



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 09.03.77 (P. 196540)

Pierwszeństwo: 10.03.76 Wielka Brytania

Zgłoszenie ogłoszono: 27.02.78

Opis patentowy opublikowano: 20.08.1979

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Int. Cl.²
C09B 57/00

Twórca wynalazku: _____

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

Sposób wytwarzania barwników

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania barwników zawierających nowy heterocykliczny układ chromoforowy, nadających się do barwienia wyrobów włókienniczych.

Barwniki wytwarzane sposobem według wynalazku obejmuje wzór ogólny 1, w którym R¹ i R² niezależnie oznaczają rodnik naftyłowy lub rodnik fenyłowy ewentualnie podstawiony co najmniej jednym podstawnikiem wybranym z grupy obejmującej takie podstawniki, jak grupa nitrowa, atom chlorowca, rodnik alkilowy, alkoksy, fenyłowy, alkoksyfenyłowy, grupa sulfonowa, chlorosulfonyłowa, fenyloaminosulfonyłowa, alkoksykarbonyłowa, aminowa, alkiloaminowa, dwualkiloaminowa i acyloaminowa, a X¹ i X² niezależnie oznaczają atom wodoru, chloru lub bromu albo rodnik alkilowy.

W powyższej definicji wzoru 1 określenia „alkil” i „alkoksy” występujące samoistnie, jak np. rodnik alkilowy lub rodnik alkoksy, lub w określeniach złożonych, np. rodnik alkoksyfenyłowy, grupa dwualkiloaminowa itp., oznaczają grupę zawierającą od 1 do 4 atomów węgla. Również określenie „grupa acyloaminowa” oznacza grupę zawierającą od 1 do 4 atomów węgla.

Według wynalazku, sposób wytwarzania barwników o wyżej zdefiniowanym wzorze 1 polega na poddaniu reakcji związku o wzorze 2 lub 3, ewentualnie podstawionego jednym lub więcej atomami chlorowca, z kwasem fenylooctowym

2

lub jego estrem albo z kwasem α -chlorowco- lub α -hydrokso-fenylooctowym lub jego estrem pod warunkiem, że w przypadku użycia związku o wzorze 2 co najmniej jeden z obydwu reagentów jest podstawiony atomem chlorowca lub grupą hydrokso. Pierścień użytego kwasu fenylooctowego lub jego pochodnej może zawierać podstawniki takie jak grupa nitrowa, rodnik alkilowy, rodnik alkoksy, grupa acyloaminowa lub atom chlorowca.

Gdy stosuje się związek wyjściowy o wzorze 3, wówczas otrzymuje się bezpośrednio produkt o wzorze 1. Jednakże, gdy stosuje się związek wyjściowy o wzorze 2, wówczas może się okazać konieczne dodatkowe utlenianie otrzymanego produktu początkowego. W pewnych przypadkach utlenienie to przebiega samorzutnie w obecności powietrza, w innych natomiast korzystne jest potraktowanie tego produktu środkiem utleniającym, np. wodnym roztworem nadtlenu wodoru lub nadsiarczanem potasu.

Reakcję prowadzi się dogodnie ogrzewając razem oba reagenty w podwyższonej temperaturze, ewentualnie w obecności obojętnej cieczy organicznej (takiej jak dwu- lub trójchlorobenzen) albo w obecności kwasu (takiego jak kwas octowy lub siarkowy) albo w obecności środka kwasowego (takiego jak chlorek cynku). W razie potrzeby obojętną cieczą organiczną można stosować łącznie z kwasem lub środkiem kwasowym.

Otrzymany produkt wydziela się następnie w typowy sposób, na przykład przez odsączenie (gdy jest nierozpuszczalny w środowisku reakcyjnym) albo przez dodanie cieczy wytrącającej produkt z roztworu i odsączenie osadu.

W przypadku gdy korzystne jest przeprowadzenie wspomnianego utleniania oddzielnie, operację taką przeprowadza się dogodnie, na przykład, przez wydzielenie początkowego produktu reakcji i poddanie go utlenianiu, na przykład w mieszaninie kwasu octowego i wodnego roztworu nadtlenku wodoru lub kwasu azotowego. Alternatywnie, utlenianie to można przeprowadzić bez wydzielenia początkowego produktu reakcji, dodając środek utleniający, na przykład kwas azotowy, do mieszaniny reakcyjnej.

