

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

56015

Patent dodatkowy
do patentu

Kl. 22 a, ~~4~~ 62/50

Zgłoszono: 30.XI.1965 (P 111 849)

Pierwszeństwo: 01.XII.1964 Szwajcaria

MKP C 09 b 62/50

Opublikowano: 31.VIII.1968

UKD

Właściciel patentu: CIBA Société Anonyme, Bazylea (Szwajcaria)

Sposób wytwarzania rozpuszczalnych w wodzie reaktywnych barwników azowych

1

Znany jest sposób wytwarzania reaktywnych barwników azowych, przez acyloaminometylowanie metodą Tscherniac'a i Einhorn'a za pomocą hydroksymetyloamidów alifatycznych kwasów tłuszczowych lub metodą Cherbuliez'a za pomocą amidów kwasów N-chlorowcometylokarboksylowych. Wprowadzenie grup amidometylowych kwasów chlorowcotłuszczowych do barwników organicznych zachodzi tu na skutek prowadzonej w odpowiednich warunkach reakcji ze związkami N-hydroksymetylowymi amidów kwasów α - i β -chlorowcotłuszczowych, podanej na przykład przez A. Einhorn'a (Liebigs Annalen der Chemie, 343, strona 207 (1905) i 361, strona 113 (1908)).

Wiadomo także, że w tej reakcji grupa acyloaminometylowa wchodzi do rdzenia aromatycznego na miejsce dającego się wymieniać atomu wodoru i że im bardziej nukleofilne są w warunkach reakcji pierścienie użytego w reakcji barwnika, tym łatwiej i z większą wydajnością przebiega kondensacja ze związkami hydroksymetylowymi. Przez odpowiedni dobór nukleofilnych podstawników aromatycznej reszty można więc ułatwiać acyloaminometylowanie i ewentualnie określać położenie, jakie zajmą grupy karbonamidometylowe.

Stwierdzono, że grupy acyloaminometylowe można wprowadzać nie tylko do aromatycznych, ale i do heterocyklicznych pierścieni, a mianowicie w położenie 1 4-azo-5-pirazolonu. Zgodnie z

2

tym, przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania rozpuszczalnych w wodzie reaktywnych barwników azowych o wzorze 1, w którym R oznacza resztę składnika dwuazowego, ewentualnie zawierającego grupę azową, który to składnik zawiera grupę kwasu karboksylowego lub kwasu sulfonowego, X oznacza niskocząsteczkową grupę alkilową, grupę karboksylową, grupę aryłową lub funkcjonalnie zmienioną grupę karboksylową, zwłaszcza ugrupowanie estru kwasu karboksylowego, związane poprzez jego grupę $-\text{CO}-$, a Y oznacza reaktywną alifatyczną resztę acylową, przez reakcję barwników azowych o wzorze 2, w którym R i X mają wyżej podane znaczenie, ze związkami N-hydroksymetylowymi alifatycznych amidów kwasowych, których reszta acylowa jest reaktywna w stosunku do włókna, lub z funkcjonalnymi pochodnymi tych związków hydroksymetylowych, reagującymi tak jak te związki.

Reaktywne reszty acylowe Y stosowane w sposobie według wynalazku są to reszty, które wywodzą się z kwasów sulfonowych, a także korzystnie z kwasów karboksylowych, nasycone, na przykład β -sulfatoetanosulfonylowa, β -chloropropionylowa, B-bromopropionylowa, α , β -dwubromopropionylowa i chloroacetylowa, lub nienasycone, na przykład winylosulfonylowa, chloro- lub bromoakrylowa, dwuchloroakrylowa, chlorokrotonylowa lub akrylowa oraz reszty o wzorze $\text{HC}=\text{C}-\text{CO}$ albo

HOOC—RC=CR—CO—, w którym jedno R oznacza atom wodoru, a drugie atom chloru.

Stosowane w sposobie według wynalazku barwniki o wzorze 2, otrzymuje się przez sprzęganie niepodstawionych w położeniu 1,5-pirazolonów, na przykład 3-metylo-5-pirazolonu, 3-fenilo-5-pirazolonu, kwasu 5-pirazolono-3-karboksylowego, N,N-dwualkiloamidów kwasu 5-pirazolono-3-karboksylowego, estru metylowego, etylowego, izopropylowego, fenylowego lub cykloheksylowego kwasu 5-pirazolono-3-karboksylowego, ze związkami dwuazowymi, ewentualnie zawierającymi grupy azowe.

