



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 01.03.1969 (P. 132039)

Pierwszeństwo: 08.03.1968 Wielka Brytania

Zgłoszenie ogłoszono: 26.02.1973

Opis patentowy opublikowano: 31.12.1975

Kl. 22a,62/02

MKP C09b 62/02



Twórcy wynalazku: Geoffrey Griffiths, Cecil Vivian Stead

Uprawniony z patentu: Imperial Chemical Industries Limited, Londyn
(Wielka Brytania)

Sposób wytwarzania nowych barwników reaktywnych

1

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania nowych barwników reaktywnych z grupy barwników triazynowych stosowanych do barwienia tekstylnych materiałów celulozowych.

Znany jest sposób wytwarzania barwników reaktywnych przez kondensację barwników azowych z halogenkami kwasu cyjanurowego, a następnie kondensację otrzymanej pochodnej dwuchloro-s-triazyny z różnymi dwuaminami.

Stwierdzono, że można uzyskać wartościowe barwniki reaktywne w podobny sposób przez użycie do procesu kondensacji kwasu dwusulfonowego N,N'-dwufenylomocznika jako łączącej dwuaminy.

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych barwników reaktywnych o ogólnym wzorze 1, w którym R oznacza atom wodoru lub grupę alkilową, X oznacza atom wodoru, chloru lub grupę metylową a grupa D-N(R)- oznacza rodnik barwnika rozpuszczalnego w wodzie z grupy barwników, antrachinonowych lub ftalocyjaninowych, azowych takich jak mono- lub dwuazowych, ewentualnie w postaci związku kompleksowego z metalem.

Grupy aminowe w związku o wzorze 1, przy wewnętrznych pierścieniach benzenowych, mogą znajdować się w stosunku do innych grup w pozycji meta lub para, natomiast grupy SO₃H mogą występować w każdym z pozostałych położań w pierścieniu, jednak na ogół jest korzystnie aby grupy

2

-NH- były umiejscowione w stosunku do innych grup w pozycji para, a grupy sulfonowe w pozycji orto w stosunku do grupy -NHCONH-.

Korzystną grupę stanowią barwniki o ogólnym wzorze 1, w którym grupą wiążącą jest dwuwartościowy rodnik kwasu 4,4'-dwufenylokarbamido-2,2'-dwusulfonowego, a rodnik D-NR stanowi rodnik związku fenyloazopirazolonowego, zawierającego grupę NHR oraz większość grup powodujących rozpuszczalność barwnika w wodzie, np. DNR jest rodnikiem o ogólnym wzorze 2, lub rodnikiem o ogólnym wzorze 3, w których to wzorach R ma wyżej podane znaczenie, R₁ oznacza grupę metylową lub grupę kwasową kwasu karboksylowego lub grupę amidową kwasu karboksylowego, a R₂ oznacza rodnik benzenowy lub naftalenowy, ewentualnie podstawiony, np. atomem chloru, grupą metylową, metoksylową, acetyloaminową, karboksylową, a zwłaszcza grupę sulfonową.

Barwniki tej grupy wyróżniają się dobrymi właściwościami barwienia metodą wyczerpania, umożliwiając uzyskanie różnych stopni wybarwienia, w zależności od zastosowanej proporcji kąpieli do materiału barwionego, którą to proporcję można stosować w bardzo szerokim zakresie, dotychczas nie spotykanym przy barwieniu znanymi barwnikami reaktywnymi. Barwniki te ponadto wyróżniają się bardzo dobrą odpornością na światło w porównaniu ze znanymi barwnikami o podobnej strukturze.

Sposób według wynalazku polega na tym, że chlorek cyjanurowy poddaje się reakcji w proporcji równomolowej, w dowolnej kolejności, z barwnikiem rozpuszczalnym w wodzie o ogólnym wzorze D-NHR, w którym grupa D-N(R)- ma wyżej podane znaczenie i z połową równoważnika molowego kwasu dwusulfonowego dwuaminodwufenylo-mocznika ewentualnie zawierającego przy każdym pierścieniu benzenowym jako podstawnik atom chloru lub grupę metylową, lub poddaje się tetrazowaniu aromatyczną dwuazynę o ogólnym wzorze 9, w którym X oznacza atom wodoru, chloru lub grupę metylową, a Ar oznacza pierścień aromatyczny, a następnie sprzęga się ze składnikiem biernym, takim jak fenol, naftol, aminonaftol, pirazon lub amina aromatyczna, w proporcji molowej jak 1 : 2, lub chlorek cyjanurowy poddaje się kondensacji z połową równoważnika molowego kwasu dwusulfonowego dwuaminodwufenylo-mocznika i następnie z jednym równoważnikiem molowym związku aromatycznego, zawierającego grupę aminową zdolną do acylowania i jeszcze zdolnego po kondensacji do sprzęgania ze związkiem dwuazoniowym, po czym otrzymany produkt reakcji sprzęga się z dwoma równoważnikami molowymi dwuazowanej aminy aromatycznej.

Reakcję chlorku cyjanurowego z barwnikiem o ogólnym wzorze D—NHR prowadzi się przez mieszanie reagentów w środowisku wodnym, w temperaturze 0—20°C, aż do podstawienia jednego atomu chloru w cząsteczce chlorku cyjanurowego rodnikiem barwnika, a następnie dodaje się dwuaminę i prowadzi drugi stopień reakcji, w cokolwiek wyższej temperaturze, zazwyczaj w zakresie temperatury 30—50°C, aż do momentu kiedy drugi atom chloru przy pierścieniu triazyny przereaguje z grupą aminową dwuaminy. Reakcje można prowadzić w odwrotnej kolejności, to jest chlorek cyjanurowy może być najpierw poddany reakcji w niższej temperaturze z dwuaminą w celu wytworzenia pochodnej dwu-(dwuchlorotriazyny), a następnie w wyższej temperaturze z wyżej wymienionym barwnikiem.

Reakcje kondensacji korzystnie prowadzi się w zakresie wartości pH 4—7, przy dodawaniu czynnika wiążącego kwas, w celu zobojętniania wydzielającego się w czasie reakcji chlorowodoru. Po całkowitym zakończeniu reakcji nowe barwniki reaktywne wyodrębnia się za pomocą znanych metod wyodrębniania rozpuszczalnych w wodzie barwników reaktywnych, np. przez wysolenie i odsączenie lub przez rozpryskowe suszenie roztworu zawierającego wytworzony barwnik.

