

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY PATENTU TYMCZASOWEGO

109482

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 11.07.78 (P. 208365)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 16.07.79

Opis patentowy opublikowano: 30.09.1981

Int. Cl.² C09B 35/28

CZYTELNIKA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Andrzej Kujawski, Andrzej Gawłowski, Lucjan Szuster,
Jerzy Jabłoński

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

Sposób otrzymywania nowych niesymetrycznych poliazowych barwników

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania nowych poliazowych barwników o ogólnym wzorze 1, w którym A oznacza resztę barwnika monoazowego o wzorze 2 lub resztę barwnika monoazowego o ogólnym wzorze 3, w którym Y oznacza atom wodoru lub grupę metylową, B oznacza resztę składnika biernego pochodnego benzenu, naftalenu lub związku heterocyklicznego albo resztę barwnika monoazowego, ewentualnie metalizowanego, a R₁ i R₂ oznaczają atomy wodoru lub chlorowca albo grupy metylową, metoksyłową, etoksyłową lub hydroksylową i są jednakowe lub różne.

Sposobem według wynalazku tetrazuje się dwuaminę o ogólnym wzorze 4, w którym symbole mają wyżej podane znaczenia i sprzęga jednostronnie z barwnikiem monoazowym o wzorze 2 lub z barwnikiem monoazowym, o ogólnym wzorze 3, w którym symbole mają wyżej podane znaczenia, a następnie sprzęga uzyskany barwnik disazowy, zawierający zdwuazowaną grupę aminową, drugostronnie ze składnikiem biernym pochodnym benzenu, naftalenu lub związku heterocyklicznego, zdolnym do reakcji jednokrotnego sprzęgania albo ze składnikiem biernym posiadającym zdolność dwukrotnego sprzęgania jako składnik bierny bądź ze składnikiem bierno-czynnym względnie z barwnikiem monoazowym, ewentualnie metalizowanym, zawierającym grupę aminową i/lub hydroksylową, posiadającą zdolność kierowania reakcją sprzęgania. Otrzymuje się barwniki trisazowe, a w przypadku drugostronnego sprzęgania z barwnikiem monoazowym — barwniki tetrakisazowe.

W przypadku drugostronnego sprzęgania wytworzonego opisany wyżej sposobem barwnika disazowego, zawierającego zdwuazowaną grupę aminową, ze składnikiem biernym posiadającym zdolność dwukrotnego sprzęgania jako składnik bierny, sprzęga się ewentualnie uzyskany po dwukrotnym sprzęganiu barwnik trisazowy ze zdwuazowaną aminą aromatyczną, uzyskując barwnik tetrakisazowy.

W przypadku drugostronnego sprzęgania otrzymanego opisany wyżej sposobem barwnika disazowego, zawierającego zdwuazowaną grupę aminową, ze składnikiem bierno-czynnym, dwuazuje się ewentualnie uzyskany po dwukrotnym sprzęganiu barwnik trisazowy i sprzęga ze składnikiem biernym pochodnym benzenu, naftalenu lub związku heterocyklicznego, zawierającym jedną lub dwie grupy aminowe albo hydroksylowe

względnie obie te grupy równocześnie i posiadającym wolny atom wodoru w położeniu orto lub para do grupy aminowej albo hydroksylowej bądź posiadającym układ enolowy, uzyskując barwnik tetrakisazowy.

Barwnik monoazowy o ogólnym wzorze 3, w którym symbole mają wyżej podane znaczenia, korzystnie jest stosować do reakcji sprzęgania z tetrazowaną dwuaminą o ogólnym wzorze 4, w którym symbole mają wyżej podane znaczenia, w postaci zawiesiny w masie po reakcji jego syntezy.

Barwnik disazowy, zawierający zdwuazowaną grupę aminową, uzyskany drogą jednostronnego sprzęgania tetrazowanej dwuaminy o ogólnym wzorze 4, w którym symbole mają wyżej podane znaczenia, z barwnikiem monoazowym o wzorze 2 lub z barwnikiem monoazowym o ogólnym wzorze 3, w którym symbole mają wyżej podane znaczenia, korzystnie jest stosować do reakcji drugostronnego sprzęgania ze składnikiem biernym pochodnym benzenu, naftalenu lub związku heterocyklicznego albo z barwnikiem monoazowym, zawierającym grupę aminową i/lub hydroksylową, posiadającą zdolność kierowania reakcją sprzęgania, w postaci zawiesiny w masie po reakcji jego syntezy.

