

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY PATENTU TYMCZASOWEGO

108945

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

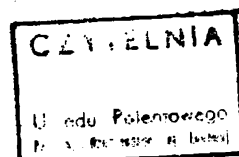
Zgłoszono: 11.07.78 (P. 208363)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 02.07.79

Opis patentowy opublikowano: 30.09.1981

Int. Cl.³ C09B 35/00



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

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

Sposób otrzymywania nowych niesymetrycznych barwników poliazowych

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania nowych niesymetrycznych barwników poliazowych o ogólnym wzorze 1, w którym A oznacza resztę aminy aromatycznej lub heterocyklicznej, R_1 i R_2 oznaczają atomy wodoru lub chlorowca bądź grupy metylową, metoksyłową, etoksyłową albo hydroksylową i są jednakowe lub różne, m oznacza 1 lub 2, a B oznacza resztę składnika biernego pochodnego naftalenu lub związku heterocyklicznego albo resztę barwnika monoazowego o ogólnym wzorze 2 w którym symbole mają wyżej podane znaczenia.

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

W przypadku drugostronnego sprzęgania otrzymanego opisany wyżej sposobem barwnika disazowego, zawierającego zdwuazowaną grupę aminową, ze składnikiem bierno-czynnym, dwuazuje się ewentualnie uzyskany po dwukrotnym sprzęganiu barwnik trisazowy i sprzęga ze składnikiem biernym pochodnym benzenu, naftalenu lub związku heterocyklicznego, zawierającym jedną lub dwie grupy aminowe albo hydroksylowe względnie obie te grupy równocześnie i posiadającym wolny atom wodoru w położeniu orto lub para do grupy aminowej albo hydroksylowej bądź posiadającym układ enolowy, uzyskując barwnik tetrakisazowy.

Barwnik monoazowy o ogólnym wzorze 2, w którym symbole mają wyżej podane znaczenia, zawierający grupę hydroksylową posiadającą zdolność kierowania reakcją sprzęgania, korzystnie jest stosować do reakcji jednostronnego sprzęgania z tetrazowaną dwuaminą o ogólnym wzorze 3, w którym symbole mają wyżej podane

znaczenia lub do reakcji drugostronnego sprzęgania z barwnikiem disazowym uzyskanym drogą jednostronnego sprzęgania tetrazowanej dwuaminy o ogólnym wzorze 3, w którym symbole mają wyżej podane znaczenia i z barwnikiem monoazowym, o ogólnym wzorze 2, w postaci zawiesiny w masie po reakcji jego syntezy.

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

Barwnik trisazowy, uzyskany drogą jednostronnego sprzęgania tetrazowanej dwuaminy o ogólnym wzorze 3, w którym symbole mają wyżej podane znaczenia, z barwnikiem monoazowym o ogólnym wzorze 2, w którym symbole mają wyżej podane znaczenia, zawierającym grupę hydroksylową posiadającą zdolność kierowania reakcją sprzęgania i następnie drogą drugostronnego sprzęgania otrzymanego barwnika disazowego ze składnikiem bierno-czynnym, korzystnie jest stosować do reakcji dwuazowania i następnie sprzęgania ze składnikiem biernym pochodnym benzenu, naftalenu lub związku heterocyklicznego w postaci zawiesiny w masie po reakcji jego syntezy.

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

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

Przykład I. Do mieszaniny 150 części wody i 20 części 30% kwasu solnego dodaje się 6,9 części p-nitroaniliny i 100 części lodu, a następnie miesza uzyskaną zawiesinę w ciągu 1 godziny, dodaje do niej jednorazowo roztwór 3,5 części azotynu sodowego w 8,5 częściach wody i miesza całość w temperaturze 0–2° w ciągu 2 godzin. Do otrzymanego roztworu zdwuazowanej p-nitroaniliny wkrapla się w ciągu 1 godziny roztwór 16 części kwasu 1-naftolo-8-amino-3,6-dwusulfonowego w 80 częściach wody z dodatkiem 3 części węgla sodowego, a następnie miesza całość w ciągu 10 godzin w temperaturze 5–15° przy pH poniżej 3,5.