Jako przykład konkretnych związków o wzorze 2 lub 3 można wymienić 1,4-benzochinon, hydrochinon, 2,5-dwuchloro-1,4-benzochinon, 2,3,5,6-tetrachloro-1,4-benzochinon (chloranil) i 2,3,5,6-tetrabromo-1,4-benzochinon (bromanil).

Przykładami kwasów lub estrów, które stosuje się w sposobie według wynalazku, są: kwas α -hydroksyfenylooctowy (kwas migdałowy) kwas fenylooctowy, fenylooctan metylu, kwas α -chlorofenylooctowy, kwas 4-nitrofenylooctowy, kwas 4-acetyloaminofenylooctowy lub kwas 4-metoksyfenylooctowy.

Barwniki o wzorze 1 zawierają wspomniany nowy układ chromoforowy i ewentualnie inne podstawniki, które zazwyczaj są obecne w barwnikach. Sposób według wynalazku dotyczy syntezy wymienionego układu chromoforowego. Mając barwniki wytworzone tym sposobem można typowymi sposobami wprowadzić inne podstawniki albo przekształcić już obecne w cząsteczce.

Tak więc można przeprowadzić na przykład następujące reakcje:

(a) grupy sulfonowe można wprowadzić metodą sulfonowania, a grupy chlorosulfonowe przez reakcję z kwasem chlorosulfonowym,

(b) grupy nitrowe można wprowadzić przez nitrowanie,

(c) grupy hydroksylowe można przekształcić w grupy acyloksy działając środkiem acylującym,

(d) grupy nitrowe można zredukować do grup aminowych,

(e) grupy aminowe można przekształcić w grupy acyloaminowe działając środkami acylującymi,

(f) trzeciorzędowe grupy aminowe można przekształcić w czwartorzędowe grupy aminowe.

W razie potrzeby, wymieniony układ chromoforowy można także wbudować do innych układów barwnych. Na przykład barwniki zawierające wymieniony układ chromoforowy jak i układ azowy można wytworzyć sprzęgając zdwuazowaną aminę z barwnikiem otrzymanym sposobem według wynalazku, zawierającym fenolową grupę hydroksylową. Alternatywnie, barwnik otrzymany według wynalazku zawierający dwuazującą się grupę aminową, może być zdwuazowany a następnie sprzęgnięty ze składnikiem sprzęgającym się. Barwniki zawierające grupę azową można również wytworzyć przez syntezę układu chromoforowego bezpośrednio ze związku pośredniego,

już zawierającego grupę azową. Z kolei barwniki zawierające zarówno wymieniony układ chromoforowy jak i układ barwnika nitrowego można wytworzyć na przykład przez kondensację barwnika, otrzymanego według wynalazku, zawierającego resztę aminofenylową z chlorowconitrobenzenem.

Barwniki wytworzone sposobem według wynalazku nadają się do barwienia naturalnych i syntetycznych wyrobów włókienniczych. Barwniki wytwarzane sposobem według wynalazku niezawierające wolnych grup zwiększających ich rozpuszczalność w wodzie (to jest grup kwasu sulfonowego, kwasu karboksylowego lub czwartorzędowych grup amoniowych) nadają się do barwienia syntetycznych wyrobów włókienniczych, na przykład z octanu celulozy z trójoctanu celulozy, wyrobów włókienniczych poliamidowych, np. z poliamidu kwasu heksametylenoadypinowego, poliakrylonitrylu lub korzystnie z poliestrów aromatycznych, np. z politereftalanu etylenu. Wyroby te mogą występować w postaci nici lub przędzy albo w postaci tkanin lub dzianin. W razie potrzeby wyroby z włókien syntetycznych mogą występować w formie mieszanej z innymi wyrobami, na przykład jako mieszaniny poliestrów z celulozą lub wełną.

Wyroby tego rodzaju barwi się korzystnie za pomocą wyżej opisanych nierozpuszczalnych w wodzie barwników przez zanurzenie w kąpeli farbiarskiej stanowiącej wodną zawiesinę jednego lub więcej barwników. Kąpiel barwnika korzystnie zawiera niejonowy, kationowy i/lub anionowy środek powierzchniowoczynny. Następnie kąpiel ogrzewa się w odpowiedniej temperaturze w ciągu określonego czasu. W przypadku barwienia wyrobów włókienniczych z drugorzędowego octanu celulozy korzystne jest prowadzenie procesu barwienia w temperaturze 60—85°C, a w przypadku barwienia wyrobów z trójoctanu celulozy lub poliamidu barwienie przeprowadza się w temperaturze 90—100°C, korzystnie w obecności nośnika takiego jak dwufenyl lub o-hydroksydwufenyl albo w temperaturze powyżej 100°C, korzystnie w 120—140°C, pod ciśnieniem wyższym od atmosferycznego.

