

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

66 446

Patent dodatkowy
do patentu _____

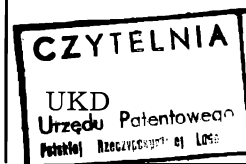
Zgłoszono: 08.V.1967 (P 120 445)

Pierwszeństwo: 11.V.1966 Szwajcaria

Opublikowano: 15.XII.1972

Kl. 8m,1/01

MKP D06p 3/70



Właściciel patentu: Ciba Société Anonyme, Bazylea (Szwajcaria)

Sposób barwienia i drukowania polimerów lub kopolimerów akrylonitrylu lub asymetrycznego dwucyjanoetyleny

1

Wynalazek dotyczy barwienia i drukowania tworzyw syntetycznych stanowiących polimery lub kopolimery akrylonitrylu lub asymetrycznego dwucyjanoetyleny.

Z niemieckiego opisu patentowego nr 652 215 znane są barwniki azowe wolne od grup wodorotlenowych i aminowych a zawierające grupę o wzorze N(X) (Y), w której X oznacza grupę alkilową, aryłową, aryloalkilową lub cykloalkilową, a Y oznacza rodnik alkilowy, którego atom węgla związany jest bezpośrednio z atomem węgla rodnika alkilowego umiejscowionego przy atomie azotu IV-rzędowej zasady lub soli amoniowej.

Barwniki te stosowane są do barwienia bawełny, jedwabiu octanowego, papieru lub skóry, jednak wadą ich jest to, że nie są one odpowiednie do barwienia polimerów lub kopolimerów akrylonitrylu lub dwucyjanoetyleny.

Celem wynalazku było opracowanie sposobu barwienia wyżej wymienionych polimerów i kopolimerów za pomocą barwników azotowych.

Cel ten osiągnięto przez zastosowanie barwników azowych o ściśle określonej strukturze.

Stwierdzono, że można uzyskać szczególnie korzystne efekty wybarwienia wyżej wymienionych polimerów, jeśli w procesie barwienia stosuje się barwniki azowe, nie zawierające wolnych grup nadających rozpuszczalność w wodzie, jak grupy sulfonowe i karboksylowe, o ogólnym wzorze 1, w którym R₁ oznacza resztę składnika dwuazowe-

2

go, zwłaszcza wolną od grupy azowej, ewentualnie podstawioną atomami chlorowca, grupami alkilowymi, alkoksylowymi, trójfluorometylowymi, nitrowymi, grupą cyjanową, alkanokarbonylową, alkanosulfonylową lub alkilowaną grupą aminosulfonylową, sulfonamidową, grupą estrową, aryłową lub oznacza podstawioną grupę eteru dwufenyloвого lub resztę dwuazobenzenu, z tym że jeśli reszta R₁ zawiera atom chlorowca w położeniu orto do mostka azowego, wówczas w drugim położeniu orto nie może występować grupa nitrowa, a w położeniu para do mostka azowego nie może wówczas występować grupa alkanokarbonylowa, alkanosulfonylowa lub alkilowana grupa aminosulfonylowa, R₂ oznacza resztę składnika biernego szeregu benzenu ewentualnie podstawioną atomami chlorowca, rodnikami alkoksylowymi, alkilowymi, grupą acyloaminową lub oznacza ewentualnie podstawioną grupę heterocykliczną, przy czym grupa oznaczona symbolem R₂ stanowiąca pierścień benzenu związana jest w położeniu para do mostka azowego z grupą o wzorze N(X) (Y), w której X oznacza atom wodoru ewentualnie podstawione rodniki jak alkilowy, aryłowy, aryloalkilowy lub cykloalkilowy, a Y oznacza rodnik alkilenowy związany bezpośrednio atomem węgla z atomem azotu III- lub IV-rzędowej zasady heterocyklicznej, występującej ewentualnie w postaci soli amoniowej.

Barwniki stosowane w sposobie według wynalazku można wytworzyć drogą sprzęgania aminy

nie zawierającej wolnych grup karboksylowych i sulfonowych o ogólnym wzorze R_1NH_2 , w którym R_1 ma wyżej podane znaczenie, ze składnikiem biernym sprzęgania.

Jako odpowiednie składniki bierne można stosować związki o wzorach 3—17.