Barwnik trisazowy, uzyskany drogą jednostronnego sprzęgania tetrazowanej dwuaminy o ogólnym wzorze 4, w którym symbole mają wyżej podane znaczenia, z barwnikiem monoazowym o wzorze 2 lub z barwnikiem monoazowym o ogólnym wzorze 3, w którym symbole mają wyżej podane znaczenia i następnie drogą drugostronnego sprzęgania otrzymanego barwnika disazowego ze składnikiem biernym posiadającym zdolność dwukrotnego sprzęgania jako składnik bierny lub ze składnikiem bierno-czynnym, korzystnie jest stosować do reakcji dwuazowania i następnie sprzęgania ze składnikiem biernym lub bierno-czynnym albo do reakcji sprzęgania z barwnikiem monoazowym w postaci zawiesiny w masie po reakcji jego syntezy.

Otrzymane omawianym sposobem barwniki barwią włókna pochodzenia roślinnego, zwierzęcego, poliamidowe lub włókna mieszane w dowolnym stadium przerobu ewentualnie skórę jako barwniki jednorodne lub w postaci mieszanin z innymi barwnikami, korzystnie w obecności środków powierzchniowo-czynnych stanowiących kompozycję sulfonowych i oksyetylowych pochodnych alkilobenzenów na kolory żółty, brązowy lub czarny. Korzystne wyniki barwienia zapewnia utrwalanie wybarwień utrwalczami typu produktów kondensacji dwucyjanodwuamidu z aldehydem mrówkowym a w szeregu przypadkach wstępne obrobienie barwionego materiału niejonowym środkiem powierzchniowo-czynnym typu eteru alkilofenoksypolioksyetylenowego.

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. Do mieszaniny 150 części wody i 9,45 części kwasu 3-amino-4-hydroksybenzenosulfonowego dodaje się 6,2 części 30% kwasu solnego oraz 100 części lodu, uzyskując temperaturę masy w granicach 5–8°, po czym dodaje się porcjami roztwór 3,5 części azotynu sodowego w 8,5 częściach wody, a następnie miesza masę reakcyjną w ciągu 2 godzin. Do otrzymanego roztworu zdwuazowanego kwasu 3-amino-4-hydroksybenzenosulfonowego dodaje się z kolei 5,5 części rezorcyny i miesza całość do rozpuszczenia, po czym wylewa się uzyskaną masę w ciągu 2 godzin do mieszaniny 50 części wody, 50 części lodu i 7 części ługu sodowego i miesza całość przez 2 godziny w temperaturze około 10°. Wytworzony roztwór barwnika monoazowego poddaje się miedziowaniu, dodając do niego roztwór 13 części pięciowodnego siarczanu miedziowego w 50 częściach wody, ogrzewając całość do temperatury 50° i mieszając w tych warunkach w ciągu 2 godzin. Uzyskany miedziowany barwnik monoazowy wysala się z masy poreakcyjnej za pomocą 85 części chlorku sodowego i odsąca.

Oddzielnie dodaje się do 300 części wody i 25 części 30% kwasu solnego mieszaninę 11,35 części 4,4'-dwuaminobenzanilidu i 100 części lodu, a następnie wkrapla w ciągu 15 minut roztwór 7 części azotynu sodowego w 17 częściach wody i miesza całość w ciągu 30 minut w temperaturze 0–5°. Do uzyskanego roztworu 4,4'-tetrazobenzanilidu dodaje się pastę metalizowanego barwnika monoazowego otrzymanego opisanym wyżej sposobem drogą sprzęgania zdwuazowanego kwasu 3-amino-4-hydroksybenzenosulfonowego z rezorcyną i metalizacji solami miedzi, miesza uzyskaną masę, alkalizuje za pomocą węgla sodowego do pH 8,5–9, a następnie miesza w ciągu 3 godzin w temperaturze 5–10°. Otrzymany barwnik disazowy zawierający zdwuazowaną grupę aminową odsąca się. Otrzymaną pastę zawiesza się w 100 częściach wody. Do wytworzonej z kolei zawiesiny dwuazoniowej pochodnej barwnika disazowego dodaje się roztwór 5,5 części m-fenylendwuaminy w 100 częściach wody i miesza w ciągu 4 godzin przy pH 7,5–8, po czym odsąca się wydzielony barwnik. Po wysuszeniu otrzymuje się 48 części barwnika trisazowego, barwiącego włókna roślinne, poliamidowe i skórę na kolor brązowy.