Alternatywnie, wodną zawiesinę takiego barwnika można nanosić na wyrób przez napawanie lub drukowanie, a następnie wygrzewać w temperaturze do 230°C, zależnie od rodzaju wyrobu, albo traktować parą. W przypadku stosowania takich metod do wodnej zawiesiny barwnika azowego dodaje się korzystnie zagęstnika, takiego jak guma tragakantowa, guma arabska lub alginian sodowy.

Po przeprowadzeniu procesu barwienia, przed ostatecznym suszeniem korzystnie jest poddać zabarwiony wyrób płukaniu w wodzie lub krótkiemu praniu. W przypadku barwienia wyrobów z poliestrów aromatycznych korzystne jest również poddanie ich obróbce wodnym roztworem alkalicznym, np. roztworem węgla sodowego lub wodorotlenku sodowego. Obróbkę taką przeprowadza się przed namydaniem w celu usunięcia z powierzchni wyrobu barwnika nieutralnego.

Barwniki nierozpuszczalne w wodzie wykazują doskonale powinowactwo i zdolność nawarstwiania na wyrobach włókienniczych z poliestrów aromatycznych, co pozwala na uzyskanie głębokich odcieni.

Otrzymane wybarwienia odznaczają się doskonałą odpornością na światło, na obróbkę moką, na pot oraz w szczególności na obróbkę cieplną prowadzoną na sucho taką jak przeprowadza się w wysokich temperaturach podczas plisowania.

W razie potrzeby, nierozpuszczalne w wodzie barwniki wytwarzane sposobem według wynalazku można stosować do syntetycznych wyrobów włókienniczych w połączeniu z innymi barwnikami zawieszinowymi, np. znanymi z brytyjskich opisów patentowych nr 806271, 835819, 840903, 847175, 852396, 852493, 859899, 865328, 872204, 894012, 908656, 909843, 910306, 913856, 919424, 944513, 944722, 953887, 959816, 960235, 961412, 976218, 993162 i 998858.

Te z barwników wytwarzanych sposobem według wynalazku, które są rozpuszczalne w wodzie ze względu na obecne w nich czwartorzędowe grupy amoniowe, można stosować jako barwniki zasadowe do barwienia wyrobów z poliakrylonitrylu lub do wyrobów poliamidowych i poliestrowych, zawierających grupy kwasowe nadające powinowactwo tym wyrobom do barwników zasadowych.

Barwniki takie można na wyrób nanosić typowym sposobem z kąpieli kwaśnej, obojętnej lub słabo zasadowej, korzystnie o pH w zakresie 3 do 8, w temperaturze 40—120°C, korzystnie 80—120°C, albo metodą druku przy użyciu zagęszczonych past drukarskich zawierających wymienione barwniki.

Te barwniki wytwarzane sposobem według wynalazku, które są rozpuszczalne w wodzie ze względu na obecność grup kwasowych, można stosować do barwienia naturalnych lub syntetycznych wyrobów z poliamidów, takich jak wełna i jedwab lub z poliamidu kwasu heksametylenoadypinowego. Barwniki te można nanosić na wyrób włókienniczy typowym sposobem z kąpieli wodnych, których pH utrzymuje się korzystnie w zakresie 4 do 9.

Te barwniki wytwarzane sposobem według wynalazku, które zawierają kwasowe grupy powodujące rozpuszczalność w wodzie, można stosować do barwienia typowymi metodami celulozowych wyrobów włókienniczych.

Barwniki wytwarzane sposobem według wynalazku można również nanosić na materiały włókiennicze metodami druku sublimacyjnego, a w tym metodami, w których stosuje się obniżone ciśnienie lub warunki mokre lub wilgotne. Barwniki te można również stosować do barwienia w masie.

Nierozpuszczalne barwniki wytwarzane sposobem według wynalazku można również stosować jako pigmenty do zabarwienia atramentów i farb przygotowywanych w zwykły sposób.

