



URZĄD
PATENTOWY
PRL

Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 26.VIII.1965 (P 110 626)

Pierwszeństwo: 27.VIII.1964 dla zastrz. 1—4
21.VII.1965 dla zastrz. 5—7
Szwajcaria

Opublikowano: 30.VII.1969

Kl. 22 a, F 62/02

MKP C 09 b 62/02

UKD

Właściciel patentu: CIBA Société Anonyme, Bazylea (Szwajcaria)

Sposób wytwarzania nowych barwników azowych

1

Wynalazke dotyczy sposobu wytwarzania nowych cennych barwników azowych, które jako wolne kwasy mają wzór 1, w którym n oznacza dodatnią liczbę całkowitą o wartości najwyższej 6, korzystnie jednak 1, R oznacza resztę benzenową albo naftalenową związaną w pozycji 1, 4, R₁ oznacza atom wodoru albo grupę alkilową, ewentualnie podstawioną, a X oznacza podstawnik reaktywny względem włókna, taki jak ugrupowanie pirymidynylowe, triazynylowe, chloropropionylowe lub dwuchlorochinoksalinokarbonylowe, a Y oznacza również reaktywną względem włókna grupę diazynylową, jak na przykład grupa pirymidynylowa lub triazynylową.

Jako podstawniki reaktywne względem włókna należy rozumieć ugrupowanie, korzystnie heterocykliczne jak grupa diazynylowa i triazynylowa, które posiada jako podstawniki ruchliwe atomy lub reszty, przy czym ugrupowania te są zdolne do reakcji z grupami hydroksylowymi celulozy albo z grupami karbamidowymi poliamidów z tworzeniem się wiązania kowalencyjnego.

Co najmniej jeden z reaktywnych względem włókna podstawników X i Y powinien zawierać jedną korzystnie dwie kwaśne grupy nadające rozpuszczalność w wodzie. Korzystnie obydwie reszty reaktywne względem włókna zawierają co najmniej jedną grupę powodującą rozpuszczalność w wodzie.

Specjalnie ciekawymi są barwniki wytworzone

2

według niniejszego wynalazku, które zawierają co najmniej 4 kwaśne grupy powodujące rozpuszczalność w wodzie, na przykład grupy sulfonową, karboksylową lub sulfatową, a jako reaktywne względem włókna podstawniki — diazynę lub triazynę, a przede wszystkim ugrupowanie o wzorze 2, w którym Z₁ oznacza resztę alifatycznej lub korzystnie aromatycznej aminy, posiadającej grupę powodującą rozpuszczalność w wodzie.

Wytwarzanie barwników według wynalazku następuje w ten sposób, że barwnik o wzorze 3, w którym symbole n, R i R₁ mają wyżej podane znaczenie, a Z oznacza atom wodoru albo podstawnik reaktywny względem włókna, jak ugrupowanie pirymidynylowe, triazynylowe, chloropropionylowe lub dwuchlorochinoksalinokarbonylowe kondensuje się z diazyną, jak pirymidyną lub triazyną, zawierającymi obok ewentualnych innych podstawników ruchliwe atomy lub ugrupowania, które reagują z pierwszorzędowymi lub drugorzędowymi grupami aminowymi barwników o wzorze 3 z utworzeniem ugrupowania reaktywnego względem włókna.

Jako takie związki diazynowe lub triazynowe należy wymienić następujące: dwu- i trójchlorotriazyny; chlorek kwasu 4,5-dwuchloropirydazono-(6)-propionowego, chlorek kwasu 4,5-dwuchloro-1-fenylopirydazonokarboksylowego lub -sulfonowego, chlorek kwasu 1,4-dwuchloroftalazynokarboksylowego lub -sulfonowego, chlorek kwasu 2,3-dwuchlorochinoksalinokarboksylowego lub -sulfonowe-

go, chlorek kwasu 2,4-dwuchlorochinazolinokarboksyowego lub -sulfonowego, czterochloropirydazyna, 2,4,6-trój- albo 2,4,5,6-czterochloropirimidyna, kwas 2,4-dwuchloropirimidyno-5-sulfonowy, 5-nitro- albo 5-cyjano-2,4,6-trójchloropirimidyna, 5-nitro-6-metylo-2,4-dwuchloropirimidyna, chlorek kwasu 2,6-dwuchloropirimidyno-4- lub -5-karboksyowego, chlorek kwasu 2,4-dwuchloropirimidyno-5-sulfonowego, 2,4,6-trójchloro-1,3,5-triazyna, sulfoaryloaminodwuchlorotriazyny, a także 4,6-dwuchloro-1,3,5-triazyny podstawione w położeniu 2 resztą aryłową lub alkilową, na przykład fenylem, metylem lub etylem, albo resztą alifatycznego lub aromatycznego związku merkaptowego związaną poprzez atom siarki lub związku hydroksylowego związaną poprzez atom tlenu, albo zwłaszcza grupę $-NH_2$, lub resztą alifatycznego, heterocyklicznego albo aromatycznego związku aminowego, związaną poprzez atom azotu.