Przykład II. Do zawiesiny dwuazoniowej pochodnej barwnika disazowego, otrzymanego sposobem opisanym w przykładzie I, dodaje się roztwór 12 części kwasu 1-naftolo-7-amino-3-sulfonowego w 200 częściach wody z dodatkiem 5 części węgla sodowego i miesza całość w ciągu 4 godzin przy pH około 9, po czym odsąca się wydzielony barwnik. Po wysuszeniu otrzymuje się 52 części barwnika trisazowego, barwiącego włókna pochodzenia roślinnego, poliamidowe i skórę na kolor ciemnobrunatny.

Przykład III. Do roztworu 9,75 części sulfanilanu sodowego dodaje się 23 części 30% kwasu solnego i 100 części lodu a następnie dwuazuje w ciągu 2 godzin za pomocą roztworu 3,5 części azotynu sodowego w 8,5

częściach wody, po czym usuwa się nadmiar kwasu azotowego za pomocą kwasu sulfaminowego. Następnie dodaje się do otrzymanej zawiesiny zdwuazowanego kwasu sulfanilowego w ciągu 15 minut roztwór 6,1 części m-toluenodwuaminy w 100 częściach wody oraz lód, celem utrzymania temperatury masy reakcyjnej w granicach 5–15° pH środowiska reakcji utrzymuje się przez stopniowe dodawanie roztworu 3 części octanu sodowego w 7 częściach wody w granicach 4,5–5. Proces sprzęgania prowadzi się w ciągu około 30 godzin.

Do roztworu 4,4'-tetrabeznanilidu, wytworzonego sposobem opisanym w przykładzie I, dodaje się otrzymaną określonym wyżej sposobem zawiesinę barwnika monoazowego, a po wymieszaniu – 20 części węgla sodowego, po czym miesza się masę reakcyjną w ciągu 3 godzin w temperaturze 5–10°. Wytworzoną zawiesinę zdwuazowanej pochodnej barwnika disazowego poddaje się sprzęganiu z roztworem 5 części fenolu w 200 częściach wody, po czym miesza się całość w ciągu 3 godzin przy pH około 9, a następnie wysala barwnik za pomocą 50 części chlorku sodowego. Po odsączeniu i wysuszeniu otrzymuje się 39 części barwnika trisazowego barwiącego włókna pochodzenia roślinnego, poliamidowe i skórę na kolor brunatno-żółty.

Przykład IV. Do zawiesiny dwuazoniowej pochodnej barwnika disazowego, otrzymanego sposobem opisanym w przykładzie III, dodaje się roztwór 12,7 części 4'-sulfo-1-fenilo-3-metylopirazolonu-5 w 200 częściach wody i miesza całość w ciągu 5 godzin przy pH 7,5–8, po czym wysala się barwnik za pomocą 150 części chlorku sodowego. Po odsączeniu i wysuszeniu otrzymuje się 42 części barwnika trisazowego barwiącego włókna pochodzenia roślinnego, poliamidowe i skórę na kolor żółto-brunatny.

Przykład V. Do zawiesiny dwuazoniowej pochodnej barwnika disazowego, otrzymanego sposobem opisanym w przykładzie III, dodaje się celem uzyskania pH około 4,30 części 30% kwasu solnego i następnie wkrapla w ciągu 30 minut roztwór 11,15 części mieszaniny kwasów 1-aminonaftaleno-6- i -7-sulfonowych w 200 częściach wody z dodatkiem 2,5 części węgla sodowego. Całość miesza się przez 7 godzin i w ciągu 30 minut wkrapla roztwór 20 części wodorowęglanu sodowego w 200 częściach wody. Barwnik wysala się za pomocą 50 części chlorku sodowego. Po odsączeniu i wysuszeniu otrzymuje się 50 części barwnika trisazowego barwiącego włókna pochodzenia roślinnego, poliamidowe i skórę na kolor brunatny.

