

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 81 07 20 (P. 232283)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 83 01 31

Opis patentowy opublikowano: 1986 12 31

Int. CP.

C09B 31/06

C09B 43/00

Twórcy wynalazku: Chrystian Przybylski, Jan Gmaj, Ludgard Jaworski,
Wacław Kania

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

Sposób otrzymywania disazowych barwników kwasowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania disazowych barwników kwasowych o ogólnym wzorze 1, w którym R_1 oznacza atom wodoru lub chloru albo grupę metylową, etylową, metoksylową lub etoksylową, R_2 oznacza atom wodoru lub chloru albo grupę metylową lub etylową, R_3 , R_4 , R_5 i R_6 są jednakowe lub różne i oznaczają atomy wodoru albo grupy metylową, etylową, metoksylową lub etoksylową, R_7 oznacza alkilen zawierający od 1 do 4 atomów węgla, X oznacza atom wodoru albo chloru lub grupę hydroksylową, metoksylową, etoksylową, karboksylową, alkoksycarboksylową, acylową albo cyjanową, przy czym ugrupowanie $-OR_7-X$ usytuowane jest w pozycji orto lub para pierścienia benzenowego w stosunku do grupy azowej, natomiast grupa sulfonowa jest położona w pozycji meta lub para pierścienia benzenowego w stosunku do grupy azowej, a M oznacza atom wodoru, metalu alkalicznego lub metalu ziem alkalicznych bądź grupę amonową.

Omawiane barwniki są znane, np. z brytyjskich opisów patentowych nr nr 1.285.045, opisów patentowych Stanów Zjednoczonych Ameryki nr nr 3.862.116 oraz opisu patentowego RFN nr 1.831.691, a znany sposób ich otrzymywania polega na poddaniu reakcji eteryfikacji grupy hydroksylowej barwników o ogólnym wzorze 2, w którym symbole mają wyżej podane znaczenia, a grupa hydroksylowa jest położona w pozycji orto lub para pierścienia benzenowego w stosunku do grupy

2

azowej, natomiast grupa sulfonowa jest usytuowana w pozycji meta lub para pierścienia benzenowego w stosunku do grupy azowej.

Jedną z metod prowadzenia tej reakcji polega na poddaniu określonych wyżej barwników, zawierających wolną grupę hydroksylową, działaniu środków eteryfikujących w środowisku wodno-alkoholowym w temperaturze 100–130°C (autoklaw) korzystnie 108–112°C, w obecności stechiometrycznej ilości wodorotlenku sodowego w stosunku do barwnika oraz węglanu sodowego użytego w nadmiarze, jako środka neutralizującego wydzielający się w czasie reakcji kwas. Czas reakcji wynosi 20–30 godzin, przy czym środek eteryfikujący stosuje się w ilości 3,5–6,0 moli na 1 mol barwnika z wolną grupą hydroksylową. Jako środki eteryfikujące stosuje się w tej metodzie przykładowo: chlorek lub bromek metylu, etylu, propylu, butylu, 1-metyloetylu, 1-metylopropylu, 2-metylopropylu, 1,1-dwumetyloetylu, etylenochlorohydrynę, etylenobromohydrynę, chloroacetonitryl, bromoacetonitryl, 1,2-dwuchloroetan, 1,3-dwuchloropropan, propylenochlorohydrynę, eter chlorodwumetylowy, eter β -chlorodwumetylowy, kwas β -chloropropionowy, ester etylowy kwasu chlorooctowego, ester metylowy kwasu bromooctowego, gliceryno-1- lub -2-chlorohydrynę.

Niedogodnością wyżej opisanej znanej metody otrzymywania barwników o ogólnym wzorze 1, w którym symbole mają wyżej podane znaczenia,

jest długi czas reakcji oraz konieczność stosowania dużych nadmiarów środków eteryfikujących.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że w opisanej powyżej metodzie eteryfikacji grupy hydroksylowej disazowych barwników kwasowych o ogólnym wzorze 2, zasady pirydynowe wykazują działanie katalityczne. Prowadzenie reakcji w obecności zasad pirydynowych w ilości od 0,01 do 0,5% wagowych w stosunku do masy reakcyjnej pozwala na skrócenie czasu reakcji do 8–12 godzin oraz zmniejszenie stosowanego nadmiaru środków eteryfikujących do 2,0–3,5 mola na 1 mol barwnika.

