

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

94 244

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 15.11.73 (P. 166546)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 02.12.74

Opis patentowy opublikowano: 15.12.1977

MKP C09b 45/42

Int. Cl.² C09B 45/42

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Toms River Chemical Corporation,
Toms River (Stany Zjednoczone Ameryki)

Sposób wytwarzania metalokompleksowych barwników azowych

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania metalokompleksowych barwników azowych, których cząsteczki zawierają grupę sulfonową w jednej z części oraz grupę sulfonamidową, sulfonylową lub grupę karbamylową w drugiej części. Wynalazek dotyczy również różnych półproduktów stosowanych przy wytwarzaniu barwników oraz kompozycji, zawierających barwniki.

Barwniki azowe otrzymywane ze składnika biernego, zawierającego grupę sulfonową oraz z czynnego składnika sprzęgania, zawierającego grupę sulfonową oraz z czynnego składnika sprzęgania, zawierającego podstawioną grupę sulfonamidową opisano w opisie patentowym St. Zjedn. Ameryki nr 3600377. Aczkolwiek te znane barwniki charakteryzują się wysoką czystością i dobrą jasnością odcieni, a także wykazują dużą zdolność wyrównywania, to nienadzwyczajna jest ich trwałość na światło.

Stwierdzono nieoczekiwanie, że po zaprawieniu tych i innych, podobnych barwników związkami miedzi otrzymuje się barwniki o znacznie poprawionej trwałości na światło i dobrej jasności odcieni na włóknach poliamidowych.

Barwniki azowe w postaci kompleksów miedzi zawierających grupę sulfonową w składniku biernym i niepodstawioną grupę sulfonamidową w czynnym składniku sprzęgania znane są z opisu patentowego St. Zjedn. Ameryki nr 3511827. Barwniki te wykazują jednak małą zdolność krycia w porównaniu z barwnikami według wynalazku. Barwniki azowe na wełnę, zawierające grupę sulfonową w składniku czynnym sprzęgania i niepodstawioną grupę sulfonamidową w składniku czynnym, ewentualnie ich kompleksy z metalami, takimi jak chrom lub miedź, znane są z opisu patentowego RFN nr 463800 (Friedländer 16946). Związki te wykazują jednak znacznie mniejsze powinnowactwo do naturalnych, a zwłaszcza syntetycznych włókien poliamidowych, niż barwniki według wynalazku.

Stwierdzono ponadto, że w porównaniu ze znanymi, wspomnianymi wyżej barwnikami azowymi, kompleksy metali według wynalazku charakteryzują się korzystnymi cechami, takimi jak dobra trwałość na światło,

zdolność krycia i wyrównywania, czystość oraz jasność odcieni. Właściwości te, a zwłaszcza dobra zdolność krycia, są niezwykle ważne przy barwieniu lub drukowaniu nylonu w celu zakrycia nieregularności. Stwierdzono nieoczekiwanie, że związki według wynalazku wykazują, w świetle wad wspomnianych znanych barwników azowych, dobrą jasność odcieni, dobrą odporność na działanie rozmaitych czynników, a zwłaszcza doskonałą trwałość na światło i dobrą zdolność krycia.

Dlatego też wynalazek dotyczy barwników azowych w postaci kompleksów z metalami, zawierających grupę sulfonową, w jednej części cząsteczki i grupę sulfonamidową, sulfonową lub karbamidową w innej części. Dotyczy on także półproduktów stosowanych do wytwarzania tych barwników, kompozycji zawierających takie barwniki oraz sposobu wytwarzania tych barwników. Związki według wynalazku są szczególnie odpowiednie do barwienia włókien zwierzęcych lub sztucznych, takich jak poliamidowe i poliuretanowe, w jasnych odcieniach kolorów, od czerwonego do fioletowego. Wybarwienie takie wykazują dobrą odporność na działanie różnych czynników, w tym szczególnie doskonałą trwałość na światło i dobrą zdolność krycia, co stanowi o wyższości barwników według wynalazku nad barwnikami znanymi.

Sposobem według wynalazku wytwarza się związki o ogólnym wzorze 1, w którym A oznacza grupę o wzorze 2, grupę o wzorze SO_2R_2 lub grupę o wzorze $-\text{CONHR}_3$, R, R_1 , R_2 i R_3 , jednakowe lub różne, oznaczają rodniki alkilowe, rodniki hydroksyalkilowe, rodniki alkoksyalkilowe lub rodniki hydroksyalkoksyalkilowe, zawierające do 8 atomów węgla, bądź też rodniki fenyłowe i rodniki fenyloalkilenowe zawierające 1 lub 2 atomy węgla w części alkilenowej, ewentualnie podstawione w części fenyłowej atomem chloru, atomem bromu, grupą nitrową, rodnikiem trójfleurometylowym, rodnikiem alkilowym zawierającym 1–8 atomów węgla lub rodnikiem alkoksylowym zawierającym 1–8 atomów węgla, przy czym R może także oznaczać atom wodoru lub rodnik 2-cyanoetylowy, D oznacza rodnik pochodzący z fenolu lub naftolu, ewentualnie podstawiony co najwyżej dwoma atomami chloru, atomami bromu, rodnikami alkilowymi zawierającymi 1–5 atomów węgla, rodnikami alkoksylowymi zawierającymi 1–5 atomów węgla, grupami nitrowymi lub rodnikami trójfleurometylowymi, E oznacza rodnik pochodzący z acetanilidu lub 1-fenylo (lub naftylo) -metylopirazolonu-5 podstawione go przy rodniku fenyłowym jednym lub dwoma atomami chloru, atomami bromu, rodnikami alkilowymi zawierającymi 1–5 atomów węgla, rodnikami alkoksylowymi zawierającymi 1–5 atomów węgla, grupami nitrowymi lub rodnikami trójfleurometylowymi, przy czym grupa $-\text{SO}_3\text{M}$ przyłączona jest do rodnika fenyłowego lub naftyłowego, bądź też E oznacza rodnik pochodzący od 1- lub 2-naftolu, M oznacza atom wodoru, atom metalu alkalicznego lub grupę amonową. Każdy mostek tlenowy znajduje się w pozycji orto w stosunku do grupy azowej. Jeżeli D oznacza rodnik pochodzący od naftolu, to E może również oznaczać rodnik pochodzący od fenolu, ewentualnie podstawiony co najwyżej dwoma atomami chloru, atomami bromu, rodnikami alkilowymi zawierającymi 1–5 atomów węgla, rodnikami alkoksylowymi zawierającymi 1–5 atomów węgla, grupami nitrowymi lub rodnikami trójfleurometylowymi.

Korzystne są barwniki azowe o wzorze 1, w którym R oznacza atom wodoru, rodnik metylowy, rodnik etylowy, rodnik 2-cyanoetylowy, rodnik hydroksyalkilowy zawierający 2–3 atomy węgla, R_1 , R_2 , i R_3 , jednakowe lub różne oznaczają rodniki alkilowe zawierające 1–8 atomów węgla lub rodniki fenyłowe, ewentualnie podstawione co najwyżej 2 rodnikami alkilowymi zawierającymi 1–2 atomy węgla, rodnikami alkoksylowymi zawierającymi 1–2 atomy węgla lub atomami chloru, przy czym R_2 może również oznaczać rodnik benzylowy, D oznacza rodnik pochodzący od fenolu, w którym podstawnik A przyłączony jest do pierścienia w pozycji meta lub para w stosunku do mostka tlenowego lub D oznacza rodnik pochodzący od 1- lub 2-naftalu, w którym podstawnik A oznaczający grupę $-\text{SO}_2\text{NRR}_1$ lub grupę $-\text{SO}_2\text{R}_2$ przyłączony jest do pierścienia w pozycji 4 lub 6, bądź też D oznacza rodnik pochodzący od 2-naftolu, w którym podstawnik A oznaczający grupę $-\text{CONHR}_3$, przyłączony jest do pierścienia w pozycji 3, E oznacza rodnik pochodzący z 1- lub 2-naftolu, w którym grupa $-\text{SO}_3\text{M}$ przyłączona jest w pozycji innej niż 1 i 2.