Jako aminy, których związki dwuazowe sprzęga się z podanymi wyżej 5-pirazolonami stosuje się na przykład kwas 1-aminobenzeno-2-, -3-lub 4-sulfonowy, kwas 1-aminobenzeno-3-lub 4-karboksylowy, kwas 1-aminobenzeno-2,5-dwusulfonowy, kwas 4-amino-1-metoksybenzeno-2-sulfonowy, kwas 2-amino-1-metoksybenzeno-4-sulfonowy, kwas 5-acetyloamino-2-aminobenzeno-1-sulfonowy, kwas 4-acetyloamino-2-aminobenzeno-1-sulfonowy, kwas 5-acetyloamino- lub 5-benzoiloamino-2-aminobenzeno-1-karboksylowy, kwas 1-aminonaftaleno-4-, -5-, -6- lub -7-sulfonowy, kwas 2-aminonaftaleno-4-, -6-, -7- lub -8-sulfonowy, kwas 2-aminonaftaleno-1-sulfonowy, kwas 1-aminonaftaleno-3,6-dwusulfonowy, kwas 2-aminonaftaleno-1,5-dwusulfonowy, kwas 2-aminonaftaleno-3,6-4,8-, -5,7- lub 6,8-dwusulfonowy, kwas 1- i 2-aminonaftaleno-3-sulfonowy, kwas 1-(3'- lub 4'-aminobenzilo)-aminobenzeno-3-sulfonowy, kwas 3-aminopireno-8- lub -10-monosulfonowy, kwas 3-aminopireno-5,8 lub 5,10-dwusulfonowy, kwas 4-nitro-4'-aminostylbeno-2,2'-dwusulfonowy, aminy o wzorach 3, 4 i 5, kwas dehydrotiotoluidynosulfonowy oraz aminy, prowadzące do barwników dających się metalizować, takie, jak kwas 2-aminobenzo-4, lub 5-sulfonowy, kwas 4-chloro-2-aminofenolo-6-sulfonowy, kwas 6-chloro-, 6-nitro lub 6-acetyloamino-2-aminofenolo-4-sulfonowy, kwas 2-aminofenolo-4- lub 5-sulfonowy, a także aminy, dające się tetrazować, na przykład kwas m- lub p-fenilenodwuamino-mono- lub dwusulfonowy, kwas benzydino-mono- lub dwusulfonowy, prowadzące do symetrycznych albo niesymetrycznych barwników dwuazowych, w zależności od tego, czy jako składniki bierne zastosowano jednakowe czy różne podane wyżej pochodne pirazolonu.

Korzystne jest stosowanie jako barwnika wyjściowego związku o wzorze 14, w którym R₁ oznacza resztę sulfofenylową lub sulfonaftylową, a X₁ oznacza rodnik metylowy lub grupę COOH.

W przypadku sprzęgania związków dwuazowych z amin zawierających w położeniu sąsiadującym z grupą aminową ugrupowanie zdolne do tworzenia związków metalokompleksowych, takie jak grupa karboksylowa, hydroksylowa lub alkoksylo- wa, jak na przykład grupa metoksylo- wa, otrzy- mane barwniki o wzorze 2 można po kondensacji przeprowadzać w ich związki kompleksowe z me- talami ciężkimi, zwłaszcza z miedzią, chromem, niklem lub kobaltem. Kompleksy metaliczne bar- wników monoazowych można również otrzymywać przez metalizowanie odpowiednich barwników mo-

nohydroksylowych nie zawierających metalu, na drodze utleniającego miedziowania.

Korzystne jest stosowanie związków dwuazo- wych z amin, nie zawierających nukleofilnych podstawników, gdyż w przeciwnym razie całkowi- te przeprowadzenie reakcji acyloamidometylowa- nia w położeniu 1 pirazolonu wymaga użycia większej ilości związku hydroksymetylowego.