W sposobie według wynalazku, polegającym na tetrazowaniu aromatycznej dwuazyny, a następnie sprzęganiu ze składnikiem biernym, proces dogodnie prowadzi się w ten sposób, że kwas dwusulfonowy dwuaminodwufenylo-mocznika poddaje się kondensacji z chlorkiem cyjanurowym, w proporcji molowej 1 : 2, a następnie z jednym równoważnikiem molowym dwuaminy aromatycznej i uzyskany w wyniku reakcji związek dwuaminowy o ogólnym wzorze 9, w którym wszystkie symbole mają wyżej podane znaczenie, poddaje się tetrazowaniu,

a następnie sprzęga ze składnikiem biernym opisanym wyżej, w proporcji molowej jak 1 : 2.

Jako przykłady dwuaminy aromatycznej wymienia się aminofenole, aminonaftole i dwuaminy aromatyczne.

Do wytworzonych barwników można również dodać stabilizatory, np. kwaśny fosforan metalu alkalicznego.

Jako przykłady kwasów dwusulfonowych dwuaminodwufenylo-mocznika stosowanych w sposobie według wynalazku wymienia się: kwasy 4,4'-dwuaminodwufenylokarbamido-2,2'- i -3,3'-dwusulfonowy, kwasy 3,3'-dwuaminodwufenylokarbamido-4,4'- i -6,6'-dwusulfonowy, kwas 2,2'-dwumetylo-3,3'-dwuaminodwufenylokarbamido-5,5'-dwusulfonowy i kwas 4,4'-dwuamino-2,2'-dwuchlorodwufenylokarbamido-6,6'-dwusulfonowy.

Jako przykłady rozpuszczalnych w wodzie barwników o ogólnym wzorze D—NHR stosowanych w sposobie według wynalazku wymienia się następujące barwniki należące do następujących grup związków:

A. Związki antrachinowe o ogólnym wzorze 4, w którym R ma wyżej podane znaczenie, pierścień antrachinonowy może dodatkowo zawierać grupy sulfonowe w pozycji 5, 6, 7 lub 8, symbol V oznacza grupę mostkową, stanowiącą korzystnie dwuwartościowy rodnik z grupy benzenu, np. rodnik fenylenowy, dwufenylenowy lub oznacza rodnik 4,4'-dwuwartościowy stylbenowy lub azobenzenowy, przy czym grupa oznaczona symbolem V korzystnie zawiera przy każdym pierścieniu benzenowym jedną grupę sulfonową.

B. Związki monoazowe o ogólnym wzorze 5, w którym R ma wyżej podane znaczenie, D₁ oznacza rodnik aryłowy mono- lub dwupierścieniowy, nie zawierający grup azowych i grup NHR, przy czym w pierścieniu naftalenowym korzystnie występuje w pozycji 6, 7 lub 8 grupa —NHR i ewentualnie w pozycji 5 lub 6 grupa sulfonowa. Symbol D₁ może oznaczać rodnik z grupy naftalenu lub benzenu, niezawierający podstawników azowych, np. rodnik stylbenowy, dwufenylenowy, benzotiazolilofenylenowy lub dwufenyloaminowy. Również w tej grupie związków zawarte są barwniki, w których grupa NHR zamiast z pierścieniem naftalenowym, jest związana z grupą benzoiloaminową lub anilinową, umiejscowioną w pozycji 6, 7 lub 8 pierścienia naftalenowego.

Szczególnie wartościowe barwniki otrzymuje się z takich związków, w których D₁ oznacza sulfonowany rodnik fenylenowy lub naftylenowy, zwłaszcza takie barwniki, w których grupa —SO₃H występuje w pozycji orto do wiązania azowego, przy czym rodnik fenylenowy może również zawierać dalsze podstawniki, takie jak chlorowce, np. atomy chloru, a także rodniki alkilowe np. rodniki metylowe, rodniki acyloaminowe, np. rodniki acetyloaminowe i rodniki alkoksylowe np. rodniki metoksylowe.

C. Związki dwuazowe o ogólnym wzorze 5, w którym R ma wyżej podane znaczenie, D₁ oznacza rodnik z grupy azobenzenu, azonaftalenu lub fenyloazonaftalenu, przy czym pierścień naftalenowy zawiera jako podstawnik grupę NHR i ewentual-

nie grupę sulfonową, tak jak w poprzedniej grupie związków.

D. Związki mono- lub dwuazowe o ogólnym wzorze $D_1-N=N-D_2-NHR$, w którym R i D_1 mają wyżej podane znaczenie a D_2 oznacza rodnik 1,4-fenilenowy lub sulfo-1,4-naftylenowy albo stylbenowy, przy czym pierścień benzenowy występujący w grupach o symbolach D_1 i D_2 może zawierać dalsze podstawniki, takie jak atomy chlorowca lub grupy alkilowe, alkosylowe, karboksylowe i acyloaminowe.

E. Związki mono- lub dwuazowe o ogólnym wzorze 6 w którym R ma wyżej podane znaczenie, D_1 oznacza rodnik arylenowy, taki jak rodnik z grupy azobenzenu, azonaftalenu lub fenyloazonaftalenu lub korzystnie najwyżej dwupierścieniowy rodnik arylenowy z grupy benzenu lub naftalenu, K oznacza rodnik kwasu naftolosulfonowego lub rodnik związku ketometylenowego w postaci enolowej lub zdolnego do enolizacji takiego jak acetylooctan arylidu lub 5-pirazolon, zawierający grupę OH w pozycji orto do grupy azowej, przy czym D_1 korzystnie oznacza rodnik z grupy benzenu zawierający grupę sulfonową.

F. Związki mono- lub dwuazowe o ogólnym wzorze $D_1-N=N-K_2-NHR$, w którym R ma wyżej podane znaczenie, D_1 oznacza rodnik, taki jak podano dla związków w grupie B i C, a K_2 oznacza rodnik związku ketometylenowego zdolnego do enolizacji, takiego jak acetylooctan arylidu lub 5-pirazolon, zawierający grupę OH w pozycji α do grupy azowej.

G. Związki 1:1-metalokompleksowe, zwłaszcza kompleksy miedziowe barwników o ogólnych wzorach 5, 6 i $D_1-N=N-K_2-NHR$, w których to wzorach R ma wyżej podane znaczenie, D_1 , K i K_2 mają wyżej podane znaczenie dla poszczególnych grup związków, przy czym związki takie zawierają grupę kompleksującą, np. grupę hydroksylową, niższą alkoksyłową lub kwasu karboksylowego, w pozycji orto do grup azowej w grupie D.