Najkorzystniejsze są takie związki o wzorze 1, których strukturę można przedstawić wzorami 3 i 4, w których B oznacza rodnik benzylowy, lub grupę o wzorze $-\text{NRR}_1$, R oznacza atom wodoru, rodnik metylowy, rodnik etylowy, rodnik 2-cyanoetylowy, rodnik 2-hydroksyetylowy oraz rodnik 2- lub 3-hydroksypropylowy, R_1 oznacza rodnik alkilowy zawierający 2–8 atomów węgla lub rodnika fenyłowy, ewentualnie podstawiony co najwyżej dwoma rodnikami, takimi jak rodnik metylowy, rodnik etylowy, rodnik etoksylowy i atom chloru, M oznacza atom wodoru, grupę amonową lub atom sodu.

Barwniki takie można łatwo otrzymać drogą reakcji odpowiedniego, niezawierającego atomu metalu o,o'-dwyhydroksyazozwiązku lub o-metoksy o-hydroksyazozwiązku z solą miedzi w środowisku wodnym lub niewodnym, prowadzonej znanym sposobem, jak na przykład reakcja barwnika azowego z siarczanem miedzi w obecności wody i octanu sodowego lub amoniaku, bądź też reakcja z azotanem miedzi w obecności węglanu sodowego i odpowiedniego rozpuszczalnika, takiego jak 2-metoksyetanol, w temperaturze bliskiej temperatury wrzenia układu w ciągu czasu potrzebnego do całkowitego przereagowania składników.

Niektóre z barwników azowych stosowanych do otrzymywania kompleksów metalu są również związkami nowymi. Można je użyć jako półprodukty, bądź też jako barwniki per se. Stosowane jako barwniki wykazują dobrą jasność odcieni, dobre powinowactwo do włókna, dobrą zdolność wyrównywania i charakteryzują się wysoką czystością. Do barwników tych zalicza się związki o wzorze 5, w którym X i X₁, jednakowe lub różne, oznaczają rodniki hydroksylowe lub metoksyłowe znajdujące się w pozycji orto w stosunku do mostka azowego, przy czym nie mogą one jednocześnie oznaczać rodnika metoksyłowego, a ponadto X₁ nie może oznaczać rodnika metoksyłowego, jeżeli E oznacza rodnik pochodzący od acetanilidu lub od pirazonu, A oznacza grupę -SO₂R₂ lub grupę -CONHR₃, znajdującą się w pozycji innej niż orto w stosunku do X, a R₂, R₃, D, F i M mają wyżej podane znaczenia.

Korzystne jako barwniki są związki o wzorze 5, odpowiadające korzystnym kompleksom metali, w którym X lub X₁ oznacza rodnik metoksyłowy.

Jak wspomniano uprzednio, kompleksy metali według wynalazku można otrzymać drogą dwuazowania pochodnych aminobenzenu o wzorze 6 lub pochodnych naftyloaminy o wzorze 7, w których to wzorach X znajdujący się w pozycji orto w stosunku do grupy aminowej oznacza rodnik hydroksylowy lub rodnik metoksyłowy, sprzęgania znanymi sposobami tak otrzymanego związku z kwasem hydroksynaftalenosulfonowym lub sulfofenylometylopirazonem i zarabiania metalami tak uzyskanego barwnika azowego. Można też, alternatywnie, odwrócić kolejność sprzęgając zdwuazowany kwas o-aminohydroksynaftalenosulfonowy lub kwas o-aminometoksynaftalenosulfonowy z pochodną fenolu o wzorze 8 lub z pochodną naftalenu o wzorze 9, w których to związkach grupa hydroksylowa znajduje się w pozycji 1 lub 2, zaś podstawnik A znajduje się w pozycji innej niż 1 lub 2.

Związki o wzorze 9 można też sprzęgać ze zdwuazowanym kwasem -o-aminohydroksybenzenosulfonowym lub kwasem o-aminometoksybenzenosulfonowym.

Dwuazowizwiązki o wzorach 6 i 7 są związkami znanymi, które można wytwarzać znanymi sposobami. Na przykład, związki o wzorze 6, w którym X oznacza rodnik metoksyłowy, zaś A oznacza grupę sulfonoamidową, można otrzymać następującym sposobem. Najpierw N-acetylo-o-anizydyne poddaje się reakcji z kwasem chlorosulfonowym, następnie na produkt tej reakcji działa się odpowiednią aminą pierwszo lub drugorzędową, po czym tak otrzymany związek hydrolizuje się uzyskując pożądaną pochodną aminową.

Związki o wzorze 6, w którym A oznacza podstawioną grupę sulfonylową, a X oznacza rodnik metoksyłowy można otrzymać następującym sposobem. N-acetylo-o-anizydyne poddaje się reakcji z kwasem chlorosulfonowym otrzymując odpowiednią pochodną chlorku sulfonylu, którą następnie redukuje się do kwasu sulfinyłowego. Kwas ten poddaje się reakcji ze środkiem alkilującym, takim jak siarczan dwumetyłowy lub chlorek benzylu i produkt hydrolizuje się uzyskując żadaną pochodną aminową.

Związki o wzorze 6, w którym A oznacza grupę karbamyłową, a X oznacza grupę metoksyłową można otrzymywać na przykład, poddając reakcji chlorek 4-metoksy-3-nitrobenzoilu z pierwszorzędową aminą alifatyczną lub aromatyczną i redukując następnie grupę nitrową w tak otrzymanym związku.

Związki o wzorze 6, w którym X oznacza rodnik hydroksylowy, a A oznacza grupę sulfonoamidową, można otrzymać na przykład, następująco. Poddając o-nitrochlorobenzen reakcji z kwasem chlorosulfonowym otrzymuje się chlorek 3-nitro-4-chlorobenzenosulfonylu na który działa się następnie aminą pierwszo lub drugorzędową uzyskując odpowiednią pochodną 3-nitro-4-chlorobenzenosulfonamidową. Pochodną tą traktuje się sodą kaustyczną, w wyniku czego otrzymuje się 3-nitro-4-hydroksybenzenosulfonamid, redukowany następnie do żadanego 3-amino-4-hydroksybenzenosulfonamidu.

Chlorek 3-nitro-4-chlorobenzenosulfonylu można także poddać reakcji z benzenem lub odpowiednio podstawioną pochodną benzenu, prowadzonej jak reakcja Friedel-Craftsa, bądź też zredukować do kwasu sulfinyłowego i alkilować wyżej opisanym sposobem otrzymując odpowiednie arylo- lub alkilosulfony.

Związki te traktuje się następnie sodą kaustyczną i redukuje do żadanych 3-amino-4-hydroksybenzenosulfonów.

Izomeryczne 4-amino-3-hydroksybenzenosulfonamidy lub sulfony można otrzymać działając kwasem chlorosulfonowym na 1,3,2-benzoksazon, przeprowadzając otrzymany chlorek sulfonylu do żadanej pochodnej sulfonamidowej lub sulfonowej opisanym wyżej sposobem i otwierając na koniec pierścień oksazonowy, na przykład działaniem gorącymi alkali, czemu towarzyszy powstawanie CO₂.

Jako przykład odpowiedniego związku o wzorze 6 można wymienić N',N'-dwuetylo-3-amino-4-metoksybenzenosulfonamid, N'-/n-butyl-/ 3-amino-4-metoksybenzenosulfonamid, N'-/3-metoksypropyl-/ 3-amino-4-metoksybenzenosulfonamid, N'-metylo-3-amino-4-metoksybenzenosulfonamid, sulfon 3-amino-4-metoksyfenylobenzylowy, 3-amino-4-metoksybenzanilid, 2-amino-1-fenyl-4-sulfonanilid, 2-amino-4-/metylosulfonylo/fenol, 4-amino-3-hydroksy-4'-chlorobenzenosulfonanilid i 4-amino-2,5-dwumetoksy-3'-trójfluorometylobenzenosulfonanilid.