Jako aminy o wzorze R_1NH_2 odpowiednie są zwłaszcza związki dwuazowe szeregu benzenu o ogólnym wzorze 18, w którym X_S oznacza atom wodoru lub chlorowca, grupę cyjanową, karbalkoksylową, alkanosulfonylową, sulfonamidową, fenyloazową lub nitrową, Y_S oznacza atom wodoru lub chlorowca, grupę nitrową, alkilową, alkoksylową, trójfluorometylenową, karbalkoksylową lub cyjanową, Z_S oznacza atom wodoru lub chlorowca, z tym że co najmniej jedna z reszt oznaczonych symbolem X_S lub Y_S oznacza atom chlorowca, grupę nitrową, karbalkoksylową, cyjanową, alkilosulfonylową, sulfonamidową lub fenyloazową.

Jako odpowiednie aminy o wzorze R_1NH_2 stosuje się pochodne aminobenzenu:

1-amino-3, lub 4-chlorobenzen,
1-amino-4-bromobenzen,
1-amino-2-, -3- lub -4-metylobenzen,
1-amino-2-, -3- lub -4-nitrobenzen,
1-amino-4-cyjanobenzen,
1-aminobenzenol-3- lub -4-metylosulfon,
1-amino-2,5-dwucyjanobenzen,
1-amino-4-karbalkoksybenzen,
1-amino-2,4- lub -2,5-dwuchlorobenzen,
1-amino-2,4-dwubromobenzen,
1-amino-2-metylo-4- lub -6-chlorobenzen,
1-amino-2-trójfluorometylo-4-chlorobenzen,
1-amino-2-cyano-4-chlorobenzen,
1-amino-2-cyano-4-nitrobenzen,
1-amino-2-karbometoksy-4-chlorobenzen,
1-amino-2-metanosulfonylo-4-chlorobenzen,
1-amino-2-karbometoksy-4-nitrobenzen,
1-amino-2-fenoksy-4-nitrobenzen,
1-amino-2-chloro-4-cyjanobenzen,
1-amino-2-chloro-4-nitrobenzen,
1-amino-2-metoksy-4-nitrobenzen,
1-amino-2-chloro-4-karboetoksybenzen,
1-amino-2,4-dwunitrobenzen,
1-amino-2,4-dwucyjanobenzen,
1-amino-2,6-dwuchloro-4-cyjanobenzen,
1-amino-2,6-dwuchloro-4-nitrobenzen,
1-amino-2,6-dwubromobenzeno-4-sulfonamid,
1-amino-2,4-dwucyano-6-chlorobenzen,
1-amino-2,4-trójchloro- lub trójbromobenzen,
1-aminobenzeno-3- lub -4-sulfonamid,
1-aminobenzeno-3- lub -4-N-metylo- lub -dwuetylosulfonamid,
4-amino-3-chlorobenzenodwuetylosulfonamid,
4-aminobenzen,
4-amino-21-chloro-azobenzen,
4-amino-21-chloro-azobenzen,
4-amino-2141-dwuchloro-azobenzen,
4-amino-31-chloro-azobenzen,
4-amino-21-nitro-azobenzen,
2-amino-5-nitrofenylo-metylosulfon,
ester β -metoksyetylowy kwasu 4-aminobenzoowego,
4-amino-3-nitro-azobenzen,
4-amino-31-nitro-azobenzen,

4-amino-2-metylo-azobenzen,
4-amino-41-metoksy-azobenzen,
4-amino-3-nitro-21-chlorobenzen,
4-amino-3-nitro-41-chloro-azobenzen,
4-amino-3-nitro-21,41-dwuchloro-azobenzen,
eter 4-aminodwufenyłowy i 2- lub 4-aminodwufenyłowy.

Wymienione aminy dwuazuje się według znanych metod np. za pomocą kwasu mineralnego, zwłaszcza kwasu solnego i azotynu sodowego i sprzęga również w znany sposób np. w środowisku o odczynie obojętnym do kwaśnego włącznie, ewentualnie w obecności octanu sodowego lub podobnych substancji buforowych, wpływających na szybkość sprzęgania względnie wobec katalizatorów takich jak np. pirydyna lub jej sole.

Składnik bierny sprzęgania można wytworzyć przez kondensację związku odpowiadającego związkowi o wzorze 2, w którym R_2 i X mają wyżej podane znaczenie, a Y oznacza atom chlorowca lub ugrupowanie estrowe, z II- lub III-rzędową aminą heterocykliczną jak np. pirydyna.

