, ze składnikiem o wzorze 3, w których to wzorach X' oznacza albo grupę acylową obojętną wobec włókna lub ma takie znaczenie jak X, a X, Y i Z mają wyżej podane znaczenie przy czym reakcję prowadzi się w dowolnej kolejności, po czym ewentualnie zawartą grupę acylową X' odszczepia się drogą zmydlenia i wprowadza grupę acylową X przez acylowanie, z tym, że jeśli X' lub X oznacza grupę α , β -dwubromopropionylową, wówczas grupę tę ewentualnie przeprowadza się w grupę α -bromoakrylową przez odszczepienie bromowodoru.

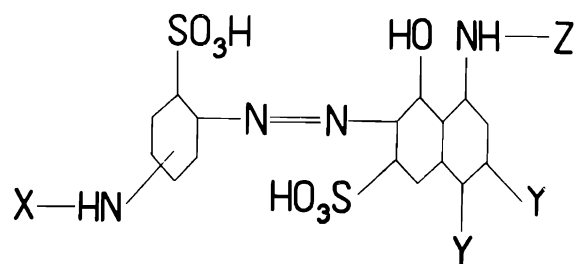
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że sprzęga się kwas 1-acyloamino-8-hydroksynaftaleno-3,6- lub 4,6-dwusulfonowy, że zdwuazowanym kwasem m- lub p-bromoakryloamino-anilino-o-sulfonowym.

3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że stosuje się składnik bierny o wzorze 4, w którym symbole Y mają znaczenie podane w zastrz. 1, a Z₂ oznacza grupę α , β -dwubromopropionylową lub α -bromoakrylową.

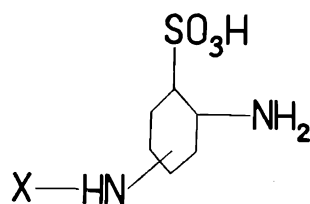
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że acyluje się barwnik o wzorze 5, w którym Y i Z mają znaczenie podane w zastrz. 1, za pomocą chlorku lub bromku bromoakrylowego albo halogenkiem α , β -dwubromopropionylowym.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że barwnik określony w postaci wolnego kwasu związkiem o wzorze 10, w którym symbole Y mają znaczenie podane w zastrz. 1, a Z₁ i Z₂ każdy oznacza resztę α , β -dwubromopropionylową traktuje się środkiem odszczepiającym bromowodór i przeprowadza reszty Z₁ i Z₂ w grupy α , β -dwubromoakrylowe.

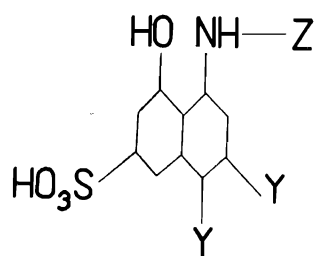
6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że barwnik określony w postaci wolnego kwasu związkiem o wzorze 11, w którym n oznacza wartość liczbową całkowitą nie wyższą od 2, zaś symbole Y mają znaczenie podane w zastrz. 1 acyluje się chlorkiem α -bromoakrylowym lub chlorkiem mono- lub dwunitrochlorobenzoilowym albo halogenkiem α , β -dwubromopropionylowym.