Postępując sposobem opisanym w przykładzie I, drogą tetrazowania dwuaminy pochodnej benzanilidu o wzorze 4 i sprzęgania otrzymanego związku tetrazoniowego jednostronnie z metalizowanym barwnikiem monoazowym o wzorze 2, którego sposób otrzymywania podano również w przykładzie I, a drugostronnie – ze składnikami biernymi pochodnymi benzenu, naftalenu lub związku heterocyklicznego, otrzymuje się w dalszych kolejnych przykładach wykonania wynalazku, przedstawionych poniżej w tabeli 1, barwniki trisazowe o wzorze 1 w którym A oznacza resztę barwnika monoazowego o wzorze 2, a pozostałe symbole mają znaczenia przytoczone w tabeli:

Tabela 1

Przykład	R ₁		R ₂		Składnik bierny tworzący resztę B	Barwa
	Poło- żenie	Ro- dzaj	Poło- żenie	Ro- dzaj		
1	2	3	4	5	6	7
VI	–	H	–	H	fenol	brunatna
VII	2	–OH	–	„	rezorcyna	„
VIII	3	„	–	„	m-aminofenol	„
IX	3	–Cl	–	„	p-krezol	„
X	2	–OCH ₃	–	„	N-etylo-N-cyanoetyloanilina	„
XI	3	„	–	„	N,N-dwuetanoloanilina	„
XII	–	H	2'	–Cl	N-metylo-N-sulfobenzylloanilina	„
XIII	–	„	3'	„	2-metoksy-5-acetyloamino-N,N-dwuetanoloanilina	ciemno- brunatna
XIV	–	„	2'	–CH ₃	kwas 2,4-dwuaminobenzenosulfonowy	„
XV	–	„	2'	–OCH ₃	kwas 1-naftolo-4-sulfonowy	„
XVI	–	„	2'	–OH	kwas 2-naftolo-3,6-dwusulfonowy	„
XVII	–	„	2'	–OC ₂ H ₅	kwas 1-naftolo-5-sulfonowy	„
XVIII	2	–OH	2'	–Cl	2-naftol	ciemno- brunatna
XIX	2	„	2'	–OH	kwas 1-naftolo-8-amino-3,6-dwusulfonowy	fioletowo- brunatna
XX	3	–Cl	2'	–Cl	kwas 1-naftolo-6-amino-3-sulfonowy	„
XXI	3	„	3'	„	kwas 1-naftolo-8-amino-5-sulfonowy	„
XXII	2	–OCH ₃	2'	–OCH ₃	kwas 1-naftolo-8-amino-3,5-dwusulfonowy	„

1	2	3	4	5	6	7
XXIII	3	„	2'	„	kwas 1,8-dwuhydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy	„
XXIV	—	H	—	H	3-metylopirazon-5	brunatno- żółta
XXV	2	—OH	—	„	1-fenilo-3-metylopirazon-5	„
XXVI	3	„	2'	—OH	2',5'-dwuchloro-4'-sulfo-1-fenilo-3-metylopirazon-5	„
XXVII	2	—OCH ₃	2'	—OCH ₃	4'-sulfo-1-fenilo-3-karboksypirazon-5	„
XXVIII	3	—Cl	2'	—Cl	2-hydroksy-4-metylo-5-cyanopirydon-6	„
XXXIX	3	—OCH ₃	2'	—OCH ₃	acetyloacetanilid	„

Postępując sposobem opisanym w przykładzie III, drogą tetrazowania sposobem opisanym w przykładzie I dwuaminy pochodnej benzanilidu o wzorze 4 i sprzęgania otrzymanego związku tetrazoniowego jednostronnie z barwnikiem monoazowym o wzorze 3, którego sposób otrzymywania podano również w przykładzie III, a drugostronnie — ze składnikiem biernym pochodnym benzenu, naftalenu lub związku heterocyklicznego, otrzymuje się w dalszych kolejnych przykładach wykonania wynalazku, przedstawionych poniżej w tabeli 2, barwniki trisazowe o wzorze 1, w którym A oznacza resztę barwnika monoazowego o wzorze 3, dla którego położenie grupy SO₃H w pierścieniu oraz znaczenia podstawnika Y obok znaczeń pozostałych symboli dla wzoru 1, przytoczono w tabeli:

