

POLSKA  
RZECZPOSPOLITA  
LUDOWA



URZĄD  
PATENTOWY  
PRL

# OPIS PATENTOWY

60820

Patent dodatkowy  
do patentu

Zgłoszono: 19.V.1967 (P 120 640)

Pierwszeństwo: 23.V.1966 (Szwajcaria)

Opublikowano: 5.XII.1970

Kl. 22 a, 29/08

MKP C 09 b, 29/08

UKD

Właściciel patentu: CIBA Société Anonyme, Bazylea (Szwajcaria)

## Sposób wytwarzania zasadowych barwników azowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania zasadowych barwników azowych.

Stwierdzono, że uzyskuje się cenne zasadowe barwniki azowe pozbawione kwaśnych grup nadających rozpuszczalność w wodzie, zwłaszcza grup sulfonowych lub karboksylowych, odpowiadające wzorowi ogólnemu 1, w którym A oznacza resztę heterocyklicznej aminy, B oznacza resztę benzenową połączoną z resztą A mostkiem azowych umiejscowionym w położeniu para do zawartej w B grupy aminowej, X oznacza atom wodoru, ewentualnie podstawione grupy alkilową, aryłową, aralkilową lub cykloalkilową, Y oznacza resztę alkilenową, przy której przyłączony jest bezpośrednim wiązaniem do alkilenowego atomu węgla atom azotu z pierścienia heterocyklicznej aminy trzeciorzędowej lub czwartorzędowej, przy czym Y i X mogą tworzyć część heterocyklicznego pierścienia skondensowanego przy B, jeżeli heterocykliczną zdwuazowaną aminę sprzęga się z składnikiem biernym o wzorze 2, w którym B przedstawia resztę benzenową dającą się sprzęgać w położeniu para do grupy aminowej, a X i Y mają wyżej podane znaczenie, lub jeżeli związek o wzorze 3, w którym A, B i X mają wyżej podane znaczenie, a Y<sub>1</sub> oznacza resztę chlorowcoalkilową lub sulfatoalkilową, poddaje się reakcji z drugorzędową lub trzeciorzędową aminą szeregu heterocyklicznego, której atom azotu stanowi jeden lub jedyny atom heterocyklicznego pierścienia heterocyklicznego.

2

W pierwszym wariantcie przedstawionego sposobu stosuje się składniki biernie, zawierające grupy aminowe ewentualnie podstawione na przykład grupami fenyłowymi, benzyłowymi lub cykloheksylowymi korzystnie również ewentualnie podstawionymi grupami alkilowymi, to jest na przykład grupami metylową, etylową, izopropylową, n-heksylową, β-cyanoetylową, β-hydroksyetylową, β-metoksyetylową, β-cyanoetoksyetylową, β-acetoksyetylową lub β-fenoksyetylową. Muszą one jednak zawierać resztę aminoalkilenową, której aminowy atom azotu stanowi heteroatom pierścienia heterocyklicznego zwłaszcza pięcio- lub sześciocłonowego na przykład pierścień pirydynowy, pirymidynowy, morfolinowy lub piperidynowy.

Jako tego rodzaju składniki biernie można wymienić następujące związki przedstawione we wzorach 4—18, ponadto chlorek lub bromek N,2-(N-fenyl-N, β-acetoksyetylo) - aminoetylopirydynowy, chlorek N,2-(N'-fenyl-N', β-cyanoetoksyetylo) - aminoetylopirymidynowy itp. Związki te można otrzymywać przez kondensację odpowiedniej N-halogenoalkilooaniliny z drugorzędową lub trzeciorzędową zasadą heterocykliczną, na przykład z pirydyną, morfoliną, tiomorfoliną, chinoliną, piperidyną, pirymidyną, pirrolidyną itp.

Jako składniki czynne można stosować dowolne dające się dwuazować aminy heterocykliczne, nie zawierające jednak podstawników o charakterze kwasowym nadających rozpuszczalność w wodzie,

zwłaszcza te aminy, które posiadają pięcioczłonowy pierścień heterocykliczny z 2 lub 3 atomami heterocyklicznymi, przede wszystkim z jednym atomem azotu i jednym lub dwoma atomami siarki, tlenu lub azotu jako atomami heterocyklicznymi.

Z szeregu heterocyklicznych składników dwuazowych można wymienić następujące:

2-aminotiazol, 2-amino-5-nitrotiazol, 2-amino-5-cyjanotiazol, 2-amino-4-metylo-5-nitrotiazol, 2-amino-4-metylotiazol, 2-amino-4-fenylotiazol, 2-amino-4-(4-chloro)-fenylotiazol, 3-aminopirydyna, 3-aminochinolina, 3-aminopirazol, 3-amino-1-fenylpirazol, 3-aminobenzotiazol, 2-amino-1,2,4-triazol, 3-amino-1-(4'-metoksyfenilo)-pirazol, 2-aminobenzotiazol, 2-amino-6-metylobenzotiazol, 2-amino-6-cyjanobenzotiazol, 2-amino-6-metoksybenzotiazol, 2-amino-6-karboetoksybenzotiazol, 2-amino-6-chlorobenzotiazol, 2-amino-6-metylosulfonobenzotiazol, 2-amino-6-nitrobenzotiazol, ponadto 2-amino-1,3,4-tiadiazol, 2-amino-1,3,5-tiadiazol, 2-amino-4-fenyl lub 4-metylo-1,3,5-tiadiazol.

Wymienione związki dwuazują się według znanych metod, na przykład za pomocą kwasów mineralnych, zwłaszcza kwasu solnego i azotynu sodowego.

Sprzęganie prowadzi się również według znanych sposobów np. w środowisku kwaśnym do słabo alkalicznego, ewentualnie w obecności octanu sodowego lub podobnych substancji buforujących, wpływających na szybkość sprzęgania lub katalizatorów jak na przykład, pirydyna lub jej sole.