H. Związki ftalocyjaninowe o ogólnym wzorze 7, w którym R ma wyżej podane znaczenie, Pc oznacza pierścień ftalocyjaniny, korzystnie miedzioftalocyjaniny, ω oznacza grupę hydroksylową i/lub grupę aminową ewentualnie podstawioną, V_1 oznacza grupę mostkową, korzystnie mostek alifatyczny, cykloalifatyczny lub aromatyczny, a n oznacza wartość liczbową 1, 2 lub 3.

I. Barwniki nitrowe o ogólnym wzorze 8, w którym R ma wyżej podane znaczenie B_1 i B_2 oznaczają monocykliczny pierścień aryłowy, przy czym grupa nitrowa przy symbolu B_1 występuje w pozycji orto do grupy NH.

Jako przykłady związków zastosowanych jako półprodukty w sposobie wytwarzania barwników mieszczą się:

Do barwników w grupie A: kwas 1-amino-4-(4'-aminoanilino)-antrachinono-2,2'-dwusulfonowy, kwas 1-amino-4-(4'-metyloaminoanilino)-antrachinono-2,3'-dwusulfonowy, kwas 1-amino-4-(3'-amino-2',4',6'-trójmetyloanilino)-antrachinono-2,5'-dwusulfonowy.

Do barwników w grupie B: kwas 6-amino-1-hydroksy-2-(2'-sulfofenyloazo)-naftaleno-3-sulfonowy, kwas 8-amino-1-hydroksy-2-(2'-sulfofenyloazo)-naftaleno-3,6-dwusulfonowy, kwas 7-amino-2-(2',5'-dwusulfofenyloazo)-1-1-hydroksynaftaleno-3-sulfonowy, kwas 7-metyloamino-2-(2'-sulfofenyloazo)-1-hydroksynaftaleno-3-sulfonowy, kwas 7-metyloamino-2-(4'-metoksy-2'-sulfofenyloazo)-1-hydroksynaftaleno-3-sulfonowy, kwas 8-(3'-aminobenzoiloamino)-1-hydroksy-2-(2'-sulfofenyloazo)-naftaleno-3,6-dwusulfonowy, kwas 8-amino-1-hydroksy-2,2'-azonaftaleno-1',3,5,6-czterosulfonowy, kwas 6-amino-1-hydroksy-2-(4'-acetyloamino-2'-sulfofenyloazo)-naftaleno-3-sulfonowy, kwas 6-metyloamino-1-hydroksy-2-(4'-metoksy-2'-sulfafenyloazo)-naftaleno-3-sulfonowy, kwas 8-amino-1-hydroksy-2-fenyloazonaftaleno-3,6-dwusulfonowy, kwas 8-amino-1-hydroksy-2,2'-azonaftaleno-1',3,6-trójsulfonowy, kwas 6-amino-1-hydroksy-2-(4'-metoksy-2'-sulfofenyloazo)-naftaleno-3-sulfonowy, kwas 8-amino-1-hydroksy-2,2'-azonaftaleno-1',3,5'-trójsulfonowy, kwas 6-amino-1-hydroksy-2,2'-azonaftaleno-1',3,5'-trójsulfonowy, kwas 6-metyloamino-1-hydroksy-2,2'-azonaftaleno-1',3,5'-trójsulfonowy, kwas 7-amino-1-hydroksy-2,2'-azonaftaleno-1',3-dwusulfonowy, kwas 8-amino-1-hydroksy-2-(4'-hydroksy-3'-karboksyfenyloazo)-naftaleno-3,6-dwusulfonowy, kwas 6-amino-1-hydroksy-2-(4'-hydroksy-3'-karboksyfenyloazo)-naftaleno-3,5-dwusulfonowy.

Do barwników w grupie C: kwas 8-amino-1-hydroksy-2-[4'-(2"-sulfofenyloazo)-2'-metoksy-5'-metylofenyloazo]-naftaleno-3,6-dwusulfonowy, 4,4'-dwo-(8"-amino-1"-hydroksy-3",6"-dwusulfo-2"-naftyloazo)-3,3'-dwumetoksydwufenyl, kwas 6-amino-1-hydroksy-2-[4'-(2"-sulfofenyloazo)-2'-metoksy-5'-metylofenyloazo]-naftaleno-3,5-dwusulfonowy.

Do barwników w grupie D: kwas 2-(4'-amino-2'-metylofenyloazo)-naftaleno-4,8-dwusulfonowy, kwas 2-(4'-amino-2'-acetyloaminofenyloazo)-naftaleno-5,7-dwusulfonowy, kwas 2-(4'-amino-2'-ureidofenyloazo)-naftaleno-3,8,8-trójsulfonowy, kwas 4-nitro-4'-(4"-metyloaminofenyloazo)-stylbeno-2,2'-dwusulfonowy, kwas 4-nitro-4'-(4"-amino-2"-metylo-5"-metoksyfenyloazo)-stylbeno-2,2'-dwusulfonowy, kwas 2-(4'-amino-2'-acetyloaminofenyloazo)-naftaleno-4,8-dwusulfonowy, kwas 4-amino-2-metyloazobenzeno-2',5'-dwusulfonowy, kwas 4-[4'-(2",5"-dwusulfofenyloazo)-2',5'-dwumetylofenyloazo]-1-naftyloamino-8-sulfonowy, kwas 4-[4'-(2",5",7"-trójsulfonaftylo-1-azo)-2',5'-dwumetylofenyloazo]-1-naftyloamino-6-sulfonowy, kwas 4-[4'-(2",5",7"-trójsulfonaftylo-1-azo)-2',5'-dwumetylofenyloazo]-1-naftyloamino-7-sulfonowy, kwas 4-[4'-(2",5",7"-trójsulfonaftylo-1-azo)-naftylo-1-azo]-1-naftyloamino-6-sulfonowy, kwas 4-[4'-(2",5"-dwusulfofenyloazo)-6'-sulfonaftylo-1-azo]-1-naftyloamino-8-sulfonowy, kwas 4-[4'-(4"-sulfofenyloazo)-2'-sulfofenyloazo]-1-naftyloamino-6-sulfonowy.