Stosowane w sposobie według wynalazku jako składniki reakcji N-hydroksymetyloamidy otrzy- muje się przez przyłączenie formaldehydu do ami- dów kwasów α- lub β-chlorowocetluszczowych albo do nienasyconych, alifatycznych amidów kwaso- wych, w obecności zasadowych środków kondensa- cyjnych, na przykład węglanu potasowego, lub kwasu mineralnego w łagodnych warunkach. Zgo- dnie z wynalazkiem brane są tu pod uwagę przede wszystkim związki N-hydroksymetylowe amidu kwasu monochlorooctowego, monobromooctowego, α-bromopropionowego, β-chloro- i β-bromopropio- nowego, jak również amidu kwasu α, β-dwuchlo- ropropionowego, akryloamidu, chloro- lub bromo- akryloamidu, amidu kwasu chlorokrotonowego i inne.

Kondensację barwników ze związkami hydro- ksymetylowymi prowadzi się w obecności kwaś- nych środków kondensujących lub środków od- szczyplających wodę, a reagujących jak kwaśne środki kondensujące, takich jak na przykład stę- żony kwas solny, chlorek cynkowy, pięciotlenek fosforu, bezwodnik kwasu octowego, kwas fosfo- rowy w postaci syropu, mieszanina chlorku glino- wego z pirydyną i oleum. Najlepszym środkiem kondensującym jest jednak stężony kwas siarko- wy, aż do bezwodnego, ponieważ może on prze- ważnie równocześnie spełniać rolę rozpuszczalnika dla składników reakcji. Temperatura reakcji może wahać się w szerokich granicach, przede wszyst- kim w zależności od użytego środka kondensują- cego i barwnika. W stężonym kwasie siarkowym reakcja przebiega przeważnie szybko i całkowicie już w temperaturze 15–30°C.

W niektórych przypadkach trzeba stosować temperaturę podwyższoną, na przykład 40–80°C, a zwłaszcza wtedy, gdy chodzi o wprowadzenie kilku grup karbonamidometylowych. Oczywiście nie należy stosować takiej temperatury, która mo- głaby spowodować rozkład reagentów, jak również niepożądane jest ewentualnie powstawanie pro- duktów sulfonowania. Gotowe produkty reakcji wydziela się wylewając roztwory lub zawiesiny w kwasie siarkowym do wody z lodem, a następnie wyosabiając w znany sposób.

Zamiast N-hydroksymetyloamidów można też stosować zdolne do analogicznych reakcji pochod- ne tych związków hydroksymetylowych, takie jak na przykład estry, otrzymane przez traktowanie związków hydroksymetylowych nieorganicznymi lub organicznymi kwasami albo chlorowcobezwod- nikami czy bezwodnikami tych kwasów, a także dwuetry kwasów metyloamidotluszczowych, otrzymywane przez wewnętrzną kondensację w obecności na przykład tlenochlorku fosforu. Po- nieważ jednak te funkcjonalne pochodne trzeba wytwarzać ze związków hydroksymetylowych,

stosowanie ich jest mniej korzystne. W poszczególnych przypadkach można jednakże i przy użyciu tych pochodnych, a zwłaszcza N-chlorometyloamidów, osiągnąć zadawalające wyniki za pomocą metody Einhorn'a. Niekiedy można uprościć sposób według wynalazku, wychodząc nie z gotowych pochodnych hydroksymetylowych amidów, lecz z mieszaniny formaldehydu i amidu kwasowego z barwnikiem, prowadząc proces w jednym naczyniu.

Odmiana sposobu wytwarzania barwników według wynalazku polega na tym, że amid kwasowy rozpuszcza się w stężonym kwasie siarkowym, dodaje do roztworu eter dwuchlorowcodwumetylowy i w temperaturze 15–30° działa się otrzymaną mieszaniną na barwnik o wzorze 2, w którym R i X mają wyżej podane znaczenie. Wyodrębnianie acyloamidometylowanego barwnika prowadzi się w wyżej podany sposób.