Związki o wzorze 7 można otrzymać, na przykład następująco. Jeżeli X we wzorze 7 oznacza rodnik metoksyowy, wówczas związek taki otrzymuje się z odpowiedniego chlorku nitrometoksynaftalenosulfonylu lub chlorku acyloaminometoksynaftalenosulfonylu sposobem opisanym powyżej dla pochodnych chlorku benzenosulfonylu, poddając następnie produkt reakcji redukcji lub hydrolizie. Jeżeli natomiast X we wzorze 7 oznacza grupę hydroksylową, wówczas związek taki otrzymuje się drogą reakcji związku o wzorze 9 z dwuazozwiązkiem i redukcji tak otrzymanego azozwiązku.

Składniki sprzęgające się o wzorach 8 i 9 można otrzymać z odpowiednich kwasów hydroksybenzeno- lub hydroksynaftalenosulfonowych, po uprzednim zabezpieczeniu grupy hydroksylowej, na przykład przez zacylowanie bezwodnikiem octowym itp. Przeprowadza się je w chlorek sulfonylu, a następnie w sulfonamid lub sulfon, po czym deacyluje się produkt. Właściwe karbonamidy otrzymuje się z odpowiednich kwasów hydroksybenzeno- lub hydroksynaftalenokarboksylowych przez ich chlorki, podobnym sposobem.

Innym ogólnym sposobem wytwarzania składników sprzęgających się o wzorze 8 i 9 jest dwuazowanie odpowiednich aminobenzenosulfonamidów, aminonaftalenosulfonamidów, aminobenzenosulfonów, aminonaftalenosulfonów, aminobenzenokarbonamidów lub aminonaftalenokarbonamidów i termiczna obróbka otrzymanych związków dwuazoniowych w podwyższonej temperaturze.

Spośród reprezentatywnych związków o wzorze 7, stosowanych w sposobie według wynalazku, wymienić można sulfon /o-anizydyno- /1-amino-2-metoksynaftyl-6-owy/, /1-amino-2-hydroksynaftaleno-6/ N'-metylo-N'-/2-hydroksyetylo/sulfonamid, /1-amino-2-hydroksynaftaleno-7/ -N- piperidylosulfonamid, 1-amino-2-hydroksy-4-metylosulfonylo /naftalen, /2-amino-1-hydroksynaftaleno-3-/sulfonamid, /2-amino-1-hydroksynaftaleno-4/ -N'-izopropylsulfonamid, 2-amino-1-hydroksy-5-/benzylosulfonylo/naftalen i /2-amino-1-hydroksynaftaleno-6/ N',N'- dwu/2-hydroksyetylo/sulfonamid.

Jako przykłady odpowiednich naftoli i pirazolonów stosowanych jako składniki sprzęgające się wymienić można 2', 3' lub 4'-sulfo-1-fenilo-3-metylopirazon-5, 2'-chloro-5' sulfo-1-fenilo-3-metylopirazon-5, 2'-chloro-5'- sulfo-2',5'-dwuchloro-4'-sulfo-1-fenilo-3-metylopirazon-5, 6'-chloro-2'-metylo-4' sulfo-1-fenilo-3-metylopirazon-5, 2'-metylo-4'- sulfo-1-fenilo-3-metylopirazon-5, 1-/6'-sulfonylo-2/ -3-metylopirazon-5, kwas 1-hydroksynaftalenosulfonowy /3, 4, 5, 6 lub 7/ i kwas 2-hydroksynaftalenosulfonowy /5, 6, 7 lub 8/.

Spośród odpowiednich związków o wzorach 8 i 9 wymienić można sulfon /o-toluidydo-/p-1-hydroksy/fenylowy, N-/2-cyanoetylo/ -4-hydroksybenzenosulfonanilid, 1-hydroksy-4-/benzylosulfonylo/benzen, 4-hydroksy-3'- nitrobenzanilid, /1-hydroksynaftaleno-3/ -N-etylo-sulfonamid, /1-hydroksynaftaleno-4/ -N-izopropylsulfonamid, 1-hydroksy-5-/benzylosulfonylo/naftalen, /1-hydroksynaftaleno-6/ -N-/2-hydroksyetylo/sulfonamid, /2-hydroksynaftaleno-5 -N-/2-hydroksyetylo/sulfonamid, /2-hydroksyetylo/ sulfonamid, /2-hydroksynaftaleno-6/ -N-cykloheksylosulfonamid, /2-hydroksynaftaleno-6/ -N-metylo-N'-/2-hydroksyetylo/sulfonamid, 2-hydroksy-6-/metylosulfonylo/naftalen, /2-hydroksynaftaleno-7 -N-/3-metoksypropylo/sulfonamid, 3-hydroksy-2-naftanilid i o-/3-hydroksy-2-nafto/anizydyda.

Do odpowiednich do stosowania w drugim sposobie, dających się dwuazować amin, zaliczyć można kwas 1-amino-2-hydroksynaftalenosulfonowy /4,5,6,7 lub 8/, kwas 1-amino-2-metoksynaftalenosulfonowy-6, kwas 2-amino-1-hydroksynaftalenosulfonowy /3,4,5,6 lub 7/, kwas 2-amino-4-metoksybenzenosulfonowy, kwas 3-amino-4-hydroksybenzenosulfonowy, kwas 3-amino-4-hydroksy-6-metylobenzenosulfonowy, kwas 3-amino-4-hydroksy-6-chlorobenzenosulfonowy, kwas 4-amino-3-hydroksybenzenosulfonowy i kwas 4-amino-2,5-dwumetoksybenzenosulfonowy.

Barwniki azowe w postaci kompleksów metali są szczególnie odpowiednie do barwienia tkanin nylonowych w wodnych kąpielach barwiących przy wartości pH od 4 do 8, korzystnie 5-7 i długości kąpeli od 20 : 1 do 50 : 1. Najpierw pH doprowadza się do żądanej wartości dodając odpowiedni kwas, taki jak kwas octowy, lub alkalia, jak na przykład węglan sodowy. Korzystne jest buforowanie kąpeli barwiącej na czas barwienia odpowiednim środkiem buforującym, takim jak mieszanina fosforanu jednosodowego z fosforanem dwusodowym. Ilość stosowanego barwnika zależy od wymaganej intensywności wybarwienia i wynosi od 0,05% dla odcieni jasnych do 2,0% dla odcieni ciemnych licząc w stosunku do ciężaru barwionego włókna. Temperatura kąpeli barwiącej wynosi 80-100°C, korzystnie 95-100°C, a czas cyklu barwienia waha się od 15 minut do 2 godzin, korzystnie 45-75 minut.

Następujące przykłady ilustrują sposób i kompozycję według wynalazku.

Przykład 1. 27,8 części 3-amino-4-metoksybenzenosulfonanilidu rozpuszcza się w temperaturze 70°C w 500 ml wody zawierającej 49 części 10n kwasu chlorowodorowego, całość oziębia się do temperatury 0°C-5°C i dwuazuje dodając wodny roztwór zawierający 7 części azotynu sodowego. Tak otrzymany roztwór soli dwuazoniowej dodaje się stopniowo, mieszając, do ziębionego lodem roztworu 22,4 części kwasu 2-hydroksynaftalenosulfonowego-6 w 800 ml wody zawierającej 40 części sody kalcynowanej. Całość miesza się w ciągu 1 godziny utrzymując temperaturę 5-10°C, po czym barwnik wytrąca się dodając 5% objętościowych soli, odsącza i suszy.

