



POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

60 565

Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 28.XI.1966 (P 117 626)

Pierwszeństwo: 17.XII.1965 Szwajcaria

Opublikowano: 29. IX. 1970

22a, 29/18
Kl. ~~22a, 1~~

MKP C 09 b, 29/18

UKD

Właściciel patentu: CIBA Société Anonyme, Bazylea (Szwajcaria)

Sposób wytwarzania nierozpuszczalnych w wodzie barwników monoazowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nierozpuszczalnych w wodzie barwników monoazowych.

Stwierdzono, że uzyskuje się cenne, nierozpuszczalne w wodzie barwniki monoazowe o ogólnym wzorze 1, w którym podstawnik X oznacza atom wodoru lub chlorowca lub grupę alkilową, alkoksylową, fenoksylową, nitrową lub karboalkoksylową, podstawnik Y oznacza atom wodoru lub chlorowca lub grupę alkilową, alkoksylową, nitrową lub trójfluorometylową, Z oznacza atom wodoru lub chlorowca lub grupę trójfluorometylową, przy czym jeżeli X oznacza grupę nitrową, wówczas Y ma wyżej podane znaczenie z wyjątkiem grupy trójfluorometylowej, R₂ oznacza resztę naftalenową, w której grupy azowa, hydroksylowa i grupa amidu kwasu karboksylowego są w położeniach 1, 2, 3 i która ewentualnie jest podstawiona atomami chlorowca lub grupami alkoksylowymi, R₃ oznacza resztę fenylenową lub dwufenylenową, w której grupy -NH- i -CO- zajmują względem siebie położenie para i która ewentualnie jest podstawiona atomem chlorowca lub grupą alkilową lub alkoksylową, a R₄ oznacza atom wodoru lub resztę aryłową, ewentualnie podstawioną atomami wodoru lub grupami alkilową, alkoksylową, fenoksylową, trójfluorometylową lub karboalkoksylową, jeżeli halogenek kwasu karboksylowego o ogólnym wzorze 2 w którym X, Y i Z mają wyżej podane znaczenie, a Hal ozna-

2

cza atom chlorowca kondensuje się z aminą o ogólnym wzorze 3 w którym R₃ i R₄ mają wyżej podane znaczenie lub jeżeli związek dwuazowy aminobenzenu o wzorze 8 sprzęga się z naftalem o ogólnym wzorze 4, w których to wzorach wszystkie symbole mają wyżej podane znaczenie.

Szczególnie cenne barwniki uzyskuje się, jeżeli chlorek kwasu karboksylowego o wzorze 5 kondensuje się z aminą o wzorze 6 lub 7, przy czym we wzorach tych V oznacza atom wodoru lub chlorowca albo grupę alkilową, X oraz X₁ oznaczają atomy wodoru lub chlorowca, grupy alkilowe, alkoksylowe, fenoksylowe albo karboalkoksylowe, Y oraz Y₁ oznaczają atomy wodoru i chlorowca, grupy alkilowe, alkoksylowe lub trójfluorometylowe, Z oznacza atom wodoru lub chlorowca lub grupę trójfluorometylową, X₂ oznacza atom wodoru lub chlorowca albo grupę alkoksylową, Z₁ oznacza atom wodoru lub chlorowca albo grupę trójfluorometylową, a n oznacza liczbę 1 lub 2.

Chlorki kwasowe o wzorze 2 otrzymuje się przez sprzęganie zdwuazowanych pochodnych aminobenzenu, nie zawierających w położeniu m — grupy karbonyloaminowej, a zwłaszcza zdwuazowanych amin o wzorze 8, z kwasem 2,3-hydroksynaftoesowym, zwłaszcza takim jak o wzorze 10, w którym X₂ ma wyżej podane znaczenie.