Sposobem według wynalazku disazowe barwniki kwasowe o ogólnym wzorze 1, w którym symbole mają wyżej podane znaczenia, otrzymuje się, podając eteryfikacji grupę hydroksylową barwników o ogólnym wzorze 2, w którym symbole mają wyżej podane znaczenia, działaniem środków eteryfikujących, korzystnie w ilości od 2,0 do 3,5 mola na 1 mol barwnika w środowisku wodno-alkoholowym, korzystnie wodno-etanolowym, w obecności wodorotlenku sodowego, potasowego lub litowego i węglanu sodowego, potasowego albo litowego oraz zasad pirydynowych jako katalizatorów w ilości 0,01–0,5% wagowych w stosunku do masy reakcyjnej. Reakcję prowadzi się w autoklawie w temperaturze 100–130°C, korzystnie 108–112°C, w czasie 8–12 godzin. Jako środki eteryfikujące stosuje się przykładowo wymienione wcześniej związki. Jako zasady pirydynowe mogą być użyte: pirydyna lub jej metylowe homologi takie jak 2-pikolina, 4-pikolina, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-lutydina, 2,4,6-kolidyna albo etylowe homologi pirydyny, bądź techniczna mieszanina tych związków.

Stwierdzono, że reakcję korzystnie jest również prowadzić w środowisku woda-alkohol etylowy skażony, znanym pod nazwą denaturat. Ponieważ taki alkohol etylowy skażony jest ogólnym środkiem skażającym wg BN-62/8141-02, w skład którego wchodzi techniczna mieszanina zasad pirydynowych, składająca się z pirydyny i jej metylowych i etylowych homologów, w tym przypadku reakcję eteryfikacji prowadzi się bez dodawania do środowiska reakcji zasad pirydynowych.

Barwniki otrzymywane sposobem według wynalazku barwią w dowolnym stadium przerobu włókna poliamidowe i proteinowe oraz skórę na drodze wyczerpywania z obojętnych lub słabo kwaśnych kapieli na kolor neutralnie żółty, żółty o odcieniu czerwonym lub oranżowym, a wybarwienia odznaczają się bardzo dobrymi trwałościami na czynniki mokre, tarcie i światło. Omawiane barwniki wykazują ponadto wysoką przydatność do barwienia ciśnieniowego i druku wyrobów z włókien poliamidowych. Barwniki te mogą być stosowane również w kompozycjach z innymi barwnikami kwasowymi, z barwnikami metalokompleksowymi, bezpośrednimi lub zawieszinowymi do barwienia włókien poliamidowych i proteinowych oraz mieszanek tych włókien z innymi rodzajami włókien.

Barwniki, otrzymywane sposobem według wynalazku, w postaci past lub po wysuszeniu jako proszki służą do wytwarzania środków barwiących w postaci proszków lub płynów. Środki barwiące w postaci proszków zawierają, obok mie-

szanin barwników otrzymanych sposobem według wynalazku, środki wypełniające i/lub środki dyspergujące i zwilżające i/lub środki o działaniu antypylącym. Jako środki wypełniające mogą być zastosowane np. chlorek sodowy, siarczan sodowy, fosforan sodowy, heksametafosforan sodowy, znany jako Polifos, mocznik, dekstryna lub glukoza. Jako środki dyspergujące mogą być użyte np. sól dwusodowa kwasu dwunaftalenometanodwusulfonowego, znana jako Dyspergator NNO, produkt dwuetapowej kondensacji mieszaniny o-, m- i p-krezoli z formaldehydem i kwasem 2-naftolo-6-sulfonowym o nieustalonej budowie chemicznej, otrzymywany sposobem według patentów polskich nr nr 56.114 i 66.780, znany jako Dyspergator S-65 albo produkt uboczny otrzymywania celulozy metodą siarczynowania, zawierający sole sodowe kwasów ligninosulfonowych. Jako środki zwilżające mogą być zastosowane np. sól sodowa kwasu butylonaftalenosulfonowego, znana jako Nekalina S, sól sodowa kwasu dwubutylonaftalenosulfonowego, znana pod nazwą Nekal BX lub sól sodowa sulfo-bursztynianu dwu-2-etyloheksylowego, znana jako Zwilżacz SBO. Jako środki o działaniu przeciwpłynnym mogą być stosowane środki oparte na olejach mineralnych lub silikonowych, np. mieszanina oleju wrzecionowego z emulgatorem niejonowym, znana pod nazwą Olan G. Środki barwiące w postaci płynu mogą być sporządzane jako roztwory lub dyspersje w układach wodnych, wodno-rozpuszczalnikowych lub rozpuszczalnikowych. Jako rozpuszczalniki mogą być używane np. glikole mono-, dwu- i trójetylenowe, ich etery i estry, polikole, mono-, dwu- i trójetanoloaniliny, N-metylopirolidon, kwasy mrówkowy, octowy, propionowy, dwumetyloformamid i dioksan. Formy płynne mogą zawierać ponadto substancje hydrotropowe i/lub określone powyżej środki dyspergujące i zwilżające i/lub środki biobójcze i/lub środki stabilizujące pH. Jako substancje hydrotropowe mogą być stosowane np. mocznik, tiomocznik, ich pochodne metylowe, kaprolaktam, ksylenosulfonian sodowy, amidy kwasowe. Jako środki biobójcze mogą być użyte pochodne krezoli, jak np. p-chloro-m-krezol znany pod nazwą Raschid.