Takimi związkami, których reszty przez reakcję z trójchlorowcotriazynami mogą być związane w pozycji 2 w pierścieniu triazynowym są na przykład następujące związki: alifatyczne lub aromatyczne związki merkaptowe lub hydroksylowe, jak tioalkohole, kwas tioglikolowy, tiomocznik, tiofenole, alkohol metylowy, etylowy, izopropylowy, kwas glikowy, fenol, chloro- lub nitrofenole, kwas fenolokarboksyłowy i -sulfonowy, naftole, kwas hydroksynaftalenosulfonowy i tym podobne, zwłaszcza jednak amoniak i związki zawierające grupy aminowe dające się acylować, jak hydroksyloamina, hydrazyna, fenylohydrazyna, kwasy fenylohydrazynosulfonowe, kwasy karbamidowe i ich pochodne, semi- i tiosemikarbazydy oraz -karbazony, metylo-, izopropyl-, metoksyetylo-, metoksypropyloamina, dwumetylo-, dwuetylo-, metylofenylo-, etylofenyloamina, chloroetyloamina, etanoloamina, propanoloamina, benzyloamina, cykloheksyloamina, morfolina, piperydyna, piperazy-na, aminooctan etylu, aromatyczne aminy jak anilina, N-metyloanilina, toluidyny, ksylidyny, chloroaniliny, p- lub m-aminoacetanilid, nitroanilina, aminofenole, nitrotoluidyny, fenylenodwuaminy, toluilenodwuaminy, anizydyna, fenetydyna, dwufenyloamina, naftyloamina, aminonaftyloamina, aminonaftole, dwuaminonaftaleny, a zwłaszcza aminy zawierające kwaśne grupy, jak β -sulfatoetyloamina, kwas aminoetanosulfonowy, kwas N-metyloaminoetanosulfonowy, kwas sulfanilowy, metanilowy, ortanilowy, kwas anilinodwusulfonowy, kwas aminobenzoesowy, kwasy naftyloamino- jedno-, dwu- i trójsulfonowe, kwas aminobenzenosulfonowy, kwas 1-hydroksy-5-aminobenzoesowy, kwasy aminonaftaleno-jedno-, dwu- i -trójsulfonowe i tym podobne, dalej również zabarwione związki lub związki o właściwościach barwników, na przykład: kwas 4-nitro-4'-aminostybenodwusulfonowy, kwas 2-nitro-4'-aminodwufenyloamino-4,3'-dwusulfonowy, a zwłaszcza barwniki aminoazowe lub amino-antrachinony albo ftalocyjaniny, zawierające co najmniej jedną zdolną do reakcji grupę aminową, na przykład związki o wzorze 4 lub 5, w których X oznacza wodór, chlorowec lub grupę sulfonową, R oznacza resztę etylową, fenylową lub dwufenylową, ewentualnie podstawione, Z oznacza wodór

lub resztę alkilową, Pc oznacza resztę ftalocyjaninową, W oznacza grupę $-OH$ lub $-NH_2$, a n i m oznaczają liczby 1, 2 lub 3.

Odmiana sposobu według wynalazku polega na tym, że barwnik azowy o wzorze 3, w którym wszystkie symbole mają wyżej podane znaczenie poddaje się reakcji z 2,4,6-trójchlorowco- 1,4,5-triazyną, zwłaszcza z chlorkiem cyjanurowym, a następnie w otrzymanym barwniku dwuchlorowcotriazynowym atom chlorowca zastępuje się resztą hydroksylową, merkapto- lub związkiem aminowym, zwłaszcza grupą sulfoaryloaminową lub grupą karboksyaryloaminową przez reakcję z jednym lub z kilkoma z wyżej wymienionych związków.

Szczególnie interesujące są te barwniki, które otrzymuje się, jeśli jako barwnik wyjściowy stosuje się związki o wzorze 6, w którym R_1 oznacza niższocząsteczkową grupę alkilową lub grupę hydroksyetylową, a R oznacza resztę benzenową nie zawierającą grup sulfonowych przyłączoną w pozycjach 1, 4 albo stosuje się takie związki o wzorze 6, w którym R_1 oznacza wodór a R sulfonową resztę 1,4-naftylenową.