Wynalazek ilustrują poniższe przykłady, nie ograniczające jego zakresu. W przykładach tych wszystkie części i procenty podano wagowo.

Przykład I. 2,2 części hydrochinonu, 6,68 części kwasu migdałowego (kwas α -hydroksyfenyloctowy) i 20 części 73% kwasu siarkowego miesza się w ciągu 5 minut w temperaturze 120°C. Następnie mieszaninę się schładza, wylewa do wody, bezbarwny osad odsąca i przemywa wodą, a następnie eterem i suszy.

Mieszaninę, składającą się z 1 części tego osadu, 20 części kwasu octowego i 5 części roztworu nadtlenu wodoru (100 obj.) przez kilka minut ogrzewa się w stanie wrzenia pod chłodnicą zwrotną, następnie rozcieńcza wodą i odsąca pomarańczowy osad, który przemywa się wodą i suszy.

Po krystalizacji z toluenu otrzymuje się 3,7-dwufenylo-2,6-dwuketo-2,6-dwuhydroksybenzo/1,2-

-b:4,5-b¹/dwufuran w postaci pomarańczowych kryształów o temperaturze topnienia 295—296°C. Widmo masowe, widmo w podczerwieni i widmo NMR tego związku potwierdza jego budowę.

Barwnik rozpuszczony w chloroformie tworzy roztwór o λ maks 466 nm i molowym współczynniku absorpcji 50000.

Po zdyspergowaniu w środowisku wodnym barwnik ten barwi wyroby włókiennicze z poliestrów aromatycznych na odciecznie jasnopomarańczowe odznaczające się doskonałą odpornością na światło. Barwnik nie utrwalony na włóknie łatwo usuwa się w obróbce rozcieńczonym, wodnym roztworem wodorotlenku sodowego w temperaturze 80°C.

Przykład II. 2,2 części hydrochinonu, 6,6 części kwasu migdałowego, 20 części kwasu octowego i 1 część kwasu siarkowego miesza się w ciągu 4 godzin w temperaturze wrzenia pod chłodnicą zwrotną, schładza do 30°C, dodaje 2 części roztworu nadtlenu wodoru (100 obj.), miesza w ciągu 1,5 godziny w temperaturze wrzenia, po czym wylewa do 300 części wody z lodem i odsąca wytrącony osad. Po ekstrakcji wrzącym etanolem pozostałość krystalizowano z toluenu, otrzymując taki sam barwnik, jak opisany w przykładzie I.

Przykład III. 5,5 części hydrochinonu i 15,2 części kwasu migdałowego miesza się w ciągu 4 godzin w temperaturze 195—200°C, schładza do 100°C, dodaje 100 części kwasu octowego i 10 części nadtlenu wodoru (100 obj.) i miesza w ciągu 1 godziny w temperaturze wrzenia. Po schłodzeniu odsąca się wytrącony osad, przemywa kwasem octowym i metanolem i wysuszy. Otrzymuje się taki sam barwnik, jak opisany w przykładzie I.

Przykład IV. 4,2 części 1,4-benzochinonu, 18 części kwasu migdałowego i 30 części trójchlorobenzenu miesza się w ciągu 7 godzin w temperaturze 180°C schładza do 20°C i odsąca wytrącony barwnik, który przemywa się toluenem, a następnie lekką frakcją naftową i suszy. Otrzymany barwnik jest identyczny z opisany w przykładzie I.

Przykład V. Mieszaninę 4,9 części chloranolu /2,3,5,6-czterochlorobenzochinonu/, 12 części kwasu migdałowego i 25 części trójchlorobenzenu miesza się w ciągu 20 godzin w 180°C, po czym schładza do 20°C. Wytrącony osad odsąca się, przemywa trójchlorobenzenem i krysta-

lizuje z toluenu. Tak otrzymany osad rozpuszcza się w chloroformie, chloroformowy roztwór ekstrahuje 2% wodnym roztworem węgla sodowego i usuwa chloroform przez oddestylowanie. Otrzymuje się 4,8-dwuchloro-3,7-dwufenylo-2,6-dwuketo-2,6-dwuhydrobenzo/1,2-b:4,5-b¹/dwufuran. Temperatura topnienia produktu wynosi 310–315°C, λ_{maks} w chloroformie 457 nm, a molowy współczynnik absorpcji 45000. Widmo NMR i widmo masowe potwierdzają budowę tego barwnika.