Według drugiego wariantu przedstawionego sposobu poddaje się reakcji barwniki zawierające grupy chlorowcowe lub sulfatoalkilowe z drugorzędowymi lub trzeciorzędowymi aminami heterocyklicznymi na przykład z pirydyną, pikoliną, lutydyną, piperydyną, piperazyną, morfoliną, chinoliną, pirymidyną, pirolidyną, tiomorfoliną itp. korzystnie przy ogrzewaniu w nadmiarze aminy i w obecności lub nieobecności rozpuszczalnika. Barwniki zawierające grupy chlorowcowe lub sulfatoalkilowe otrzymuje się korzystnie przez dwuazowanie wymienionych amin szeregu heterocyklicznego i sprzęganie związku dwuazowego z sulfatoalkilooaniliną lub chlorowcoalkilooaniliną, na przykład z N-metylo- lub N-etylo-N,β-chloroetyloaniliną, N,β-cyanoetylo-, N,β-chloroetyloaniliną, N-etylo-N,β-sulfatoetyloaniliną.

Barwnik w postaci soli ewentualnie można oczyścić przez rozpuszczenie w wodzie i w każdym przypadku po odsączeniu osadu nieprzereagowanego barwnika wyjściowego ponownie wytrącić barwnik z roztworu wodnego za pomocą soli rozpuszczalnej w wodzie, na przykład chlorku sodu.

Barwniki otrzymane według wynalazku o ile posiadają grupę czwartorzędową, zawierają jako anion korzystnie resztę silnego kwasu przykładowo kwasu siarkowego lub jego półester lub resztę kwasu arylosulfonowego lub jon chlorowcowy. Wymienione aniony wprowadzone do cząsteczki barwnika według wynalazku mogą być zastąpione anionem innego nieorganicznego kwasu takiego jak kwas fosforowy, kwas siarkowy lub kwas organiczny np. mrówkowy, octowy, chlorooctowy, szczawiowy, mlekowy lub winowy. W pewnych

przypadkach mogą być zastosowane również wolne zasady. Sole barwnika mogą również być stosowane w postaci soli podwójnej, np. z halogenkami pierwiastków drugiej grupy układu okresowego, zwłaszcza z chlorkiem cynku lub kadmu.

Barwniki otrzymane według wynalazku, ewentualnie barwniki zawierające czwartorzędową grupę aminową nadają się do barwienia i drukowania rozmaitych syntetycznych włókien, jak na przykład włókna polichlorowinylo-  
10 poliamidowe, ponadto włókien z poliestrów aromatycznych kwasów dwukarboksylowych, jak na przykład włókna polietylenotereftalowe, zwłaszcza jednak poliakrylonitrylowe lub policyjanowinylo-  
15 we (Darvan). Pod podjęciem włókno poliakrylonitrylowe rozumie się przede wszystkim polimery, które zawierają więcej niż 80% na przykład 80—95% akrylonitrylu, poza tym zawierają 5—20% octanu winylu, chlorku winylu, chlorku winylidenu, kwasu akrylowego, estru kwasu akrylowego, kwasu metakrylowego, estru kwasu metakrylowego itp.

Te produkty znajdują się w handlu pod następującymi nazwami handlowymi. „Acrilan 1956”  
25 (The Chemstrand Corporation, Decatur, Alabama, USA), „Acrilan 41” (The Chemstrand Corporation), „Creslan” (American Cyanamid Company), „Orlon 44” (Du Pont), „Crylor HH” (Soc. Rhodiaceta SA, Francja), „Leacril N” (Applicazioni Chimice Società per Azioni, Włochy), „Dynel” (Union Carbide Chem. Corp.), „Exlan” (Japan Exlan Industry Co., Japonia), „Vonnell” (Mitsubishi, Japonia), „Vezel” (Tennessee Eastman, USA), „Zefran” (Dow Chemical, USA), „Wolcylon” (Filmfabrik Agfa, Wolfen),  
30 „Seaniw” (Ud SSR) i również „Orion 42”, „Dralon”, „Courtelle” itp.

Na tych włóknach, które również mogą być barwione w mieszaninie ze sobą, uzyskuje się za pomocą tych nowych barwników intensywne i równe  
40 wybarwienia o dobrej odporności na światło i do-  
brych ogólnych odpornościach zwłaszcza na pranie, pot, sublimowanie, gniecenie, dekatyzowanie, prasowanie, tarcie, karbonizowanie, na wodę, wodę morską, na suche czyszczenie, na barwienie wtórne i rozpuszczalniki. Nowe barwniki według wynalazku charakteryzują się między innymi również  
45 dobrą stabilnością w szerokim zakresie pH, dobrym powinowactwem do włókna np. w wodnych roztworach przy rozmaitych wartościach pH i dobrą odpornością na gotowanie, jak również na ogół dobrą rezerwą w stosunku do wełny i innych naturalnych lub syntetycznych włókien poliamidowych.

Czwartorzędowane barwniki rozpuszczalne w  
50 wodzie są na ogół słabo wrażliwe na elektrolity i wykazują częściowo dobrą rozpuszczalność w wodzie lub organicznych rozpuszczalnikach. Barwienie czwartorzędowanymi barwnikami rozpuszczalnymi w wodzie prowadzi się na ogół w wodnym, obojętnym lub kwaśnym środowisku w temperaturze wrzenia przy ciśnieniu atmosferycznym lub w zamkniętym naczyniu przy podwyższonej temperaturze i ciśnieniu. Środki wyrównujące dostępne  
55 w handlu nie przeszkadzają nie są jednak konieczne.

