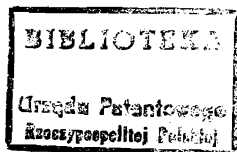


Warszawa, dnia 15 stycznia 1952 r.



C 09 b 43/12

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 34606

Kl. 22 a, 43/12

Ciba Société Anonyme
(Bazyleja, Szwajcaria)

Sposób wytwarzania barwników jednoazowych oraz sposób barwienia za pomocą tych barwników

Zgłoszono 26 lutego 1947 r.

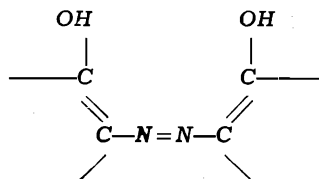
Udzielono 7 lipca 1951 r.

Pierwszeństwo: 24 stycznia 1947 r. dla zastrz. 1 — 10 (Szwajcaria)

Stwierdzono, że otrzymuje się cenne barwniki jednoazowe, jeśli barwniki o,o'-dwuoksyjednoazowe zawierające jedną tylko grupę kwasu sulfonowego i co najmniej jednokrotnie resztę składnika szeregu benzenowego lub naftaleno-
wego, traktować organicznymi środkami acylującymi, zawierającymi tylko jedną grupę powodującą acylowanie pochodzącą funkcjonalnie z grupy karboksylowej, a poza tym wolnymi od grup nadających rozpuszczalność i od grup dających się w nie przeprowadzać.

Jako barwniki o,o'-dwuoksyjednoazowe, należy rozumieć tego rodzaju barwniki jednoazowe, które zawierają ugrupowanie atomowe:

Barwniki jednoazowe wykazanego powyżej rodzaju dają się otrzymywać w sposób znany, jeżeli np. związek dwuazonowy o-aminooksy-



benzeny lub o-aminooksynaftalenu połączyć ze składnikiem sprzęgania, sprzęgającym się w położeniu orto względem grupy OH i przy tym dobrać materiał wyjściowy w ten sposób, iż jeden z obu składników zawiera grupę sulfonową. o-Aminooksynaftaleny, dające się przeprowadzać w związki dwuazonowe, mogą zawierać dalsze podstawniki, np. wspomnianą powyżej grupę sulfonową, a ponadto również inne podstawniki, np. atomy chlorowca, jak brom, a zwłaszcza chlor, grupy nitrowe, alkoksylowe, alkyloarylo-

sulfoamidowe lub grupy alkylowe. Jako przykłady tego rodzaju o-aminooksyzwiązków, dających się przeprowadzać w związki dwuazonowe, można wymienić między innymi następujące, zawierające grupę sulfonową, (które należy sprzęgać z azoskładnikami pozbawionymi grup sulfonowych): kwas 2-amino-1-oksybenzeno-4-sulfonowy, kwas 4-metylo-2-amino-1-oksybenzeno-5-sulfonowy, kwas 4-chloro-2-amino-1-oksybenzeno-6-sulfonowy, kwas 4-nitro-2-amino-1-oksybenzeno-6-sulfonowy, kwas 6-nitro-2-amino-1-oksybenzeno-4-sulfonowy, kwas 5-nitro-2-amino-1-oksybenzeno-4-sulfonowy, kwas 1-amino-2-oksynaftaleno-4-sulfonowy, kwas 2-amino-1-oksynaftaleno-4-sulfonowy, kwas 6-nitro-1-amino-2-oksynaftaleno-4-sulfonowy; pozbawione grupy sulfonowej (które należy sprzęgać z azoskładnikami, zawierającymi grupę kwasu sulfonowego): 2-amino-1-oksybenzen, 4-chloro-2-amino-1-oksybenzen, 4,6-dwuchloro-2-amino-1-oksybenzen, 3,4,6-trójchloro-2-amino-1-oksybenzen, 6-nitro-4-metylo-2-amino-1-oksybenzen, 4-nitro-2-amino-1-oksybenzen, 5-nitro-2-amino-1-oksybenzen, 6-nitro-2-amino-1-oksybenzen, 5-nitro-4-chloro-2-amino-1-oksybenzen, 6-nitro-2-amino-4-chloro-1-oksybenzen, 4-nitro-6-chloro-2-amino-1-oksybenzen, 4,6-dwu-nitro-2-amino-1-oksybenzen, dwuetyloamid kwasu 2-amino-1-oksybenzeno-4-sulfonowego.