Jako składniki dwuazowe należy wymienić następujące aminy: 2-chloro-4-metyloanilina, 2-chloro-4-metoksyanilina, 2-chloro-4-nitroanilina, 2, 4-

-dwuchloroanilina, 2, 5-dwuchloroanilina, 2, 5-dwubromoanilina, 2, 4, 5-trójkloroanilina, 2-chloro-5-metyloanilina, 2-chloro-5-metoksyanilina, 2-chloro-5-nitroanilina, 2, 4-dwumetyloanilina, 2-metylo-4-chloroanilina, 2-metylo-4-metoksyanilina, 2-metylo-4-nitroanilina, 2-metylo-4-chloroanilina, 2-metoksy-4-chloroanilina, 2-metoksy-4-metyloanilina, 2-metoksy-4-nitroanilina, 2-metoksy-5-chloroanilina, 2-metoksy-5-nitroanilina, 2-nitro-4-chloroanilina, 2-nitro-4-metyloanilina, 2-nitro-metoksyanilina, 2-metoksy-4-chloro-5-metyloanilina, 3-trójkfluorometyloanilina, 2-chloro-5-trójkfluorometyloanilina, 2, 4-dwuchloro-5-trójkfluorometyloanilina, 4-chloro-2-trójkfluorometyloanilina, 2-metoksy-5-trójkfluorometyloanilina, 2-fenoksy-5-trójkfluorometyloanilina, 2-p-chlorofenoksy-5-trójkfluorometyloanilina.

Karboksylowe pochodne barwników azowych traktuje się środkami przeprowadzającymi kwasy karboksylowe w ich halogenki, takimi jak np. chlorki lub bromki, np. halogenkami fosforu, takimi jak pięciobromek fosforu, trójklorek fosforu, pięcioklorek fosforu, tlenochlorki fosforu, a zwłaszcza chlorek fosforu. Reakcję tę przeprowadza się korzystnie w obojętnych, organicznych rozpuszczalnikach, jak dwumetylofosformamid, chlorobenzyna, np. mono- lub dwuchlorobenzen, toluen, ksylen lub nitrobenzen, a w przypadku użycia pięciu ostatnio wymienionych rozpuszczalników ewentualnie z dodatkiem dwumetyloformamidu.

Przy otrzymaniu halogenków kwasów karboksylowych z reguły korzystnie jest wytworzone w wodnym środowisku związki azowe uprzednio wysuszyć lub uwolnić azeotropowo od wody przez ogrzewanie do wrzenia z organicznym rozpuszczalnikiem. Azeotropowe suszenie można prowadzić bezpośrednio przed traktowaniem środkiem przodującym wytwarzania halogenku kwasowego.

Otrzymane chlorki kwasowe o wzorze 2 kondensuje się z monoaminami o wzorze 3 (otrzymywanymi przez kondensację chlorku np. kwasu p-nitrobenzoesowego, kwasu 3-metylo-4-nitrobenzoesowego lub 4'-nitrodwufenylo-4-karboksylowego z amoniakiem lub aryloaminą, zwłaszcza o wzorze 10, w którym X_1 , Y_1 oraz Z_1 mają wyżej podane znaczenie i następującą po tym redukcję otrzymanego aryldu kwasu nitroarylokarboksylowego do aminy).

Jako aminy o wzorze 10 stosuje się np. anilinę, 2-, 3- lub 4-chloroanilinę, 2, 4-dwuchloroanilinę, 2, 5-dwuchloroanilinę, 2, 5-dwubromoanilinę, 2, 4, 5-trójkloroanilinę, 2-chloro-5-metyloanilinę, 2-chloro-5-metoksyanilinę, 2-metylo-4-chloroanilinę, 2-metylo-5-chloroanilinę, 2-metylo-5-metoksyanilinę, 2-metoksy-4-chloroanilinę, 2-metoksy-5-chloroanilinę, 2-metoksy-5-metyloanilinę, 2-metoksy-4-chloro-5-metyloanilinę, 3-trójkfluorometyloanilinę, 2-chloro-5-trójkfluorometyloanilinę, 2, 4-dwuchloro-5-trójkfluorometyloanilinę, 4-chloro-2-trójkfluorometyloanilinę, 2-metoksy-5-trójkfluorometyloanilinę, 2-fenoksy-5-trójkfluorometyloanilinę, 2, 5-bis-trójkfluorometyloanilinę, ester metylowy kwasu 3-aminobenzoesowego, ester metylowy kwasu 2-amino-

-5-chlorobenzoesowego, 1- lub 2-naftyloaminę, 5, 8-dwuchloro-1-aminonaftalen.