Wymienione barwniki nadają się przede wszystkim również do barwienia trójkolorowego. Ponadto z powodu ich odporności na hydrolizę są one z powodzeniem stosowane do barwienia w obecności wełny. Barwniki wymienione mogą być nanoszone na tkaniny przez drukowanie. W tym celu stosuje się przykładowo pastę drukarską, która zawiera barwnik obok środków pomocniczych zazwyczaj używanych w drukarstwie. Poza tym barwniki według wynalazku nadają się również do barwienia w masie produktów polimeryzacji akrylonitrylu, jak też innych mas plastycznych ewentualnie rozpuszczalnych w wodzie, w odcieniach odpornych na światło i pranie, dalej do barwienia farb olejnych lub lakierów, lub wreszcie do barwienia bawełny, zwłaszcza bejcowanej bawełny, celulozy, celulozy regenerowanej i papieru.

Nowe barwniki otrzymywane sposobem według wynalazku, nierozpuszczalne w wodzie, które posiadają trzeciorzędowe grupy aminowe stosuje się korzystnie w postaci doskonale rozdrobnionej i z dodatkiem środków dyspergujących jak mydło, ługi sulfitowo-celulozowe lub syntetyczne środki piorące, lub w kombinacji rozmaitych środków sieciujących i dyspergujących. Korzystnie przed barwieniem przeprowadza się w preparat farbiarski, który zawiera środek dyspergujący i dobrze rozdrobniony barwnik w takiej postaci, że przy rozcieńczaniu preparatu wodą powstaje doskonała zawiesina.

Takie preparaty farbiarskie mogą być otrzymane w znany sposób na przykład przez wytrącenie barwnika z kwasu siarkowego i zmielenie tak otrzymanego osadu z ługami sulfitowymi ewentualnie również przez zmielenie barwnika w wysokosprawnym urządzeniu mielącym w postaci suchej lub mokrej z dodatkiem lub bez dodatku środków dyspergujących w czasie procesu mielenia. Barwniki według wynalazku są stosowane do barwienia i drukowania rozmaitych syntetycznych włókien jak na przykład włókna poliakrylonitrylowe, polichlorowinyłowe, poliamidowe lub poliuretanowe, zwłaszcza zaś włókna z poliestrów aromatycznych kwasów dwukarboksylowych jak na przykład włókna polietylenotereftalowe.

W celu uzyskania silnych wybarwień na przykład na włóknach polietylenotereftalowych okazało się korzystne dodawanie do kąpieli farbiarskiej środka spęczniającego lub prowadzenie procesu barwienia pod ciśnieniem w temperaturze ponad 100°C, przykładowo w 120°C. Jako środek spęczniający nadają się aromatyczne kwasy karboksylowe, przykładowo kwas benzoowy lub salicylowy, fenole jak na przykład o- lub p-hydroksydwufenyl, aromatyczne związki chlorowcowe, jak na przykład chlorobenzen, o-dwuchlorobenzen lub trójklorobenzen, fenylo-metylokarbinol lub dwufenyl. Przy barwieniu pod ciśnieniem okazało się korzystnie kąpiel farbiarską słabo zakwasić, przykładowo przez dodanie słabego kwasu na przykład kwasu octowego.

Nowe barwniki z grupą aminową trzeciorzędową okazały się jako szczególnie użyteczne do barwienia tak zwanym sposobem termicznego utrwalania, według którego barwioną tkaninę impregnuje się

wodną zawiesiną barwnika, która korzystnie zawiera 1—50% mocznika i środek zagęszczający zwłaszcza alginian sodu, przy czym impregnuje się korzystnie w temperaturze najwyższej 60°C i w znany sposób wyciska tkaninę. Celowo odciska się tak, aby impregnowany towar zatrzymał ciecz barwiącą w 50—100% jego wyjściowego ciężaru.

W celu utrwalenia barwnika, tak zaimpregnowaną tkaninę, korzystnie po uprzednim wysuszeniu w strumieniu gorącego powietrza, ogrzewa się w temperaturze ponad 100°C, np. 180—220°C.

Podany sposób termicznego utrwalania szczególnie nadaje się do barwienia mieszanek tkanin z włókien poliestrowych i celulozowych, np. bawełny. W takim przypadku ciecz napawająca zawiera oprócz barwnika stosowanego według wynalazku również barwniki używane do barwienia bawełny, np. barwniki bezpośrednie, kadziowe lub zwłaszcza barwniki reaktywne, to jest barwniki, które ulegają utrwaleniu na włóknie celulozowym przez wytworzenie chemicznego wiązania, a więc np. barwniki zawierające reszty chlorotrójazynową lub chlorodwuazynową. W tym ostatnim przypadku korzystnie dodaje się do roztworu napawającego środek wiążący kwas, taki jak węglan lub fosforan metalu alkalicznego, boran lub nadboran metalu alkalicznego względnie ich mieszaninę. Przy stosowaniu barwników kadziowych konieczne jest traktowanie napawanej tkaniny po ogrzaniu alkalicznym roztworem wodnym środka redukującego stosowanego przy barwieniu kadziowym.

Wybarwienia uzyskane na włóknie poliestrowym, a wykonane przedstawionym sposobem poddaje się dalszej obróbce, np. przez ogrzewanie z wodnym roztworem niejonowego środka piorącego.

Przedstawiony sposób nadaje się również do barwienia mieszanych wyrobów z włókien poliestrowych i wełny, przy czym część wełniana pozostaje rezerwowana, a następnie może być barwiona za pomocą barwnika do wełny.

Barwniki otrzymywane według wynalazku można nanosić nie tylko przez impregnowanie lecz również przez drukowanie. W tym celu stosuje się na przykład farbę drukarską, która oprócz środków pomocniczych używanych w drukarstwie, jak środki zwilżające i zagęszczające zawiera barwnik doskonale dyspergujący ewentualnie w mieszaninie z jednym z wyżej podanych barwników do bawełny, ewentualnie w obecności mocznika i/lub środka wiążącego kwas.