Jako składniki sprzęgania, które mogą służyć do wytwarzania barwników o,o'-dwuoksyjednoazowych zawierających jedną tylko grupę sulfonową nadają się zarówno takie, które swą zdolność sprzęgania zawdzięczają grupie wodorotlenowej, jak również takie, które zawdzięczają swą zdolność sprzęgania grupie metylenowej. Jako przykłady tego rodzaju składników, można wymienić sprzęgające się w położeniu orto względem grupy wodorotlenowej oksybenzeny: 1-oksy-4-metylobenzen, 1-oksy-4-(trzeciorzędowy) amylobenzen, 1-oksy-4-izobutylobenzen; sprzęgające się w położeniu orto względem grupy wodorotlenowej 8-oksychinoliny, np. 5-chloro-8-oksychinolina, aryldy kwasu acetylooctowego lub 2,4-dwuoksychinolina. Dobre wyniki można osiągnąć za pomocą sprzęgających się w położeniu orto względem grupy wodorotlenowej oksynaftalenów lub pirazonów zwłaszcza 1-arylo- (np. fenylo)-3-metylo-5-pirazonów. Jako przykład tego rodzaju składników sprzęgania można wymienić: 1-oksynaftalen, (przy czym należy pracę prowadzić metodą, według której sprzęganie następuje w położeniu 2, np. w środowisku mocno zasadowym przy użyciu wodorotlenków potasowych). 5-chloro-1-

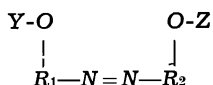
oksynaftalen, 5,8-dwuchloro-1-oksynaftalen 1-oksy-4-metoksynaftalen, 2-oksy-6-metoksynaftalen, 2-oksy-7-metoksynaftalen, dwuetyloamid kwasu 2-oksynaftaleno-6-sulfonowego, kwas 1-oksynaftaleno-4-sulfonowy, kwas 1-oksynaftaleno-5-sulfonowy, kwas 2-oksynaftaleno-4-sulfonowy, kwas 2-oksynaftaleno-6-sulfonowy, kwas 2-oksynaftaleno-7-sulfonowy, kwas 1-oksynaftaleno-3-sulfono-N-metyloanilido-8-sulfonowy; 3-metylo-5-pirazon, 1,3-dwufernylo-5-pirazon, 1-fenylo-3-metylo-5-pirazon, 1-(3'-nitrofenylo)-3-metylo-5-pirazon, 1-(2'-chlorofenylo)-3-metylo-5-pirazon, 1-(3'-sulfofenylo)-3-metylo-5-pirazon, 1-(2'-chloro-5'-sulfofenylo)-3-metylo-5-pirazon, 1-(2'-metylo-5'-sulfofenylo)-3-metylo-5-pirazon.

Bardzo cennymi materiałami wyjściowymi okazały się barwniki o,o'-dwuoksyjednoazowe, zawierające tylko jedną grupę sulfonową i odpowiadające wzorowi ogólnemu $R_1-N=N-R_2$, w których R_1 oznacza resztę benzenową lub naftalenową, posiadającą w położeniu sąsiadującym z grupą azową grupę wodorotlenową i R_2 — resztę 1-fenylo-3-metylo-5-pirazonu lub resztę naftalenową związaną w położeniu 4 względem grupy azowej i posiadającą w położeniu sąsiadującym z grupą azową grupę wodorotlenową.

Jako środki acylujące, którymi traktuje się barwniki o,o'-dwuoksyjednoazowe przy stosowaniu sposobu według wynalazku, wchodzi w grę związki o wzorze ogólnym $X-R_3$, w którym X oznacza grupę powodującą acylowanie pochodzącą funkcjonalnie z grupy karboksylowej i R_3 — resztę benzenową wolną od grup nadających rozpuszczalność i od grup dających się w nie przeprowadzać. Między innymi można wymienić np. chlorobezwodnik kwasu cynamonowego, chlorobezwodniki kwasów aryloksy-octowych, chlorobezwodnik kwasu masłowego, jak również pochodne kwasu benzoowego, np. chlorek m- lub p-nitrobenzoylowy, i w pierwszym rzędzie chlorowcobezwodniki kwasu benzoowego, np. bromo-, a zwłaszcza chlorobezwodnik.