Według wynalazku, barwniki zawierające nienasyconą resztę acylową, na przykład resztę akrylową, chloro- lub bromoakrylową, można także wytwarzać z odpowiednich, chlorowcowanych pochodnych kwasów tłuszczowych, na przykład z barwników mających resztę β -chloropropionylową, α , β -dwuchloro- lub dwubromopropionylową, przez odszczepianie chlorowcowodoru środkami reagującymi alkalicznie.

Barwniki otrzymywane sposobem według wynalazku zwłaszcza o zawierającej nie więcej niż dwie kwasowe grupy nadające im rozpuszczalność w wodzie, nadają się do barwienia włókien zawierających azot, na przykład do barwienia skóry, jedwabiu, włókien poliamidowych typu nylonu i włókien poliamidowomocznikowych, a zwłaszcza wełny. Barwią one te materiały z wodnego, zakwaszonego roztworu bardzo równomiernie. Barwniki zawierające tylko jedną grupę sulfonową, mają powinowactwo do wspomnianych materiałów już w kąpieli słabo kwaśnej, do obojętnej, co świadczy o silnym powinowactwie do włókna. Otrzymane wybarwienia, zwłaszcza na wełnie, wyróżniają się równomiernością, bardzo dobrą odpornością na pranie i spliśnianie, zwłaszcza w środowisku alkalicznym, oraz często odpornością na działanie światła.

Do barwienia włókien celulozowych nadają się te barwniki otrzymane sposobem według wynalazku, które na cząsteczkę barwnika zawierają dwie do czterech grup kwasu sulfonowego. Nadają się one do barwienia celulozy tak zwaną metodą napawania, według której materiał nasycy się wodnym roztworem barwnika, ewentualnie z dodatkiem soli, po czym barwnik utrwala się na włóknie przez działanie alkalią, korzystnie w podwyższonej temperaturze. Za pomocą tej metody, jak również przez bezpośrednie barwienie, które można stosować przy wielu barwnikach, otrzymanych sposobem według wynalazku, otrzymuje się wybarwienia wyróżniające się z reguły dobrą odpornością na światło, a przede wszystkim wyjątkowo odporne na mokrą obróbkę.

Stosując powyższe barwniki do drukowania na włóknach celulozowych, a następnie utrwalając je na materiale w podwyższonej temperaturze i w

obecności alkali, otrzymuje się cenne i trwałe druki.

Po farbowaniu, względnie drukowaniu, zaleca się możliwie całkowite usunięcie nie utrwalonego barwnika. W tym celu płucze się wybarwienie i wydrukowanie dokładnie ciepłą i zimną wodą i poddaje procesowi namydlenia w obecności niejonowych środków dyspergujących oraz ewentualnie zwilżających.

W poniższych przykładach, o ile nie zaznaczono inaczej, części oznaczają części wagowe i procenty — procenty wagowe.

Przykład I. 34 części barwnika, otrzymanego przez sprzęganie dwuazowanego kwasu aminobenzeno-2-sulfonowego z kwasem 5-pirazolono-3-karboksyowym, rozpuszcza się w 300 częściach stężonego kwasu siarkowego. Do roztworu o temperaturze 15–25°C dodaje się 27 części amidu kwasu N-hydroksymetylo- α , β -dwubromopropionowego i miesza w ciągu 24 godzin w temperaturze pokojowej. Mieszaninę poreakcyjną wylewa się na około 600 części lodu, odsącza papkę barwnika i przemywa 15% roztworem chlorku sodowego. Barwnik miesza się z 600 częściami wody i za pomocą 30% roztworu wodorotlenku sodowego doprowadza do wartości pH = 12,0 i miesza się w ciągu 30 minut, a następnie zobojętnia 30% kwasem solnym do wartości pH = 7,0 i ponownie wytrąca chlorkiem sodowym. Odsączony barwnik przemywa się roztworem chlorku sodowego i suszy pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze 70–80°C. Otrzymuje się żółty proszek, który rozpuszcza się w wodzie i barwi wełnę oraz bawełnę na żółte odcienie, odporne na mokrą obróbkę i światło.