Według przedłożonego sposobu otrzymuje się silne wybarwienia i druki o doskonałych odpornościach, zwłaszcza o dobrej odporności na światło, sublimowanie, dekatyzowanie, pranie i chlorowódór. Dalsza korzyść barwników stosowanych według podanego sposobu polega na dobrej ochronie na wełnę i bawełnę.

W poniżej podanych przykładach części oznaczają części wagowe o ile inaczej nie zostały podane, a temperaturę podano w stopniach Celsjusza.

Przykład I. 3,88 części 2-amino-6-etoksybenzotiazolu dwuazuje się w znany sposób w 85% kwasie siarkowym azotynem sodowym. Roztwór związku dwuazowego w kwasie siarkowym wkrapla się

do roztworu 5,25 części chlorku  $N,\beta$ -( $N'$ -etylo- $N'$ -fenylo)-aminoetylopirydynowego w 100 częściach lodu i 100 częściach wody i zobojętnia się sprzęganą mieszaninę wobec wskaźnika Kongo przez dodanie octanu sodowego. Po zakończeniu sprzęgania wytrąca się barwnik z ciemnoczerwonego roztworu przez dodanie chlorku sodowego. Barwnik ten na włóknie poliakrylonitrylowym daje wybarwienia o silnie czerwonych odcieniach o bardzo dobrej trwałości na światło.

Jeśli zamiast 2-amino-6-etoksybenzotiazolu zastosuje się składnik czynny podany w kolumnie II poniższej tablicy 1, to uzyskuje się barwniki o odcieniach wymienionych w kolumnie III.

Tablica 1

| I | II                             | III          |
|---|--------------------------------|--------------|
| 1 | 2-amino-6-etylobenzotiazol     | czerwony     |
| 2 | 2-amino-5-nitrotiazol          | fioletowy    |
| 3 | 2-amino-5-nitro-4-metylotiazol | fioletowy    |
| 4 | 3-amino-1,2,4-triazol          | fioletowy    |
| 5 | 5-amino-3-fenylo-1,2,4-tiazol  | żółty        |
| 6 | 2-amino-5-fenylo-1,2,4-tiazol  | czerwony     |
| 7 | 2-amino-1,3,4-tiadiazol        | czerwony     |
| 8 | 2-amino-4-fenylo-1,3-tiazol    | pomarańczowy |
| 9 | 2-amino-6-nitrobenzotiazol     | czerwony     |
|   |                                | fioletowy    |

Przepis barwienia: 1 część barwnika rozpuszcza się w 5000 częściach wody przy dodaniu 2 części 40% kwasu octowego. Do tej kąpieli barwiącej wprowadza się w temperaturze 60° 100 części wysuszonej przędzy ze stapli włókna poliakrylonitrylowego, podnosi się temperaturę w ciągu pół godziny do 100° i barwi się godzinę w temperaturze wrzenia. Następnie wybarwioną przędę dobrze się odciska i suszy.

Przykład II. 9,4 3-aminopirydyny rozpuszcza się w wodzie z dodatkiem 25 ml stężonego kwasu solnego i dwuazuje się w temperaturze 0° za pomocą wodnego roztworu 6,9 części azotynu sodowego. Roztwór chlorku dwuazoniowego doprowadza się do wodnego roztworu 24,9 części chlorku,  $N,\beta$ - $N'$ -metylo- $N'$ -fenylo-)-aminoetylopirydynowego w temperaturze 0°—5°, nastawia się mieszaninę sprzęganą na wartość pH = 5—5,5 przez powolne wkraplanie rozcieńczonego ługu sodowego i wyodrębnia się powstały barwnik przez wysoleenie bromkiem sodowym. Barwnik barwi włókno poliakrylonitrylowe na żółte odcienie o dobrej odporności na światło.

Jeśli zamiast 3-aminopirydyny zastosuje się składnik dwuazowy podany w kolumnie II poniższej tablicy 2, to otrzymuje się barwnik o odcieniach wskazanych w kolumnie III.

Tablica 2

| I | II                            | III      |
|---|-------------------------------|----------|
| 1 | 2-amino-6-etoksybenzotiazol   | czerwony |
| 2 | 5-amino-3-fenylo-1,2,4-tiazol | czerwony |

c.d. tab. II

| I | II                               | III          |
|---|----------------------------------|--------------|
| 3 | 2-amino-1,3,4-tiadiazol          | pomarańczowy |
| 4 | 2-amino-5-metylo-1,3,4-tiadiazol | pomarańczowy |
| 5 | 2-amino-5-nitrotiazol            | fioletowy    |

Przykład III. Postępuje się jak w przykładzie 1, stosując jednak jako składnik sprzęgania roztwór 5,5-części  $N,\beta$ -( $N'$ -chloropirydynio)-etylo-1,2,3,4-tetrahydrochinoliny. Otrzymany barwnik barwi włókno poliakrylonitrylowe w czystych odcieniach bordo. Jeśli jako składnik czynny zastosuje się związki podane w kolumnie III poniższej tablicy 3, to otrzymuje się barwniki o odcieniach podanych w kolumnie III.

Tablica 3

| I | II                             | III       |
|---|--------------------------------|-----------|
| 1 | 2-amino-5-nitrotiazol          | niebieski |
| 2 | 5-amino-3-fenylo-1,2,4-tiazol  | bordo     |
| 3 | 2-amino-5-fenylo-1,3,4-tiazol  | bordo     |
| 4 | 2-amino-4-metylo-5-nitrotiazol | niebieski |

Barwniki o bardzo podobnych właściwościach otrzymuje się również, jeśli zamiast  $N,\beta$ -( $N'$ -chloropirydynio)-etylotetrahydrochinoliny zastosuje się 2-metylo-4-( $\beta$ , $N'$ -chloropirydynio)-etylobenzomorfolinę.