Traktowanie środkami acylującymi można przeprowadzać z korzyścią w obecności trzeciorzędowych zasad organicznych, zwłaszcza pirydyny. Ponadto zaleca się w ogóle reakcję prowadzić w środowisku bezwodnym i w nieobecności wolnych zasad. Zależnie od zamierzonego celu, np. ze względu na rozpuszczalność nowych barwników jednoazowych, acylowanie można przeprowadzać np. przez odpowiedni dobór ilości i rodzaju środka acylującego, jak również

i warunków pracy, tak iż następuje zestrowanie jednej lub obu grup OH, znajdujących się w położeniu orto względem grupy azowej. W barwnikach, otrzymywanych z 1-fenilo-3-metylo-5-pirazolonu, jako składnika sprzęgania, grupa ketonolowa znajdująca się w położeniu 5 reszty pirazolonowej na ogół nie ulega zestrowaniu. Barwniki jednoazowe, otrzymywane sposobem według wynalazku, odpowiadają ogólnemu wzorowi:



w którym R₁ i R₂ oznaczają resztę benzenową lub naftalenową, Y oznacza resztę kwasu karbowego wolną od grup nadających rozpuszczalność, a Z oznacza atom wodoru lub resztę kwasu karbowego taką samą jak Y.

Barwniki te nadają się do barwienia włókien zwierzęcych, np. skóry, jedwabiu, a zwłaszcza wełny. Wybarwienia otrzymywane przy ich użyciu wyróżniają się w porównaniu z wybarwieniami, otrzymywanymi za pomocą barwników służących przy stosowaniu sposobu według wynalazku jako materiały wyjściowe, lepszą odpornością na działanie zasad i (lub) lepszą odpornością na działanie światła.

Omawiane barwniki nadają się do chromowania sposobem jednokąpielowym, tj. do barwienia włókien roztworami, zawierającymi jednocześnie z barwnikiem związki oddające chrom, np. chromian sodu lub potasu, i sól buforującą, która w temperaturze podwyższonej, np. w temperaturze 100°C, zapobiega tworzeniu się odczynu zasadowego. Tego rodzaju sól stanowi np. siarczan amonowy.

W poniższych przykładach części oznaczają części wagowe, a procenty — procenty wagowe.

Przykład I. 12,6 części chlorku benzoilowego wkrapla się w temperaturze pokojowej, mieszając, do 280 części suchej pirydyny, po czym wprowadza się 40 części sproszkowanego dobrze wysuszonego barwnika, który wytworzono przez sprzęganie zdwuazonowanego kwasu 1-amino-2-oksynaftaleno-4-sulfonowego z 1-oksynaftalenem i po ukończonym sprzęganiu uwolniono przez zakwaszenie od ewentualnej obecności wolnej zasady. Mieszaninę reakcyjną estryfikuje się utrzymując ją w ciągu 2 godzin w temperaturze 40° — 45°C, a następnie oddestylowuje w próżni większą część pirydyny. Pozostałość rozrabia się około 400 częściami wody i barwnik po dodaniu 20 — 40 części chlorku sodu odsącza się i suszy w próżni. Otrzymuje

się 45 części ciemnego, rozpuszczalnego w wodzie proszku, który barwi wełnę w kąpieli kwaśnej na kolor czerwono-brunatny. Podobny produkt otrzymuje się, jeśli do wytworzenia barwnika użyje się 1-oksynaftalenu zamiast 2-oksynaftalenu.

Przykład II. 11,2 części chlorku benzoilowego, mieszając dokładnie, wkrapla się do 280 części suchej pirydyny, po czym wprowadza się 44 części drobno sproszkowanego, wysuszonego barwnika, który wytworzono przez sprzęganie zdwuazonowanego kwasu 1-amino-6-nitro-2-oksynaftaleno-4-sulfonowego z 2-oksynaftalenem. Mieszaninę estryfikuje się utrzymując ją w ciągu 2 godzin w temperaturze 40° — 45°C i następnie oddestylowuje większą część pirydyny w próżni. Pozostałość rozrabia się w przybliżeniu 400 częściami wody i barwnik po dodaniu 20 — 40 chlorku sodu odsącza się i suszy w próżni. Otrzymuje się 50 części ciemno czerwonego, rozpuszczalnego w wodzie proszku, który barwi wełnę w kąpieli kwaśnej na odcienie ciemno brunatne.