Przykład II. 30,4 części barwnika, otrzymanego przez sprzęganie dwuazowanego kwasu aminobenzeno-2-sulfonowego z 3-metylo-5-pirazololem, rozpuszcza się w 300 częściach stężonego kwasu siarkowego. Do roztworu o temperaturze 15–25°C dodaje się 14 części amidu kwasu N-hydroksymetylochlo-rooctowego i miesza w ciągu 24 godzin w temperaturze pokojowej, po czym wylewa się mieszaninę na około 600 części lodu, odsącza barwnik i przemywa 15% roztworem chlorku sodowego aż do odczynu obojętnego. Barwnik miesza się z 600 częściami wody i dodając 30% roztwór wodorotlenku sodowego zobojętnia do wartości pH = 7,0, po czym wytrąca się barwnik ponownie chlorkiem sodowym, odsącza, przemywa 15% roztworem chlorku sodowego i suszy pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze 70–80°C. Otrzymuje się żółty proszek, który rozpuszcza się w wodzie i na wełnie i bawełnie daje żółte wybarwienia, odporne na mokrą obróbkę i na działanie światła.

Przykład III. Zastępując użyty w przykładzie II amid kwasu metylochlo-rooctowego 29 częściami amidu N-hydroksymetylo α , β -dwubromopropionowego, otrzymuje się podobny barwnik.

Przykład IV. 62,4 części amidu kwasu α , β -dwuchloropropionowego rozpuszcza się w 420 częściach 100% kwasu siarkowego i do ochłodzonego do temperatury 0–5°C roztworu wkrapla się w ciągu około 2 godzin 25,2 części eteru dwuchlo-

rodwumetylowego i miesza dalej w ciągu 16 godzin w temperaturze 10—15°C. 136 części barwnika, otrzymanego przez sprzęganie dwuazowanego kwasu 4-acetyloamino-1-aminobenzeno-2-sulfonowego z 3-metylo-5-pirazolonem, rozpuszcza się w 400 częściach 96% kwasu siarkowego i do roztworu wkrapla w ciągu około 30 minut podany wyżej roztwór i miesza nadal w ciągu 24 godzin w temperaturze pokojowej. Mieszaninę poreakcyjną wylewa się na około 2000 części lodu, odsącza wydzieloną pastę barwnika i przemywa 15% roztworem chlorku sodowego. Barwnik miesza się następnie z 2000 częściami wody i dodając 30% roztwór wodorotlenku sodowego nastawia się na wartość pH = 7,0, po czym ponownie wytrąca się barwnik przez dodanie chlorku sodowego. Otrzymany barwnik odsącza się, przemywa 15% roztworem chlorku sodowego i suszy pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze 70—80°C. Otrzymuje się żółty proszek, rozpuszczalny w wodzie i barwiący wełnę i bawełnę na żółte odcienie, trwałe na mokrą obróbkę i światło.

Z barwników, podanych w kolumnie I poniższej tabeli, postępując w sposób podany w jednym z przykładów 1 i 4, przez kondensację z podanymi w kolumnie II tabeli N-hydroksymetyloamidami, otrzymuje się barwniki, które barwią wełnę na odcienie, wymienione w kolumnie III tej tabeli.

nomierne, żółte wybarwienie o dobrej odporności na światło i doskonałej odporności na pranie.

Podobnie równomierne wybarwienia, o dobrej odporności na światło i o doskonałej odporności na pranie otrzymuje się postępując w sposób wyżej podany, lecz bez dodawania kwasu octowego do farbiarskiej kąpieli.

Przepis farbiarski B. 2 części barwnika, otrzymanego w sposób podany w przykładzie I, rozpuszcza się w 100 częściach wody. Otrzymanym roztworem napawa się w napawarce tkaninę bawełnianą i wyciska nadmiar cieczy tak, aby materiał zatrzymał ciecz w ilości, równej 75% jego ciężaru. Tak nasycony materiał suszy się i w temperaturze pokojowej nasycy roztworem, zawierającym na 1 litr 10 g wodorotlenku sodowego i 300 g chlorku sodowego, po czym odciska się nadmiar cieczy jak wyżej i paruje w ciągu 60 sekund w temperaturze 100—101°C. Następnie płucze się materiał, traktuje go 0,5% roztworem kwaśnego węglanu sodowego, ponownie płucze, namydla w ciągu 15 minut w 0,3% roztworze niejonowego środka piorącego, płucze i suszy.