Po zdyspergowaniu w środowisku wodnym barwnik ten barwi wyroby włókiennicze z poliesterów aromatycznych na jasnożółte odcienie.

Przykład VI. 5 części 2,3,5,6-czterochloro-hydrochinonu, 5,7 części kwasu migdałowego i 50 części o-dwuchlorobenzenu miesza się w ciągu 24 godzin w temperaturze wrzenia pod chłodnicą zwrotną, następnie schładza i odsącza wytrącony osad, który oczyszcza się jak opisano w przykładzie V, otrzymując taki sam barwnik.

Przykład VII. Mieszaninę składającą się z 1 części barwnika uzyskanego według przykładu I i 20 części jednowodzianu kwasu siarkowego pozostawia się na 1,5 godziny w temperaturze 0–5°C, następnie wylewa do roztworu chlorku sodowego w temperaturze 0°C, odsącza wytrącony osad przemywa wodnym roztworem chlorku sodowego i suszy.

Analiza wykazuje, że produkt ten jest solą sodową 3,7-dwu/sulfonylo/-2,6-dwuketo-2,6-dwuhydrobenzo/1,2-b:4,5-b¹/dwufuranu.

Otrzymany produkt barwi wełnę i syntetyczne poliamidowe materiały z kąpieli wodnych na jasnopomarańczowe odcienie.

Przykład VIII. 3,6 części 2,5-dwuchloro-hydrochinonu i 6,0 części kwasu migdałowego miesza się w ciągu 2 godzin w 210–220°C, następnie schładza do 120°C, dodaje 25 części toluenu, schładza do 30°C, dodaje acetonu aż do rozpuszczenia produktu. Roztwór po przesączeniu odparowuje się do sucha pod zmniejszonym ciśnieniem i pozostałość krystalizuje z metanolu.

Wyniki analizy wykazują, że produkt stanowi mieszaninę 3,7-dwufenylo-2,6-dwuketo-2,6-dwuhydrobenzo/1,2-b:4,5-b¹/dwufuranu, 4,8-dwuchloro-3,7-dwufenylo-2,6-dwuketo-2,6-dwuhydrobenzo/1,2-b:4,5-b¹/dwufuranu oraz 4- lub 8-chloro-3,7-dwufenylo-2,6-dwuketo-2,6-dwuhydrobenzo/1,2-b:4,5-b¹/dwufuranu. Barwnik rozpuszcza się w chloroformie dając pomarańczowy roztwór o λ_{maks} 460 nm.

Przykład IX. 2,45 części chloranilu, 4 części kwasu fenylooctowego, 0,5 części chlorku cynku i 25 części trójchlorobenzenu miesza się w ciągu 1 $\frac{3}{4}$ godziny w temperaturze 190–200°C, schładza do 20°C, odsącza osad, który przemywa się lekkim eterem naftowym i suszy. Otrzymuje się taki sam produkt jak w przykładzie V i w razie potrzeby można go oczyścić podobnym sposobem.

Przykład X. 1 część barwnika z przykładu I dodaje się stopniowo do 35 części kwasu chlorosulfonowego w temperaturze 0–5°C i miesza w ciągu 30 minut w temperaturze 20°C. Mieszaninę wylewa się do 200 części lodu i wytrącony 3,7-dwu/p-chlorosulfonylofenylo/-2,6-dwuketo-2,6-

-dwuhydrobenzo/1,2-b:4,5-b¹/dwufuran odsącza, przemywa wodą z lodem i suszy.

Przykład XI. 1,1 część produktu z przykładu X dodaje się do 15 części aniliny w temperaturze 0–5°C i miesza w ciągu 30 minut. Mieszaninę wylewa się do rozcieńczonego wodnego roztworu kwasu solnego i wytrącony osad odsącza, przemywa wodą i suszy. Po krystalizacji z pirydyny otrzymuje się 3,7-dwu/p-N-anilinosulfonylofenylo/-2,6-dwuketo-2,6-dwuhydrobenzo/1,2-b:4,5-b¹/dwufuran.

Przykład XII. 1,1 części benzochinonu, 4,4 części kwasu α -chlorofenylooctowego i 25 części trójchlorobenzenu miesza się w ciągu 7 godzin w temperaturze wrzenia, schładza i odsącza wytrącony osad. Po krystalizacji z toluenu otrzymuje się barwnik taki jak w przykładzie I.