Do barwników w grupie E: 1-(2',5'-dwuchloro-4'-sulfofenylo)-3-metylo-4-(3"-amino-4"-sulfofenyloazo)-5-pirazolon, 1-(4'-sulfofenylo)-3-karboksy-4-(4"-amino-3"-sulfofenyloazo)-5-pirazolon, 1-(2'-metylo-5'-sulfofenylo)-3-metylo-4-(4"-amino-3"-sulfofenyloazo)-5-pirazolon, 1-(2'-sulfofenylo)-3-metylo-4-(3"-amino-4"-sulfofenyloazo)-5-pirazolon, kwas

4-amino-4'-(3"-metylo-1"-fenylo-4"-pirazono-5"-
-azo)-stylbeno-2,2'-dwusulfonowy, kwas 4-amino-4'-
-(2"-hydroksy-3',6"-dwusulfo-1"-naftyloazo)-styl-
beno-2,2'-dwusulfonowy, kwas 8-acetyloamino-1-
-hydroksy-2-(3'-amino-4'-sulfofenyloazo)-naftaleno-
-3,6-dwusulfonowy, kwas 7-(3'-sulfofenyloamino)-
-1-hydroksy-2-(4'-amino-2'-karboksyfenyloazo)-naf-
taleno-3-sulfonowy, kwas 8-fenyloamino-1-hydrok-
sy-2-(4'-amino-2'-sulfofenyloazo)-naftaleno-3,6-
-dwusulfonowy, kwas 6-acetyloamino-1-hydroksy-
-2-(5'-amino-2'-sulfofenyloazo)-naftaleno-3-sulfo-
ny, kwas 6-ureido-1-hydroksy-2-(5'-amino-2'-sulfo-
fenyloazo)-naftaleno-3-sulfonowy, kwas 8-benzoilo-
amino-1-hydroksy-2-(5'-amino-2'-sulfofenyloazo)-
-naftaleno-3,6-dwusulfonowy, 1-(4',8-dwusulfonafty-
lo-2'-)-3-metylo-4-(5"-amino-2"-sulfofenyloazo)-5-
-pirazonon, 1-(2'-sulfofenylo)-3-karboksy-4-(5"-ami-
no-2"-sulfofenyloazo)-5-pirazolon, 1-(2',5'-dwuchlo-
ro-4'-sulfofenylo)-3-metylo-4-(5"-amino-2"-sulfofe-
nyloazo)-5-pirazolon.

Do barwników w grupie F: 1-(3'-aminofenylo)-3-
-metylo-4-(2',5'-dwusulfofenyloazo)-5-pirazolon, 1-
-(3'-aminofenylo)-3-karboksy-4-(2'-karboksy-4'-sul-
fofenyloazo)-5-pirazolon, kwas 4-amino-4'-[3"-me-
tylo-4"-2'",5"-dwusulfofenyloazo)-1"-pirazononylo-
-5"]-stylbeno-2,2'-dwusulfonowy, 1-(3'-aminofenylo)-
-3-karboksy-4-[4"-2'",5"-dwusulfofenyloazo)-2"-
-metoksy-5"-metylofenyloazo]-5-pirazolon.

Do barwników w grupie G: Kompleks miedzio-
wy kwasu 8-amino-1-hydroksy-2-(2'-hydroksy-5'-
sulfofenyloazo)-naftaleno-3,6-dwusulfonowego, kom-
pleks miedziowy kwasu 6-amino-1-hydroksy-2-(2'-
-hydroksy-5'-sulfofenyloazo)-naftaleno-3-sulfo-
nowego, kompleks miedziowy kwasu 6-amino-1-hy-
droksy-2-(2'-hydroksy-5'-sulfofenyloazo)-naftaleno-
-3,5-dwusulfonowego, kompleks miedziowy kwasu
8-amino-1-hydroksy-2-(2'-hydroksy-3'-chloro-5'-
-sulfofenyloazo)-naftaleno-3,6-dwusulfonowego,
kompleks miedziowy kwasu 8-amino-1-hydroksy-
-2-[4'-(2"-sulfofenyloazo)-2'-metoksy-5'-metylofeny-
loazo]-naftaleno-3,6-dwusulfonowego, kompleks
miedziowy kwasu 6-amino-1-hydroksy-2-[4'-(2",5"-
dwusulfofenyloazo)-2'-metoksy-5'-metylofenyloazo]-
-naftaleno-3-dwusulfonowego, kompleks miedziowy
1-(3'-amino-4'-sulfofenylo)-3-metylo-4-[4"-2'",5"-
-dwusulfofenyloazo)-2"-metoksy-5"-metylofenylo-
azo]-5-pirazolonu, kompleks miedziowy kwasu 7-
(4'-amino-3'-sulfoanilino)-1-hydroksy-2-[4'-(2'",
5"-dwusulfofenyloazo)-2"-metoksy-5"-metylofeny-
loazo]-naftaleno-3-sulfonowego, kompleks miedzio-
wy kwasu 6-(4'-amino-3'-sulfoanilino)-1-hydroksy-
-2-(2'-karboksyfenyloazo)-naftaleno-3-sulfonowego.

Do barwników w grupie H: kwas 3-(3'-amino-4'-
sulfofenylo)-sulfamylomiedziofalcocyanino-tri-3-
-sulfonowy, kwas 4-(3'-amino-4'-sulfofenylo)-sulfa-
mylo-miedziofalcocyanino-tri-4-sulfonowy, kwas 3-
-(3'- lub 4'-aminofenylo)-sulfamylomiedziofalcocya-
ninino-3-sulfonamido-dwu-3-sulfonowy.

Do barwników w grupie I: kwas 4-amino-2'-ni-
trodwufenyloamino-3,4-dwusulfonowy.

Nowe reaktywne barwniki wytwarzane sposobem
według wynalazku, które stanowią bardzo warto-
ściowe produkty do barwienia tekstylnych materia-
łów celulozowych, zawierających bawełnę naturalną
lub regenerowaną, zwłaszcza w procesach barwienia

kąpielowego, mogą być również stosowane do dru-
kowania tkanin, przy czym barwniki te należy sto-
sować ze środkami wiążącymi kwas, takimi jak
wodorotlenek sodu, węglan sodu, fosforan, krze-
mian, lub kwaśny węglan. Środek wiążący kwas
może być użyty do barwionych materiałów celu-
lozowych przed, podczas lub po naniesieniu barw-
nika. Nowe barwniki stosowane w powyższy spo-
sób reagują z celulozą, dając żywe odcienie o bar-
dzo dużej odporności na pranie.

Niżej podane przykłady objaśniają wynalazek nie
ograniczając jego zakresu, przy czym podane części
oznaczają części wagowe.

Przykład I. Do oziębianego lodem roztworu
11,4 części (0,0207 mola) soli trójsodowej kwasu
1-(4'-sulfofenylo)-3-karboksy-4-(2"-sulfo-5"-amino-
fenyloazo)-5-pirazolonu w 200 częściach wody,
wprowadzono powoli roztwór 3,7 części (0,02 mole
chlorku cyjanurowego w 30 częściach acetonu, zo-
bojętniając wydzielający się kwas za pomocą 20
części 1 N roztworu wodnego NaOH, dodawanego
powoli.