Przepis farbiarski C. W kąpieli farbiarskiej, zawierającej w 3000 części wody 10 części krystalicznego siarczanu sodowego, 6 części 40% kwasu octowego, 0,5 części niżej opisanego produktu kondensacji oleiloaminy z tlenkiem etylenu i 2 części

Tabela

I	II	III
1. barwnik o wzorze 6	amid kwasu N-hydroksymetylo- α , β -dwubromopropionowego	żółty
2. barwnik o wzorze 7	— „ —	— „ —
3. barwnik o wzorze 8	— „ —	— „ —
4. barwnik o wzorze 8	amid kwasu N-hydroksymetyloakrylowego	— „ —
5. barwnik o wzorze 8	amid kwasu N-hydroksymetylo- β -chloropropionowego	— „ —
6. barwnik o wzorze 9	amid kwasu N-hydroksymetylo- α , β -dwubromopropionowego	— „ —
7. barwnik o wzorze 10	— „ —	— „ —
8. barwnik o wzorze 11	— „ —	oranz
9. barwnik o wzorze 12	2 równoważniki — „ —	— „ —
10. barwnik o wzorze 12	2 równoważniki amidu kwasu N-hydroksymetyloakrylowego	— „ —
11. — „ —	2 równoważniki amidu kwasu N-chlorometylo- α , β -dwuchloropropionowego	— „ —
12. barwnik o wzorze 13	amid kwasu N-hydroksymetylo- α , β -dwubromopropionowego	— „ —

Przepis farbiarski A. 0,5 części barwnika, otrzymanego w sposób opisany w przykładzie II, rozpuszcza się w 4000 częściach wody, dodaje 10 części krystalicznego siarczanu sodowego i w otrzymanej kąpieli w temperaturze 40—50°C umieszcza 100 części dobrze zwilżonej wełny. Następnie dodaje się 2 części 40% kwasu octowego, doprowadza w ciągu 30 minut do wrzenia i barwi w temperaturze wrzenia w ciągu 45 minut, po czym płucze się wełnę zimną wodą i suszy. Otrzymuje się rów-

barwnika nr 6 z podanej wyżej tabeli, mającej temperaturę 50—80°C umieszcza się 100 części do robót na drutach. W ciągu 30 minut doprowadza się kąpiel do wrzenia i barwi w temperaturze wrzenia w ciągu 30 minut, płucze i suszy. Produkt kondensacji tlenku etylenu otrzymuje się następująco: 100 części technicznej oleiloaminy traktuje się 1 częścią silnie rozdrobnionego sodu i ogrzewa do temperatury 140°C i następnie w temperaturze 135—140° wprowadza tlenek etylenu. Po

stwierdzeniu szybkiego wchłaniania tlenu etylenu obniża się temperaturę reakcji do temperatury 120—125°C i kontynuuje wprowadzanie tlenu etylenu aż do wchłonięcia 113 części tego związku. Otrzymany produkt rozpuszcza się praktycznie całkowicie w wodzie.

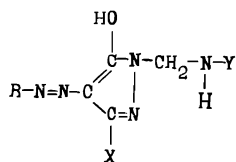
Przepis drukarski. 2 części barwnika nr 1 z podanej wyżej tabeli, otrzymanego w sposób opisany w przykładzie IV, miesza z 20 częściami mocznika, rozpuszcza w 28 częściach wody i miesza z 40 częściami 5% zagęszczacza z alginianu sodowego, a następnie dodaje jeszcze 10 części 10% roztworu węglanu sodowego. Otrzymanym barwnikiem drukarskim zadrukowuje się tkaninę bawełnianą w walcowanej maszynie drukarskiej, suszy i paruje nasyconą parą w ciągu 8 minut w temperaturze 100°C. Następnie płucze się starannie zadrukowaną tkaninę w zimnej i gorącej wodzie i suszy. Otrzymuje się żółty druk, trwały na gotowanie.