Otrzymywane środki barwiące mają żadaną koncentrację barwną, w formie proszków są niepyłne i odznaczają się bardzo dobrą rozpuszczalnością w zimnej i gorącej wodzie i mogą być stosowane także w kompozycjach z innymi środkami barwiącymi, zawierającymi barwniki kwasowe, metalokompleksowe, bezpośrednie lub zawieszinowe, do barwienia metodami okresowymi lub ciągłymi i do druku włókien poliamidowych i proteinowych oraz mieszanek tych włókien z innymi rodzajami włókien oraz do barwienia skóry.

Wynalazek ilustrują, nie ograniczając jego zakresu, następujące przykłady, w których części i procenty oznaczają części i procenty wagowe, a stopnie temperatury podano w stopniach Celsjusza:

Przykład I. 43,4 części barwnika o ogólnym wzorze 3, w którym $R_1=R_2=R_3$ i oznaczają atom wodoru, rozprawdza się w mieszaninie 250 części etanolu, 100 części wody i 13,3 części 30% lugu

sodowego. Zawieszinę przenosi się do autoklawu i wysypuje 35 części węglanu sodowego. Dodaje się 3,2 części pirydyny i 20 części chlorku etylu, zamyka autoklaw i mieszając ogrzewa masę reakcyjną w temperaturze 108–112° w ciągu 10 godzin. Potem zawartość autoklawu schładza się do temperatury otoczenia i dodaje 400 części wody, a otrzymaną zawieszinę poddaje destylacji, odbierając frakcję wrzącą w zakresie temperatur 76–95°. Do pozostałej po destylacji zawiesziny zetyfikowanego barwnika dodaje się w temperaturze 90° 25 części chlorku sodowego, całość miesza w ciągu 2 godzin, a następnie oranżową, krystaliczną zawieszinę produktu schładza do temperatury 70° i odfiltrowuje osad. Pastę przemywa się 10% solanką o temperaturze 70°, zawierającą dodatek węglanu sodowego do pH 9–10. Po wysuszeniu i zmieleniu otrzymuje się oranżowy proszek, barwiący włókna poliamidowe i proteinowe oraz skórę na kolor żółty o odcieniu czerwonym.

Przykład II. 43,4 części barwnika o ogólnym wzorze 3, w którym $R_1=R_3=R_5$ i oznacza atom wodoru, rozprowadza się w mieszaninie 250 części alkoholu etylowego skażonego — denaturatu, 100 części wody i 13,3 części ługu sodowego. Zawieszinę przenosi się do autoklawu, wysypuje 35 części węglanu sodowego i dodaje 20 części chlorku etylu, a następnie zamyka autoklaw i mieszając ogrzewa masę reakcyjną w temperaturze 108–112° w ciągu 10 godzin. Postępując dalej sposobem opisanym w przykładzie I otrzymuje się oranżowy proszek barwiący włókna poliamidowe, wełnę, jedwab oraz skórę na kolor żółty o odcieniu czerwonym.

Przykład III. 48,3 części barwnika o ogólnym wzorze 3, w którym R_1 oznacza atom chloru, R_2 — grupę metylową, a R_3 — atom wodoru, rozprowadza się w mieszaninie 250 części alkoholu etylowego, 100 części wody i 13,3 części ługu sodowego. Zawieszinę przenosi się do autoklawu, wysypuje 35 części węglanu sodowego i dodaje 3 części 2-pikoliny oraz 24 części bromku metylu, a po zamknięciu autoklawu, mieszając, grzeje całość w temperaturze 108–112° w ciągu 12 godzin. Postępując dalej sposobem opisanym w przykładzie I, otrzymuje się produkt barwiący włókna poliamidowe i proteinowe oraz skórę na kolor oranżowy.