Przykład XIII. 4,9 części chloranilu, 10,86 części kwasu 4-nitrofenylooctowego, 2 części chlorku cynku i 50 części trójchlorobenzenu miesza się w ciągu 2 godzin w temperaturze wrzenia i w atmosferze azotu, następnie schładza i odsącza osad, który kolejno przemywa się chlorobenzenem, metanolem, wodą i acetonem i suszy.

Analiza wykazuje, że produkt stanowi 4,8-dwuchloro-3,7-dwu/p-nitrofenylo/-2,6-dwuketo-2,6-dwuhydrobenzo/1,2-b:4,5-b¹/dwufuran.

Produkt ten można stosować jako pigment do farb przez wymieszanie go ze spoiwem na bazie rozpuszczalnika zawierającym dwutlenek tytanu. Otrzymany produkt naniesiony na powierzchnię i po wysuszeniu tworzy żółtą powłokę odznaczającą się doskonałą odpornością na światło.

Przykład XIV. Mieszaninę 4,25 części bromanilu, 8,0 części kwasu fenylooctowego i 25 części trójchlorobenzenu miesza się w ciągu 1 godziny w temperaturze wrzenia, schładza, odsącza wytrącony osad, przemywa go chlorobenzenem, a następnie etanolem i suszy. Analiza wykazuje, że produkt ten stanowi 4,8-dwubromo-3,7-dwufenylo-2,6-dwuketo-2,6-dwuhydrobenzo/1,2-b:4,5-b¹/dwufuran.

1 część tego produktu miesza się z roztworem 5 części etylohydroksyetylocelulozy o małej lepkości w mieszaninie z 5 częściami izopropanolu i 89 częściami alifatycznej frakcji naftowej o temperaturze wrzenia 100–120°C. Uzyskaną farbą drukuje się papier. Zdrukowany i wysuszony papier kontaktuje się z tkaniną poliestrową i wykonuje druk sublimujący przez ogrzewanie ich w prasie pod zmniejszonym ciśnieniem. Druk wykonuje się w ciągu 30 sekund w temperaturze 220°C pod ciśnieniem 680 nm Hg.

Otrzymuje się intensywny żółty druk o dobrej odporności na światło i obróbkę moką.

Produkt uzyskany w tym przykładzie można również stosować do barwienia poliesteru aromatycznego w masie przez zbebnowanie 1 części tego produktu ze 100 częściami rozdrobnionego politereftalanu etylenu, stopienie uzyskanej mieszaniny i przedzenie na włókna w typowych urządzeniach. Otrzymane jasnożółte włókno odznacza się dobrą odpornością na światło, obróbkę moką i obróbkę suchą na gorąco.

Wodną zawiesinę tego produktu można również

nanosić na tkaninę poliestrowo-bawełnianą stosując typową metodę druku, utrwalając następnie barwnik przez parowanie w ciągu 6 minut przegrzaną parą o temperaturze 180°C. Barwnik nieutrwalony usuwa się następnie przez płukanie 0,6% wodnym roztworem wodorotlenku sodowego w temperaturze 80°C. Otrzymuje się jasnożółty druk z zachowaniem doskonałej bieli części niezadrukowanej.

Przykład XV. 4,24 części bromanilu, 4,98 części kawsu p-metoksyfenylooctowego i 25 części trójchlorobenzenu miesza się w ciągu 45 minut w temperaturze wrzenia. Mieszaninę schładza się, dodaje 25 części etanolu. Wytrącony osad odsącza się, przemywa etanolem i suszy, otrzymując 4,8-dwubromo-3,7-dwu/p-metoksyfenylo/-2,6-dwuketo-2,6-dwuhydrobenzo/1,2-b:4,5-b¹/dwufuran w postaci czerwonych igieł z zielonym refleksiem. Produkt rozpuszczony w chloroformie daje jasnoczerwony roztwór o λ_{maks} 532 nm. Po zdyspergowaniu w środowisku wodnym produkt barwi materiały z poliestrów aromatycznych na jasnoczerwone odcienie.

Przykłady XVI—XXIV. Zamiast 4,98 części kwasu p-metoksyfenylooctowego stosowanego w przykładzie XV używano równoważnych ilości kwasów podanych poniżej. Czas reakcji niezbędny do zapewnienia jej przebiegu do końca wynosił od 45 minut do 6 godzin.