Wyjściowe barwniki o wzorze 3 można wytworzyć w ten sposób, że związki dwuazowe z amin o wzorze 7, w którym X_1 oznacza grupę nitrową, grupę acylaminową albo resztę o wzorze 8, w którym Z i n mają znaczenie podane we wzorze 3, sprzęga się z aminami związków szeregu benzenowego lub α -naftalenowego, które sprzęgają się w położeniu para i odpowiadają wzorowi 9, w którym R i m mają znaczenie podane we wzorze 3, a w przypadku gdy X_1 stanowi grupę nitrową lub acyloaminową, to grupę tę w otrzymanym barwniku dodatkowo redukuje się lub zmydla.

Jako tego rodzaju aminy należy wymienić: anilinę, N-metylo- lub N-etyloanilinę, N, β -hydroksyetyloanilinę, ksylidynę, m-toluidynę, N-metylo-m-toluidynę, o-anizydynę, krezydynę, 2,5-dwumetoksyanilinę, m-acetyloaminoanilinę, m-propionyloaminoanilinę, m-metanosulfonyloaminoanilinę, m-ureidoanilinę i tym podobne, α -naftyloaminę, 6,7- lub 8-sulfo-1-aminonaftalen i tym podobne.

Kondensacja według wynalazku odbywa się w znany przez się sposób, na przykład w środowisku wodnym z dodatkiem środka wiążącego kwas, jak wodorotlenek lub węglan sodowy. Jeżeli w wyjściowych barwnikach Z stanowi atom wodoru, należy stosować na 1 mol barwnika co najmniej 2 mole związku wprowadzającego reaktywne względem włókna podstawniki.

W przypadku gdy Z jest już resztą reaktywną względem włókna, to wystarczy dla kondensacji zastosować co najmniej 1 mol związku zawierającego resztę reaktywną względem włókna, a obydwa reaktywne względem włókna podstawniki X i Y mogą być w końcowych produktach takie same lub różne. W każdym razie barwniki z resztami chlorotriazynowymi jako podstawnikami są specjalnie cenne, a wśród nich przede wszystkim te, które posiadają nadto grupę powodującą rozpuszczalność w wodzie, taką jak sulfonowa albo karboksylowa, korzystnie związaną z resztą aromatyczną.

W barwnikach otrzymanych sposobem według

wynalazku można z łatwością wymienić ruchliwe atomy chlorowców lub podstawniki reaktywne względem włókna, na przykład przez reakcję z trzeciorzędowymi aminami lub hydrazynami (jak dwumetylohydrazyna), przy czym powstają reaktywne względem włókna barwniki, których dający się odszczepić podstawnik stanowi grupę czwartorzędową, amoniową lub hydrazyniową związaną z atomem węgla, zwłaszcza reszty heterocyklicznej, to jest na przykład grupę o wzorze 10 lub 11, w którym Z_1 ma wyżej podane znaczenie.

Wśród barwników otrzymanych sposobem według wynalazku należy zwłaszcza wymienić dwie grupy, mianowicie te o wzorze 12, w którym R oznacza resztę benzenową wolną od grup sulfonowej i karboksylowej, związaną w położeniu 1,4, R_1 oznacza niskocząsteczkową resztą alkilową, a X i Y oznaczają każdy resztę 2-chloro-4-amino-1,3,5-triazynową związaną w położeniu 6, przy czym w obydwu resztach grupa 4-aminowa odszczepia się od aromatycznej aminy zawierającej grupy sulfonowe, oraz te o wzorze 13, w którym X i Y oznaczają resztę 2-chloro-4-amino-1,3,5-trójazynową, związaną w położeniu 6 mostkiem $-NH-$, przy czym co najmniej w jednej z tych reszt grupa 4-aminowa odszczepia się od aromatycznej aminy zawierającej grupy sulfonowe.

Barwniki otrzymywane sposobem według wynalazku są cennymi nowymi barwnikami, nadającymi się do farbowania i drukowania najróżniejszych materiałów, zwłaszcza materiałów polihydroksylowych o strukturze włóknistej, jak materiały celulozowe, a mianowicie zarówno włókna syntetyczne, na przykład z regenerowanej celulozy, jak i naturalne, na przykład celuloza, len albo zwłaszcza bawełna. Nadają się one przede wszystkim do barwienia tak zwaną metodą bezpośrednią z obfitej kąpieli farbiarskiej, z kąpieli zasadowej, ewentualnie z kąpieli wodnej z dużą zawartością soli.

W celu zwiększenia odporności wybarwień na obróbkę mokrą, zaleca się starannie płukać materiał farbowany lub drukowany zimną i gorącą wodą, ewentualnie z dodatkiem środków dyspergujących i środków ułatwiających wyługowywanie nie utrwalonych części barwnika.