Przykład IV. 47,8 części barwnika o ogólnym wzorze 3, w którym R_1 oznacza grupę metoksyłową, R_2 — atom wodoru, a R_3 — grupę metylową usytuowaną w położeniu orto pierścienia benzenowego w stosunku do grupy azowej rozprowadza się w mieszaninie 250 części alkoholu etylowego skażonego — denaturatu, 100 części wody i 13,3 części 30% ługu sodowego. Zawieszinę przenosi się do autoklawu, wysypuje 35 części węglanu sodowego i dodaje 24 części etylenochlorohydryny, a następnie, po zamknięciu autoklawu, mieszając ogrzewa całość w temperaturze 108–112° w ciągu 8 godzin. Postępując dalej sposobem opisanym w przykładzie I, otrzymuje się produkt barwiący poliamid, wełnę, jedwab oraz skórę na kolor oranżowy o odcieniu żółtym.

Przykład V. 43,8 części barwnika o ogólnym wzorze 4, w którym $R_1=R_3=R_5$ i oznacza atom

wodoru, R_2 oznacza atom wodoru, a grupa hydroksylowa usytuowana jest w położeniu para pierścienia benzenowego w stosunku do grupy azowej, zawieszina się w mieszaninie 250 części etanolu, 100 części wody i 13,3 części 30% ługu sodowego. Otrzymaną suspensję przenosi się do autoklawu, wysypuje 35 części węglanu sodowego, dodaje 3 części 2,6-lutydyny i 20 części chlorku etylowego, a po zamknięciu autoklawu, mieszając, całość ogrzewa się w temperaturze 108–112° w ciągu 10 godzin. Postępując dalej sposobem opisanym w przykładzie I, otrzymuje się produkt barwiący włókna poliamidowe i proteinowe oraz skórę na kolor żółty o odcieniu czerwonym.

Przykład VI. 49,6 części barwnika o ogólnym wzorze 4, w którym R_1 oznacza atom chloru, R_2 — grupę metylową, R_3 — grupę metoksyłową, R_4 — grupę metylową, przy czym grupa hydroksylowa usytuowana jest w pozycji orto pierścienia benzenowego w stosunku do grupy azowej, a R_5 położone jest w pozycji para do grupy hydroksylowej, rozprowadza się w mieszaninie 250 części etanolu, 100 części wody i 13,3 części ługu sodowego. Zawieszinę przenosi się do autoklawu, wysypuje 35 części węglanu sodowego, wlewa 3 części frakcji pikolinowej zawierającej 29% 3-pikoliny, 35% 4-pikoliny oraz 36% 2,6-lutydyny, a następnie 37,5 części etylenobromohydryny. Po zamknięciu autoklawu, mieszając, całość ogrzewa się w temperaturze 108–112° w ciągu 10 godzin. Postępując dalej sposobem opisanym w przykładzie I otrzymuje się produkt barwiący włókna poliamidowe i proteinowe oraz skórę na kolor oranżowy.

Przykład VII. 43,4 części barwnika o ogólnym wzorze 5, w którym $R_1=R_3=R_5=R_6$ i oznacza atom wodoru, a R_4 oznacza grupę metoksyłową, rozprowadza się w mieszaninie 250 części alkoholu etylowego skażonego — denaturatu, 100 części wody i 13,3 części 30% ługu sodowego. Zawieszinę przenosi się do autoklawu, wysypuje 35 części węglanu sodowego, wlewa 20 części chlorku etylu i po zamknięciu autoklawu ogrzewa masę reakcyjną w temperaturze 108–112° w ciągu 10 godzin. Postępując dalej sposobem opisanym w przykładzie I otrzymuje się oranżowy proszek barwiący włókna poliamidowe i proteinowe oraz skórę na kolor żółty o odcieniu czerwonym.

Postępując sposobem opisanym w przykładzie VII, lecz używając zamiast 20 części chlorku etylu równoważną molowo ilość chlorku metylu, chlorku lub bromku propylu, butylu, 1-metyloetyl, 1-metylopropylu, 2-metylopropylu albo 1,1-dwumetyloetyl lub chloroacetonitrylu, bromoacetonitrylu, 1,2-dwuchloroetanu, 1,3-dwuchloropropanu, propylenochlorohydryny, eteru chlorodwumetylowego albo β -chlorowduetylowego, kwasu β -chloropropionowego, estru etylowego kwasu chloro- lub bromooctowego, bądź gliceryno-1- albo -2-chlorohydryny, otrzymuje się produkty barwiące poliamid, wełnę, jedwab i skórę na kolor żółty o odcieniu czerwonym.