Oddzielnie dodaje się do mieszaniny 300 części wody i 25 części 30% kwasu solnego 11,35 części 4,4'-dwuaminobenzanilidu i 100 części lodu, a następnie wkrapla do otrzymanego roztworu w ciągu 15 minut roztwór 7 części azotynu sodowego w 17 częściach wody i miesza wytworzoną masę w ciągu 30 minut w temperaturze 0–5°. Do uzyskanego roztworu 4,4'-tetrazobenzanilidu dodaje się zawiesinę barwnika monoazowego, otrzymanego opisanym wyżej sposobem drogą sprzęgania zdwuazowanej p-nitroaniliny z kwasem 1-naftolo-8-amino-3,6-dwusulfonowym, miesza uzyskaną masę, alkalizuje za pomocą węgla sodowego do pH 8,5–9 i miesza całość w ciągu 1 godziny w temperaturze 5–10°. Do wytworzonej z kolei zawiesiny dwuazoniowej pochodnej barwnika disazowego dodaje się roztwór 12 części kwasu 1-naftolo-7-amino-3-sulfonowego w 200 częściach wody z dodatkiem 5 części węgla sodowego i miesza całość w ciągu 4 godzin przy pH około 8, po czym odsącza się wydzielony barwnik. Po wysuszeniu otrzymuje się 50 części barwnika trisazowego, barwiącego włókna roślinne na kolor granatowy.

Przykład II. Zawiesinę barwnika monoazowego otrzymanego sposobem podanym w przykładzie I, przez sprzęganie zdwuazowanej p-nitroaniliny z kwasem 1-naftolo-8-amino-3,6-dwusulfonowym, filtruje się, a otrzymaną pastę dodaje do roztworu 4,4'-tetrazobenzanilidu otrzymanego sposobem opisanym w przykładzie I. Po wymieszaniu uzyskaną masę alkalizuje się za pomocą węgla sodowego do pH około 9 i miesza całość w ciągu 1 godziny w temperaturze 5–10°. Do wytworzonej z kolei zawiesiny dwuazoniowej pochodnej barwnika disazowego dodaje się roztwór 12 części kwasu 1-naftolo-7-amino-3-sulfonowego w 200 częściach wody z dodatkiem 5 części węgla sodowego i miesza całość w ciągu 4 godzin przy pH około 8, po czym odsącza się wydzielony barwnik. Po wysuszeniu otrzymuje się 50 części barwnika trisazowego, barwiącego włókna roślinne na kolor granatowy.

Przykład III. Zawiesinę dwuazoniowej pochodnej barwnika disazowego, otrzymanego sposobem opisanym w przykładzie I, odsącza się i otrzymaną pastę zawiesza w 100 częściach wody, dodaje roztwór 8,7 części 1-fenilo-3-metylopirazolonu-5 w 200 częściach wody, miesza całość w ciągu 5 godzin przy pH 7–8 i odsącza wydzielony barwnik. Po wysuszeniu otrzymuje się 38 części barwnika trisazowego, barwiącego włókna pochodzenia roślinnego i poliamidowe oraz skórę na kolor zielony.

Przykład IV. Do zawiesiny dwuazoniowej pochodnej barwnika disazowego, otrzymanej sposobem opisanym w przykładzie I, dodaje się zawieszinę 11,15 części mieszaniny kwasów 1-naftyloamino-6- i 7-sulfonowych w 200 częściach wody, miesza całość w ciągu 7 godzin, przy pH 5–6 i odsąca wydzielony barwnik. Po wysuszeniu otrzymuje się 40 części barwnika trisazowego, barwiącego włókna pochodzenia roślinnego na kolor fioletowy.

Postępując sposobem opisanym w przykładzie I, drogą tetrazowania 4,4'-dwuaminobenzanilidu lub jego pochodnej i sprzęgania otrzymanego związku tetrazowego jednostronnie z barwnikiem monoazowym, uzyskanym przez sprzęganie zdwuazowanej aminy aromatycznej lub heterocyklicznej z sulfonową pochodną aminonaf-tolu posiadającą zdolność dwukrotnego sprzęgania jako składnik bierny, a drugostronnie – ze składnikiem biernym pochodnym naftalenu lub związku heterocyklicznego, otrzymuje się w dalszych kolejnych przykładach wykonania wynalazku następujące trisazowe barwniki o wzorze 1, przedstawione w tabeli:

Tabela

Przy- kład	Barwnik monoazowy o wzorze 2 Składnik czynny	Składnik bierny	Podstawniki w dwuaminie o wzorze 3				Składnik bierny tworzący resztę B	Barwa
			R ₁		R ₂			
1	2	3	Poło- żenie	Ro- dzaj	Poło- żenie	Ro- dzaj	8	9
V	p-nitro-anilina	kwas 1-naftolo-8-amino-3,6-dwu-sulfonowy	—	H	—	H	kwas 1-naftolo-8-amino-3,6-dwu-sulfonowy	błękit
VI	„	„	—	„	—	„	kwas 1-naftolo-6-amino-3-sulfonowy	„
VII	2-nitro-4-chloro-anilina	„	—	„	—	„	kwas 1-naftolo-4-sulfonowy	„
VIII	4-nitro-2-chloro-anilina	kwas 1-naftolo-8-amino-3,5-dwu-sulfonowy	—	„	—	„	kwas 2-naftolo-6,8-dwu-sulfonowy	granat
IX	p-chloro-anilina	„	2	—OH	—	„	kwas 2-naftolo-3,6-dwu-sulfonowy	błękit
X	m-nitro-anilina	„	3	„	2'	—OH	kwas 1-naftolo-5-sulfonowy	„
XI	o-nitro-anilina	kwas 1-naftolo-8-amino-3,5-dwu-sulfonowy	2	—OCH ₃	2'	OCH ₃	kwas 1-naftolo-8-amino-5-sulfonowy	błękit
XII	m-chloro-anilina	„	3	—Cl	2'	—Cl	kwas 1-naftolo-8-amino-5,7-dwusulfonowy	„
XIII	o-chloro-anilina	„	3	OCH ₃	2'	—OCH ₃	kwas 1-naftyloamino-8-sulfonowy	„
XIV	4-sulfon-amido-anilina	kwas 1-naftolo-8-amino-3,6-dwu-sulfonowy	—	H	2'	—OC ₂ H ₅	kwas 1-naftolo-6-fenilo-amino-3-sulfonowy	„

XV	2-metylo-4-nitro-anilina	"	—	"	2'	—Cl	2-naftol	fiolet
XVI	2,5-dwu-chloro-anilina	"	—	"	—	H	kwasy 1-naftolo-8-amino-3,5-dwusulfonowy	błękit
XVII	kwasy 1-amino-naftaleno-4-sulfonowy	"	—	"	—	"	1-naftyloamina	czern
XVIII	1-naftyloamina	"	—	"	—	"	kwasy 1-naftolo-8-amino-5,7-dwusulfonowy	błękit
XIX	dehydrotio-p-toluidyna	kwasy 1-naftolo-8-amino-3,6-dwusulfonowy	—	H	—	H	kwasy 1-naftolo-8-amino-5,7-dwusulfonowy	błękit
XX	4-sulfo-anilina	"	—	"	—	"	2-naftol	fiolet
XXI	"	kwasy 1-naftolo-6-amino-3-sulfonowy	—	"	—	"	kwasy 1-naftolo-6-amino-3-sulfonowy	błękit
XXII	"	kwasy 1-naftolo-8-amino-5-sulfonowy	—	"	—	"	"	"
XXIII	2,5-dwu-sulfo-anilina	"	—	"	—	"	kwasy 1-aminonaf-taleno-6-i-7-sulfonowy	brunat
XXIV	2-sulfo-4-nitro-anilina	"	—	"	—	"	kwasy 1-naftolo-7-amino-3-sulfonowy	błękit
XXV	"	"	—	"	—	"	kwasy 1,8-dwuhydroksy-naftaleno-3,6-dwusulfonowy	błękit
XXVI	kwasy 1-aminonaf-taleno-5-sulfonowy	"	—	"	—	"	kwasy 1,8-dwuhydroksy-naftaleno-4-sulfonowy	"
XXVII	kwasy 2-aminonaf-taleno-4,8-dwusulfonowy	kwasy 1-naftolo-8-amino-5-sulfonowy	—	H	—	H	2-naftol	błękit
XXVIII	2-amino-3-nitro-5-acetylotiofen	kwasy 1-naftolo-8-amino-3,6-dwusulfonowy	—	"	—	"	kwasy 1-naftolo-8-amino-3,6-dwusulfonowy	"
XXIX	"	"	—	"	—	"	2',5'-dwuchloro-4'-sulfo-1-fenilo-3-metylopirazon-5	oliwek
XXX	p-nitro-anilina	"	—	"	—	"	"	"