5,35 części barwnika azowego, 2,7 części azotanu miedziowego, 0,56 węglanu sodowego i 40 ml 2-metoksyetanolu doprowadza się do stanu łagodnego wrzenia i utrzymuje w tej temperaturze w ciągu 10 godzin. Następnie mieszaninę reakcyjną oziębia się i sący, a osad pofiltracyjny przemywa się 5 ml 2-metoksyetanolu. Osad ten miesza się potem z 85 częściami 3% roztworu solanki w temperaturze pokojowej w ciągu 1 godziny, ponownie sący, przemywa 10 częściami 5% roztworu solanki i suszy w temperaturze 65–70°C. Sposobem tym otrzymuje się związek o wzorze 10, który barwi nylon, z obojętnych lub lekko kwaśnych kąpiel, w odcieniach niebieskawoczerwonych. Odnacza się on doskonałą trwałością na światło oraz dobrą odpornością na pranie i dobrą zdolnością krycia.

Przykład II. 26,4 części 1-hydroksy-2-aminofenilo-4-sulfonanilidu rozpuszcza się w 155 częściach wody o temperaturze 35°C zawierającej około 9 części sody kaustycznej. Po rozpuszczeniu w tym roztworze o pH = 12,0 roztwór klaruje się. Pozostałość przemywa się około 65 częściami wody, ponownie klaruje się i roztwory łączy otrzymując około 250 ml cieczy do której dodaje się 7 części azotynu sodowego w 20 częściach wody. Następnie sklarowany roztwór zawierający azotyn sodowy dodaje się stopniowo, w ciągu 1 godziny, do mieszaniny 46,5 części 10n roztworu kwasu chlorowodorowego, 250 części zimnej wody i 350 części lodu. Całość miesza się w ciągu 30 minut w temperaturze od –2 do 0°C. Nadmiar azotynu usuwa się dodając niewielką ilość kwasu amidosulfonowego, a pH straconego, żółtego dwuazozwiązku doprowadza się do około 3 dodając około 5,5 części węglanu sodowego.

Otrzymań tak mieszaninę zawierającą dwuazozwiązek dodaje się stopniowo, mieszając, do ziębionego lodem roztworu 22,4 części kwasu 2-hydroksynaftalenosulfonowego – 6 w 800 częściach wody zawierającej 40 części węglanu sodowego utrzymując temperaturę 0–2°C. Całość następnie miesza się przez całą noc w temperaturze pokojowej, po czym barwnik wyodrębnia się z mieszaniny o pH = 9,5 dodając 5% objętościowych soli. Barwnik odsącza się, przemywa 500 częściami 10% roztworu solanki i suszy.

10,4 części wysuszonego barwnika azowego miesza się ze 100 częściami wody o temperaturze 75°C i pH całości doprowadza się do około 4,9 dodając 1,5 części lodowatego kwasu octowego. Następnie dodaje się 5 części siarczanu miedzi rozpuszczonego w 20 częściach wody i pH doprowadza się do wartości 4,0–4,5 dodając około 4 części octanu sodowego. Mieszaninę tę ogrzewa się do temperatury 90–95°C w ciągu 30 minut i utrzymuje się w tej temperaturze w ciągu 2 godzin. Otrzymany produkt sący się na gorąco, osad przemywa się 25 częściami 2% roztworu solanki i suszy. Opisanym sposobem uzyskuje się barwnik o wzorze 10.

Przykład III. Postępując zasadniczo w sposób opisany w przykładzie I, lecz stosując równoważne ilości N'-4-butylo-3-amino-4-metoksybenzenosulfonamidu zamiast 3-amino-4-metoksybenzenosulfonanilidu otrzymuje się podobny barwnik o wzorze 11, który barwi nylon, z lekko kwaśnych kąpiel, na kolor niebieskawoczerwony w odcieniach jasnych. Produkt odnacza się doskonałą trwałością na światło i dobrą zdolnością krycia.

Przykład IV. Postępując zasadniczo w sposób opisany w przykładzie I, lecz stosując równoważne ilości 3-amino-4-metoksy-N'-2-etyloheksylo/benzenosulfonanilidu, zamiast 3-amino-4-metoksybenzenosulfonanilidu otrzymuje się podobny barwnik, o wzorze 12, który barwi nylon, z kąpiel obojętnych lub lekko kwaśnych, na kolor niebieskawoczerwony. Produkt charakteryzuje się dobrą odpornością na działanie różnych czynników.

Jeżeli zamiast 3-amino-4-metoksybenzenosulfonanilidu zastosuje się N',N'-dwubutylo-3-amino-4-metoksybenzenosulfonamid, N'-2-hydroksyetylo-3-amino-4-metoksybenzenosulfonanilid, N'-3-metoksypropylo-3-amino-4-metoksybenzenosulfonamid, N'-2-cyjanoetylo-3-amino-4-metoksy-4'-chlorobenzenosulfonanilid, 3-amino-4-metoksy-3'-nitrobenzenosulfonanilid, 3-amino-4-metoksy-4'-trójfluorometylobenzenosulfonanilid, 3-amino-4-metoksy-2'-etylobenzenosulfonanilid lub N'-etylo-3-amino-4-metoksy-4'-metoksybenzenosulfonanilid, wówczas otrzymuje się odpowiednio podstawione barwniki.

Przykład V. 25,8 części sproszkowanego N'-n-butylo-3-amino-4-metoksybenzenosulfonamidu rozpuszcza się w mieszaninie 75 części wody i 29 części 10n kwasu chlorowodorowego. Roztwór oziębia się do temperatury 0°C dodając 75 części lodu i dwuazuje się dodając szybko roztwór 7 części azotynu sodowego w 20 częściach wody. Całość miesza się w ciągu 1,5 godziny utrzymując temperaturę 2–5°C, a następnie klaruje się. Wytrącony dwuazozwiązek dodaje się stopniowo do mieszanego, oziębionego lodem roztworu 22,4 części kwasu 1-hydroksynaftalo-4-sulfonowego w 600 częściach wody zawierającej 40 części węglanu sodowego. Całość miesza się w ciągu 1 godziny w temperaturze 2–5°C, po czym barwnik wytrąca się dodając 3% objętościowych soli i odsącza. Osad przemywa się 100 częściami 3% roztworu solanki i suszy.

5,15 części wysuszonego barwnika azowego miesza się z 5 częściami azotanu miedziowego, 3,06 częściami węglanu sodowego i 50 ml 2-metoksyetanolu, całość doprowadza się do wrzenia i utrzymuje w takim stanie w ciągu 18 godzin. Następnie mieszaninę reakcyjną oziębia się do temperatury pokojowej i sący. Osad miesza się z 75 ml wody, po czym wytrąca całkowicie z roztworem dodając 16,5 części zwykłej soli, sący i suszy w temperaturze 65–70°C. Sposobem tym otrzymuje się barwnik o wzorze 13, który barwi nylon z kąpiel

obojętną lub lekko kwaśną, na kolor czerwonawioletowy w odcieniach jasnych. Produkt odznacza się dobrą trwałością na światło i dobrą zdolnością krycia.

Przykład VI. 5,4 części barwnika azowego, otrzymanego drogą sprzęgania N'-n-heksylo-/3-amino-4-metoksybenzenosulfonamidu z kwasem 1-hydroksynaftalenosulfonowym-4, utrzymuje się w stanie wrzenia w ciągu 15,5 godzin w 40 ml 2-metoksyetanolu zawierającego 3,2 części azotanu miedziowego i 1,06 części węglanu sodowego. Produkt reakcji odsącza się po ochłodzeniu do temperatury pokojowej i osad miesza się w ciągu 30 minut z 90 ml wody zawierającej 3,7 części zwykłej soli. Odsączony z tej zawiesiny osad przemywa się 20 częściami 5% roztworu chlorku sodowego i suszy. Sposobem tym otrzymuje się barwnik o wzorze 14, który barwi nylon na kolor czerwonawioletowy w jasnych odcieniach. Produkt odznacza się doskonałą trwałością na światło oraz dobrymi zdolnościami wyrównywania i niezłą zdolnością krycia.

Zastępując N'-n-heksylo-/3-amino-4-metoksybenzenosulfonamidem wspomnianym przy końcu opisu w przykładzie IV, otrzymuje się odpowiednio podstawione barwniki.