Barwniki otrzymane sposobem według wynalazku wyróżniają się przede wszystkim wysoką zdolnością do utrwalania i łatwym wymywaniem nie utrwalonych części barwników, a wybarwienia wykonane tymi barwnikami mają bardzo dobrą odporność na pranie i dobrą odporność na chlor i działanie światła.

W porównaniu z barwnikami uzyskiwanymi według szwajcarskiego opisu patentowego nr 369533, które posiadają jedną grupę reagującą z włóknem, barwniki według wynalazku wykazują tę korzystną cechę, że wybarwienia na bawełnie odznaczają się znacznie lepszym stopniem utrwalenia.

W przytoczonych przykładach, o ile nie podano inaczej, części oznaczają części wagowe, procenty są procentami wagowymi, a temperatura jest wyrażona w stopniach Celsjusza.

Przykład I. Z 24,4 części barwnika o wzorze 14, który wytwarza się znanym sposobem, na przykład przez sprzęganie kwasu 4-nitro-4'-amino-stylbeno-2,2'-dwusulfonowego z N-metyloaniliną i następną redukcją grupy nitrowej do grupy aminowej za pomocą siarczku sodowego, tworzy się zawieszinę w 500 częściach wody i zobojętnia ją przez dodanie wodorotlenku sodowego.

Do otrzymanego roztworu dodaje się roztwór surowego produktu kondensacji 25,3 części kwasu anilino-2,5-dwusulfonowego i 18,5 części chlorku cyjanurowego i całość ogrzewa się do temperatury 40—50°. Podczas kondensacji utrzymuje się wartość pH roztworu 6—7 przez dodawanie kroplami 2n roztworu wodorotlenku sodowego. Po dokonanej kondensacji barwnik wysala się mieszaniną chlorku sodowego i potasowego, odsącza i suszy. Otrzymany barwnik barwi bawełnę na kolor żółty z odcieniem czerwonym.

Przykład II. Z 25,1 części barwnika o wzorze 15 tworzy się zawieszinę w 500 częściach wody i zobojętnia ją przez dodanie wodorotlenku sodowego. Do otrzymanego lodowatego roztworu dodaje się roztwór 18,5 części chlorku cyjanurowego w 100 częściach acetonu i utrzymuje wartość pH = 6—7 przez dodawanie kroplami 2n roztworu wodorotlenku sodowego. Otrzymany barwnik zawiera w przybliżeniu 4 ruchliwe atomy chloru i barwi bawełnę na kolor żółty z odcieniem czerwonym.

Przykład III. Z 30,2 części barwnika o wzorze 16, który można wytworzyć przez sprzęganie kwasu 4-nitro-4'-aminostylbeno-2,2'-dwusulfonowego z kwasem 1-naftyloamino-8-sulfonowym i następną redukcją grupy nitrowej do aminowej za pomocą siarczku sodowego, tworzy się zawieszinę w 500 częściach wody i zobojętnia ją przez dodanie wodorotlenku sodowego.

Do otrzymanego roztworu w temperaturze pokojowej dodaje się 18,5 części chlorku cyjanurowego w 100 częściach acetonu. W czasie kondensacji utrzymuje się wartość pH roztworu = 6—7 przez wkraplanie 2n roztworu wodorotlenku sodowego. Po dokonanej kondensacji dodaje się do roztworu 40 części amoniaku (25%) i ogrzewa w ciągu 3 godzin do temperatury około 40—45°. Po ochłodzeniu wytrącony barwnik odsącza się i suszy; barwi on bawełnę na kolor pomarańczowy z odcieniem czerwonym.

Jeżeli w przykładzie tym zastąpić kwas 1-naftyloamino-8-sulfonowy kwasem 1-naftyloamino-6-albo -7-sulfonowym, to otrzymuje się barwnik barwiący bawełnę w odcieniach pomarańczowych.

Sposób farbowania: 2 części barwnika otrzymanego według przykładu I, który jako wolny kwas odpowiada wzorowi 17, rozpuszcza się w 100 częściach wody.

Roztwór dodaje się do 3900 części zimnej wody, po czym dodaje 40 części fosforanu trójsodowego i 80 części chlorku sodowego i do tej kąpieli farbiarskiej wprowadza się 100 części tkaniny bawełnianej.

Temperaturę podnosi się w ciągu 45 minut do 90°, po czym po 30 minutach dodaje jeszcze raz

80 części chlorku sodowego. W ciągu 30 minut utrzymuje się temperaturę 90°, po czym płucze, wybarwienie zmydla w ciągu 15 minut we wrzącym 0,3% roztworze środka piorącego wolnego od jonów, płucze i suszy. Otrzymuje się wybarwienie odporne na pranie i działanie światła, w kolorze żółtym z odcieniem czerwonym.