Do mieszaniny poreakcyjnej dodano roztwór 4,5
części (0,01 mola) soli dwusodowej kwasu 4,4'-dwi-
aminodwufenylokarbamido-2,2'-dwusulfonowego w
100 częściach wody i mieszano w temperaturze
około 35°C w ciągu 1,5 godzin dodając porcjami
20 części 1 N roztworu wodnego NaOH, w celu
utrzymania obojętnego odczynu środowiska reakcji,
po czym dodano 100 części KCl, osad odsączono
i wysuszono w temperaturze 50°C. Otrzymano barw-
nik w postaci żółtego proszku, zawierającego w czą-
steczce 2,08 gramoatomów chloru. Barwnik zasto-
sowany do tekstylnych materiałów celulozowych
w obecności środków wiążących kwas, dawał zie-
lonkawo-żółte wybarwienia o bardzo dobrej odpor-
ności na działanie światła i pranie.

Utrwalenie powyższego barwnika określono na
materiałach bawełnianych i jedwabiu wiskozowym
barwionych w kąpeli o temperaturze 80°C, przy
stosunku kąpeli do wybarwionego materiału 5 : 1
i 20 : 1, w następujący sposób.

$\frac{1}{2000}$ mola barwnika rozpuszczono w wodzie i roz-
cieńczono do odpowiedniej objętości kąpeli odpo-
wiadającej stosunkowi do wybarwionego materiału
jak 5 : 1 i 20 : 1. Do otrzymanego roztworu dodano
zwykłej soli w ilości 60 g/l i ogrzano do tempera-
tury 80°C, po czym wprowadzono wybarwiony ma-
teriał w postaci pasemka o wadze 5 g w przypad-
ku barwienia bawełny w kąpeli 20 : 1, a w trzech
pozostałych przypadkach w postaci ścinków ma-
teriału. Proces barwienia prowadzono w ciągu 30
minut w temperaturze 80°C, po czym dodano
20 g/l węglanu sodowego i kontynuowano barwie-
nie w ciągu 1 godziny w tej samej temperaturze.
Materiały wyjęte z kąpeli płukano wodą w ilości
20 : 1 w stosunku do materiału, w temperaturze
80°C w ciągu 30 minut.

Zawartość barwnika w świeżej kąpeli, w ką-
peli wyczerpanej i w wodzie z przemycia określo-
no spektrofotometrem absorbcyjnym i uzyskano
poniższy stopień utrwalenia barwnika na barwio-
nym materiale, wyrażony w %.

Materiał	Stosunek płynu do materiału	
	5:1	20:1
bawełna	76%	75%
jedwab wiskozowy	91%	87%

W podobnych warunkach barwienia, lecz przy użyciu barwnika w ilości odpowiadającej stężeniu $\frac{1}{600}$ mola i ilości soli 100 g/l, uzyskano następujący stopień utrwalenia barwnika.

Materiał	5:1		20:1
	70%	72%	81%
bawełna	70%	72%	
jedwab wiskozowy	90%	81%	

Powyższy barwnik dał niezwykle wysoki stopień utrwalenia nie tylko w procesie barwienia z kąpieli, lecz również w zastosowaniu do drukowania. Stopień utrwalenia wynoszący 85%, a nawet powyżej uzyskano przy użyciu barwnika w postaci pasty drukarskiej, zawierającej węglan sodowy. Otrzymano wybarwienia o bardzo dużej odporności na pranie.

W tablicy I podano dalsze przykłady wytwarzania barwników w sposób według wynalazku opisany w przykładzie I, z tą różnicą, że zamiast 11,4 części (0,0207 mola) soli trójsodowej 1-(4'-sulfofenylo)-3-karboksy-4-(2"-sulfo-5"-aminofenyloazo)-5-pirazolonu, w każdym przypadku równoważną ilość barwnika wymienionego w kolumnie 2 w tablicy I. W kolumnie 3 tej tablicy podano odcień materiału celulozowego po wybarwieniu w obecności środka wiążącego kwas.

Tablica I

Przykład	2	3
II	Sól trójsodowa kwasu 2-(4'-amino-2'-ureidofenyloazo)-naftaleno-3,6,8-trójsulfonowego	żółty
III	Sól trójsodowa kwasu 6-(1',5'-dwusulfonaftylo-2'-azo)-2-metyloamino-5-naftolo-7-sulfonowego	czerwona-wo-pomarańczowy
IV	Sól dwusodowa 1-(2',5'-dwuchloro-4'-sulfofenylo)-4(5"-amino-2"-sulfofenylo-azo)-3-metylo-5-pirazolonu	zielonkawo-żółty
V	Sól dwusodowa kwasu 7-fenyloazo-1-amino-8-naftolo-3,6-dwusulfonowego	niebiesko-czerwony
VI	Sól trójsodowa kwasu 7-(2'-sulfofenyloazo)-1-amino-8-naftolo-3,6-dwusulfonowego	niebiesko-czerwony
VII	Sól trójsodowa kwasu 4-[4'-(2",5"-dwusulfofenyloazo)-2',5'-dwumetylofenyloazo]-1-naftyloamino-8-sulfonowego	pomarańczowy
VIII	Sól trójsodowa kompleksu miedziowego kwasu 7-(2'-hydroksy-3'-chloro-5'-sulfofenyloazo)-1-amino-8-naftolo-3,6-dwusulfonowego	purpurowy