Przykład	Kwas fenylloctowy	Barwa produktu
XVI	3,4-dwumetoksyfenylowy	czerwona
XVII	4-tolilowy	żółta
XVIII	4-/4'-metoksyfenyl/-fenylowy	niebieskawo-czerwona
XIX	4-jodofenylowy	żółta
XX	4-chlorofenylowy	żółta
XXI	3,4,5-trójchlorofenylowy	żółta
XXII	naftylowy	szkarłatna
XXIII	3-nitrofenylowy	żółta
XXIV	3-etoksykarbonylofenylowy	żółta

Przykład XXV. 4,24 części bromanilu, 9,4 części 4-N,N-dwuetyloaminofenylooctanu etylu i 10 części trójchlorobenzenu miesza się w ciągu 2 godzin ogrzewając w temperaturze 185—190°C. Mieszaninę schładza się, oddestylowuje z parą wodną rozpuszczalnik i pozostałość krystalizuje z toluenu. Otrzymany produkt stanowi głównie 4,8-dwubromo-3,7-dwu/p-N,N-dwuetyloaminofenylo/-2,6-dwuketo-2,6-dwuhydrobenzo/1,2-b:4,5-b¹/dwufuran. Rozpuszczony w pirydynie daje jasny zielonkawo-turkusowy roztwór λ_{maks} 726 nm i molowym współczynnikiem absorpcji 69000.

Naniesiony z wodnej zawiesiny na materiał z poliestru aromatycznego barwnik ten daje jasny zielonkawo-turkusowy odcień o średniej zdolności nawarstwiania.

Przykład XXVI. W przypadku zastąpienia 9,4 części 4-N,N-dwuetyloaminofenylooctanu etylu stosowanego w przykładzie XXV 9 częściami migdalanu etylu otrzymuje się produkt identyczny z uzyskanym w przykładzie XIV.

Przykład XXVII. 2,5 części produktu z przykładu XIII miele się z 1000 częściami octanu etylu aż do uzyskania drobnej zawiesiny, którą uwodornia się w temperaturze 20°C przy użyciu 1,5 części palladu na węglu drzewnym jako katalizatora. Otrzymany prawie bezbarwny roztwór odsącza się od katalizatora i przesącz (wykazujący tendencję do barwienia się na niebiesko na powietrzu) odparowuje, uzyskując jasnożółty produkt zawierający głównie 4,8-dwuchloro-3,7-dwu/p-aminofenylo/-2,6-dwuketo-2,3,6,7-tetrahydrobenzo/1,2-b:4,5-b¹/dwufuran. Produkt ten miesza się w temperaturze 100°C z 50 częściami kwasu octowego i 5 częściami nadtlenu wodoru (100 obj., 30% wagowych) w ciągu 1 godziny. Wytrącony 4,8-dwuchloro-3,7-dwu/p-aminofenylo/-2,6-dwuketo-2,6-dwuhydrobenzo/1,2-b:4,5-b¹/dwufuran odsącza się, przemywa metanolem i suszy. Produkt jest trudno rozpuszczalny w wielu rozpuszczalnikach organicznych, a w dwumetyloformaidzie daje niebieski roztwór o λ_{maks} 690 nm. Widmo masowe i widmo w podczerwieni w pełni potwierdzają jego budowę.

Po naniesieniu wodnej zawiesiny tego barwnika na materiał z poliestru aromatycznego daje niebieskie zabarwienie o średniej zdolności nawarstwiania i odporności na światło 4—5.

Przykład XXVIII. 1 część barwnika z przykładu XXVII, 20 części kwasu octowego, 20 części bezwodnika octowego i 0,5 części kawsu siarkowego miesza się w ciągu 1 godziny w temperaturze 100°C. Następnie mieszaninę oziębia się do temperatury 20°C i pomarańczowo zabarwiony 4,8-dwuchloro-3,7-dwu/p-acetyloaminofenylo/-2,6-dwuketo-2,6-dwuhydrobenzo/1,2-b:4,5-b¹/dwufuran odsącza się, przemywa kolejno kwasem octowym, wodą i metanolem i suszy. Widmo masowe i widmo w podczerwieni w pełni potwierdza budowę produktu.