Przykład IV. Z 12,2 części barwnika o wzorze 14 tworzy się zawiesinę w 600 częściach wody i zobojętnia ją przez dodanie wodorotlenku sodowego. Do otrzymanego roztworu dodaje się roztwór 5,5 części czterochloropirymidyny w 300 częściach alkoholu i mieszaninę reakcyjną ogrzewa w ciągu 2 godzin do temperatury 65°. W trakcie ogrzewania przeważnie pierwszorzędowa grupa aminowa zostaje podstawiona resztą pirymidynową. Po ochłodzeniu wytrącony produkt kondensacji odsącza się i przemywa wodą.

Z otrzymanej w ten sposób pochodnej trójchloropirymidylowej tworzy się zawiesinę w 500 częściach wody i zobojętnia ją wodorotlenkiem sodowym. Do otrzymanej obojętnej zawiesiny dodaje się roztwór pochodnej dwuchlorotriazyny, wytworzonej znanym sposobem z 4,65 części chlorku cyjanurowego i 6,3 części kwasu anilino-2,5-dwusulfonowego. Mieszaninę reakcyjną ogrzewa się do temperatury 50°, a w czasie kondensacji utrzymuje wartość pH = 6—7 przez dodawanie po kropli 1n roztworu wodorotlenku sodowego. Po dokonanej kondensacji powstały barwnik wysala się z żółtego roztworu przez dodanie roztworu 20% (procenty objętościowe) soli kuchennej, odsącza i suszy. Otrzymany barwnik barwi bawełnę na kolor żółty, z odcieniem czerwonym.

Przykład V. Do wodnego roztworu surowego produktu kondensacji z 18,5 części chlorku cyjanurowego i 25,3 części kwasu anilino-2,5-dwusulfonowego dodaje się roztwór 37 części kwasu 4,4'-dwuaminostylbeno-2,2'-dwusulfonowego zobojętniony węglanem sodowym i utrzymuje mieszaninę

reakcyjną w ciągu 2 godzin w temperaturze 20—25° o odczynie słabo kwaśnym do obojętnego przez stopniowe dodawanie rozcieńczonego roztworu wodorotlenku sodowego. Następnie ochładza się do temperatury 10°, zakwasza 30 częściami 30% kwasu solnego i dwuazuje roztworem 6,5 części azotynu sodowego. Do związku dwuazowego dodaje się roztwór 10,7 części N-metyloaniliny w 100 częściach wody, zawierającej 10 części 30% kwasu solnego.

Wartość pH mieszaniny sprzęganej doprowadza się do 3—4 przez dodanie octanu sodowego i miesza ją do zakończenia sprzęgania. Barwnik monoazowy wysala się, odsącza i rozpuszcza w 800 częściach wody. Następnie dodaje się roztwór soli dwusodowej z 32 częściami kwasu 2,4-dwuchloro-6-fenylamino-1,3,5-triazyno-3'-sulfonowego i mieszaninę miesza w ciągu 6—10 godzin w temperaturze 50—60°. Następnie ochładza się ją do temperatury pokojowej i odstawia na 24 godziny. Wytrącony barwnik odsącza się, przemywa 20% roztworem soli kuchennej i suszy. Barwi on bawełnę na czyste odcienie czerwono-żółte.

Dalsze barwniki otrzymywane podanymi sposobami przez jedno- lub dwuacylowanie związków stylbenowych z kolumny I poniższej tabeli, za pomocą pochodnych dwuchlorotriazynowych amin wymienionych w kolumnie II, barwią bawełnę na odcień podany w kolumnie III.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania barwników azowych reaktywnych względem włókna, które jako wolne kwasy odpowiadają wzorowi 1, w którym n oznacza liczbę całkowitą o wartości najwyższej 6, korzystnie 1, R oznacza resztę benzenową lub naftalenową związaną w położeniu 1, 4, R₁ oznacza atom wodoru lub ewentualnie podstawioną grupę alkilową, X oznacza reaktywny