Przykład	2	3
IX	Sól trójsodowa kompleksu miedziowego kwasu 6-(2'-hydroksy-3',5'-dwusulfofenyloazo)-2-metyloamino-5-naftolo-7-sulfonowego	rubinowy
X	Sól czterodosodowa kompleksu miedziowego kwasu 6-(2'-hydroksy-3',5'-dwusulfofenyloazo)-2-amino-5-naftylo-1,7-dwusulfonowego	rubinowy
XI	Sól dwusodowa kwasu 1-amino-4-(4'-aminoanilino)-antrachinonon-2,3'-dwusulfonowego	zielonkawo-niebieski
XII	Sól dwusodowa kwasu 1-amino-4-(4'-metyloaminoanilino)-antrachinonon-2,3'-dwusulfonowego	niebieski
XIII	Sól dwusodowa kwasu 1-amino-4-(3'-aminoanilino)-antrachinonon-2,4'-dwusulfonowego	niebieski
XIV	Sól dwusodowa kwasu 1-amino-4-(3'-amino-2',4',6'-trójmetyloanilino)-antrachinonon-2,5'-dwusulfonowego	czerwonawo-niebieski
XV	Sól dwusodowa kwasu 6-amino-1-hydroksy-2-(2'-sulfofenyloazo)-naftaleno-3-sulfonowego	pomarańczowy
XVI	Sól trójsodowa kwasu 6-amino-1-hydroksy-2-(2',5'-dwusulfofenyloazo)-naftaleno-3-sulfonowego	pomarańczowy
XVII	Sól dwusodowa kwasu 6-metyloamino-1-hydroksy-2-(2'-sulfonyloazo)-naftaleno-3-sulfonowego	pomarańczowy
XVIII	Sól dwusodowa kwasu 7-metyloamino-2-(4'-metoksy-2'-sulfofenyloazo)-1-naftolo-3-sulfonowego	czerwony
XIX	Sól trójsodowa kwasu 8-(3'-aminobenzozolamino)-2-(2'-sulfofenyloazo)-1-naftolo-3,6-dwusulfonowego	niebiesko-czerwony
XX	Sól czterodosodowa kwasu 8-amino-1-hydroksy-2,2'-azonaftaleno-1',3,5',6-czterosulfonowego	niebiesko-czerwony
XXI	Sól trójsodowa kwasu 8-amino-1-hydroksy-2,2'-azonaftaleno-1',3,6-trójsulfonowego	niebiesko-czerwony
XXII	Sól dwusodowa kwasu 6-amino-2-(4'-metoksy-2'-sulfofenyloazo)-1-naftolo-3-sulfonowego	szkarłat
XXIII	Sól dwusodowa kwasu 6-metyloamino-2-(4'-metoksy-2'-sulfofenyloazo)-1-naftolo-3-sulfonowego	szkarłat
XXIV	Sól trójsodowa kwasu 6-amino-1-hydroksy-2,2'-azonaftaleno-1',3,5'-trójsulfonowego	czerwonawo-pomarańczowy
XXV	Sól trójsodowa kwasu 7-amino-1-hydroksy-2,2'-azonaftaleno-1',3,5'-trójsulfonowego	czerwony
XXVI	Sól czterodosodowa kwasu 6-amino-1-hydroksy-2,2'-azonaftaleno-1',3,5,5'-czterosulfonowego	czerwona-wo-pomarańczowym

Tablica I c.d.

Przykład	2	3
XXVII	Sól trójsodowa kwasu 8-amino-2-[4'-(2"-sulfofenyloazo)-2'-metoksy-5'-metylofenyloazo]-1-naftolo-3,6-dwusulfonowego	granatowy
XXVIII	Sól dwusodowa kwasu 2-(4'-amino-2'-metylofenyloazo)-naftaleno-4,8-dwusulfonowego	żółty
XXIX	Sól dwusodowa kwasu 2-(4'-amino-2'-acetyloaminofenyloazo)-naftaleno-5,7-dwusulfonowego	żółty
XXX	Sól dwusodowa kwasu 4-nitro-4'-(4"-metyloaminofenyloazo)-stylobeno-2,2'-dwusulfonowego	żółty
XXXI	Sól czterosodowa kwasu 4-[4'-(2",5",7"-trójsulfonafitylo-1-azo)2',5'-dwumetylofenyloazo]-1-naftyloamino-6-sulfonowego	brunatno-żółtawy brunatny z odcieniem pomarańczowym
XXXII	Sól trójsodowa kwasu 4-[4'-(4"-sulfofenyloazo)-2'-sulfofenyloazo]-1-naftyloamino-6-sulfonowego	żółty
XXXIII	Sól trójsodowa 1-(4'-sulfofenylo)-3-karboksy-4-(4"-amino-3"-sulfofenyloazo)-5-pirazolonu	żółty
XXXIV	Sól trójsodowa kwasu 8-acetyloamino-2-(3'-amino-4'-sulfofenyloazo)-1-naftolo-3,6-dwusulfonowego	czerwony
XXXV	Sól trójsodowa kwasu 8-fenyloamino-2-(4'-amino-2'-sulfofenyloazo)-1-naftolo-3,6-dwusulfonowego	niebieski
XXXVI	Sól dwusodowa kwasu 6-ureido-2-(5'-amino-2'-sulfofenyloazo)-1-naftolo-3-sulfonowego	pomarańczowy
XXXVII	Sól trójsodowa kwasu 8-benzoilamino-2-(5'-amino-2'-sulfofenyloazo)-1-naftolo-3,6-dwusulfonowego	niebiesko-czerwony
XXXVIII	Sól trójsodowa 1-(4',8'-dwusulfonafitylo)-2'-3-metylo-4-(5"-amino-2"-sulfofenyloazo)-5-pirazolonu	żółty
XXXIX	Sól trójsodowa 1-(2'-metylo-3'-amino-5'-sulfofenylo)-3-karboksy-4-(2"-sulfofenyloazo)-5-pirazolonu	żółty
XL	Sól trójsodowa kompleksu miedziowego kwasu 6-amino-2-(2'-hydroksy-5'-sulfofenyloazo)-1-naftolo-3,5-dwusulfonowego	rubinowy
XLI	Sól trójsodowa kompleksu miedziowego kwasu 6-metyloamino-2-[4'-(2",5"-dwusulfofenyloazo)-2'-metoksy-5'-metylofenyloazo]-1-naftolo-3-sulfonowego	granatowy
XLII	Sól trójsodowa kompleksu miedziowego kwasu 8-amino-1,2-dwuhydroksy-1',2'-azonaftaleno-3,4',6'-trójsulfonowego	niebieski

Przykład	2	3
XLIII	Sól czterosodowa kompleksu miedziowego kwasu 8-amino-1,1'-dwuhydroksy-2,2'-azonaftaleno-2,4',6,8'-czterosulfonowego	niebieski
XLIV	Sól trójsodowa kompleksu miedziowego kwasu 8-amino-2-(2'-hydroksy-3'-sulfo-5'-aminofenyloazo)-1-naftolo-5,7-dwusulfonowego	niebieski
XLV	Sól trójsodowa kompleksu miedziowego kwasu 8-amino-2-(2'-hydroksy-4'-sulfo-6'-aminonafitylo-1'-azo)-1-naftolo-5,7-dwusulfonowego	niebieski
XLVI	Sól trójsodowa kompleksu miedziowego kwasu 6-(4'-amino-3'-sulfofenyloamino)-2-(2'-hydroksy-3"-nitro-5"-sulfofenyloazo)-1-naftolo-3-sulfonowego	purpurowy
XLVII	Sól dwusodowa kwasu 4-amino-2'-nitrodwufenyloamino-3,4'-dwusulfonowego	żółty
XLVIII	Sól pięciosodowa kwasu 8-amino-7-(2',5'-dwusulfofenyloazo)-2-(5"-amino-2"-sulfofenyloazo)-1-naftolo-3,6-dwusulfonowego	granatowy
XLIX	Sól trójsodowa kwasu 2-amino-1-(4'-amino-2',5'-dwusulfofenyloazo)-8-ω-naftolo-6-sulfonowego	czerwony
L	Sól czterosodowa kwasu 3-(3'-amino-4'-sulfofenylo)-sulfanilo-miedzioftalocyjanino-trójsulfonowego	turkusowy