Stosując ten sposób według wynalazku, który polega na sprzęganiu związku dwuazowego zdwuazowanych pochodnych aminobenzenu o wzorze 8 przy podanych oznaczeniach podstawników X , Y , Z z naftalem o wzorze 4, a zwłaszcza z naftalem o wzorze 11, w którym wszystkie podstawniki mają wyżej podane znaczenie, uzyskuje się nowe barwniki, jeżeli użyty związek dwuazowy aminobenzenu nie ma grupy amidu kwasu karboksylowego w położeniu meta do grupy aminowej. Składnik bierny o wzorze 4, w którym R_2 , R_3 i R_4 mają wyżej podane znaczenie, otrzymuje się przez kondensację halogenku kwasu 2, 3-hydroksynaftoesowego z aminą o wzorze 3, w którym R_3 i R_4 mają wyżej podane znaczenie.

Sprzęganie przeprowadza się przy stopniowym dodawaniu wodno-alkalicznego roztworu składnika biernego do kwaśnego roztworu soli dwuazoniowej. Ilość alkaliu, użytą do rozpuszczania składnika biernego ustala się tak, aby wystarczyła do zobojętnienia kwasu mineralnego, wytwarzającego się podczas sprzęgania z soli dwuazoniowej. Korzystne jest prowadzenie procesu sprzęgania przy wartości $pH = 4 - 6$ oraz nastawienie tej wartości przez dodatek substancji buforowej, takiej jak np. sole, zwłaszcza sole alkaliczne, kwasu mrówkowego, fosforowego, a zwłaszcza octowego. Alkaliczny roztwór składnika biernego sporządza się korzystnie z dodatkiem środka zwilżającego, dyspergującego lub emulgującego, takiego jak np. sulfonian aralkilowy, jak dodecylobenzenosulfonian lub sól sodowa kwasu 1, 1'-naftylometanc-sulfonowego, produkty polikondensacji tlenków alkilenowych, jak produkt działania tlenu etylenu na III-rzędowy oktylofenol, następnie estry alkilowe sulforycynooleinianów, np. sulforycynooleinianów n-butylu.

Dyspersja składnika biernego może też korzystnie zawierać ochronne koloidy, np. metylcelulozę lub zmniejszenie ilości obojętnych, w wodzie trudno rozpuszczalnych lub nierozpuszczalnych, organicznych rozpuszczalników, jak np. aromatycznych węglowodorów, ewentualnie chlorowcowanych lub nitrowanych, jak benzen, toluen, ksylen, chlorobenzen, dwuchlorobenzen lub nitrobenzen oraz alifatyczne chlorowęglowodory, jak np. czterochlorek węgla lub trójkchloroetylen, a także organiczne rozpuszczalniki mieszające się z wodą, jak aceton, metyloetyloketon, metanol, etanol lub izopropanol.

Sprzęganie można też korzystnie prowadzić w ten sposób, że kwaśny roztwór soli dwuazoniowej łączy się w sposób ciągły w dyszy mieszalniczej z alkalicznym roztworem składnika obojętnego przy czym następuje natychmiastowe sprzęganie się składników. Należy zwrócić uwagę na to, aby składniki czynne i biernie znajdowały się w dyszy mieszalniczej w ilościach równomolarnych, przy czym korzystnie jest stosować niewielki nadmiar składnika biernego. Najprościej uzyskuje się to przez kontrolowanie wartości pH cieczy w dyszy mieszalniczej. Należy też zapewnić silne mieszanie się obu roztworów w dyszy. Pozostającą za-

wiesinę barwnika odprowadza się z dyszy mieszalniczej w sposób ciągły i oddziela barwnik za pomocą filtrowania.