Przykład III. 44 części suchego barwnika, otrzymanego przez sprzęganie zdwuazonowanego 5-nitro-4-chloro-2-aminofenolu z kwasem 1-oksynaftaleno-5-sulfonowym, estryfikuje się w 200 częściami suchej pirydyny, 11 częściami chlorku benzoilowego w temperaturze 60° — 70°C. Po upływie godziny mieszaninę rozcieńcza się 300 częściami wody i pirydynę zobjętnia 285 częściami 30%-owego kwasu solnego. Następnie barwnik odsącza się, przemywa i suszy. Otrzymuje się 53 części ciemnego proszku, który rozpuszcza się w gorącej wodzie z zabarwieniem bordoczerwonym i barwi wełnę w kąpieli kwaśnej na kolor bordo z odcieniem brunatnym.

Stosując zamiast powyższego barwnika wyjściowego barwnik, otrzymany przez sprzęganie zdwuazonowanego 4-nitro-2-aminofenylu z kwasem 1-oksynaftaleno-5-sulfonowym, otrzymuje się również rozpuszczalny w wodzie gorącej acylowany barwnik, który barwi wełnę w kąpieli kwaśnej na kolor fioletowobrunatny.

Przykład IV. 42,4 części suchego barwnika, otrzymanego przez sprzęganie zdwuazonowanego kwasu 1-amino-2-oksynaftaleno-4-sulfonowego z 1-fenilo-3-metylo-5-pirazolonem i uwolnionego pod koniec przez przemywanie i zakwaszenie od ewentualnej obecności wolnej zasady, wprowadza się do 280 części suchej pirydyny w temperaturze 65° — 70°C i estryfikuje przez wkroplenie 11,5 części chlorku benzoilowego. Przy umiarkowanym podniesieniu tem-

peratury, po upływie krótkiego czasu, otrzymuje się przezroczysty, ciemno czerwony roztwór. Miesza się go w ciągu godziny, nie pozwalając obniżyć się temperaturze poniżej 40° — 45°C, po czym oddestylowuje się w próżni około 200 części pirydyny i pozostałość zadaje 200 częściami wody. Po dodaniu 20 części chlorku sodu barwnik wydziela się całkowicie, odsącza się go i suszy w próżni w temperaturze 60°C.

Otrzymuje się 50 części proszku koloru pomarańczowego, który rozpuszcza się w ciepłej wodzie, tworząc roztwór przezroczysty. W kąpeli kwaśnej barwi on wełnę na kolor czerwono-pomarańczowy.

Przykład V. 16,8 części chlorku benzoilowego, mieszając dokładnie, wkrapla się w temperaturze pokojowej do 280 części suchej pirydyny i wprowadza następnie 45,6 części sproszkowanego wysuszonego barwnika, otrzymanego przez sprzęganie zdwuazonowanego 1-oksy-2-amino-4-nitro-6-chlorobenzenu z 1-(4'-sulfofenylo)-3-metylo-5-pirazolonem. Estryfikuje się w ciągu 2 godzin w temperaturze 40° — 45°C, po czym oddestylowuje się w próżni większą część pirydyny, pozostałość rozrabia 400 częściami wody, odsącza barwnik, ewentualnie po dodaniu 20 — 40 części chlorku sodu i suszy go w próżni. Otrzymuje się 55 części czerwono-brunatnego, rozpuszczalnego w wodzie proszku, barwiącego wełnę w kąpeli kwaśnej na kolor czerwono-brunatny.

Przykład VI. 42 części suchego barwnika, otrzymanego przez sprzęganie zdwuazonowanego kwasu 4-nitro-2-aminobenzenu-6-sulfonowego z 1-fenylo-3-metylo-5-pirazolonem, rozpuszcza się w 280 częściach suchej pirydyny w temperaturze 60° — 70°C i, mieszając, estryfikuje przez wkraplanie 12,5 części chlorku benzoilowego. Po upływie godziny zawiesinę miesza się z 300 — 400 częściami lodu i przez wklepienie około 350 części 30%-owego kwasu solnego doprowadza do odczynu słabo kwaśnego na kongo. Następnie barwnik odsącza się, przemyma 10%-owym roztworem chlorku sodu do odczynu obojętnego i suszy.