Tabela 2

	Położenie grupy SO ₃ H w barwniku monoazowym o wzorze 3, o wzorze 3, tworzącym resztę A	Znaczenie podstawnika Y w barwniku monoazowym o wzorze 3, o wzorze 3, tworzącym resztę A	R ₁ Poło- żenie	R ₁ Ro- dzaj	R ₂ Poło- żenie	R ₂ Ro- dzaj	Składnik bierny tworzący resztę B	Barwa
1	2	3	4	5	6	7	8	9
XXX	2	H	—	H	—	H	fenol	żółto- brunatna
XXXI	2	—CH ₃	2	—OH	—	„	rezorcyna	„
XXXII	2	H	3	—Cl	—	„	m-fenyleno- dwuamina	„
XXXIII	2	—CH ₃	—	H	2'	—Cl	N,N-dwuetańoloanilina	„
XXXIV	2	—CH ₃	—	H	2'	—CH ₃	kwas 1-naftolo-4-sulfonowy	brunatna
XXXV	2	„	—	„	—	H	kwas 1-naftolo-7- amino-3-sulfonowy	fioletowo- brunatna
XXXVI	2	H	3	—OCH ₃	2'	—OCH ₃	kwas 1-naftolo-8- amino-3,6-dwusulfonowy	„
XXXVII	2	—CH ₃	—	H	—	H	4'-sulfo-1-fenilo-3- -metylopirazon-5	brunatno- żółta
XXXVIII	3	H	—	„	—	„	o-krezol	„
XXXIX	3	—CH ₃	3	—OH	—	„	m-aminofenol	„
XL	3	„	2	—OCH ₃	—	„	N-etylo-N-etańoloanilina	„
XLI	3	„	—	H	3'	—Cl	kwas 2-naftolo- 3,6-dwusulfonowy	brunatna
XLII	3	H	3	—OH	2'	—OH	kwas 1-naftolo-6- amino-3-sulfonowy	„
XLIII	3	—CH ₃	3	—Cl	2'	—OCH ₃	2-hydroksy-4-metylokarbon- amidopirydon-6	brunatno- żółta
XLIV	4	H	—	H	—	H	rezorcyna	„
XLV	4	—CH ₃	—	„	—	„	„	„
XLVI	4	H	—	„	—	„	N,N-dwuetańoloanilina	„
XLVII	4	—CH ₃	—	„	—	„	„	„
XLVIII	4	H	—	H	—	H	kwas 1-naftolo-7- -amino-3-sulfonowy	ciemno- brunatna

1	2	3	4	5	6	7	8	9
XLIX	4	-CH ₃	-	"	-	"	"	"
L	4	H	-	"	-	"	kwas 2-naftolo-3,6-dwusulfonowy	brunatna
LI	4	-CH ₃	-	"	-	"	"	"
LII	4	"	-	"	-	"	kwas 1-naftolo-6-amino-3-sulfonowy	"
LIII	4	"	2	-OH	-	"	kwas 1-naftolo-8-amino-3,6-dwusulfonowy	ciemno-brunatna
LIV	4	"	3	"	2'	-OH	1-naftyloamina	brunatna
LV	4	H	2	-OCH ₃	2'	-OCH ₃	2',5'-dwuchloro-4'-sulfo-1-fenilo-3-metylopirazon-5	brunatno-żółta
LVI	4	-CH ₃	3	-Cl	2'	-Cl	"	"
LVII	4	"	3	-OCH ₃	2'	-OCH ₃	arylid acetylooctowy	"
LVIII	4	H	-	H	2'	-OC ₂ H ₅	"	"
LIX	4	-CH ₃	-	"	2'	-Cl	p-krezol	"

Przykład LX. Zawiesinę barwnika trisazowego, otrzymaną sposobem opisanym w przykładzie II, zakwasza się za pomocą 60 części 30% kwasu solnego, dodaje do uzyskanej masy 300 części lodu i dwuazuje w ciągu 30 minut w temperaturze 5–8° za pomocą roztworu 3,5 części azotynu sodowego w 8,5 częściach wody. Otrzymaną zawiesinę barwnika trisazowego wlewa się następnie do roztworu 5 części fenolu w mieszaninie 20 części węglanu sodowego i 100 części wody, po czym miesza się całość w ciągu 5 godzin w temperaturze 8–10° i odsąca wydzielony barwnik. Po wysuszeniu otrzymuje się 65 części barwnika tetrakisazowego, barwiącego włókna pochodzenia roślinnego na kolor brunatny.

Przykład LXI. Ochłodzoną lodem do temperatury 0° mieszaninę 100 części wody, 4,65 części aniliny i 16 części 30% kwasu solnego dwuazuje się w ciągu 15 minut w temperaturze 0° za pomocą 3,5 części azotynu sodowego w 8,5 częściach wody. Oddzielnie zadaje się zawiesinę barwnika trisazowego, otrzymaną sposobem opisanym w przykładzie I, bez wydzielania wytworzonego barwnika z masy reakcyjnej, 12,5 częściami węglanu sodowego i 300 częściami lodu. Otrzymaną masę chłodzi się następnie do temperatury 0° i wkrapla do niej w ciągu 30 minut roztwór zdwuazowanej aniliny, miesza całość w ciągu 4 godzin w temperaturze 0° i odsąca wydzielony barwnik. Po wysuszeniu otrzymuje się 65 części barwnika tetrakisazowego, barwiącego włókna pochodzenia roślinnego na kolor brunatny.