XXXI	"	"	—	"	—	"	3-metylopirazon-5	zielen
XXXII	"	"	—	"	—	"	4'-sulfo-1-fenilo-3-karboksypirazon-5	"
XXXIII	"	"	—	"	—	"	2-hydroksy-4-metylo-5-cyjanopirydon-6	"
XXXIV	"	"	—	"	—	"	acetyloacetanilid	"
XXXV	"	"	2	—OH	—	"	1-fenilo-3-metylopirazon-5	"
XXXVI	p-nitro-anilina	kwas 1-naftolo-8-amino-3,6-dwu-sulfonowy	3	—OH	—	H	1-fenilo-3-metylopirazon-5	zielen
XXXVII	p-chloroanilina	"	3	—Cl	—	"	"	"
XXXVIII	4-sulfoanilina	kwas 1-naftolo-6-amino-3-sulfonowy	2	—OCH ₃	—	"	"	"
XXXIX	"	kwas 1-naftolo-8-amino-5-sulfonowy	3	—OCH ₃	—	"	"	"
XL	p-nitroanilina	"	—	H	2'	—Cl	4'-sulfo-1-fenilo-3-metylopirazon-5	"
XLI	p-chloroanilina	"	—	"	3'	—Cl	"	"
XLII	2-nitro-4-chloroanilina	kwas 1-naftolo-8-amino-3,6-dwusulfonowy	—	"	2'	—CH ₃	"	"
XLIII	p-nitroanilina	kwas 1-naftolo-8-amino-4,6-dwusulfonowy	—	"	2'	—OCH ₃	"	"
XLIV	p-nitroanilina	kwas 1-naftolo-8-amino-4,6-dwusulfonowy	—	H	2'	—OH	kwas 1-naftolo-4-sulfonowy	błękit
XLV	"	"	—	"	2'	—OC ₂ H ₅	kwas 1-naftolo-8-amino-3,6-dwusulfonowy	"
XLVI	"	kwas 1-naftolo-5-amino-3-sulfonowy	2	—OH	2'	—Cl	"	"
XLVII	"	"	2	"	2'	—OH	4'-sulfo-1-fenilo-3-metylopirazon-5	zielen
XLVIII	4-sulfoanilina	"	3	—Cl	2'	—Cl	"	"
XLIX	2-amino-3-nitro-5-acetylotiofen	"	3	"	3'	"	kwas 1-naftolo-4-sulfonowy	błękit
L	"	kwas 1-naftolo-8-amino-4,6-dwu-sulfonowy	2	OCH ₃	2'	—OCH ₃	"	"
LI	"	"	3	"	2'	"	3-metylopirazon-5	zielen

Przykład LII. Otrzymaną sposobem opisanym w przykładzie IV zawieszinę barwnika trisazowego zakwasza się bez wydzielania z masy poreakcyjnej za pomocą 30 części 30% kwasu solnego, dodaje do uzyskanej masy lodu celem utrzymania temperatury w granicach 5–10° i dwuazuje w ciągu 1 godziny za pomocą 3,5 części azotynu sodowego rozpuszczonego w 8,5 częściach wody. Otrzymaną zawieszinę zdwuazowanego barwnika trisazowego wlewa się następnie do roztworu 5 części fenolu w 100 częściach wody z dodatkiem 8 części ługu sodowego po czym miesza się całość w ciągu 4 godzin w temperaturze 10–15° i odsącza wydzielony barwnik. Po wysuszeniu otrzymuje się 50 części barwnika tetrakisazowego, barwiącego włókna pochodzenia roślinnego na kolor czarny.

Przykład LIII. Otrzymaną sposobem opisanym w przykładzie LII zawieszinę zdwuazowanego barwnika trisazowego wlewa się do roztworu 12 części kwasu 1-naftolo-7-amino-3-sulfonowego w 200 częściach wody z dodatkiem 5 części węglanu sodowego i miesza całość w ciągu 4 godzin przy pH około 8, po czym odsącza się wydzielony barwnik. Po wysuszeniu otrzymuje się 60 części barwnika tetrakisazowego, barwiącego włókna pochodzenia roślinnego na kolor czarny.