Barwniki otrzymywane sposobem według wynalazku są cennymi barwnikami nierozpuszczalnymi w wodzie, nadającymi się do różnych zastosowań, np. w bardzo dużym rozdrobnieniu można je stosować do barwienia sztucznego jedwabiu i wiskozy lub eterów albo estrów celulozy lub poliamidów, względnie poliuretanów albo poliestrów w masie przedzalniczej oraz do wykwaszania zabarwionych laków lub baz lakowych, roztworów albo produktów z acetylcelulozy, nitrocelulozy, naturalnych i syntetycznych żywic, jak żywice polimeryzacyjne lub kondensacyjne, np. aminoplasty, żywice alkilowe, fenoplasty, poliolefiny, jak polistyren, chlorek poliwinylu, polietylen, polipropylen, poliakrylonitryl, guma, kazeina, silikon i żywice silikonowe. Poza tym można je korzystnie stosować przy wytwarzaniu pałeczek barwiących, preparatów kosmetycznych lub płyt laminowanych.

W niżej podanych przykładach, o ile inaczej nie zaznaczono, części i procenty oznaczają części i procenty wagowe.

Przykład I. 33,6 części barwnika, otrzymanego przez sprzęganie dwuazowanego azotynem sodowym w środowisku rozcieńczonego kwasu solnego 5-trójfлуorometylo-2-chloro-1-aminobenzenu z kwasem 2, 3-hydroksynaftoesowym, miesza się z 600 częściami benzenu, 14 częściami chlorku tio-

nylu i 1 częścią dwumetyloformamidu i mieszając ogrzewa w ciągu 1 godziny w temperaturze 80°C. Po ochłodzeniu mieszaniny reakcyjnej w jednolite krystalicznej chlorek kwasu monokarboksylowego barwnika oddziela się za pomocą filtracji, przemywa zimnym benzenem i suszy pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze 60°C. 4,13 części tego chlorku w mieszaninie z 2,58 części 4'-chloroanilidu kwasu 4-aminobenzoowego i 400 częściami o-dwuchlorobenzenu ogrzewa się w ciągu 14 godzin w temperaturze 145°C. Następnie krystaliczny trudnorozpuszczalny pigment odsącza się na gorąco, przemywa gorącym o-dwuchlorobenzenem, wrzącym alkoholem i gorącą wodą i suszy pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze 80°C. Otrzymany barwnik o wzorze 12 stanowi pomarańczowo-czerwony pigment trudno lub wcale nierozpuszczalny w zwykłych rozpuszczalnikach, barwiący folię z chlorku poliwinylu oraz laki na odcienie czerwone o bardzo dobrej odporności na światło, migrację i przelakierowywanie.

W sposób analogiczny do wyżej opisanego z jednopierścieniowych składników czynnych, podanych w kolumnie I i składników biernych, podanych w kolumnie II zamieszczonej poniżej tablicy, można otrzymywać kwasy monokarboksylowe barwników azowych, poddając chlorki kwasów monokarboksylowych barwników monoazowych reakcji z 1 molem aromatycznej, dwupierścieniowej monoaminy, wymienionej w kolumnie III tej

Tablica 1

	I	II	III	IV
1.	2-chloro-5-trójfлуorometyloanilina	kwas 2, 3-hydroksynaftoesowy	anilid kwasu 4-aminobenzoowego	pomarańczowy
2.	"	"	4'-metoksyanilid kwasu 4-aminobenzoowego	"
3.	2, 4, 5-trójdchloroanilina	"	4'-chloroanilid kwasu 4-aminobenzoowego	szkariatny
4.	2, 5-dwuchloroanilina	"	4'-metoksyanilid kwasu 4-aminobenzoowego	"
5.	"	"	2", 5"-dwumetyloanilid kwasu 4-aminodwufenylo-4-karboksylowego	"
6.	"	"	2"-chloro-5"-trójfлуorometyloanilid kwasu 4-aminodwufenylo-4'-karboksylowego	"
7.	"	"	anilid kwasu 4-aminodwufenylo-4'-karboksylowego	żółtawo-czerwony
8.	"	"	amid kwasu 4-aminodwufenylo-4'-karboksylowego	szkariatny
9.	2-chloro-5-trójfлуorometyloanilina	"	"	"