Przykład LXII. Do mieszaniny 150 części wody i 20 części 30% kwasu solnego dodaje się 6,9 p-nitroaniliny i 100 części lodu, a następnie miesza uzyskaną zawiesinę w ciągu 1 godziny, dodaje do niej jednorazowo roztwór 3,5 części azotynu sodowego w 8,5 częściach wody i miesza całość w temperaturze 0–2° w ciągu 2 godzin. Do otrzymanego roztworu zdwuazowanej p-nitroaniliny wkrapla się w ciągu 1 godziny roztwór 16 części kwasu 1-naftolo-8-amino-3,6-dwusulfonowego w 80 częściach wody z dodatkiem 3 części węglanu sodowego, a następnie miesza masę reakcyjną w ciągu 10 godzin w temperaturze 5–15° przy pH poniżej 3,5. Uzyskaną zawiesinę barwnika monoazowego dodaje się do zawiesiny dwuazoniowej pochodnej barwnika disazowego otrzymanego sposobem opisanym w przykładzie III i po wymieszaniu alkalizuje całość za pomocą węglanu sodowego do pH 8,5–9. Sprzęganie prowadzi się w ciągu 3 godzin w temperaturze 5–10°, po czym odsąca się wydzielony barwnik. Po wysuszeniu otrzymuje się 80 części barwnika tetrakisazowego, barwiącego włókna pochodzenia roślinnego na kolor czarny.

Przykład LXIII. 4 Części barwnika otrzymanego sposobem opisanym w przykładzie I oraz 4 części węglanu sodowego rozpuszcza się w zasobniku w 20 częściach gorącej wody. Do barwiarki pasmowej wprowadza się 4000 części wody o temperaturze 30–40° oraz 200 części tkaniny viskozowej, a następnie – otrzymany opisanym wyżej sposobem roztwór barwnika i węglanu sodowego w wodzie. Całość podgrzewa się w ciągu 30 minut do temperatury 95° i barwi w tych warunkach w ciągu 15 minut, po czym dodaje się do kąpieli 10 części soli kuchennej i barwi w temperaturze 95° w ciągu dalszych 15 minut. Następnie prowadzi się barwienie w ciągu 15–20 minut w kąpieli stygnącej i dokładnie płucze wybarwiony materiał w wodzie. Wybarwienie utrwala się w temperaturze 50° w ciągu 3 minut w kąpieli zawierającej 4000 części wody i 8 części Utrwalacza IS oraz suszy w temperaturze 80–120°. Otrzymuje się równe i głębokie wybarwienie koloru brunatnego o dobrych odpornościach na czynniki mokre i światło.

Przykład LXIV. 1,5 Części barwnika otrzymanego sposobem opisanym w przykładzie II rozpuszcza się w zasobniku w 15 częściach gorącej wody, przetacza do ciśnieniowego aparatu farbiarskiego, zawierającego

1500 części wody, dodaje 3 części 30% kwasu octowego oraz 3 części Polanolu S i wprowadza do uzyskanej kąpieli 150 części przędzy poliamidowej poddanej uprzednio w temperaturze 40–50° w ciągu 30 minut obróbce w kąpiel wodnej zawierającej 2 g/l Rokafenolu NX–8. Kąpiel barwiącą podgrzewa się w ciągu 30–40 minut do temperatury 120–130° i barwi w tych warunkach w ciągu 30–40 minut, chłodzi do temperatury 60–70°, a następnie usuwa kąpiel z aparatu, a wybarwiony materiał płucze wodą i suszy. Otrzymuje się równe intensywne wybarwienie koloru brunatnego o dobrych odpornościach na czynniki mokre, tarcie i światło.

Przykład LXV. 1,5 Części barwnika otrzymanego sposobem opisanym w przykładzie XII rozpuszcza się w zasobniku w 15 częściach gorącej wody. Do barwiarki pasmowej wprowadza się 3000 części wody o temperaturze 30–40° oraz 150 części zwilżonej tkaniny półwełnianej (wełna z włóknem celulozowym), po czym dodaje się 15 części soli glauberskiej i 1 część Polanolu S. Kąpiel podgrzewa się w ciągu 40–45 minut do temperatury 95–100° i barwi w tych warunkach w ciągu 30–40 minut. Wybarwienie płucze się w wodzie i suszy. Otrzymuje się równomierne wybarwienie na kolor brunatny o dobrych odpornościach na czynniki mokre i światło.