Przykład LIV. Otrzymaną sposobem opisanym w przykładzie LII zawieszinę zdwuazowanego barwnika trisazowego odsącza się a uzyskaną pastę zawiesza w 100 częściach wody i następnie wlewa do roztworu 8,7 części 1-fenilo-3-metylopirazolonu-5 w 200 częściach wody z dodatkiem 5 części węglanu sodowego i miesza całość w ciągu 6 godzin przy pH około 7,5 po czym odsącza się wydzielony barwnik. Po wysuszeniu otrzymuje się 50 części barwnika tetrakisazowego, barwiącego włókna pochodzenia roślinnego na kolor czarny.

Przykład LV. Do wytworzonej sposobem opisanym w przykładzie I zawiesziny dwuazoniowej pochodnej barwnika disazowego dodaje się zawieszinę barwnika monoazowego otrzymanego sposobem opisanym w przykładzie I. Całość alkaliczuje się za pomocą węglanu sodowego do pH 8,5–9 i miesza w ciągu 6 godzin w temperaturze 10–15°, po czym odsącza się wydzielony barwnik. Po wysuszeniu otrzymuje się 70 części barwnika tetrakisazowego, barwiącego włókna roślinne na kolor turkusowy.

Przykład LVI. 5,67 części 4,4'-tetrabenzanilidu otrzymanego sposobem opisanym w przykładzie I sprzęga się z barwnikiem monoazowym, otrzymanym sposobem opisanym w przykładzie I drogą sprzęgania 6,9 części zdwuazowanej p-nitroaniliny z 16 częściami kwasu 1-naftolo-8-amino-3,6-dwusulfonowego. Reakcję sprzęgania prowadzi się w obecności węglanu sodowego, przy pH 8,5–9 w temperaturze 10–15° przez 6 godzin. Otrzymuje się 50 części barwnika opisanego wyżej jako produkt reakcji prowadzonej sposobem podanym w przykładzie LV.

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

Przykład LVIII. 1,5 Części barwnika otrzymanego sposobem opisanym w przykładzie III rozpuszcza się w zasobniku w 15 częściach gorącej wody, przetłacza do ciśnieniowego aparatu farbiarskiego, zawierającego 1500 części wody, dodaje 3 części 30% kwasu octowego oraz 3 części Polanolu S i wprowadza do uzyskanej kąpeli 150 części przędzy poliamidowej, poddanej uprzednio w temperaturze 40–50° w ciągu 30 minut obróbce w kąpeli wodnej zawierającej 2 g/l Rokafenolu NX-8. Kąpiel barwiącą podgrzewa się w ciągu 30–40 minut do temperatury 120–130° i barwi w tych warunkach w ciągu 30–40 minut, chłodzi do temperatury 60–70° a następnie usuwa kąpiel z aparatu, a wybarwiony materiał płucze wodą i suszy. Otrzymuje się równe intensywne wybarwienie koloru zielonego o dobrych odpornościach na czynniki mokre, tarcie i światło.

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

Przykład LX. 5 części barwnika otrzymanego sposobem opisanym w przykładzie I xrozpuszcza się w barwiarce zwrotnej w 800 częściach gorącej wody, dodaje 2 części węglanu sodowego oraz 10 części chlorku

sodowego i barwi 100 części tkaniny bawełnianej w temperaturze 95° w ciągu 45–60 minut, po czym usuwa się kąpiel, płucze wybarwioną tkaninę zimną i ciepłą wodą i utrwala w kąpeli zawierającej 4 g/l Utrwalacza IS oraz suszy. Otrzymuje się równe i głębokie wybarwienia koloru błękitnego o dobrych odpornościach na czynniki mokre i światło.