	I	II	III	IV
10.	2-chloro-5-trójkfluoro-metyloanilina	kwasy 2, 3-hydroksynaftoesowe	2', 5'-dwuchloroanilid kwasu-4-aminobenzoowego	szkarłatny
11.	2-chloro-5-trójkfluoro-metyloanilina	kwasy 2, 3-hydroksynaftoesowe	2'-chloro-5'-trójkfluorometylo-anilid kwasu 4-aminobenzoowego	"
12.	"	"	"	"
13.	"	kwasy 6-bromo-2, 3-hydroksynaftoesowe	4'-metoksyanilid kwasu 4-aminobenzoowego	"
14.	"	kwasy 6-metoksy-2, 3-hydroksynaftoesowe	"	"
15.	2, 5-dwuchloroanilina	kwasy 2, 3-hydroksynaftoesowe	(2'-chloro-5'-trójkfluorometylo)-anilid kwasu 4-amino-3-metylobenzoowego	pomarańczowy
16.	2, 4, 5-trójkchloroanilina	"	"	"
17.	2-metylo-4-chloroanilina	"	amid kwasu 4-aminodwufenylo-4'-karboksylowego	szkarłatny
18.	"	"	2'', 5''-dwuchloroanilid kwasu 4-aminodwufenylo-4'-karboksylowego	brunatno-pomarańczowy
19.	ester metylowy kwasu 2-aminobenzoowego	"	amid kwasu 4-aminodwufenylo-4'-karboksylowego	pomarańczowy
20.	"	"	4''-metoksyanilid kwasu 4-aminodwufenylo-4'-karboksylowego	niebiesko-czerwony
21.	ester etylowy kwasu 2-aminobenzoowego	"	amid kwasu 4-aminodwufenylo-4'-karboksylowego	"
22.	amid kwasu 4-aminobenzoowego	kwasy 2, 3-hydroksynaftoesowe	amid kwasu 4-aminodwufenylo-4'-karboksylowego	czerwony
23.	"	"	2'', 5''-dwuchloroanilid kwasu 4-aminodwufenylo-4'-karboksylowego	szkarłatny
24.	2-chloro-5-trójkfluoro-metyloanilina	"	4''-acetyloaminoanilid kwasu 4-aminodwufenylo-4'-karboksylowego	pomarańczowy
25.	"	"	monometyloamid kwasu 4-aminodwufenylo-4'-karboksylowego	pomarańczowy
26.	2, 5-dwuchloroanilina	"	amid kwasu 4-aminobenzoowego	szkarłatny
27.	2, 4, 5-trójkchloroanilina	"	"	"
28.	2-metoksy-4-chloroanilina	"	"	czerwony
29.	2-nitro-4-metoksyanilina	"	2'', 5''-dwuchloroanilid kwasu 4-aminodwufenylo-4'-karboksylowego	czerwony
30.	2-nitro-4-chloroanilina	"	"	szkarłatny

	I	II	III	IV
31.	2-fenoksy-5-trójlfluorometyloanilina	kw. 2, 3-hydroksynaftoesowy	2'', 5''-dwuchloroanilid kwasu 4-aminodwufenylo-4'-karboksylowego	szkariaty
32.	2-metoksy-5-trójlfluorometyloanilina	"	amid kwasu 4-aminodwufenylo-4'-karboksylowego	czerwony
33.	2-p-chlorofenoksy-5-trójlfluorometyloanilina	kw. 2, 3-hydroksynaftoesowy	amid kwasu 4-aminodwufenylo-4'-karboksylowego	szkariaty
34.	2-nitro-4-metyloanilina	"	"	"
5.3	2-metylo-5-chloroanilina	"	"	"

tablicy. W kolumnie IV tablicy podano odcień folii z chlorku poliwinylu, zabarwionej tym pigmentem.