Przykład VII. Postępując zasadniczo w sposób opisany w przykładzie V lecz stosując równoważną ilość sulfonu 3-amino-4-metoksyfenylobenzylowego zamiast N'-n-butylo-/3-amino-4-metoksybenzenosulfonamidu otrzymuje się podobny barwnik o wzorze 15, który barwi nylon z kąpeli obojętnej lub lekko kwaśnej, na kolor niebieskawoczerwony w jasnych odcieniach. Produkt wykazuje doskonałą trwałość na światło i zdolność krycia oraz dobrą zdolność wyrównywania.

Jeżeli zamiast sulfonu 3-amino-4-metoksyfenylobenzylowego zastosuje się sulfon 3-amino-4-metoksyfenylo-2-feniloetylowy, sulfon 3-amino-4-metoksyfenylo-n-butyloowy, sulfon 3-amino-4-metoksyfenylo-3'-metoksypropyloowy lub sulfon 3-amino-4-metoksyfenylo-p'-tolilowy, wówczas otrzymuje się barwniki odpowiednio podstawione.

Podobnie, otrzymuje się odpowiednio podstawione barwniki sprzęgając wymienione wyżej sulfony 3-amino-4-metoksyfenylo-2-feniloetylowe z kwasem 2-hydroksynaftalenosulfonowym-6 i zarabiając z solami miedzi.

Przykład VIII. 15,18 części suchego barwnika azowego, otrzymanego drogą sprzęgania N'-N'-dwuetylo-3-amino-4-metoksybenzenosulfonamidu z kwasem 1-hydroksynaftalenosulfonowym-4 sposobem opisanym w przykładzie V, miesza się z 6,8 częściami azotanu miedziowego, 2,6 częściami węglanu sodowego i 100 ml 2-metoksyetanolu. Całość ogrzewa się do wrzenia, utrzymuje w temperaturze wrzenia w ciągu 16 godzin, a następnie pozostawia do chłodzenia do temperatury pokojowej. Produkt odsącza się przemywa 40 ml 2-metoksyetanolu, miesza w ciągu 30 minut ze 140 częściami wody zawierającej 10 części zwykłej soli w temperaturze pokojowej, ponownie sączy i suszy. Sposobem tym otrzymuje się barwnik o wzorze 16, który barwi nylon na kolor czerwonawioletowy w odcieniach jasnych. Produkt odznacza się doskonałą trwałością na światło i dobrą zdolnością krycia.

Przykład IX. 26,4 części 1-hydroksy-2-aminofenylo-4-sulfonanilidu sprzęga się z kwasem 1-hydroksynaftalenosulfonowym-4 sposobem opisanym w przykładzie II. 10,4 części tak otrzymywanego wysuszonego barwnika azowego zarabia się 5 częściami siarczany miedzi w 20 częściach wody w temperaturze 90–95°C w sposób opisany w przykładzie II otrzymując barwnik o wzorze 17, który barwi nylon na kolor niebieskawoczerwony w odcieniach jasnych. Produkt wykazuje dobrą trwałość na światło i zdolność krycia.

Jeżeli zamiast 1-hydroksy-2-aminofenylo-4-sulfonanilidu zastosuje się N'-izopropylo-/1-hydroksy-2-aminofenylo-/4-sulfonamid, N',N'-metylobutylo-/1-hydroksy-2-aminofenylo-/4-sulfonamid, N'-2-hydroksypropylo-/1-hydroksy-2-aminofenylo-/4-sulfonamid, N'-2-hydroksyetylo-/1-hydroksy-2-aminofenylo-/4-sulfonanilid, sulfon 1-hydroksy-2-aminofenyl-4-owo-o-chloro-o'-toluidydowy lub sulfon 1-hydroksy-2-aminofenylo-4-owo-2',5'-dwumetoksyanilidowy otrzymuje się barwniki odpowiednio podstawione.

Podobnie, otrzymuje się odpowiednio podstawione barwniki sprzęgające 1-hydroksy-2-aminofenylo-4-sulfonamidy z kwasem 2-hydroksynaftalenosulfonowym-6.

Przykład X. 18,7 części sulfonu 1-hydroksy-2-aminofenyl-4-owometylowego rozpuszcza się w 230 częściach wody o temperaturze 65°C zawierającej 18,5 części 10n roztworu kwasu chlorowodorowego. Roztwór oziębia się do temperatury 0°C dodając do mieszaniny około 250 części lodu, a następnie dwuazuje się za pomocą 7 części azotynu sodowego rozpuszczonego w 20 częściach wody. Całość miesza się w ciągu 30 minut utrzymując temperaturę 5–8°C, po czym dodaje się lód i wodę do objętości 700 ml. Roztwór dwuazozwiązku dodaje się stopniowo, w ciągu 30 minut, do mieszanego, oziębionego lodem roztworu 22,4 części kwasu 1-hydroksynaftalenosulfonowego-4 w 200 częściach wody zawierającej 40 części węglanu sodowego i 10 części 1-naftalenosulfonianu sodowego. Masę miesza się przez całą noc w temperaturze pokojowej i sączy. Osad pofiltracyjny przemywa się 200 częściami 7,5% roztworu solanki i suszy.

8,9 części wysuszonego barwnika azowego poddaje się działaniu wodnego roztworu zawierającego 5 części siarczany miedzi o pH = 4,6, jak to opisano w przykładzie II, otrzymując barwnik o wzorze 18, który barwi nylon na kolor czerwonawioletowy. Produkt odznacza się doskonałą trwałością na światło oraz dobrą zdolnością krycia i wyrównywania.

Jeżeli zamiast sulfonu 1-hydroksy-2-aminofenylo-4-owometylowego stosuje się sulfon 1-hydroksy-2-aminofenylo-4-owometylowy, sulfon 1-hydroksy-2-aminofenylo-4-owo-3'-metoksypropylo-owy, sulfon 1-hydroksy-2-aminofenylo-4-owofenylo-owy, sulfon 1-hydroksy-2-aminofenylo-4-owo-p'-chloro-fenylo-owy, sulfon 1-hydroksy-2-aminofenylo-4-owo-m'-trójtłorometylofenylo-owy, sulfon 1-hydroksy-2-aminofenylo-4-owo-o'-nitrofenylo-owy lub sulfon 1-hydroksy-2-aminofenylo-4-owo-2', 4'-ksylilo-owy, otrzymuje się barwniki odpowiednio podstawione.

Przykład XI. Postępując zasadniczo w sposób opisany w przykładzie X lecz stosując 2-hydroksynaftalenosulfonowy-4 zamiast kwasu 1-hydroksynaftalenosulfonowego-4 otrzymuje się barwnik o wzorze 19, który barwi nylon na kolor niebieskawoczerwony. Produkt charakteryzuje się dobrą trwałością na światło oraz dobrą zdolnością wyrównywania i krycia.

Odpowiednio podstawione barwniki otrzymuje się sprzęgając wymienione przy końcu przykładu IX sulfony 1-hydroksy-2-aminofenylo-owe z kwasem 2-hydroksynaftalenosulfonowym-6 i zarabiając produkt solami miedzi.

Przykład XII. 4,99 części barwnika azowego, otrzymanego drogą sprzęgania 3-amino-4-metoksybenzanilidu z kwasem 1-hydroksynaftalenosulfonowym-4, miesza się z 40 ml 2-metoksyetanolu zawierającego 5,7 części azotanu miedziowego oraz 1,26 części węgla sodowego i utrzymuje się w temperaturze wrzenia w ciągu 24 godzin. Produkt reakcji odsąca się po oziębieniu do temperatury pokojowej i osad pofiltracyjny miesza się ze 150 częściami wody. Zawiesinę sączy się, osad przemywa się 25 częściami wody i suszy otrzymując barwnik o wzorze 20, który barwi nylon, z kąpeli obojętnej na kolor czerwono-fioletowy w jasnych odcieniach. Produkt odznacza się doskonałą trwałością na światło, dobrą zdolnością wyrównywania i niezłą zdolnością krycia.