I	II	III
1. kwas 4-(4''-N-metyloamino-fenylazo)-4'-aminostylbeno-2,2'-dwusulfonowy	kwas 1-amino-benzeno-3-sulfonowy	czerwonawo-żółty
2. kwas 4-(4''-N-metyloamino-fenylazo)-4'-aminostylbeno-2,2'-dwusulfonowy	kwas 2-karboksylo-1-aminobenzeno-4-sulfonowy	czerwonawo-żółty
3. kwas 4-(4''-N-metyloamino-fenylazo)-4'-aminostylbeno-2,2'-dwusulfonowy	kwas 1-metyloaminobenzeno-4-sulfonowy	czerwonawo-żółty
4. kwas 4-(4''-N-metyloamino-fenylazo)-4'-aminostylbeno-2,2'-dwusulfonowy	kwas anilino- ω -metanosulfonowy	czerwonawo-żółty
5. kwas 4-(4''-N-metyloamino-fenylazo)-4'-aminostylbeno-2,2'-dwusulfonowy	kwas amino-benzylsulfonowy	czerwonawo-żółty
6. kwas 4-(4''-N-metyloamino-fenylazo)-4'-aminostylbeno-2,2'-dwusulfonowy	mieszanina kwasów 1-amino-benzeno-3-sulfonowego i 1-aminobenzeno-2,5-dwusulfonowego	czerwonawo-żółty
7. kwas 4-(4''-N-metyloamino-fenylazo)-4'-aminostylbeno-2,2'-dwusulfonowy	kwas 2-amino-naftaleno-4,8-dwusulfonowy	czerwonawo-żółty
8. kwas 4-(4''-N-metyloamino-fenylazo)-4'-aminostylbeno-2,2'-dwusulfonowy	kwas 2-amino-naftaleno-4,6,8-trójsulfonowy	czerwonawo-żółty

I	II	III
9. kwas 4-(4''-N-metyloamino-fenylazo)-4'-aminostylbeno-2,2'-dwusulfonowy	kwas 1-amino-naftaleno-3,6-dwusulfonowy	czerwonawo-żółty
10. kwas 4-(4''-N-metyloamino-fenylazo)-4'-aminostylbeno-2,2'-dwusulfonowy	kwas amino-metanosulfonowy	czerwonawo-żółty
11. kwas 4-(4''-N-metyloamino-fenylazo)-4'-aminostylbeno-2,2'-dwusulfonowy	β-sulfato-etyloamina	czerwonawo-żółty
12. kwas 4-(4''-metyloamino-fenylazo)-4-β-chloropropionyloaminostylbeno-2,2'-dwusulfonowy	kwas 1-amino-benzeno-2,5-dwusulfonowy	czerwonawo-żółty
13. kwas 4-(4''-N-metyloamino-fenylazo)-4'-(2'', 3'')-dwuchlorochinoksalino''-karboilo-aminostylbeno-2,2'-dwusulfonowy	kwas 1-amino-benzeno-2,5-dwusulfonowy	czerwonawo-żółty
14. kwas 4-(4''-N-metylo-amino-2''-metylo-fenylazo)-4'-aminostylbeno-2,2'-dwusulfonowy	kwas 1-amino-benzeno-3-sulfonowy	czerwonawo-żółty
15. kwas 4-(4''-N-metylo-amino-2''-metylo-fenylazo)-4'-aminostylbeno-2,2'-dwusulfonowy	kwas 1-amino-benzeno-2,5-dwusulfonowy	czerwonawo-żółty
16. kwas 4-(4''-N-etyloaminofenylazo)-4'-aminostylbeno-2,2'-dwusulfonowy	kwas 1-amino-benzeno-2,5-dwusulfonowy	czerwonawo-żółty
17. kwas 4-(4''-N-hydroksy-etyloaminofenylazo)-4'-aminostylbeno-2,2'-dwusulfonowy	kwas 1-amino-benzeno-2,5-dwusulfonowy	czerwonawo-żółty
18. kwas 4-(4''-aminofenylazo)-4'-aminostylbeno-2,2'-dwusulfonowy	kwas 1-amino-benzeno-2,5-dwusulfonowy	czerwonawo-żółty
19. kwas 4-(4''-amino-2''-metylofenylazo)-4'-aminostylbeno-2,2'-dwusulfonowy	kwas 1-amino-benzeno-2,5-dwusulfonowy	czerwonawo-żółty
20. kwas 4-(4''-amino-2'',5''-dwumetylofenylazo)-4'-aminostylbeno-2,2'-dwusulfonowy	kwas 1-amino-benzeno-2,5-dwusulfonowy	czerwonawo-żółty
21. kwas 4-(4''-amino-2''-metylo-5''-metoksy-fenylazo)-4'-aminostylbeno-2,2'-dwusulfonowy	kwas 1-amino-benzeno-2,5-dwusulfonowy	czerwonawo-żółty do pomarańczowego
22. kwas 4-(4''-amino-6''-sulfonaftylo)-1''(azo)-4'-aminostylbeno-2,2'-dwusulfonowy	kwas 1-amino-benzeno-2,5-dwusulfonowy	czerwonawo-pomarańczowy
23. kwas 4-(4''-amino-6''-sulfonaftylo)-1''(azo)-4'-aminostylbeno-2,2'-dwusulfonowy	kwas 1-amino-benzeno-3-sulfonowy	czerwonawo-pomarańczowy
24. związek o wzorze 18	kwas 1-amino-benzeno-3-sulfonowy	czerwonawo-pomarańczowy
25. kwas 4-(4''-N-metyloamino-2''-metylo-fenylazo)-4'-aminostylbeno-2,2'-dwusulfonowy	kwas 1-amino-benzeno-2,4-dwusulfonowy	czerwonawo-pomarańczowy
26. kwas 4-(4''-N-metyloamino-2''-metylo-fenylazo)-4'-aminostylbeno-2,2'-dwusulfonowy	kwas 2-karboksy-1-amino-benzeno-4-sulfonowy	czerwonawo-pomarańczowy