Przykład II. 9,8 części 5-trójlfluorometylo-2-chloro-1-aminobenzenu wprowadza się do mieszaniny 15,0 części lodu, 25 części 30% kwasu solnego, 10 części lodowatego kwasu octowego i miesza w ciągu godziny. Następnie dodaje się lodu aż do uzyskania temperatury -3°C i w ciągu 5 minut wprowadza się 13,4 części roztworu 4 n azotynu sodowego tak, że papierek jodowo-skrobiowy wykazuje wyraźnie niebieskie zabarwienie. Następnie wkrapla się dalsze 2,6 części 4 n azotynu sodowego i miesza w ciągu 1 godziny w temperaturze 5°C , po czym dodaje się wodny roztwór kwasu sulfaminowego aż do zaniku niebieskiego zabarwienia papierka jodowo-skrobiowego.

Oddzielnie rozpuszcza się 20,7 części 4''-metoksyanilidu kwasu 5-(2'-hydroksy-3'-naftoiloamino)-benzoesowego w 50 częściach etanolu, 10 częściach 30% wodorotlenku sodowego, 200 częściach wody i 100 częściach eteru monoetylowego glikolu etylenowego. Do roztworu dodaje się 1 część produktu kondensacji 8 moli tlenu etylenu i 1 mola p-III-rzędowego oktylofenolu i następnie wytrąca naftol przez dodanie 70 części — lodowatego kwasu octowego i dobre mieszanie. Spręga się przez dodanie opisanego wyżej w tym przykładzie roztworu dwuazowego, przy zachowaniu wartości $\text{pH} = 3 - 4$ oraz w temperaturze 40°C . W celu zakończenia sprzęgania miesza się w tej temperaturze w ciągu 2 godzin, zakwasza zawiesziną pigmentu kwasem siarkowym wobec papierka kongo i odsacza. Osad przemywa się gorącą wodą aż do zaniku jonów chloru i suszy pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze 90°C . Otrzymuje się z dobrą wydajnością pomarańczowo-czerwony barwnik pigmentowy o wzorze 13, barwiący sztuczne tworzywa, jak chlorek poliwinylu i laki na odcienie pomarańczowo-czerwone o dobrej odporności na światło, migrację i przelakierowywanie.

Przykład III. 19,6 części 5-trójlfluorometylo-2-chloro-1-aminobenzenu dwuazuje się i przesącza w sposób opisany w przykładzie II. Oddzielnie rozpuszcza się 43,3 części 4''-metoksyanilidu kwasu 4-(2'-hydroksy-3'-naftoiloamino)-benzoesowego w zimnej mieszaninie 150 części eteru mono-

etylowego glikolu etylenowego i 100 części 30% wodorotlenku sodowego. Oba roztwory, w razie potrzeby rozcieńczone wodą, rozprowadza się w sposób ciągły do dyszy mieszalniczej, w której następuje natychmiastowe sprzęganie się składników. Dopyw roztworów reguluje się tak, aby wartość pH w dyszy wynosiła 5,5. Temperatura powinna wynosić 35°C , przy czym reguluje się ją dodając do roztworów wodę. Powstałą zawieszinę barwnika odsacza się i osad przemywa, miesza go z mieszaniną złożoną z 20 części wody, 110 eteru monoetylowego glikolu etylenowego i 100 części o-dwuchlorobenzenu i następnie odsacza. Pozostałość na filtrze przemywa się najpierw eterem monoetylowym glikolu etylenowego, a następnie metanolem i suszy pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze 80°C . Otrzymany z teoretyczną niemal wydajnością barwnik odpowiada co do odcienia, czystości, rozdrobnienia i właściwości wybarwienia barwnikowi otrzymanemu w sposób opisany w przykładzie I, nr 2 tabeli.