Zastrzeżenia patentowe

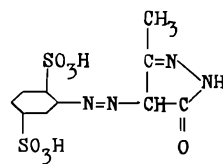
1. Sposób wytwarzania rozpuszczalnych w wodzie reaktywnych barwników azowych o wzorze 1, w którym R oznacza resztę składnika dwuazowego, ewentualnie zawierającego grupę azową, który to składnik zawiera grupę kwasu karboksylowego lub kwasu sulfonowego, X oznacza niskocząsteczkową grupę alkilową, grupę karboksylową, grupę aryłową lub funkcjonalnie zmienioną grupę karboksylową, zwłaszcza ugrupowanie estru kwasu karboksylowego, związane

poprzez jego grupę -CO-, Y oznacza reaktywną alifatyczną resztę acylową, przy czym R i X korzystnie nie zawierają podstawników nukleofilnych, **znamienny tym**, że barwniki azowe o wzorze 2, w którym R i X mają wyżej podane znaczenie poddaje się reakcji ze związkami N-hydroksymetylowymi alifatycznych amidów kwasowych, których reszta acylowa jest reaktywna w stosunku do włókna lub z funkcjonalnymi pochodnymi tych związków hydroksymetylowych, reagujących tak jak te związki, po czym otrzymane związki przeprowadza się ewentualnie w związki kompleksowe z metalami.

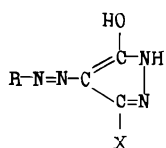
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako barwnik wyjściowy stosuje się związek o wzorze 14, w którym R₁ oznacza resztę sulfofenyłową lub sulfonaftyłową, a X₁ oznacza rodnik metylowy lub grupę COOH.
3. Sposób według zastrz. 1—2, **znamienny tym**, że jako związki hydroksymetylowe stosuje się N-hydroksymetyloamidy, otrzymane z amidów kwasu chloro- lub bromopropionowego, kwasu chloro- lub bromoakrylowego, kwasu chlorooctowego albo z akryloamidu.
4. Odmiana sposobu według zastrz. 1, **znamienna tym**, że barwnik o wzorze 2, w którym R i X mają wyżej podane znaczenie, poddaje się reakcji w temperaturze 0—60°C ze związkiem, otrzymanym przez reakcję alifatycznego amidu kwasowego, zawierającego reaktywną resztę acylową z eterem dwuchlorowcodwumetylowym.



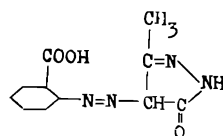
WZOR 1



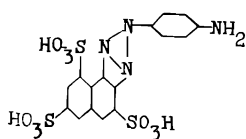
WZOR 6



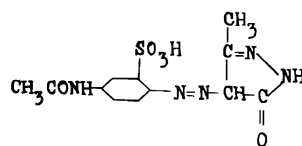
WZOR 2



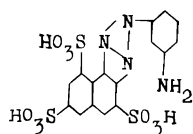
WZOR 7



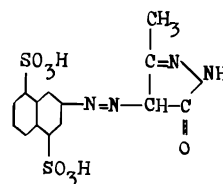
WZOR 3



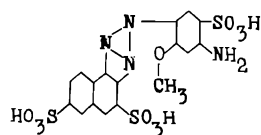
WZOR 8



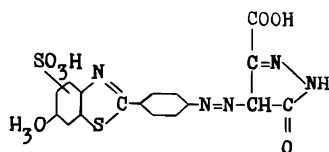
WZOR 4



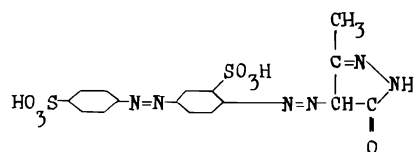
WZOR 9



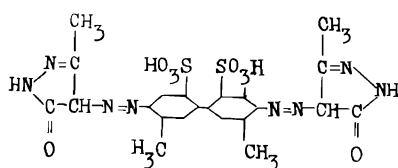
WZOR 5



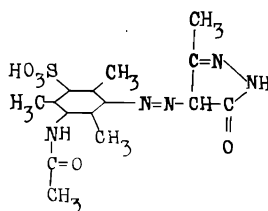
WZOR 10



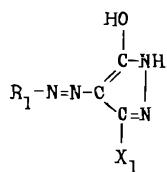
WZOR 11



WZOR 12



WZOR 13



WZOR 14