Przykład LI. Do oziębionego lodem roztworu 4,5 części (0,01 mola) soli dwusodowej kwasu 4,4'-dwuaminodwufenylokarbamido-3,3'-dwusulfonowego w 100 częściach wody, wprowadzono roztwór 3,7 części (0,02 mole) chlorku cyjanurowego w 30 częściach acetonu, przy czym wydzielający się kwas zobojętniano zasadą, dodając porcjami 20 części 1 N roztworu wodnego NaOH. Do mieszaniny poreakcyjnej dodano roztwór 9,3 (0,02 mola) soli dwusodowej kwasu 2-(4'-amino-2'-metylofenyloazo)-naftaleno-4,8-dwusulfonowego w 200 częściach wody i ogrzewano w temperaturze 35°C w ciągu 20 godzin, stale mieszając i utrzymując obojętny odczyn mieszaniny reakcyjnej przez dodawanie 20 części 1 N roztworu wodnego NaOH. Po zakończeniu reakcji dodano do roztworu 100 części KCl i wytrącony barwnik odsączono, następnie wysuszono w temperaturze 50°C. Otrzymano barwnik w postaci żółtego proszku.

Barwnik zastosowany w obecności środków wiążących kwas do tekstylnych materiałów celulozowych dawał żółte wybarwienia o bardzo dobrej odporności na działanie światła i pranie.

W tablicy II podano dalsze przykłady wytwarzania barwników w sposób według wynalazku opisanego w przykładzie LI, z tą różnicą, że zamiast 4,5 części kwasu 4,4'-dwuaminodwufenylokarbamido-3,3'-dwusulfonowego, użyto równoważne ilości odpowiednich związków wymienionych w kolumnie 2 tablicy II.

Tablica II

Przykład	2
LII	kwas 3,3'-dwuaminodwufenylokarbamido-4,4'-dwusulfonowy
LIII	kwas 3,3'-dwuaminodwufenylokarbamido-6,6'-dwusulfonowy

Przykład LIV. Do oziębionego lodem roztworu 11,4 części (0,0207 mola) soli trójsodowej 1-(4'-sulfofenylo)-3-karboksy-4-(2"-sulfo-5"-aminofenylazo)-5-pirazolonu w 200 częściach wody, wprowadzono roztwór 3,7 części (0,02 mole) chlorku cyjanurowego w 30 częściach acetonu, przy czym wydzielający się kwas zobojętnia zasadę, dodając porcjami 20 części 1 N roztworu wodnego NaOH. Do mieszaniny poreakcyjnej dodano roztwór 4,75 części (0,01 mola) soli dwusodowej kwasu 2,2'-dwumetylo-3,3'-dwuaminodwufenylokarbamido-5,5'-dwusulfonowego w 100 częściach wody i ogrzewano w temperaturze 35°C w ciągu 3,5 godzin, stale mieszając i utrzymując obojętny odczyn mieszaniny reakcyjnej przez dodawanie 20 części 1 N roztworu wodnego NaOH. Po zakończeniu reakcji do roztworu dodano 500 części KCl i wytrącony barwnik odsączono, następnie wysuszono w temperaturze 50°C. Otrzymano barwnik w postaci żółtego proszku. Barwnik zastosowany do tekstylnych materiałów celulozowych w obecności środków wiążących kwas dawał zielonkawo-żółte wybarwienia o bardzo dobrej odporności na działanie światła i pranie.

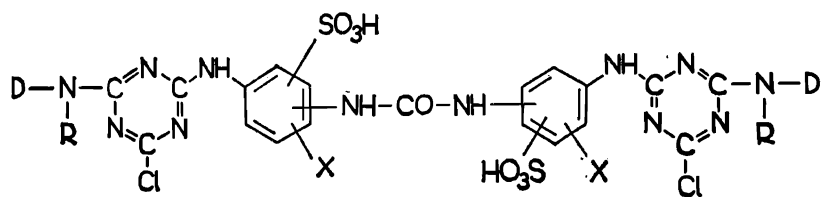
Przykład LV. Do kwaśnego, oziębionego roztworu 4,5 części (0,01 mola) soli dwusodowej kwasu 4,4'-dwuaminodwufenylokarbamido-2,2'-dwusulfonowego w 100 częściach wody, wprowadzono roztwór 3,7-części (0,02 mole) chlorku cyjanurowego w 30 częściach acetonu, przy czym wydzielający się kwas zobojętniono zasadą, dając porcjami 20 części 1 N roztworu wodnego NaOH. Do mieszaniny poreakcyjnej dodano roztwór 4,2 części (0,02 mola) soli sodowej kwasu 1,3-fenilenodwuamino-4-sulfonowego w 100 częściach wody i ogrzewano w ciągu 20 godzin w temperaturze 35°C, stale mieszając i utrzymując obojętny odczyn mieszaniny reakcyjnej przez dodawanie 20 części 1 N roztworu wodnego NaOH. Po zakończeniu reakcji mieszaninę oziębiono do temperatury 0°C, po czym dodano 25 części 2 N roztworu kwasu solnego i 10 części 2 N roztworu azotynu sodowego, następnie, po upływie 30 minut, dodano kwas amidosulfonowy w celu rozłożenia nadmiaru kwasu azotawego, następnie roztwór 6,75 części (0,0207 mola) soli dwusodowej 1-(4'-sulfofenylo)-3-karboksy-5-pirazolonu w 100 częściach wody. Po zakończeniu reakcji sprzęgania dodano 1 N roztwór wodny NaOH, doprowadzając odczyn mieszaniny do wartości pH 7. Po upływie 1 godziny dodano 100 części KCl i wytrącony barwnik odsączono oraz wysuszono w temperaturze 50°C. Otrzymany barwnik w postaci żółtego proszku wykazywał właściwości analogiczne jak barwnik otrzymany według przykładu I.