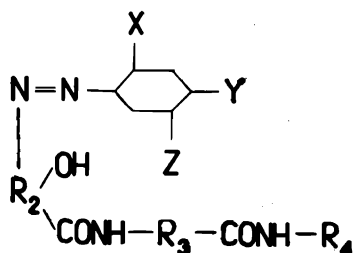
Szczególnie korzystne rozdrobnienie otrzymanego barwnika uzyskuje się, jeżeli do roztworu składnika dwuazowego lub składnika sprzęgania doda się anionowy lub niejonowy środek zwilżający np. sól sodową kwasu N-benzylu- μ -heptadecylobenzimidazolodwusulfonowego.

Przykład IV. 65 części stabilizowanego chlorku poliwinylu, 35 części ftalanu dwuoktylu i 0,2 części barwnika otrzymanego w sposób opisany w ustępie 2 przykładu I miesza się i przewalcowuje na dwuwalcowym kalandrze w ciągu 8 minut w temperaturze 140°C . Otrzymuje się pomarańczowo zabarwioną folię o bardzo dobrej odporności na światło i migrację.

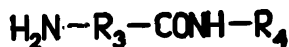
Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania nierozpuszczalnych w wodzie barwników monoazowych o ogólnym wzorze 1, w którym X oznacza atom wodoru lub chlorowca lub grupę alkilową lub alkoksylową, fenoksyłową, nitrową lub karboalkoksylową, Y oznacza atom wodoru lub chlorowca lub grupę alkilową lub alkoksylową lub nitrową lub trójlfluorometylową, Z oznacza atom wodoru lub chlorowca lub grupę trójlfluorometylową, przy czym jeżeli X oznacza grupę nitrową, wówczas Y ma wyżej podane zna-

czenie lecz nie oznacza grupy trójfluorometylowej, R_2 oznacza resztę naftalenową, w której grupy azowa, hydroksylowa i grupa amidu kwasu karboksylowego umiejscowione są w położeniach 1, 2, 3 i która ewentualnie jest podstawiona atomami chlorowca lub grupami alkoksylowymi, R_3 oznacza resztę fenylenową lub dwufenylenową, w której grupy -NH- i -CO- zajmują względem siebie położenie para i która ewentualnie jest podstawiona atomami chlorowca lub grupą alkilową lub alkoksylową, a R_4 oznacza atom wodoru lub resztę aryłową, ewentualnie podstawioną atomami wodoru lub grupami takimi jak alkilowa, alkoksylowa, fenoksylowa, trójfluorometylowa lub karboalkoksylowa, **znamienny tym**, że halogenek kwasu karboksylowego o ogólnym wzorze 2, w którym X, Y i Z mają wyżej podane znaczenie, a Hal oznacza atom chlorowca, kondensuje się z aminą o ogólnym wzorze 3, w którym R_3 i R_4 mają wyżej podane znaczenie, lub związek dwuazowy aminobenzenu o ogólnym wzorze 8 sprzęga się z naftolem o ogólnym wzorze 4, w których to wzorach wszystkie podstawniki mają wyżej podane znaczenie.