Jeżeli zamiast 3-amino-4-metoksybenzanilidu stosuje się N'-/n-butyl-/3-amino-4-metoksybenzamid, N'-/2-hydroksyetylo-/3-amino-4-metoksybenzamid, N'-/3-metoksypropylo-/3-amino-4-metoksybenzamid, 3-amino-4-metoksy-4'-chlorobenzanilid, 3-amino-4-metoksy-2'-nitrobenzanilid, 3-amino-4-metoksy-4'-trójtłorometylobenzanilid lub 3-amino-4-metoksy-4'-etoksybenzanilid, wówczas otrzymuje się barwniki odpowiednio podstawione.

Przykład XIII. 25,8 części N',N'-dwyetylo-3-amino-4-metoksybenzenosulfonamidu dwuazuje się sposobem opisanym w przykładzie V i otrzymany roztwór dwuazozwiązku miesza się z oziębioną mieszaniną 25,4 części m-sulfofenylo-metylopirazonu z 200 częściami wody, 8 częściami sody kaustycznej, 20 częściami węgla sodowego i lodem. Po upływie 1 godziny dodaje się 5 części soli na 100 części objętościowych roztworu i po ogrzaniu do temperatury 85°C, odsąca się łatwo do oddzielenia osad barwnika azowego. Barwnik ten miesza się z mieszaniną 400 części 2-metoksyetanolu, 25 częściami trójwodzianu azotanu miedziowego i 5,2 częściami węgla sodowego, ogrzewa się i utrzymuje w temperaturze 116–118°C w ciągu 4 godzin. Następnie masę reakcyjną chłodzi się i rozcieńcza wodą w ilości równej, objętościowo, ilości masy. Kompleks barwnika z metalem strąca się 50 częściami soli, sączy i suszy. Sposobem tym otrzymuje się związek o wzorze 21, który barwi nylon, na trwałe na światło, odcienie koloru pomarańczowego.

Podobnie, otrzymuje się odpowiednio podstawione barwniki zastępując m-sulfofenylo-metylopirazonem 4'-sulfofenylo-pirazonem, 2'-chloro-5'-sulfofenylo-pirazonem, 2'-metylo-4'-sulfofenylo-pirazonem lub 6'-sulfo-2'-naftylo-metylopirazonem.

Jeżeli zamiast N',N'-dwyetylo-3-amino-4-metoksybenzenosulfonamidu stosuje się N'-/n-pentylo-/3-amino-4-metoksybenzenosulfonamid, N'-/m-nitrofenylo-/3-amino-4-metoksybenzenosulfonamid, N'-/p-etoksyfenylo-/3-amino-4-metoksybenzenosulfonamid, sulfon 3-amino-4-metoksyfenylobenzylowy lub 3-amino-4-metoksybenzanilid, wówczas otrzymuje się inne barwniki odpowiednio podstawione.

Przykład XIV. 26,4 części 1-hydroksy-2-amino-fenylo-4-sulfonanilidu dwuazuje się sposobem opisanym w przykładzie II i stopniowo dodaje do oziębionego roztworu 26 części kwasu acetoacetanilido-p-sulfonowego i 30 części węgla sodowego w 200 częściach wody, po czym całość miesza się przez całą noc. Podczas mieszania temperatura wzrasta do 18°C.

Produkt wytrąca się kwasem chlorowodorowym przy pH o wartości 7,4, dekantuje się, oczyszcza 40% wodnym roztworem metanolu zawierającym 6% soli i suszy. 11 części tak otrzymanego produktu zarabia się miedzią w sposób opisany w przykładzie II uzyskując barwnik o wzorze 22, który barwi nylon na trwałe odcienie żółte.

Jeżeli zamiast kwasu acetoacetanilido-p-sulfonowego stosuje się kwas acetoacetanilido-m-sulfonowy, kwas acetoacetanilido-4'-metoksy-sulfonowy-3, kwas acetoacetanilido-2'-chloro-sulfonowy-4' lub kwas acetoacetanilido-2'-naftylo-amidosulfonowy-6, wówczas otrzymuje się odpowiednio podstawione barwniki.

Podobnie, zastępując 1-hydroksy-2-aminofenylo-4-sulfonanilid sulfonem 1-hydroksy-2-aminofenylo-4-owo-piperydowym, sulfonem 1-hydroksy-2-aminofenylo-4-owo-benzylowym lub 1-hydroksy-2-aminofenylo-4-/n-oktylo-/karbonamidem otrzymuje się inne, odpowiednio podstawione barwniki.

Przykład XV. Mieszaninę 29,3 części 3-hydroksy-2-nafto-o-anizydydu i 100 części gorącej wody alkaliczuje się 6 częściami sody kaustycznej i chłodzi do temperatury 30°C. 25 części „dwuazokwasu” [kwas nafto [1,2-d]-1,2,3-oksadiazolosulfonowy-5] dodaje się, porcjami, do tej mieszaniny, jej pH doprowadza się do wartości 11 kwasem octowym i całość miesza się w ciągu 20 godzin. Produkt sączy się w temperaturze 46°C i przemywa 3% roztworem soli.

5,65 części tak otrzymanego, wysuszonego barwnika azowego, 2,5 części pięciowodzianu siarczanu miedzi i 1,75 części octanu sodowego miesza się w ciągu 2 godzin, z 90 częściami wody w temperaturze 70–90°C, po czym dodaje się 30 części 25% roztworu soli. Osad odsąca się w temperaturze 71°C, przemywa 5% i 3% roztworem soli i suszy. Pewne zanieczyszczenia usuwa się gorącym chloroformem. Opisanym sposobem otrzymuje się kompleks metalu o wzorze 23, który barwi nylon, z kąpieli obojętnej lub lekko kwaśnej, na wyrównane i jasne odcienie koloru niebieskawofioletowego o doskonałej trwałości na światło.

Przykład XVI. Postępując zasadniczo w sposób opisany w poprzednim przykładzie, lecz stosując 27,7 części 3-hydroksy-2-nafto-o-toluidydu zamiast 3-hydroksy-2-nafto-o-anizydydu, 29,5 części „nitrodwuazokwasu” [kwas 7-nitronafto [1,2-d]-1,2,3-oksadiazolosulfonowy-5] zamiast „dwuazokwasu” i zarabiając solą miedzi 6 części wysuszonego produktu sprzęgania otrzymuje się barwnik o wzorze 24, który barwi nylon na kolor o odcieniach czerwonoawioletowych.

Przykład XVII. 25,3 części kwasu 1-amino-2-metoksynaftalenosulfonowego-6 rozpuszcza się w 200 częściach wody o temperaturze 42°C i dodaje się sodę kaustyczną do uzyskania pH o wartości 7,6. Następnie do mieszaniny dodaje się lód oziębiając ją do temperatury 2°C, po czym dodaje się 20 części stężonego roztworu kwasu chlorowodorowego i taką ilość stężonego wodnego roztworu azotynu metalu alkalicznego, aby uzyskać całkowite zdwuazowanie. Całość dodaje się, mieszając, w ciągu 1/2 godziny do oziębionej mieszaniny 26,3 części 3-hydroksy-2-naftoanilidu ze 100 częściami wody i sodą kaustyczną w nadmiarze. W następstwie rośnie temperatura mieszaniny, którą miesza się przez całą noc w temperaturze pokojowej. Po ogrzaniu do temperatury 70°C dodaje się 150 części 25% roztworu soli, po czym odsąca się wytrącony barwnik azowy, który przemywa się 300 częściami 3% roztworu soli i suszy.