Barwnik stanowi pomarańczowy proszek, który rozpuszcza się w ciepłej wodzie, dając roztwór przezroczysty, i barwi wełnę w kąpeli kwaśnej na kolor czerwony.

Przykład VII. 40 części sproszkowanego, dobrze wysuszonego barwnika, otrzymanego przez sprzęganie zdwuazonowanego kwasu 1-oksy-2-amino-4-chlorobenzenu-6-sulfonowego z 2,4-dwuoksychinoliną, i po ukończonym sprzęganiu uwolnionego od zasad przez przemymanie

i zakwaszenie, estryfikuje się powoli w 200 częściach suchej pirydyny, mieszając dokładnie z 14 częściami chlorku benzoilowego w temperaturze 65° — 75°C. Otrzymuje się przy tym roztwór, z którego częściowo wydziela się pomarańczowo zabarwiony barwnik. Po upływie godziny dodaje 300 części zimnej wody i zobojętnia pirydynę przez powolne dolewanie 280 części 30%-owego kwasu solnego, przy czym barwnik wydziela się. Odsącza się go, przemyma zimną wodą i suszy w próżni w temperaturze 90°C.

Otrzymuje się 40 części żółto-pomarańczowego proszku, który rozpuszcza się w gorącej wodzie, dając roztwór przezroczysty. W kwaśnej kąpeli barwi on wełnę na kolor żółto-brunatny.

Przykład VIII. 46 części sproszkowanego, dobrze wysuszonego barwnika, otrzymanego przez sprzęganie zdwuazonowanego kwasu 1-amino-2-oksynaftaleno-4-sulfonowego z 1-(2'-chlorofenylo)-3-metylo-5-pirazolonem i po ukończonym sprzęganiu uwolnionego przez przemymanie i zakwaszenie od zasad, rozpuszcza się w 200 częściach suchej pirydyny i mieszając estryfikuje powoli w temperaturze 40° — 45°C 11,2 częściami chlorku benzoilowego. Początkowo przezroczysty roztwór staje się po pewnym czasie mętnym i barwnik wydziela się częściowo. Po godzinnym mieszaniu w temperaturze 40° — 45°C oddestylowuje się w próżni około 220 części pirydyny, pozostałość zadaje się 400 częściami wody, dodaje 20 części chlorku sodu i wytworzony barwnik odsącza się i suszy.

Otrzymuje się 55 części pomarańczowo-czerwonego rozpuszczalnego w wodzie proszku, który barwi wełnę w kąpeli kwaśnej na kolor brunatno-pomarańczowy.

Przykład IX. 41 części dobrze wysuszonego barwnika otrzymanego przez sprzęganie zdwuazonowanego kwasu 4-chloro-2-aminofenylo-6-sulfonowego z 1-fenylo-3-metylo-5-pirazolonem i po ukończonym sprzęganiu uwolnionego od zasad przez zakwaszenie, estryfikuje się w 200 częściach pirydyny w temperaturze 60° — 70°C przez wkraplanie 11,2 części chlorku benzoilowego. Po upływie godziny rozrabia się roztwór, w którym barwnik jest częściowo zawieszony, 300 częściami lodowatej wody i doprowadza go przez wkraplanie 350 części 30%-owego kwasu solnego do odczynu słabo kwaśnego na kongo. Następnie barwnik odsącza się, przemyma zimną wodą do odczynu obojętnego i suszy.

Barwnik rozpuszcza się w gotującej wodzie dając roztwór przezroczysty i barwi wełnę w kąpeli kwaśnej na kolor żółto-pomarańczowy.

Przykład X. 42,4 części suchego barwnika, otrzymanego przez sprzęganie zdwuazonowanego kwasu 1-amino-2-oksynaftaleno-4-sulfonowego z 1-fenilo-3-metylo-5-pirazolonem i uwolnionego przez przemywanie i zakwaszenie od wolnych zasad, dodaje się do 280 części suchej pirydyny w temperaturze 65° — 75°C i estryfikuje przez wkroplenie 12 części chlorobezwodnika masłowego, otrzymując przezroczysty ciemno-czerwony roztwór, po czym po upływie godziny oddestylowuje w próżni 200 części pirydyny. Do pozostałości dodaje się 300 części wody i wytrąca całkowicie barwnik 30 częściami chlorku sodu, odsącza go i suszy. Otrzymuje się 50 części pomarańczowego proszku, który rozpuszcza się w gorącej wodzie dając przezroczysty roztwór i barwi w kąpeli kwaśnej wełnę na kolor czerwono-pomarańczowy.