W poniższej tablicy 4 podane są w kolumnie II dalsze barwniki azowe otrzymane przez sprzęganie według przykładów 1 do 3, które barwią poliakrylonitryl w odcieniach wskazanych w kolumnie III.

Tablica 4

| I  | II      | III          |
|----|---------|--------------|
| 1  | wzór 19 | czerwony     |
| 2  | wzór 20 | bordo        |
| 3  | wzór 21 | szkarłatny   |
| 4  | wzór 22 | szkarłatny   |
| 5  | wzór 23 | czerwony     |
| 6  | wzór 24 | czerwony     |
| 7  | wzór 25 | fioletowy    |
| 8  | wzór 26 | niebieski    |
| 9  | wzór 27 | fioletowy    |
| 10 | wzór 28 | fioletowy    |
| 11 | wzór 29 | niebieski    |
| 12 | wzór 30 | niebieski    |
| 13 | wzór 31 | żółty        |
| 14 | wzór 32 | pomarańczowy |
| 15 | wzór 33 | czerwony     |
| 16 | wzór 34 | czerwony     |
| 17 | wzór 35 | bordo        |
| 18 | wzór 36 | szkarłatny   |
| 19 | wzór 37 | czerwony     |
| 20 | wzór 38 | pomarańczowy |
| 21 | wzór 39 | czerwony     |
| 22 | wzór 40 | bordo        |
| 23 | wzór 41 | bordo        |

Przykład IV. 17,7 części 5-amino-3-fenyl-1,2,4-tiadiazolu rozpuszcza się w mieszaninie 85 części kwasu octowego i 15 części kwasu propionowego i otrzymany roztwór w temperaturze 10–15° wkrapla się do mieszaniny 100 części objętościowych 1-N kwasu nitrozylosiarkowego, 85 części kwasu octowego i 15 części kwasu propionowego. Całość utrzymywana w temperaturze 15° miesza się aż do powstania klarownego żółtawego roztworu, a następnie dodaje 2 części mocznika. Następnie do roztworu dwuazowego wprowadza się roztwór 18,4 części N-etylo-N,2'-chloroetyloaniliny w 100 częściach lodowatego kwasu octowego i miesza w ciągu 1 godziny w temperaturze 10° po czym mieszaninę wlewa się do roztworu 500 części krystalicznego octanu sodowego w 3000 częściach wody.

Wytrącony barwnik czerwony odsącza się, przemywa wodą i suszy. 18,6 części tego barwnika rozpuszcza się w 50 częściach N-metylopiperydyny i miesza w temperaturze oroszenia w ciągu 14 godzin z dodatkiem 0,5 części jodku sodowego, aż pobrana próbka będzie rozpuszczała się całkowicie w wodzie. Mieszaninę reakcyjną wlewa się do 1300 części wody, zadaje 60 częściami soli kuchennej i miesza aż do wykrystalizowania osadu barwnika.

Po odsączeniu i wysuszeniu uzyskuje się czerwony barwnik w postaci proszku, który z kąpieli wodnej barwi włókno poliakrylonitrylowe w lśniących i czystych czerwonych odcieniach.

Podobne czerwone barwniki otrzymuje się również stosując pirydynę, piperydynę, morfolinę, N-metylomorfolinę lub N-metylopirolidynę zamiast N-metylopiperydyny.

Przykład V. 10,0 części barwnika monoazowego p wzorze 42 ogrzewa się w ciągu 3 godzin pod chłodnicą zwrotną z 20 częściami odwodnionej pirydyny. Następnie mieszaninę reakcyjną rozcieńcza się 100 częściami odwodnionego chlorobenzenu, wytrącając tym sposobem czwartorzędową sól w postaci krystalicznej. Po odsączeniu, przemywa się małą ilością benzenu i suszy. Otrzymany barwnik barwi włókno poliakrylonitrylowe na lśniące odcienie szkarłatne o bardzo dobrej odporności na światło.

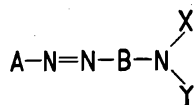
W tablicy 5 podane są dalsze barwniki otrzymane sposobami opisanymi w przykładach IV i V odpowiadają ogólnemu wzorowi 43, a w którym symbole A, Z<sub>1</sub>, Z<sub>2</sub>, X i Y mają niżej podane znaczenie.