5,6 części tego barwnika azowego ogrzewa się wraz z 80 częściami 2-metoksyetanolu, 0,65 częściami węglanu sodowego i 2,9 częściami trójwodzianu azotanu miedziowego. Całość utrzymuje się w temperaturze 112–118°C w ciągu 20 godzin, tzn. podczas dodawania 1,5 części azotanu miedziowego, 0,1 części sody amoniakalnej i 4 części pirydyny. Kompleks azozwiązku z metalem odsąca się po oziębieniu do temperatury pokojowej, przemywa 5 częściami 2-metoksyetanolu, miesza ze 100 częściami wody o temperaturze 50°C, ponownie sączy i suszy. Opisanym sposobem otrzymuje się związek o wzorze 25, który barwi nylon, z kąpieli obojętnej lub lekko kwaśnej, na kolor fioletowy w jasnych odcieniach.

Przykład XVIII. postępując zasadniczo w sposób opisany w poprzednim przykładzie lecz stosując 29,3 części 3-hydroksy-2-nafto-o-anizydydu zamiast anilidu i zarabiając solą miedzi 5,8 g wysuszonego produktu sprzęgania otrzymuje się podobny barwnik o wzorze 26.

Przykład XIX. 20,3 części kwasu 3-amino-4-metoksybenzenosulfonowego rozpuszcza się w 80 częściach lekko zalkalizowanej wody i dwuazuje się dodając, w temperaturze 10°C, stężony wodny roztwór 7 części azotynu sodowego i 30 części kwasu chlorowodorowego. Całość dodaje się następnie, mieszając, w ciągu 2 godzin, do mieszaniny 30 części 2-hydroksynaftaleno-6-sulfonanilidu, 100 części wody i 5,3 części sody kaustycznej utrzymywanej w temperaturze 5°C. Po zakończeniu sprzęgania zawiesinę rozcieńcza się wodą do 600 części objętościowych, jej pH doprowadza się do wartości 9,5, dodaje nieco soli i odsąca produkt. Osad pofiltracyjny miesza się z 600 częściami wody o temperaturze 70°C, ponownie sączy, przemywa 300 częściami 2% roztworu soli o temperaturze 60°C i suszy.

5,5 części tego barwnika azowego miesza się, w ciągu 5 godzin, z 80 częściami 2-metoksyetanolu, 3,4 częściami trójwodzianu azotanu miedziowego i 0,75 części węglanu sodowego utrzymując całość w temperaturze 116–120°C. Po ochłodzeniu dodaje się 90 części 15% roztworu soli i kompleks metalu sączy się w temperaturze 37°C, przemywa 75 częściami 3% roztworu soli i suszy. Opisanym sposobem otrzymuje się związek o wzorze 27, który barwi nylon, z kąpieli obojętnej lub lekko kwaśnej, na kolor niebieskawoczerwony w jasnych odcieniach.

Przykład XX. Postępując zasadniczo w sposób opisany w poprzednim przykładzie lecz stosując 1-hydroksynaftaleno-4-sulfonanilid zamiast 2-hydroksynaftaleno-6-sulfonanilidu, otrzymuje się podobny barwnik o wzorze 28.

Podobnie, jeżeli zamiast sulfonanilidów używanych w przykładach XIX i XX zastosuje się odpowiednie hydroksynaftaleno-N', N'-dwumetylosulfonanilidy, hydroksynaftaleno-N'-(n-heksylo)/sulfonanilidy, hydroksynaftaleno-N'-metylo-N'-2-hydroksyetylo/sulfonanilidy, hydroksynaftaleno-N'-2-hydroksyetylo/sulfonanilidy sulfony hydroksynaftyłowo chloroanilidowe, sulfony hydroksynaftyłowo toluidyłowe, sulfony hydroksynaftyłowo -N'-etylo anizydyłowe, bądź też sulfony hydroksynaftalenoetyłowobenzyłowe, wówczas otrzyma się barwnik o strukturze odpowiadającej strukturze substratów.

Przykład XXI. Postępując zasadniczo w sposób opisany w przykładzie XIX lecz dwuazując, sposobem opisanym w przykładzie XVII, kwas 1-amino-2-metoksynaftalenosulfonowy-6 zamiast kwasu 3-amino-4-metoksybenzenosulfonowego otrzymuje się barwnik o wzorze 29.

Zastępując 2-hydroksynaftaleno-6-sulfonanilid składnikami sprzęgającymi się, wymienionymi w przykładzie XX otrzymuje się barwniki o odpowiednich strukturach.

Przykład XXII. Mieszaninę zawierającą dwuazozwiązek, otrzymaną sposobem opisanym w przykładzie IX dodaje się w ciągu 1,5 godziny do oziębionej mieszaniny 26,3 części 3-hydroksy-2-naftoanilidu, 160 części wody i sody kaustycznej użytej w nadmiarze, po czym całość miesza się w ciągu kilku godzin, czemu towarzyszy wzrost temperatury. pH mieszaniny można zmniejszyć do 10 za pomocą wodorowęglanu sodowego. Odsąca się barwnik, przemywa 3% roztworem soli i suszy. 5,6 części tego barwnika azowego i 3,2 części wodzianu octanu miedziowego miesza się, w ciągu 12 godzin, z 60 częściami wody w temperaturze 90–95°C. Kompleks barwnika z metalem sączy się w temperaturze 90°C, przemywa 25 częściami 5% wodnego roztworu soli i suszy. Opisanym sposobem otrzymuje się związek o wzorze 30, który barwi nylon, z kąpieli obojętnej lub lekko kwaśnej, na kolor niebieskawoczerwony.

Przykłady XXIII–LV. Sposobami opisanymi w przykładach I–XXII wytwarza się barwniki o wzorach 31–63. Prowadząc reakcje w obecności soli potasowych i wodorotlenku potasowego zamiast soli sodowych i wodorotlenku sodowego otrzymuje się sole potasowe odpowiednich barwników.

Przykład LVI. Barwniki w postaci wolnych kwasów otrzymuje się drogą silnego zakwaszenia wodnej zawiesiny barwnika kwasem mineralnym, jak na przykład stężony kwas chlorowodorowy lub kwas siarkowy i wydzielenia drogą sączenia nierozpuszczalnego barwnika w postaci kwasu.

Barwnik w postaci kwasu można zneutralizować innymi zasadami, takimi jak wodorotlenek litowy, węglan litowy lub amoniak, otrzymując barwnik w postaci soli z odpowiednimi, pożądanymi kationami.

Przykład LVII. 100 części tkaniny nylonowej wprowadza się do wodnej kąpieli o temperaturze 60°C, zawierającej 4000 części wagowych wody, 0,25 części barwnika otrzymanego w sposób opisany w przykładzie I, 1 część niejonowego środka powierzchniowoczynnego w postaci polioksyetylenowanego nonylofenolu (produkt kondensacji tlenu etylenu z nonylofenolem, wytwarzany przez Union Carbide pod nazwą handlową TERGITOL-NPX), 6 części fosforanu jednosodowego i 0,75 części fosforanu dwusodowego o pH = 6,0. Następnie temperaturę podnosi się do 100°C i utrzymuje ją w ciągu 1 godziny lekko poruszając tkaninę w celu zapewnienia równomiernego wybarwienia. Następnie tkaninę wyjmuje się z kąpieli, płucze zimną wodą i suszy. Jest ona wybarwiona równomiernie na trwały kolor niebieskawoczerwony.

Przykład LVIII. Postępując zasadniczo w sposób opisany w przykładzie LVII lecz stosując 0,5 części barwników otrzymywanych w sposób opisany w przykładach IV, V, VI, VIII, XI, XII i XXI otrzymuje się równomierne wybarwienia w trwałych odcieniach niebieskawoczerwonych.

Przykład LIX. Postępując zasadniczo w sposób opisany w przykładzie LVII lecz stosując 1,0 część barwników otrzymanych w sposób opisany w przykładach XV, XVI, XVII i XVIII, otrzymuje się równomierne wybarwienia w trwałych odcieniach fioletu.