Przykład XI. 47 części suchego barwnika otrzymanego przez sprzęganie zdwuazonowanego kwasu 1-amino-2-oksy-6-nitronaftaleno-4-sulfonowego z 1-fenilo-3-metylo-5-pirazolonem i uwolnionego przez przemywanie i zakwaszenie od nadmiaru zasad, estryfikuje się w temperaturze 65° — 75°C w 280 częściach suchej pirydyny 12 częściami chlorku benzoilowego. Po upływie godziny mieszaninę rozcieńcza się w przybliżeniu 300 częściami zimnej wody, zobojętnia, pirydynę kwasem solnym, odsącza wydzielony barwnik, przemywa i suszy. Otrzymuje się 60 części pomarańczowego proszku, który rozpuszcza się we wrzącej wodzie dając przezroczysty roztwór i barwi wełnę w kąpeli kwaśnej na kolor czerwono-brunatny.

Przykład XII. 44 części suchego barwnika, otrzymanego przez sprzęganie zdwuazonowanego kwasu 1-oksy-2-aminobenzeno-4-sulfono-6-karbonowego z 1-fenilo-3-metylo-5-pirazolonem estryfikuje się w temperaturze 60° — 70°C w 200 częściach suchej pirydyny 11 częściami chlorku benzoilowego. Po upływie godziny mieszaninę rozcieńcza się 300 częściami wody i zobojętnia pirydynę 285 częściami 30%-owego kwasu solnego; następnie barwnik odsącza się z wydajnością 53 części, rozpuszcza

się w gorącej wodzie i barwi wełnę w kąpeli kwaśnej na kolor czerwono-żółty.

Przykład XIII. 42 części suchego barwnika, otrzymanego przez sprzęganie zdwuazonowanego kwasu 4-nitro-2-amino-1-oksybenzeno-6-sulfonowego z 1-fenilo-3-metylo-5-pirazolonem, estryfikuje się w 200 częściach suchej pirydyny 9,5 częściami chlorku p-nitrobenzoilowego. Po upływie godziny do masy reakcyjnej dodaje się 300 części wody, zobojętnia 285 częściami 30%-owego kwasu solnego, barwnik odsącza się, przemywa wodą i suszy. Otrzymuje się 50 części pomarańczowo-żółtego proszku, który rozpuszcza się w gorącej wodzie z zabarwieniem pomarańczowo-czerwonym. Barwnik barwi wełnę w kąpeli kwaśnej na kolor czerwony.

Przykład XIV. 40 części suchego barwnika, otrzymanego przez sprzęganie 4-chloro-2-aminofenylu z kwasem 2-oksynaftaleno-6-sulfonowym, estryfikuje się w temperaturze 60° — 70°C w 200 częściach suchej pirydyny 23 częściami chlorku benzoilowego. Po upływie godziny roztwór rozcieńcza się 300 częściami wody i pirydynę zobojętnia w przybliżeniu 285 częściami 30%-owego kwasu solnego, następnie barwnik odsącza się, przemywa i suszy. Otrzymuje się 52 części pomarańczowego proszku, który rozpuszcza się w gorącej wodzie z zabarwieniem czerwono-pomarańczowym; wełna barwiona tym barwnikiem sposobem jednokąpielowym w obecności środka oddającego chrom, zabarwia się na kolor fioletowy.

Przykład XV. Do kąpeli farbiarskiej, zawierającej na 4000 części wody 1,5 części barwnika, otrzymanego przez zestrowanie chlorkiem benzoilowym barwnika opisanego w przykładzie III (otrzymanego ze zdwuazonowanego 5-nitro-4-chloro-2-amino-1-oksybenzenu i kwasu 1-oksy-naftaleno-5-sulfonowego), 2,5 części siarczanu amonu, 2,5 części chromianu sodu, jak również 20 części krystalicznego siarczanu sodu, wprowadza się w temperaturze 60°C — 100 części dobrze zwilżonej wełny, podnosi temperaturę w ciągu 30 minut do wrzenia i barwi się gotując w ciągu 2 godzin. Następnie wełnę płucze się i suszy. Wełna zostaje zabarwiona na kolor niebieski z odcieniem zielonym.