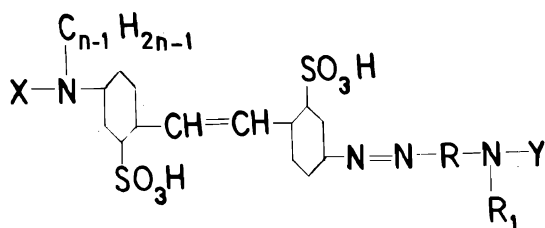
względem włókna podstawnik, taki jak ugrupowanie pirymidynylowe, triazynylowe, chloropropionylowe lub dwuchlorochinoksalinokarbonylowe a Y również reaktywne względem włókna grupy diazynylową lub triazynylową, **znamienny tym**, że barwnik o wzorze 3, w którym symbole n, R, R, mają wyżej podane znaczenie, a Z oznacza atom wodoru lub reaktywny względem włókna podstawnik jak ugrupowanie pirymidynylowe, triazynylowe, chloropropionylowe lub dwuchlorochinoksalinokarbonylowe, kondensuje się z diazyną jak pirymidyna lub tria-

zyną, zawierającymi obok ewentualnych innych podstawników ruchliwe atomy lub ugrupowania, które reagują z pierwszorzędowymi lub drugorzędowymi grupami aminowymi barwników o wzorze 3 z tworzeniem się ugrupowania reaktywnego względem włókna.

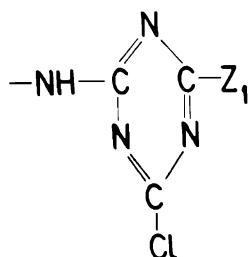
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako związki reagujące z pierwszorzędowymi lub drugorzędowymi grupami aminowymi z tworzeniem reaktywnej względem włókna grupy, stosuje się dwu- lub trójchlorotriazyny.
3. Odmiana sposobu według zastrz. 1, **znamienna**

tym, że barwnik o wzorze 3, w którym wszystkie symbole mają wyżej podane znaczenie kondensuje się z chlorkiem cyjanurowym, a następnie w otrzymanym barwniku dwuchlorotriazynowym atom chloru zastępuje się grupą sulfoaryloaminową lub grupą karboksyaryloaminową.

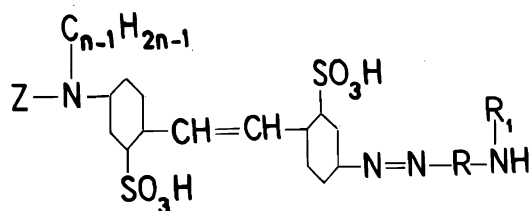
4. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że stosuje się sulfoaryloaminodwuchlorotriazynę.
 5. Sposób według zastrz. 1—4, **znamienny tym**, że jako barwnik wyjściowy stosuje się związek o wzorze 6, w którym R_1 oznacza niskoczą-



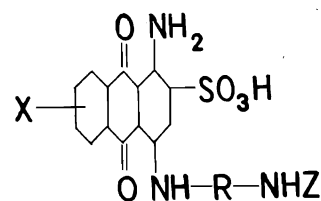
Wzór 1



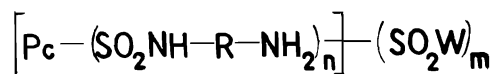
Wzór 2



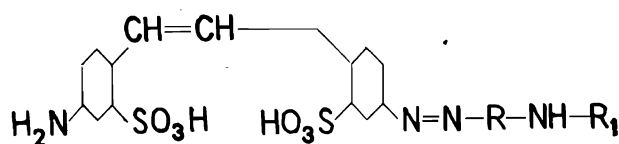
Wzór 3



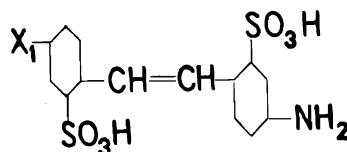
Wzór 4



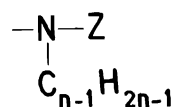
Wzór 5



Wzór 6



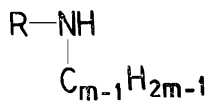
Wzór 7



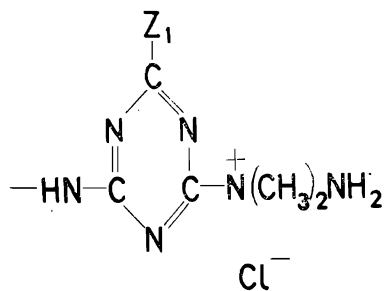
Wzór 8

steczkową grupę alkilową albo grupę hydroksyetylową, a R oznacza resztę benzenową wolną od grup sulfonowych związanych w położeniu 1,4.