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

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

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

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

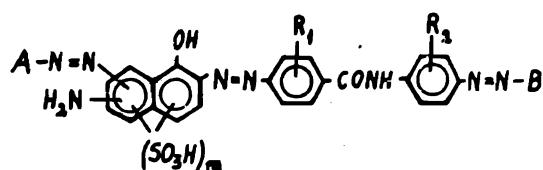
Zastrzeżenia patentowe

1, Sposób otrzymywania nowych niesymetrycznych barwników poliazowych o ogólnym wzorze 1, w którym A oznacza resztę aminy aromatycznej lub heterocyklicznej, R₁ i R₂ oznaczają atomy wodoru lub chlorowca bądź grupy metylową, metoksyłową, etoksyłową albo hydroksylową i są jednakowe lub różne, m oznacza 1 lub 2, a B oznacza resztę składnika biernego pochodnego naftalenu lub związku heterocyklicznego albo resztę barwnika monoazowego o ogólnym wzorze 2 w którym symbole mają wyżej podane znaczenia, z n a m i e n n y t y m, że dwuaminę o ogólnym wzorze 3, w którym symbole mają wyżej podane znaczenia, tetrazuje się i poddaje reakcji jednostronnego sprzęgania z barwnikiem monoazowym o ogólnym wzorze 2, w którym symbole mają wyżej podane znaczenia, zawierającym grupę hydroksylową posiadającą zdolność kierowania reakcją sprzęgania, a następnie sprzęga uzyskany barwnik disazowy, zawierający zdwuazowaną grupę aminową, drugostronnie ze składnikiem biernym pochodnym naftalenu lub związku heterocyklicznego, zdolnym do reakcji jednokrotnego sprzęgania albo ze składnikiem bierno-czynnym względnie z barwnikiem monoazowym o ogólnym wzorze 2, po czym w przypadku drugostronnego sprzęgania barwnika disazowego, zawierającego zdwuazowaną grupę aminową, ze składnikiem bierno-czynnym ewentualnie dwuazuje się barwnik trisazowy uzyskany po dwukrotnym sprzęganiu i sprzęga ze składnikiem biernym pochodnym benzenu, naftalenu lub związku heterocyklicznego, zawierającym jedną lub dwie grupy aminowe albo hydroksylowe względnie obie te grupy równocześnie i posiadającym wolny atom wodoru w położeniu orto lub para do grupy aminowej albo hydroksylowej bądź posiadającym układ enolowy.

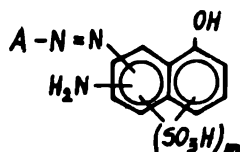
2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że barwnik monoazowy o ogólnym wzorze 2 w którym symbole mają wyżej podane znaczenia, otrzymany przez sprzęganie zdwuazowanej aminy aromatycznej lub heterocyklicznej z sulfonową pochodną aminonaftolu, zawierającą grupę hydroksylową posiadającą zdolność kierowania reakcją sprzęgania, stosuje się do reakcji jednostronnego sprzęgania z tetrazowaną dwuaminą o ogólnym wzorze 3, w którym symbole mają wyżej podane znaczenia lub do reakcji drugostronnego sprzęgania z barwnikiem disazowym, zawierającym zdwuazowaną grupę aminową, uzyskanym drogą jednostronnego sprzęgania tetrazowanej dwuaminy o ogólnym wzorze 3, w którym symbole mają wyżej podane znaczenia, z barwnikiem monoazowym o ogólnym wzorze 2, w którym symbole mają wyżej podane znaczenia, w postaci zawiesiny w masie po reakcji jego syntezy.

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

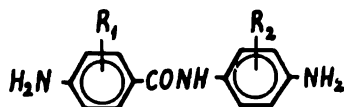
4. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że barwnik trisazowy, uzyskany drogą jednostronnego sprzężenia tetrazowanej dwuaminy o ogólnym wzorze 3, w którym symbole mają wyżej podane znaczenia, z barwnikiem monoazowym o ogólnym wzorze 2, w którym symbole mają wyżej podane znaczenia, zawierającym grupę hydroksylową posiadającą zdolność kierowania reakcją sprzężenia i następnie drogą drugostronnego sprzężenia otrzymanego barwnika disazowego ze składnikiem bierno-czynnym, stosuje się do reakcji dwuazowania i następnie sprzężenia ze składnikiem biernym pochodnym benzenu, naftalenu lub związku heterocyklicznego, w postaci zawiesiny w masie po reakcji jego syntezy.



wzór 1



wzór 2



wzór 3