Wzór 1

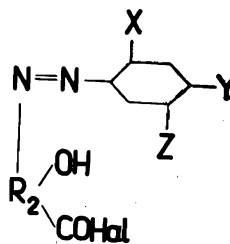


Wzór 3

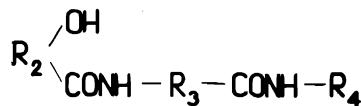
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że chlorek kwasu karboksylowego o wzorze 5 kondensuje się z aminą o wzorze 6, przy czym w wymienionych wzorach V oznacza atom wodoru lub chlorowca lub grupę alkilową, X oraz X_1 oznaczają atomy wodoru lub chlorowca lub grupy alkilowe, alkoksylowe, fenoksylowe, albo karboalkoksylowe, Y oraz Y_1 oznaczają atomy wodoru lub chlorowca, grupy alkilowe, alkoksylowe lub grupy trójfluorometylowe, Z oznacza atom wodoru lub chlorowca lub grupę trójfluorometylową, X_2 oznacza atom wodoru lub chlorowca albo grupę alkoksylową, Z_1 oznacza atom wodoru lub chlorowca albo grupę trójfluorometylową, a n oznacza wartość liczbowa 1 lub 2.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że związek dwuazowy aminy o wzorze 8 sprzęga się z naftolem o wzorze 11, w których to wzorach X, X_1 , X_2 , Y, Y_1 , V, Z, Z_1 oraz n mają wyżej podane znaczenie.

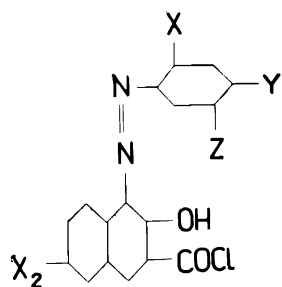
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że halogenek kwasu karboksylowego o ogólnym wzorze 5 kondensuje się z aminą o wzorze 7, w których to wzorach wszystkie symbole mają wyżej podane znaczenie.



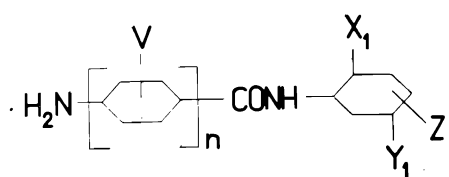
Wzór 2



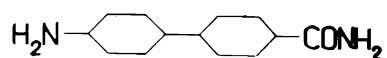
Wzór 4



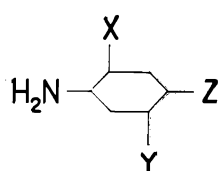
Wzór 5



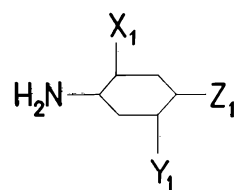
Wzór 6



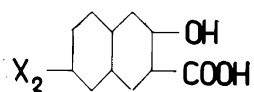
Wzór 7



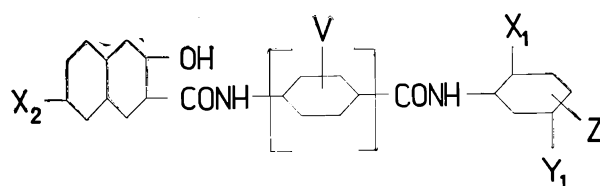
Wzór 8



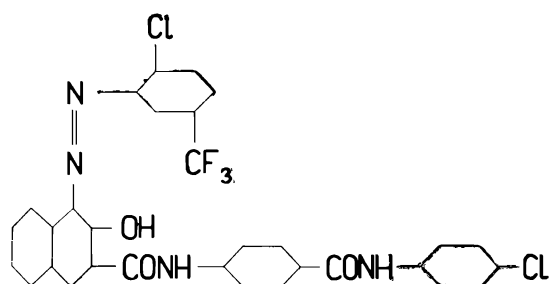
Wzór 10



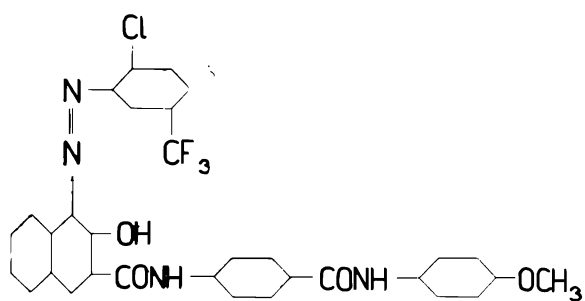
Wzór 9



Wzór 11



Wzór 12



Wzór 13