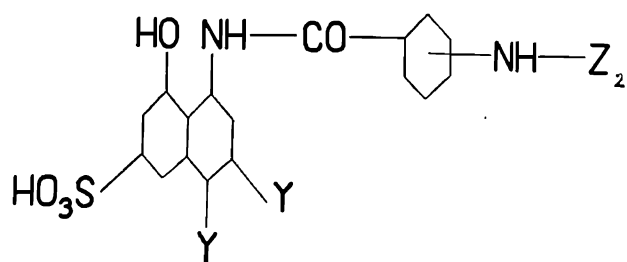
Wzór 1



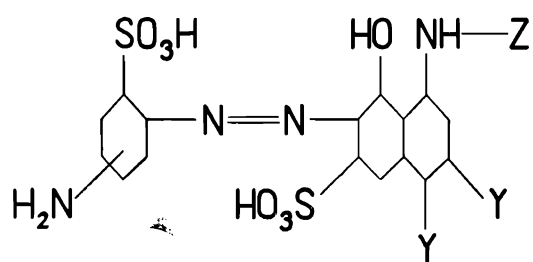
Wzór 2



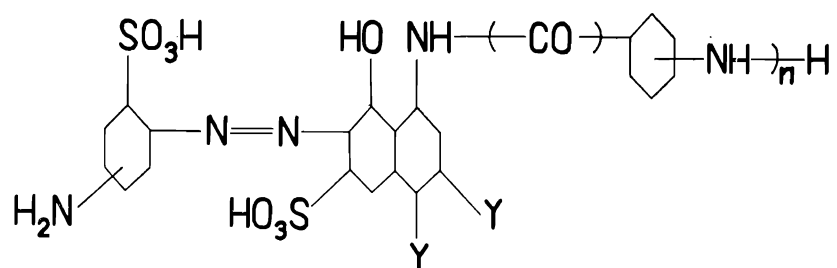
Wzór 3



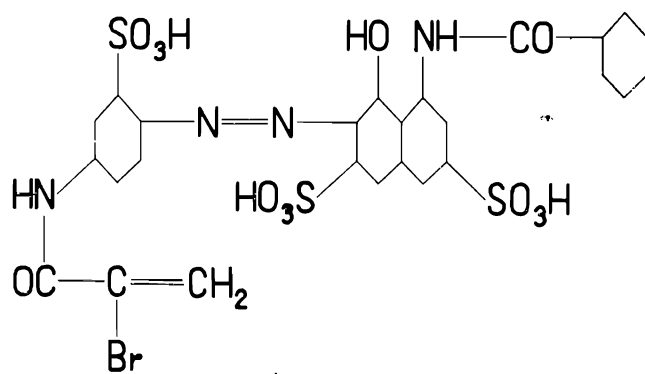
Wzór 4



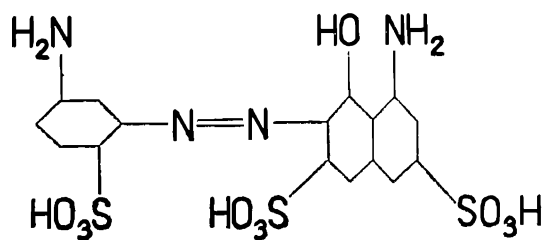
Wzór 5



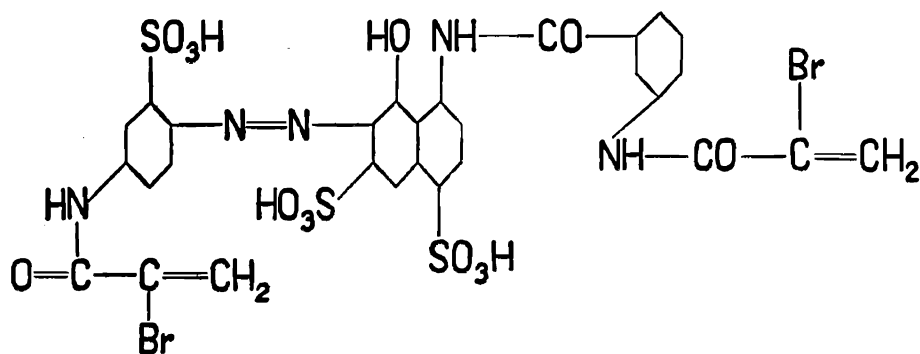
Wzór 6



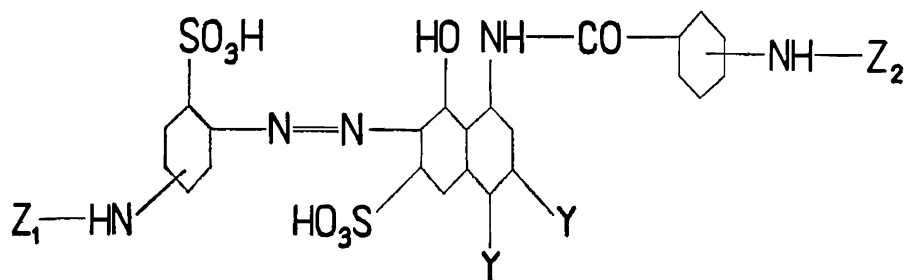
Wzór 7



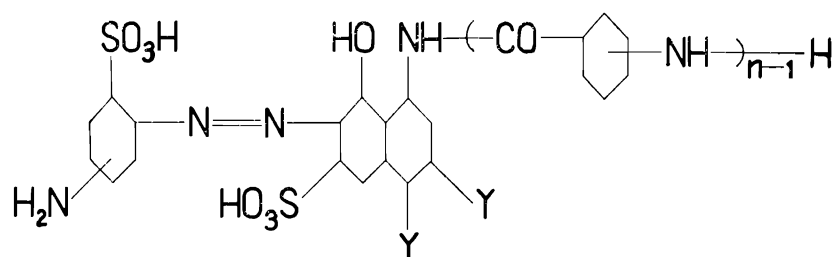
Wzór 8



Wzór 9



Wzór 10



Wzór 11