Przykład LX. 100 części tkaniny nylonowej wprowadza się do wodnej kąpieli o temperaturze 60°C, zawierającej 4000 części wody, 0,1–1,0 części barwnika otrzymanego w sposób opisany w przykładzie III, VII lub IX, bądź też ich mieszaninę w ilości 0,1–1,0 części, 1 część niejonowego środka powierzchniowoczynnego, 10 części bezwodnego siarczany sodowego i 10 części kwasu octowego. Temperaturę kąpieli podnosi się w ciągu 45 minut do 96°C i utrzymuje się ją w ciągu 1 godziny lekko poruszając tkaninę. Następnie tkaninę wyjmuje się z kąpieli, płucze w zimnej wodzie i suszy. Otrzymuje się bardzo równomierne i trwałe wybarwienia w odcieniach niebieskawoczerwonych.

Przykład LXI. Przykład ten oraz przykład LXII stanowią ilustrację zastosowań przedstawionych w niniejszym opisie barwników do barwienia nylonu oraz ich użyteczności przy barwieniu materiałów dywanowych. Do wodnej kąpieli zawierającej 200 części wody o temperaturze 40°C, 0,006 części barwnika otrzymanego w sposób opisany w przykładzie IX, 2 części niejonowego środka powierzchniowoczynnego (znanego pod nazwą handlową TERGITOL NPX, wytwarzanego przez Union Carbide, polioksyetylenowanego nonylofenolu), buforowanej przy pH = 6 0,4 częściami fosforanu jednosodowego i 0,075 częściami fosforanu dwusodowego, wprowadza się 5 części wielotkaninowej próbki Multi-Fabric Test Fabric Style 11 (Test Fabric, Inc.) składającej się z pasm nylonu dającego się barwić kationowo (Nylon 844, E.I. du Pont de Nemours, Inc.), nylonu dającego się barwić z kąpieli lekko kwaśnej (Nylon 845, du Pont), nylonu dającego się barwić z normalnej kąpieli kwaśnej (Nylon 846, du Pont) i nylonu dającego się barwić z silnie kwaśnej kąpieli (Nylon 847, du Pont). Temperaturę kąpieli podnosi się w ciągu 20 minut do 96°C i utrzymuje ją w ciągu 1 godziny lekko poruszając tkaninę. Następnie tkaninę wyjmuje się z kąpieli, płucze zimną wodą i suszy. Barwiący się kationowo Nylon 844 pozostał biały, podczas gdy dające się barwić na kwaśno Nylony 845, 846 i 847 wykazały

doskonały kontrast. Stosunek głębokości odcieni wynosił w przybliżeniu 0,05 : 0,2 : 1,1 dla, odpowiednio, Nylonu 845, 846 i 847. Przykład ten ilustruje zastosowanie barwnika, otrzymanego sposobem opisanym w przykładzie IX, do barwienia różnych materiałów dywanowych.

Przykład LXII. Postępując zasadniczo w sposób opisany w przykładzie LXI lecz stosując 0,00825 części barwnika otrzymanego sposobem opisanym w przykładzie IV zamiast 0,006 części barwnika otrzymanego sposobem opisanym w przykładzie IX, otrzymano podobne wyniki.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania metalokompleksowych barwników azowych o wzorze 1, w którym A oznacza grupę o wzorze 2, grupę $-SO_2R_2$ lub grupę o wzorze $CONHR_3$, R, R_1 , R_2 i R_3 , jednakowe lub różne, oznaczają rodniki alkilowe, hydroksyalkilowe, alkoksyalkilowe, lub hydroksyalkoksyalkilowe, zawierające do 8 atomów węgla, rodniki fenyłowe i fenyloalkilenowe zawierające 1 lub 2 atomy węgla w części alkilenowej, ewentualnie podstawione w części fenyłowej co najwyżej dwoma podstawnikami takimi jak atom chloru, atom bromu, grupa nitrowa, rodnik trójfluorometylowy, rodnik alkilowy zawierający do 8 atomów węgla lub rodnik alkosyłowy zawierający do 8 atomów węgla, a R ponadto oznacza atom wodoru lub rodnik 2-cyanoetyłowy, D oznacza resztę pierścienia fenolowego lub naftolowego, ewentualnie podstawioną co najwyżej dwoma podstawnikami, takimi jak atom chloru, atom bromu, rodnik alkilowy zawierający 1–5 atomów węgla, grupa nitrowa lub rodnik trójfluorometylowy, E oznacza resztę acetoacetanilidu, resztę 1-fenylo (lub naftylo)-3-metylopirazolonu-5 z co najwyżej dwoma podstawnikami w części fenyłowej, takimi jak atom chloru, atom bromu, rodnik alkilowy zawierający 1–5 atomów węgla, rodnik alkoksyłowy zawierający 1–5 atomów węgla, grupa nitrowa lub rodnik trójfluorometylowy, przy czym grupa $-SO_3M$ przyłączona jest do rodnika fenyłowego lub naftyłowego, bądź też E oznacza rodnik pochodzący od 1- do 2-naftolu, M oznacza atom wodoru, atom metalu alkalicznego lub grupę amonową, przy czym każdy mostek tlenowy znajduje się w pozycji orto w stosunku do grupy azowej, a jeżeli D oznacza rodnik pochodzący od naftolu, wówczas E oznacza rodnik pochodzący od fenolu, ewentualnie podstawiony co najwyżej dwoma podstawnikami, takimi jak atom chloru, atom bromu, rodnik alkilowy, zawierający 1–5 atomów węgla, rodnik alkoksyłowy zawierający 1–5 atomów węgla, grupa nitrowa lub rodnik trójfluorometylowy, z n a m i e n n y t y m, że barwnik azowy o wzorze ogólnym 5, w którym A, D, E i M posiadają powyższe oznaczenie, a X i X_1 , niezależnie od siebie, każdy w pozycji O do grupy azowej oznaczają grupę $-OH$ lub CH_3O- , przy czym jednakże tylko jeden X może oznaczać grupę metoksy i gdy E oznacza resztę acetamidową lub 1-arylopyrazolonową X_1 musi oznaczać grupę $-OH$ poddaje się reakcji z solą miedzi w środowisku wodnym lub niewodnym w temperaturze bliskiej temperatury wrzenia mieszaniny reakcyjnej.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako substrat stosuje się związek o wzorze ogólnym 5, w którym E oznacza resztę naftylenową znajdującą się w położeniu 1 lub 2 do grupy azowej, D oznacza znajdującą się w pozycji m lub p do podstawnika X grupę fenyłową, podstawioną grupami $-SO_2NRR_1$, $-SO_2R_2$ lub $-CONHR_3$, znajdującą się w pozycji 1 lub 2 grupy azowej resztę naftyłową zawierającą w pozycji 4 lub 6 grupę SO_2NRR_1 lub $-SO_2R_2$ lub oznacza znajdującą się w pozycji 1 do grupy azowej resztę naftyłową, która w pozycji 3 posiada grupę $-CONHR_3$, przy czym R oznacza atom wodoru, metyl, etyl, β -cyanoetyl, C_2 - C_3 -hydroksyalkil, a R_1 , R_2 i R_3 oznaczają C_1 - C_8 -alkil, fenyl podstawiony grupą metylową, etylową, metoksy, etoksy lub atomem chloru, R_2 może także oznaczać grupę benzylową.

3. Sposób według zastrz. 1 albo 2, z n a m i e n n y t y m, że azozwiazek o wzorze ogólnym 64, w którym X posiada powyższe znaczenie, B oznacza grupę benzylową lub grupę o wzorze $-NRR_1$, w którym R i R_1 posiadają powyższe znaczenie, M oznacza atom wodoru, sodu lub NH_4 poddaje się reakcji z solą miedzi.

4. Sposób według zastrz. 1 albo 2, z n a m i e n n y t y m, że jako substrat stosuje się związek o wzorze ogólnym 5, w którym D oznacza resztę naftalenową, a E stojącą w pozycji 1 lub 2 do grupy azowej resztę naftylenową.

5. Sposób według zastrz. 1 albo 2, z n a m i e n n y t y m, że związek o wzorze 65 w którym R_1 posiada powyższe znaczenie, poddaje się reakcji z solą miedzi.