Przykład VIII. 46,2 części barwnika o ogólnym wzorze 5, w którym R_1 oznacza grupę metoksyłową, $R_2=R_4$ — atom wodoru, a $R_3=R_5$ — grupę metylową, przy czym R_6 znajduje się w pozycji

orto pierścienia benzenowego w stosunku do grupy azowej, a R_6 położone jest w pozycji para w stosunku do R_5 , zawieszają się w mieszaninie 250 części alkoholu etylowego, 100 części wody i 13,3 części 30% ługu sodowego. Suspensję przenosi się do autoklawu, wsypuje 35 części węglanu sodowego i wlewa kolejno 3 części 2,4,6-kolidyny i 20 części chlorku etylu, po czym zamyka autoklaw i mieszając ogrzewa masę reakcyjną w temperaturze 110° w ciągu 10 godzin. Postępując dalej sposobem opisanym w przykładzie I, otrzymuje się produkt barwiący włókna poliamidowe i proteinowe oraz skórę na kolor oranżowy.

Przykład IX. 46,4 części barwnika o ogólnym wzorze 5, w którym $R_1=R_5=R_6$ i oznacza atom wodoru, a $R_3=R_4$ — grupę metoksyłową, rozprowadza się w mieszaninie 250 części alkoholu etylowego skażonego — denaturatu, 100 części wody i 13,3 części 30% ługu sodowego. Zawieszinę przenosi się do autoklawu, dodaje kolejno 35 części węglanu sodowego i 24 części etylenochlorohydryny, po czym zamyka się autoklaw i całość ogrzewa w temperaturze $108-112^\circ$ w ciągu 10 godzin. Postępując dalej sposobem opisanym w przykładzie I, otrzymuje się produkt barwiący włókna poliamidowe i proteinowe oraz skórę na kolor oranżowy.

Postępując sposobami opisanymi w przykładach I—IX można zamiast węglanu, chlorku i wodorotlenku sodowego stosować równoważne ilości węglanu, chlorku i/lub wodorotlenku amonu, bądź węglanów, chlorków, siarczanów, tlenków i/lub wodorotlenków potasowego, litowego i/lub magnezowego.

Przykład X. 100 części dzianiny poliamidowej, uprzednio wypłukanej w wodzie z dodatkiem środków piorących, wprowadza się do 3000 części kąpieli wodnej, ogrzanej do temperatury $40-45^\circ$ i zawierającej 0,3 części barwnika otrzymanego sposobem opisanym w przykładzie I, 2 części środka o działaniu wyrównującym, np. Polanolu S oraz 2,4 części 60% kwasu octowego i 3,6 części octanu sodowego. Miesza się 15 minut, ogrzewa w ciągu 30—40 minut do temperatury wrzenia i kontynuuje barwienie w tej temperaturze w ciągu 40—60 minut. Następnie dzianinę płucze się i suszy. Otrzymuje się wybarwienie w kolorze żółtym o odcieniu czerwonym.

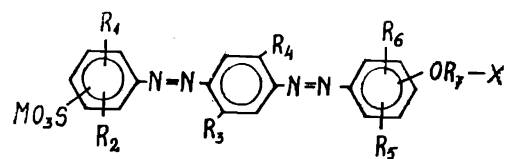
Przykład XI. 100 części tkaniny wełnianej, uprzednio wypłukanej w wodzie z dodatkiem środków piorących, wprowadza się do 3000 części kąpieli wodnej ogrzanej do temperatury 45° i zawierającej 0,3 części barwnika, otrzymanego sposobem opisanym w przykładzie I, 1,5 części Lodogalu KLN, 2 części 80% kwasu mrówkowego i 15 części siarczanu sodowego. Miesza się 15 minut, ogrzewa w ciągu 30—40 minut do temperatury wrzenia i kontynuuje barwienie w tej temperaturze w ciągu 45—60 minut. Tkaninę płucze się i suszy. Otrzymuje się wybarwienie w kolorze żółtym o odcieniu czerwonym.