Tablica 5

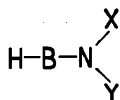
| Nr | A       | X                                                   | Y       | Z <sub>1</sub>    | Z <sub>2</sub>   | Odcień       |
|----|---------|-----------------------------------------------------|---------|-------------------|------------------|--------------|
| 1  | wzór 44 | CH <sub>3</sub>                                     | wzór 45 | —OCH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub>  | bordo        |
| 2  | "       | wzór 46                                             | wzór 47 | H                 | H                | szkarłatny   |
| 3  | wzór 48 | —CH <sub>3</sub>                                    | wzór 49 | H                 | Cl               | fiolotowy    |
| 4  | "       | —CH <sub>3</sub>                                    | wzór 50 | —OCH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub>  | niebieski    |
| 5  | "       | —CH <sub>3</sub>                                    | wzór 49 | —OCH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub>  | niebieski    |
| 6  | "       | —C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                      | wzór 51 | H                 | H                | fiolotowy    |
| 7  | "       | —C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                      | wzór 52 | H                 | H                | fiolotowy    |
| 8  | "       | —CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> —CN                | "       | H                 | H                | fiolotowy    |
| 9  | "       | —CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> —CH <sub>3</sub>   | wzór 53 | H                 | CH <sub>3</sub>  | niebieski    |
| 10 | "       | wzór 46                                             | wzór 54 | H                 | H                | fiolotowy    |
| 11 | wzór 44 | —CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> —CN                | wzór 47 | H                 | H                | szkarłatny   |
| 12 | wzór 55 | —CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>   | wzór 50 | H                 | CH <sub>3</sub>  | czerwony     |
| 13 | "       | —C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                      | wzór 49 | H                 | H                | czerwony     |
| 14 | wzór 56 | —C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                      | wzór 47 | H                 | CH <sub>3</sub>  | niebieski    |
| 15 | wzór 55 | —C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                      | "       | H                 | CH <sub>3</sub>  | czerwony     |
| 16 | "       | —C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                      | wzór 51 | H                 | H                | czerwony     |
| 17 | "       | —C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                      | wzór 52 | H                 | CH <sub>3</sub>  | czerwony     |
| 18 | "       | —CH <sub>3</sub>                                    | wzór 47 | OCH <sub>3</sub>  | H                | czerwony     |
| 19 | "       | —CH <sub>3</sub>                                    | "       | OCH <sub>3</sub>  | CH <sub>3</sub>  | bordo        |
| 20 | "       | —C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>3</sub>     | wzór 53 | H                 | CH <sub>3</sub>  | czerwony     |
| 21 | "       | —CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub> | wzór 47 | H                 | H                | czerwony     |
| 22 | "       | wzór 57                                             | "       | H                 | CH <sub>3</sub>  | czerwony     |
| 23 | wzór 58 | —CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCOCH <sub>3</sub> | "       | H                 | H                | fiolotowy    |
| 24 | wzór 59 | —CH <sub>3</sub>                                    | "       | OCH <sub>3</sub>  | —CH <sub>3</sub> | szkarłatny   |
| 25 | "       | wzór 46                                             | "       | H                 | H                | żółty        |
| 26 | wzór 60 | —C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                      | "       | H                 | H                | czerwony     |
| 27 | "       | —C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                      | wzór 45 | H                 | CH <sub>3</sub>  | czerwony     |
| 28 | "       | —CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN                 | wzór 50 | H                 | H                | szkarłatny   |
| 29 | "       | —CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>   | wzór 47 | H                 | H                | czerwony     |
| 30 | "       | H                                                   | "       | OCH <sub>3</sub>  | H                | czerwony     |
| 31 | "       | H                                                   | "       | OCH <sub>3</sub>  | CH <sub>3</sub>  | bordo        |
| 32 | "       | CH <sub>3</sub>                                     | wzór 53 | OCH <sub>3</sub>  | CH <sub>3</sub>  | bordo        |
| 33 | wzór 61 | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                       | wzór 47 | H                 | H                | pomarańczowy |
| 34 | wzór 62 | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                       | wzór 52 | H                 | CH <sub>3</sub>  | pomarańczowy |

## Zastrzeżenia patentowe

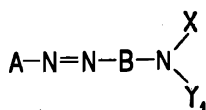
1. Sposób wytwarzania zasadowych barwników azowych o wzorze ogólnym 1, w którym A oznacza resztę aminy heterocyklicznej, B oznacza resztę benzenową połączoną w pozycji para mostkiem azowym z grupą aminową, X oznacza atom wodoru, ewentualnie podstawioną grupę alkilową, aryłową, aralkilową lub cykloalkilową, a Y oznacza resztę alkilenową, przy której przyłączony jest bezpośrednim wiązaniem do alkilenowego atomu węgla atom azotu z pierścienia heterocyklicznej aminy trzeciorzędowej lub czwartorzędowej, przy czym N i X mogą tworzyć część heterocyklicznego pierścienia skondensowanego przy B, **znamienny tym**, że heterocykliczną zdwuazowaną aminę poddaje się sprzęganiu ze składnikiem biernym o wzo-



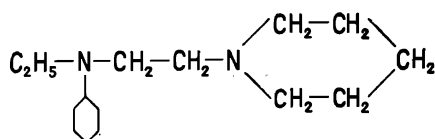
Wzór 1



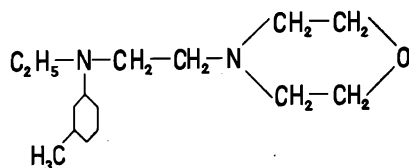
Wzór 2



Wzór 3



Wzór 4

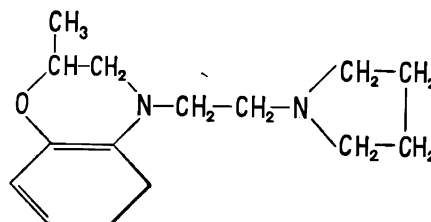


Wzór 5

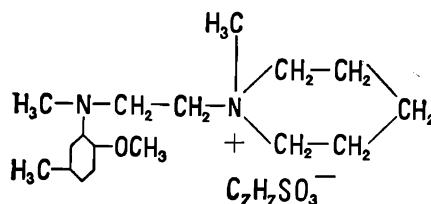
rze ogólnym 2, w którym B oznacza resztę benzenową dającą się sprzęgać w pozycji para do grupy aminowej, a X i Y mają wyżej podane znaczenie, lub związek o wzorze ogólnym 3, w którym A, B i X mają wyżej podane znaczenie, a Y<sub>1</sub> oznacza resztę chlorowcoalkilową lub sulfatoalkilową, poddaje się reakcji z drugorzędową lub trzeciorzędową aminą szeregu heterocyklicznego, której atom azotu stanowi jeden lub jedyny atom heterocyklicznego pierścienia heterocyklicznego.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako składniki bierne stosuje się N-pirydynioalkilolaniliny.

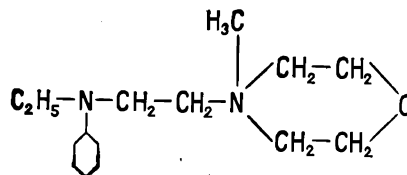
3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że jako składnik czynny stosuje się aminotiazole, zwłaszcza aminobenzotiazol lub aminotiadiazol.