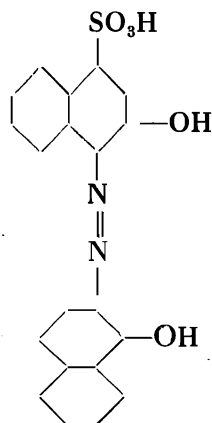
Poniższa tabela zawiera dane co do pewnej ilości dalszych barwników, które barwią wełnę w sposób opisany w powyższym przykładzie, dając wybarwienia trwałe.

Barwnik o,o'-dwuoksyjdoazowy	Acylowany	Opisany w przykładach	Barwa wybar- wienia na weł- nie sposobem jednokapielo- wego chromo- wania
Dwuazon	Składnik sprzęgania		
1. Kwas 1-amino-2-o-ksynaftaleno-4-sulfonowy	1-oksynaftalen (sprzęgnięty w położeniu 2)	Chlorkiem benzoilowym	1 niebieska
2. Kwas 1-amino-2-o-ksynaftaleno-4-sulfonowy	2-oksynaftalen	"	1 niebieska
3. Kwas 1-amino-6-nitro-2-oksynaftaleno-4-sulfonowy	2-oksynaftalen	"	2 czarna
4. 4-nitro-2-amino-1-oksybenzen	kwas 1-oksynaftaleno-5-sulfonowy	"	3 fioletowo-brunatna
5. Kwas 1-amino-2-o-ksynaftaleno-4-sulfonowy	1-fenylo-3-metylo-5-pirazolon	"	4 czerwona z odcieniem niebieskim
6. 1-oksy-2-amino-4-nitro-6-chlorobenzen	1-(4'-sulfofenylo)-3-metylo-5-pirazolon	"	5 pomarańczowa
7. Kwas 4-nitro-2-amino-1-oksybenzeno-6-sulfonowy	1-fenylo-3-metylo-5-pirazolon	"	6 pomarańczowa
8. Kwas 1-oksy-2-amino-4-chlorobenzeno-6-sulfonowy	2,4-dwuoksychinolina	"	7 bordo-czerwona
9. Kwas 1-amino-2-o-ksynaftaleno-4-sulfonowy	1-(2'-chlorofenylo)-3-metylo-5-pirazolon	"	8 czerwona
10. Kwas 4-chloro-2-amino-1-oksybenzeno-6-sulfonowy	1-fenylo-3-metylo-5-pirazolon	"	9 czerwona
11. Kwas 1-amino-2-o-ksynaftaleno-4-sulfonowy	1-fenylo-3-metylo-5-pirazolon	chlorobezwodnikiem masłowym	10 czerwona o odcieniu niebieskim
12. Kwas 1-amino-2-oksy-6-nitronaftaleno-4-sulfonowy	1-fenylo-3-metylo-5-pirazolon	chlorkiem benzoilowym	11 czerwona o odcieniu żółtym
13. Kwas 1-oksy-2-amino-benzeno-4-sulfono-6-karbonowy	1-fenylo-3-metylo-5-pirazolon	"	12 pomarańczowa
14. Kwas 4-nitro-2-amino-1-oksybenzeno-6-sulfonowy	1-fenylo-3-metylo-5-pirazolon	chlorkiem p-nitrobenzoilowym	13 pomarańczowa
15. 4-chloro-2-amino-1-oksybenzen	kwas 2-oksynaftaleno-6-sulfonowy	chlorkiem benzoilowym	14 fioletowa.