Przykład LVI. Do oziębionego lodem roztworu 4,5 części (0,01 mola) soli dwusodowej kwasu

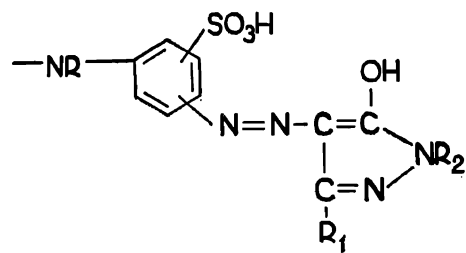
4,4'-dwuaminodwufenylokarbamido-2,2'-dwusulfonowego w 100 częściach wody, dodano roztwór 3,7-części (0,02 mola) chlorku cyjanurowego w 30 częściach acetonu, przy czym wydzielający się kwas zobojętniano, dodając porcjami 20 części 1 N roztworu wodnego NaOH. Po zakończeniu reakcji dodano roztwór 5,2 części (0,02 mole) soli jednosodowej kwasu 2-amino-5-naftolo-7-sulfonowego w 100 częściach wody i ogrzewano w temperaturze 35°C w ciągu 4 godzin stale mieszając i utrzymując obojętny odczyn mieszaniny przez dodawanie 20 części 1 N roztworu wodnego NaOH. Po oziębieniu mieszaniny poreakcyjnej do temperatury 0°C, dodano roztwór soli dwuazoniowej otrzymanej z 5,9 części (0,02 mola) soli dwusodowej kwasu anilino-2,5-dwusulfonowego w 100 częściach wody, następnie dodano odpowiednią ilość 1 N roztworu NaOH do uzyskania odczynu mieszaniny reakcyjnej o wartości pH 7 i mieszano w ciągu 1 godziny. Po zakończeniu reakcji dodano 100 części KCl i wytrącony pomarańczowy barwnik odsączono oraz wysuszono w temperaturze 50°C. Barwnik zastosowany do tekstylnych materiałów celulozowych w obecności środka wiążącego kwas dawał żółte wybarwienia o bardzo dobrej odporności na działanie światła i pranie.

Zastrzeżenie patentowe

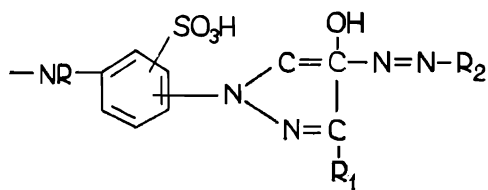
Sposób wytwarzania barwników reaktywnych o ogólnym wzorze 1, w którym R oznacza atom wodoru lub grupę alkilową, X oznacza atom wodoru, chloru lub grupę metylową a grupa D-N(R)- oznacza rodnik barwnika rozpuszczalnego w wodzie z grupy barwników azowych, antrachinonowych lub ftalocyjaninowych, takich jak mono- lub dwuazowych, ewentualnie w postaci związku kompleksowego z metalem, **znamienny tym**, że chlorek cyjanurowy poddaje się reakcji w proporcji równomolowej, w dowolnej kolejności, z barwnikiem rozpuszczalnym w wodzie o ogólnym wzorze D-NHR, w którym grupa D-N(R)- ma wyżej podane znaczenie i z połową równoważnika molowego kwasu dwusulfonowego dwuaminodwufenylo-mocznika ewentualnie zawierającego przy każdym pierścieniu benzenowym jako podstawnik atom chloru lub grupę metylową, lub poddaje się tetrazowaniu aromatyczną dwuazynę o ogólnym wzorze 9, w którym X oznacza atom wodoru, chloru lub grupę metylową, a Ar oznacza pierścień aromatyczny, następnie sprzęga się ze składnikiem biernym, takim jak fenol, naftol, aminonaftol, pirazolon lub amina aromatyczna, w proporcji molowej jak 1 : 2, lub chlorek cyjanurowy poddaje się kondensacji z połową równoważnika molowego kwasu dwusulfonowego dwuaminodwufenylo-mocznika, następnie z jednym równoważnikiem molowym związku aromatycznego zawierającego grupę aminową zdolną do acylowania i jeszcze zdolnego po kondensacji do sprzęgania ze związkiem dwuazoniowym, po czym otrzymany produkt reakcji sprzęga się z dwoma równoważnikami molowymi dwuazowanej aminy aromatycznej.



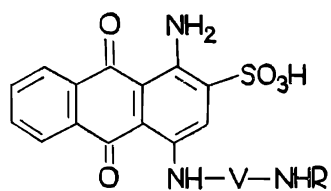
WZÓR 1



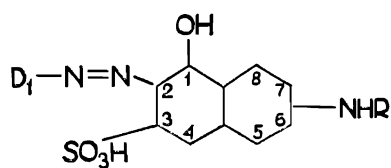
WZÓR 2



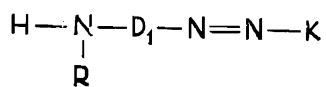
WZÓR 3



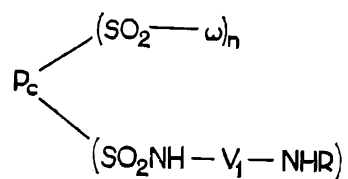
WZÓR 4



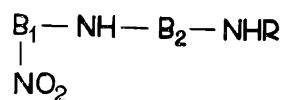
WZÓR 5



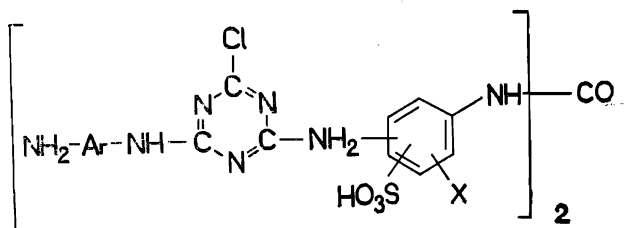
WZÓR 6



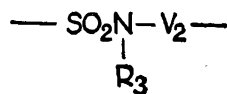
WZÓR 7



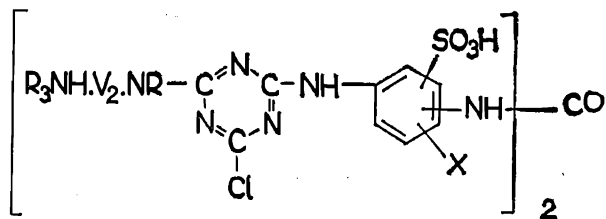
WZÓR 8



WZÓR 9



WZÓR 10



WZÓR 11