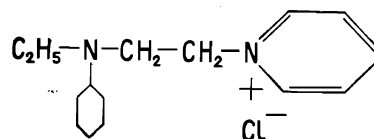
Wzór 6



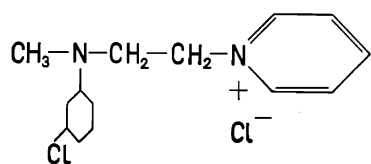
Wzór 7



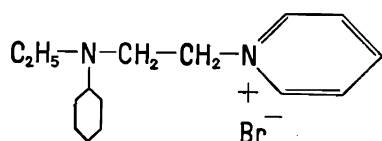
Wzór 8



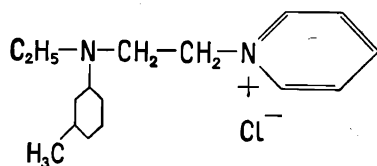
Wzór 9



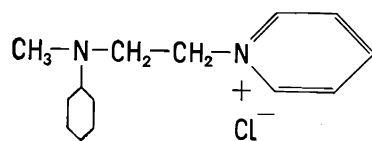
Wzór 10



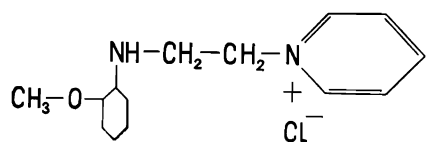
Wzór 11



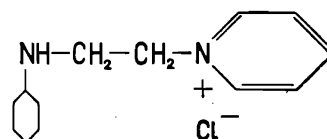
Wzór 12



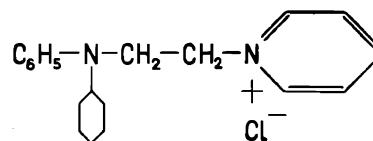
Wzór 13



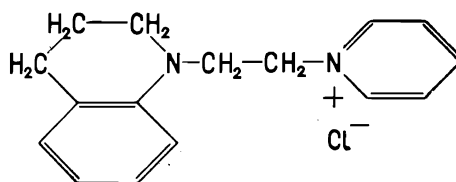
Wzór 14



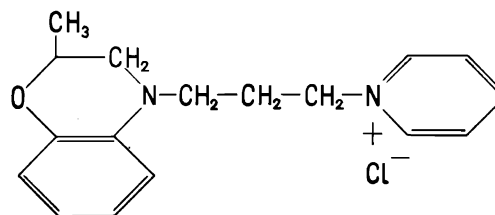
Wzór 15



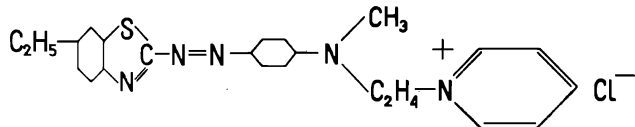
Wzór 16



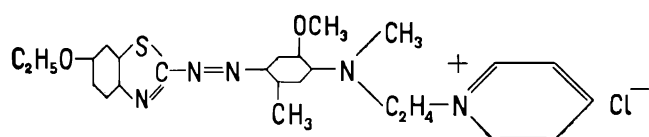
Wzór 17



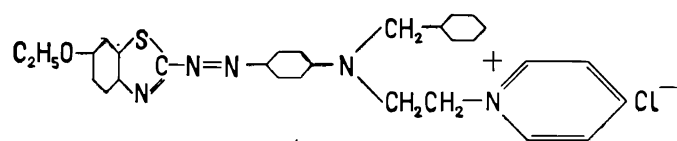
Wzór 18



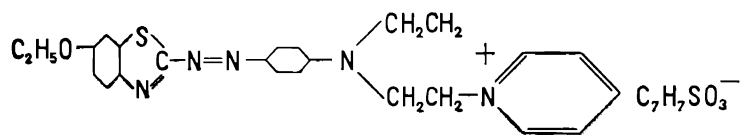
Wzór 19



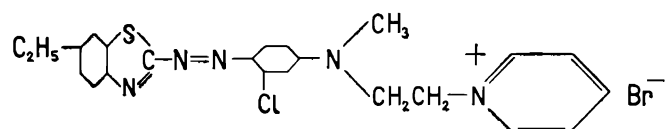
Wzór 20



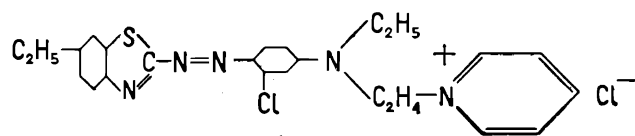
Wzór 21



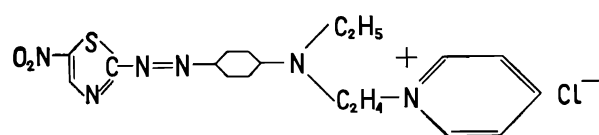
Wzór 22



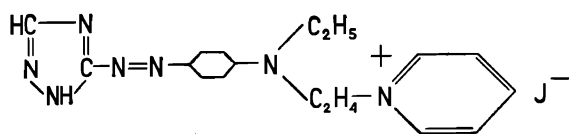
Wzór 23



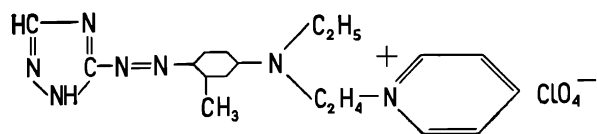
Wzór 24



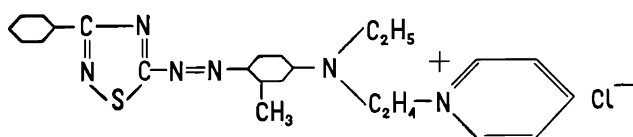
Wzór 30



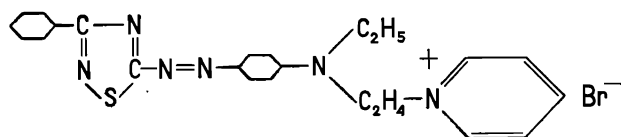
Wzór 31



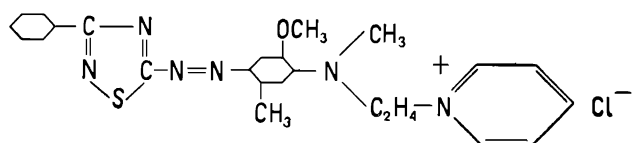
Wzór 32



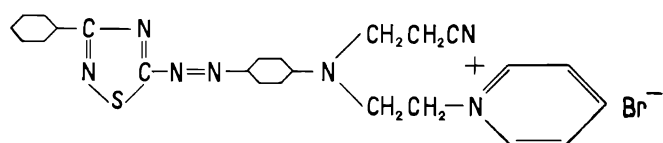
Wzór 33



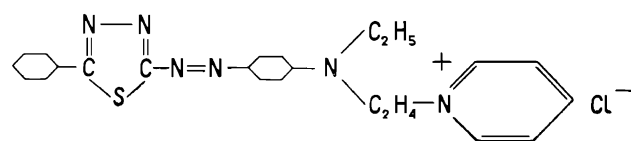