1. Sposób otrzymywania disazowych barwników kwasowych o ogólnym wzorze 1, w którym R_1 oznacza atom wodoru lub chloru albo grupę metylową, etylową, metoksyłową lub etoksyłową, R_2 oznacza atom wodoru lub chloru albo grupę metylową lub etylową, R_3 , R_4 , R_5 i R_6 są jednakowe lub różne i oznaczają atomy wodoru albo grupy metylową, etylową, metoksyłową lub etoksyłową, R_7 oznacza alkilen zawierający od 1 do 4 atomów węgla, X oznacza atom wodoru lub chloru albo grupę hydroksylową, metoksyłową, etoksyłową, karboksylową, alkoksykarboksylową, acylową albo cyjanową, przy czym ugrupowanie $-OR_7-X$ usytuowane jest w pozycji orto lub para pierścienia benzenowego do grupy azowej, natomiast grupa sulfonowa jest położona w pozycji meta lub para pierścienia benzenowego w stosunku do grupy azowej, a M oznacza atom wodoru, metalu alkalicznego lub metalu ziemi alkalicznej bądź grupę amonową, polegający na poddaniu reakcji eteryfikacji grupy hydroksylowej barwnika o ogólnym wzorze 2, w którym symbole mają podane wyżej znaczenia, działaniem środków eteryfikujących w obecności wodorotlenku i/lub węglanu sodowego, potasowego i/lub litowego w temperaturze $100-130^\circ\text{C}$, korzystnie $108-112^\circ\text{C}$, **znamienny tym**, że reakcję eteryfikacji prowadzi się w środowisku wodno-etanolowym i w obecności zasad pirydynowych takich, jak pirydyna lub jej metylowe pochodne, jak 2-pikolina, 4-pikolina, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-lutydyna, 2,4,6-kolidyna albo etylowe homologi pirydyny bądź techniczna ich mieszanina, w ilości od 0,01 do 0,5% wagowych w stosunku do masy reakcyjnej.

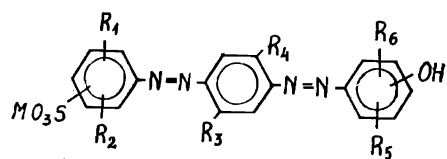
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako środowisko reakcji stosuje się mieszaninę wody z alkoholem etylowym skażonym zasadami pirydynowymi.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako środki eteryfikujące stosuje się chlorek lub bromek metylu, etylu, propylu, butylu, 1-metyloetylu, 1-metylopropylu, 2-metylopropylu albo 1,1-dwumetyloetylu, etylenochlorohydrynę, etylenobromohydrynę, chloroacetonitryl, bromoacetonitryl, 1,2-dwuchloroetan, 1,3-dwuchloropropan, propylenochlorohydrynę, eter chlorodwumetylowy, eter β -chlorodwumetylowy, kwas β -chloropropionowy, ester etylowy kwasu chlorooctowego, ester metylowy kwasu bromooctowego, gliceryno-1- lub -2-chlorohydrynę w ilości od 2 do 3,5 mola na 1 mol barwnika z wolną grupą hydroksylową.

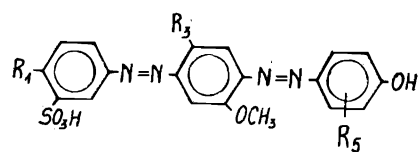
4. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że jako środki eteryfikujące stosuje się chlorek lub bromek metylu, etylu, propylu, butylu, 1-metyloetylu, 1-metylopropylu, 2-metylopropylu albo 1,1-dwumetyloetylu, etylenochlorohydrynę, etylenobromohydrynę, chloroacetonitryl, bromoacetonitryl, 1,2-dwuchloroetan, 1,3-dwuchloropropan, propylenochlorohydrynę, eter chlorodwumetylowy, eter β -chlorodwumetylowy, kwas β -chloropropionowy, ester etylowy kwasu chlorooctowego, ester metylowy kwasu bromooctowego, gliceryno-1- lub -2-chlorohydrynę w ilości od 2 do 3,5 mola na 1 mol barwnika z wolną grupą hydroksylową.



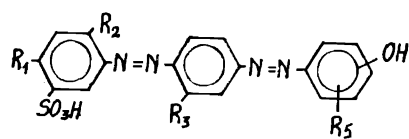
wzór 1



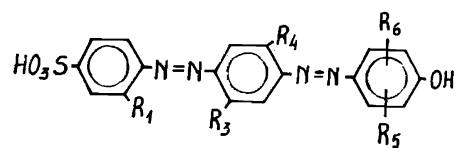
wzór 2



wzór 3



wzór 4



wzór 5