Przykład XXIX. 2,94 części 2,5-dwumetylo-3,6-dwubromobenzochinonu, 4,08 części kwasu fenylloctowego i 50 części trójchlorobenzenu miesza się w temperaturze 190—200°C w ciągu 3 godzin, w atmosferze azotu, oddestylowuje tworzącą się wodę. Po schłodzeniu mieszaniny reakcyjnej sączy się w celu oddzielenia nierozpuszczalnej zawartości, po czym przesącz poddaje się destylacji z parą wodną, w celu usunięcia rozpuszczalnika. Otrzymany produkt ekstrahuje się octanem etylu, ekstrakt octanowy odparowuje do sucha, a otrzymaną pozostałość krystalizuje z etanolu. Otrzymuje się 4,8-dwumetylo-3,7-dwufenylo-2,6-dwuketo-2,6-dwuwodorobenzono/1,2-b:4,5-b¹/dwufuran w postaci żółtych kryształów, o temperaturze topnienia 270°C.

Barwnik ten rozpuszcza się w toluenie dając jasnożółty roztwór o λ_{maks} 429 i posiada molowy współczynnik absorpcji 37000.

W postaci zawiesiny w ośrodku wodnym barwnik ten barwi materiały włókiennicze z poliestrów aromatycznych na jasnożółte odcienie, o doskonałej odporności na światło.

Barwnik nie utrwalony na powierzchni materiału włókienniczego usuwa się łatwo w obróbce, po wyjęciu kąpieli barwiącej, rozcieńczonym wodnym roztworem wodorotlenku sodowego w temperaturze 80°C.

Przykład XXX. 2,76 części 2,5-dwumetylohydrochinonu, 7,6 części kwasu migdałowego i 170 części 85% wag. kwasu siarkowego miesza się w temperaturze 20°C w ciągu 20 godzin, po czym wlewa do wody z lodem. Wytrącony 4,8-dwumetylo-3,7-dwufenylo-2,6-dwuketo-2,3,6,7-czterowodorobenzol-1,2-b:4,5-b'/dwufuran odsącza się, przemycywa wodą do usunięcia kwasu i suszy.

Otrzymany produkt pośredni daje się do roztworu 2 części nadsiarczanu potasowego w 50 częściach wody i 25 częściach 2N roztworu węglanu sodowego, po czym całość ogrzewa się w temperaturze 60°C w ciągu 15 minut. Roztwór wlewa się do nadmiaru rozcieńczonego kwasu solnego, odsącza wytrącony barwnik i krystalizuje go z etanolu. Otrzymany produkt jest identyczny z produktem z przykładu XXIX.

Zastrzeżenia patentowe

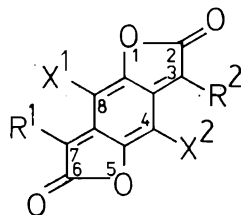
1. Sposób wytwarzania barwników o wzorze ogólnym 1, w którym R¹ i R² niezależnie oznaczają rodnik naftyłowy lub rodnik fenyłowy ewentualnie podstawiony co najmniej jednym podstawnikiem takim jak grupa nitrowa, atom chlorowca, rodnik

alkilowy, alkoksy, fenyłowy, alkoksyfenyłowy, grupa sulfonowa, chlorosulfonyłowa, fenyloaminosulfonyłowa, alkoksykarbonyłowa, aminowa, alkiloaminowa, dwualkiloaminowa i acyloaminowa, a X¹ i X² niezależnie oznaczają atom wodoru, chloru lub bromu albo rodnik alkilowy, **znamienny tym**, że związek o wzorze 2 lub 3, ewentualnie podstawiony jednym lub więcej atomami chlorowca, poddaje się reakcji i z ewentualnie podstawionym kwasem fenylloctowym lub jego estrem albo z ewentualnie podstawionym kwasem α-chlorowco- lub α-hydroksyfenylloctowym lub jego estrem, przy tym gdy stosuje się związek o wzorze 2, wówczas co najmniej jeden z obydwu reagentów jest podstawiony atomem chlorowca lub grupą hydroksy.

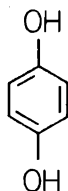
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że poddaje się reakcji związek wyjściowy o wzorze 2 i wytworzony początkowy produkt reakcji traktuje się środkiem utleniającym.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się przez ogrzewanie razem reagentów w obecności obojętnej cieczy organicznej.

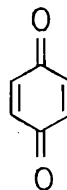
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w obecności kwasu lub środka o charakterze kwasowym.



WZÓR 1



WZÓR 2



WZÓR 3