Przykład LXVI. 5 Części barwnika otrzymanego sposobem opisanym w przykładzie IV rozpuszcza się w barwiarce zwrotnej w 800 częściach gorącej wody, dodaje 2 części węgla sodowego oraz 10 części chlorku sodowego i barwi 100 części tkaniny bawełnianej w temperaturze 95° w ciągu 45–60 minut, po czym usuwa się kąpiel, płucze wybarwioną tkaninę zimną i ciepłą wodą i utrwala w kąpiel zawierającej 4 g/l Utrwalacza IS oraz suszy. Otrzymuje się równe wybarwienia koloru żółto-brunatnego o dobrych odpornościach na czynniki mokre i światło.

Przykład LXVII. 100 Części świeżo wygarbowanej i zobojętnionej skóry z garbowania chromowego foluje się w ciągu 30 minut w kadzi farbiarskiej w kąpiel składającej się z 250 części wody o temperaturze 55° i 1 części barwnika, wytworzonego sposobem opisanym w przykładzie XXX. Barwioną skórę traktuje się następnie w ciągu 30 minut w tej samej kąpiel 2 częściami anionowego natłuszczacza na podstawie sulfonowanego tranu, po czym skórę suszy się i poddaje obróbce w znany sposób. Otrzymuje się bardzo równomierne wybarwienie na kolor żółto-brunatny.

Przykład LXVIII. 100 Części cielęcej skóry welurowej foluje się za pomocą 1000 części wody i 2 części amoniaku w kadzi farbiarskiej w ciągu 4 godzin a następnie barwi w ciągu 90 minut w świeżej kąpiel, zawierającej 500 części wody o temperaturze 55°. 2 części amoniaku i 10 części barwnika otrzymanego sposobem opisanym w przykładzie XXXIII. Celem wyczerpania kąpieli barwiącej dodaje się do niej powoli 4 części 85% kwasu mrówkowego i barwi w dalszym ciągu do zupełnego utrwalenia barwnika. Skórę płucze się suszy i poddaje obróbce w znany sposób. Po wyszlifowaniu strony welurowej skóry uzyskuje się równomierne żółto-brunatne wybarwienie.

Przykład LXIX. 100 Części skóry owczej po garbowaniu chromowo-roślinnym foluje się w ciągu 45 minut w kadzi farbiarskiej w kąpiel zawierającej 1000 części wody o temperaturze 55° 10 części barwnika wytworzonego sposobem podanym w przykładzie I i 1,5 części anionowej emulsji olejowej olbrotu, po czym utrwala się barwnik na skórze przez powolne dodawanie do kąpieli w ciągu 30 minut 5 części 85% kwasu mrówkowego. Po wysuszeniu i obróbce w znany sposób otrzymuje się równomierne brunatne wybarwienie.

Przykład LXX. Roztwór 20 części barwnika wytworzonego sposobem opisanym w przykładzie LIX w 847 częściach wody, 150 częściach glikolu etylenowego i 3 częściach 85% kwasu mrówkowego nanosi się przez natryskiwanie, pluszowanie i wylewanie na lico szlifowanej, po garbowaniu w sposób kombinowany wołowej skóry boksowej. Skórę suszy się w łagodnych warunkach i poddaje obróbce znanym sposobem. Otrzymuje się brunatno-żółte wybarwienie o dobrych odpornościach.

Zastrzeżenia patentowe

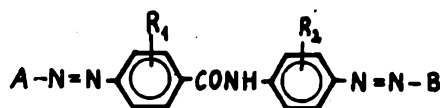
1. Sposób otrzymywania nowych niesymetrycznych poliazowych barwników o ogólnym wzorze 1, w którym A oznacza resztę barwnika monoazowego o wzorze 2 lub resztę barwnika monoazowego o ogólnym wzorze 3, w którym Y oznacza atom wodoru lub grupę metylową, B oznacza resztę składnika biernego pochodnego benzenu, naftalenu lub związku heterocyklicznego albo resztę barwnika monoazowego ewentualnie metalizowanego, a R₁ i R₂ oznaczają atomy wodoru lub chlorowca albo grupy metylową, metoksylową, etoksylową lub hydroksylową i są jednakowe lub różne, z n a m i e n n y t y m, że dwuaminę o ogólnym wzorze 4, w którym symbole mają wyżej podane znaczenia, tetrazuje się i poddaje reakcji jednostronnego sprzęgania z barwnikiem monoazowym o wzorze 2 lub z barwnikiem monoazowym o ogólnym wzorze 3, w którym symbole mają wyżej podane znaczenia, a następnie sprzęga uzyskany barwnik disazowy, zawierający zdwuazowaną grupę aminową, drugostronnie ze składnikiem biernym pochodnym benzenu, naftalenu lub związku heterocyklicznego, zdolnym do reakcji jednokrotnego sprzęgania albo ze składnikiem biernym posiadającym zdolność dwukrotnego