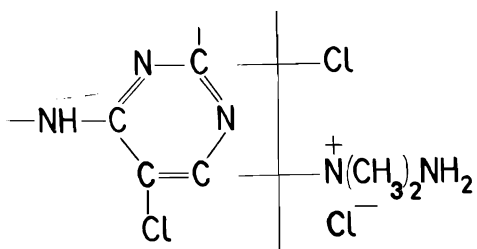
6. Sposób według zastrz. 1—4, **znamienny tym**, że jako barwnik wyjściowy stosuje się związek o wzorze 6, w którym R_1 oznacza atom wodoru, a R sulfonowaną resztę 1,4-naftylenową.
 7. Sposób według zastrz. 1—6, **znamienny tym**, że stosuje się takie substraty, które po kondensacji dają barwnik zawierający co najmniej 4 grupy sulfonowe.



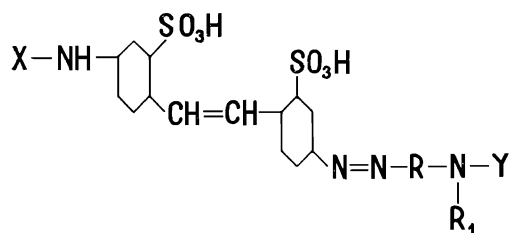
Wzór 9



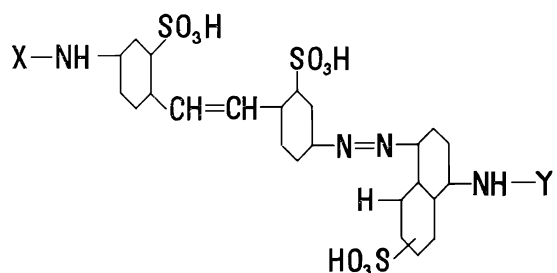
Wzór 10



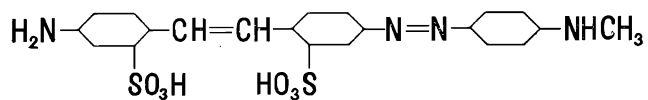
Wzór 11



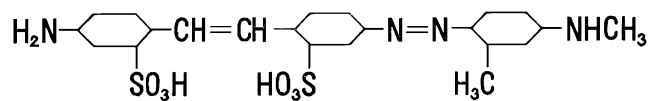
Wzór 12



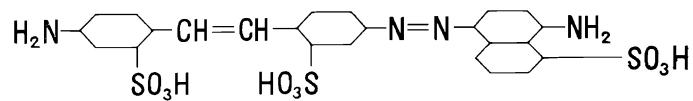
Wzór 13



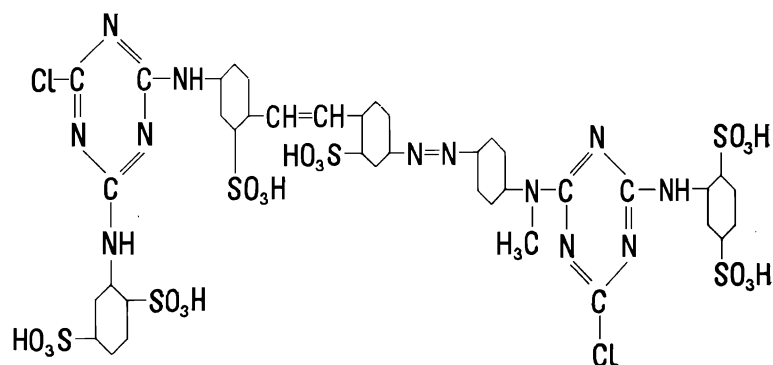
Wzór 14



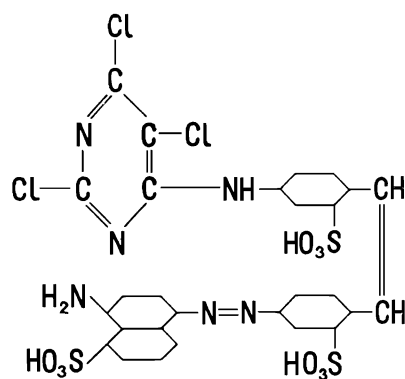
Wzór 15



Wzór 16



Wzór 17



Wzór 18