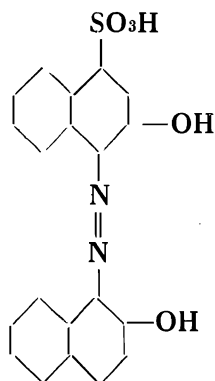
Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania barwników jednoazowych, znamienny tym, że barwniki o,o'-dwuoksyjednoazowe, zawierające jedną tylko grupę kwasu sulfonowego i co najmniej jednokrotnie resztę składnika szeregu benzenowego lub naftalenowego traktuje się takim organicznym środkiem acylującym, który jako grupę powodującą acylowanie zawiera tylko jedną funkcjonalną pochodną grupy karboksylowej, a poza tym jest pozbawiony grup powodujących rozpuszczanie lub grup dających się w nie przeprowadzać.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że stosuje się środek acylujący, odpowiadający wzorowi $X - R_3$, w którym X oznacza funkcjonalną pochodną grupy karboksylowej, a R_3 — resztę benzenową wolną od grup nadających rozpuszczalność i grup dających się w nie przeprowadzać.
3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że acylowanie przeprowadza się w obecności pirydyny za pomocą chlorku benzoilu.
4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamienny tym, że acylowaniu poddaje się barwnik zawierający tylko jedną grupę sulfonową o wzorze ogólnym $R_1 - N=N - R_2$, w którym R_1 oznacza resztę benzenową lub naftalenową, posiadającą w położeniu sąsiadującym z grupą $-N=N-$ grupę OH, a R_2 — resztę naftalenową posiadającą w położeniu sąsiadującym z grupą $-N=N-$ grupę OH.
5. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamienny tym, że acylowaniu poddaje się barwnik zawierający tylko jedną grupę sulfonową i odpowiadający wzorowi ogólnemu $R_1 - N=N - R_2$, w którym R_1 oznacza resztę benzenową lub naftalenową posiadającą grupę wodorotlenową w położeniu sąsiadującym z grupą azową i R_2 — resztę 1-fenyl-3-metylo-5-pirazolonu związaną z grupą azową w położeniu 4.

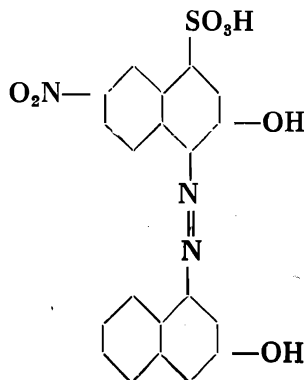
6. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że acylowaniu chlorkiem benzoilowym poddaje się barwnik o wzorze



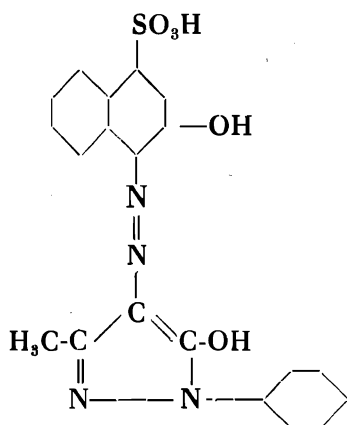
7. Sposób według zastrz. 1 — 4, znamienny tym, że acylowaniu chlorkiem benzoilowym poddaje się barwnik o wzorze



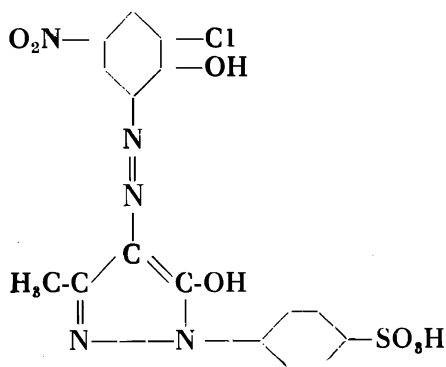
8. Sposób według zastrz. 1 — 4, znamienny tym, że acylowaniu chlorkiem benzoilowym poddaje się barwnik o wzorze



9. Sposób według zastrz. 1 — 3 i 5, znamien-
ny tym, że acylowaniu chlorkiem benzoilo-
wym poddaje się barwnik o wzorze



10. Sposób według zastrz. 1 — 3 i 5, znamien-
ny tym, że acylowaniu chlorkiem benzoilo-
wym poddaje się barwnik o wzorze



11. Sposób barwienia za pomocą barwników
otrzymywanych według zastrz. 1 — 10, zna-
mienny tym, że włókno barwi się sposobem
jednokąpielowym roztworami zawierają-
mi jednocześnie barwnik i środek oddający
chrom.

12. Sposób według zastrz. 11, znamien-
ny tym, że włókno barwi się roztworami zawierają-
cymi jednocześnie chromian potasu i sól bu-
forującą, zapobiegającą tworzeniu się odczy-
nu zasadowego roztworu w temperaturze
podwyższonej.

13. Sposób według zastrz. 12, znamien-
ny tym, że jako sól buforującą stosuje się siarczan
amonu.

C i b a S o c i é t é A n o n y m e
Zastępca: inż. W. Zakrzewski
rzecznik patentowy