sprzęgania jako składnik bierny bądź ze składnikiem bierno-czynnym względnie z barwnikiem monoazowym, ewentualnie metalizowanym, zawierającym grupę aminową i/lub hydroksylową, posiadającą zdolność kierowania reakcją sprzęgania, po czym w przypadku drugostronnego sprzęgania ze składnikiem biernym posiadającym zdolność dwukrotnego sprzęgania jako składnik bierny ewentualnie sprzęga się uzyskany po dwukrotnym sprzęganiu barwnik trisazowy ze zdwuazowaną aminą aromatyczną, a w przypadku drugostronnego sprzęgania ze składnikiem bierno-czynnym ewentualnie dwuazuje się barwnik trisazowy uzyskany po dwukrotnym sprzęganiu i sprzęga ze składnikiem biernym pochodnym benzenu, naftalenu lub związku heterocyklicznego, zawierającym jedną lub dwie grupy aminowe albo hydroksylowe względnie obie te grupy równocześnie i posiadającym wolny atom wodoru w położeniu orto lub para do grupy aminowej albo hydroksylowej bądź posiadającym układ enolowy.

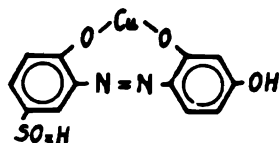
2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że barwnik monoazowy o ogólnym wzorze 3, w którym symbole mają wyżej podane znaczenia, stosuje się do reakcji jednostronnego sprzęgania z tetrazowaną dwuaminą o ogólnym wzorze 4, w którym symbole mają wyżej podane znaczenia lub do reakcji drugostronnego sprzęgania z barwnikiem disazowym, zawierającym zdwuazowaną grupę aminową, uzyskany drogą jednostronnego sprzęgania tetrazowanej dwuaminy o ogólnym wzorze 4, w którym symbole mają wyżej podane znaczenia z barwnikiem monoazowym, w postaci zawiesiny w masie po reakcji jego syntezy.

3. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że barwnik diasazowy, zawierający zdwuazowaną grupę aminową, uzyskany drogą jednostronnego sprzęgania tetrazowanej dwuaminy, o ogólnym wzorze 4, w którym symbole mają wyżej podane znaczenia, z barwnikiem monoazowym o wzorze 2 lub barwnikiem monoazowym o ogólnym wzorze 3 w którym symbole mają wyżej podane znaczenia, używa się do reakcji sprzęgania ze składnikiem biernym pochodnym benzenu, naftalenu, związku heterocyklicznego lub barwnikiem monoazowym, ewentualnie metalizowanym, zawierającym grupę aminową i/lub hydroksylową posiadającą zdolność kierowania reakcją sprzęgania, w postaci zawiesiny w masie po reakcji jego syntezy.

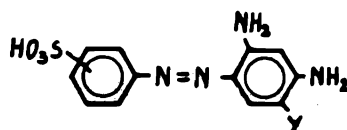
4. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że barwnik trisazowy, uzyskany drogą jednostronnego sprzęgania tetrazowanej dwuaminy o ogólnym wzorze 4, w którym symbole mają wyżej podane znaczenia, z barwnikiem monoazowym o wzorze 2 lub z barwnikiem monoazowym o ogólnym wzorze 3, w którym symbole mają wyżej podane znaczenia i następnie drugostronnego sprzęgania otrzymanego barwnika disazowego ze składnikiem bierno-czynnym lub biernym posiadającym zdolność dwukrotnego sprzęgania, stosuje się do reakcji dwuazowania i następnie sprzęgania ze składnikiem biernym lub bierno-czynnym ewentualnie do reakcji sprzęgania z barwnikiem monoazowym, w postaci zawiesiny w masie po reakcji jego syntezy.



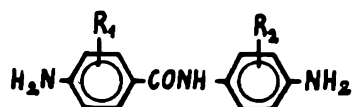
wzór 1



wzór 2



wzór 3



wzór 4