Wzór 34



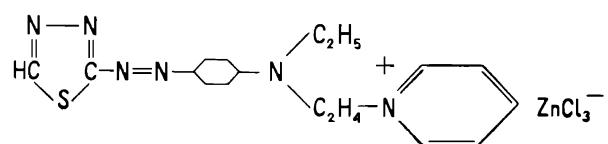
Wzór 35



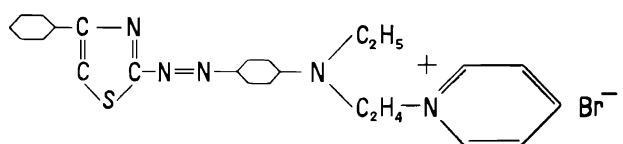
Wzór 36



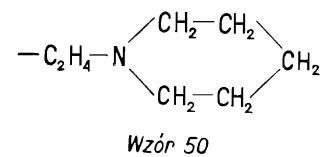
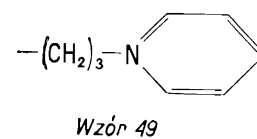
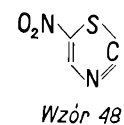
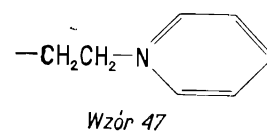
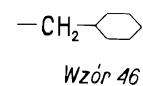
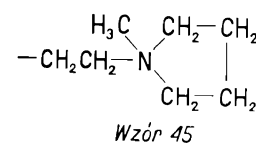
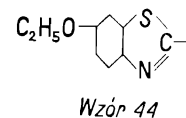
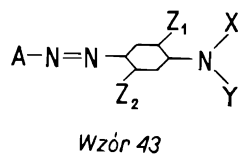
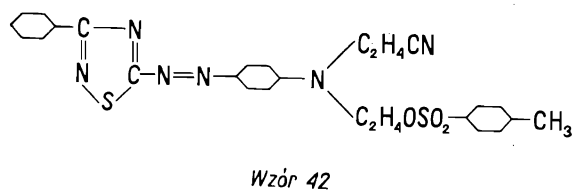
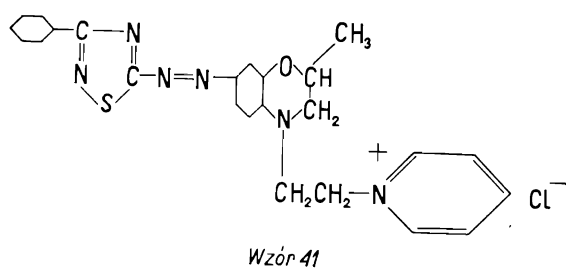
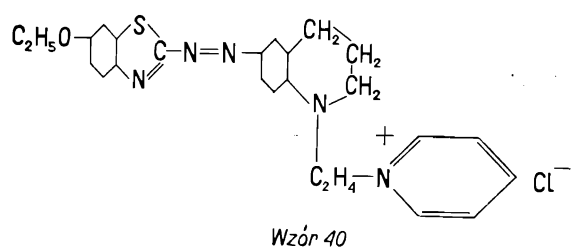
Wzór 37

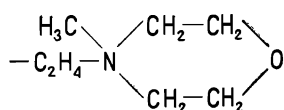


Wzór 38

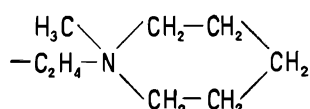


Wzór 39

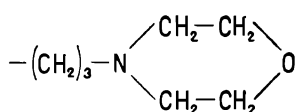




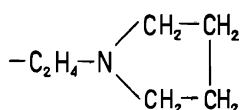
Wzór 51



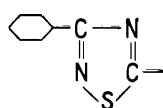
Wzór 52



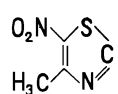
Wzór 53



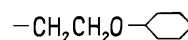
Wzór 54



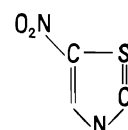
Wzór 55



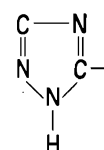
Wzór 56



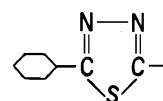
Wzór 57



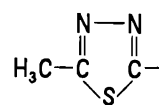
Wzór 58



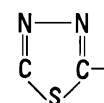
Wzór 59



Wzór 60



Wzór 61



Wzór 62