Barwniki azowe stosowane w sposobie według wynalazku można również wytworzyć z odpowiednich pochodnych związku o wzorze 1, w którym R_1 , R_2 i X mają wyżej podane znaczenie, a Y zamiast reszty cyklicznej oznacza atom chlorowca lub ugrupowanie estrowe, z II- lub III-rzędową aminą, jak np. pirydyna, pikolina, lutydyna, dwumetylocykloheksyloamina, piperazyna, morfolina, tiomorfolina, chinolina, pirymidyna lub pirolidyna, natomiast w przypadku wytwarzania barwników azowych, zawierających czwartorzędową cykliczną resztę aminową, której atom azotu nie jest związany wiązaniem podwójnym, wówczas odpowiednie pochodne zawierające III-rzędową grupę aminową poddaje się reakcji czwartorzędowania np. siarczanem dwumetylowym lub dwuetylowym, halogenkami alkilu, np. takimi jak chlorek, bromek lub jodek etylu, halogenkami aryloalkilowymi jak np. chlorek benzylu, estry niskocząsteczkowych kwasów alkanosulfonowych, takie jak np. ester metylowy kwasu metano-, etano- lub butanosulfonowego, oraz estry kwasów benzenosulfonowych ewentualnie podstawione jak np. ester metylowy, etylowy, propylowy lub butylowy kwasu benzenosulfonowego, kwasu 2- lub 4-metylobenzenosulfonowego, kwasu 4-chlorobenzenosulfonowego względnie kwasu 3- lub 4-nitrobenzenosulfonowego.

Szczególnie cenne wybarwienia otrzymuje się stosując barwniki o wzorze 19, w którym X_1 oznacza atom wodoru lub chlorowca, grupę cyjanową, karbalkoksylową, fenyloazową, a zwłaszcza grupę nitrową, Y_1 oznacza atom wodoru lub atom chlorowca, grupę nitrową, alkilową, alkoksylową, trójfluorometylową, karbalkoksylową lub cyjanową, Z_1 ma takie samo znaczenie jak Y_1 lub oznacza atom wodoru albo grupę cyjanową, V oznacza atom wodoru lub chlorowca, grupę alkilową lub acyloaminową, W oznacza atom wodoru, grupę alkilową lub alkoksylową, R_1 oznacza grupę alkilową, cykloalkilową, fenyłową lub hydroksyalkilową a X oznacza anion, korzystnie jcn chlorowca.

Również odpowiednie są barwniki odpowiadające związkowi o wzorze 20, w którym Y oznacza atom chlorowca lub grupę cyjanową, Z oznacza atom wodoru lub chlorowca, V_1 oznacza atom wodoru lub grupę metylową, R oznacza niższy rodnik alkilowy, a X oznacza anion, korzystnie jon chlorowca.

Zgodnie z wynalazkiem barwienie za pomocą barwników azowych z czwartorzędową aminą cykliczną prowadzi się w kąpeli słaboalkalicznej, obojętnej lub słabokwaśnej pod warunkiem, że występują one pod postacią soli silnych kwasów nieorganicznych, tworzących roztwory wodne o odczynie zbliżonym do obojętnego. Korzystnie wybarwia się w kąpeli kwaśnej przez dodanie od razu do kąpeli barwiącej albo potrzebnego kwasu, np. kwasu octowego, mrówkowego, winowego, naptalenosulfonowego, wodorosiarczynu metolu alkalicznego, kwasu siarkowego, kwaśnego fosforanu metolu alkalicznego lub kwasu fosforowego, bądź też przez dodanie do kąpeli barwiącej takich substancji, które w czasie procesu barwienia wytwarzają kwas. Jako substancje wytwarzające kwas stosuje się np. sole lotne zasad z silnymi nietłotnymi kwasami takie jak siarczan amonowy lub rozpuszczalne w wodzie estry kwasów organicznych, które hydrolizują w czasie barwienia, jak np. estry metylowe lub etylowe alifatycznych hydroksykwasów, np. kwasu mlekowego, jabłkowego lub winowego. Jeśli do barwienia stosowane są zgodnie z wynalazkiem barwniki w roztworach kwasu mineralnego, wówczas kwas mineralny można neutralizować również w trakcie procesu barwienia przez stopniowe dodawanie soli alkalicznych słabszych kwasów, np. octanu sodowego.

Barwienia prowadzi się w temperaturze wrzenia kąpeli barwiącej, względnie w temperaturach ponad 100°C w zamkniętym naczyniu pod ciśnieniem. Stosowane zgodnie z wynalazkiem barwniki azowe, a zwłaszcza barwniki monoazowe są odpowiednie do barwienia i drukowania materiałów włóknistych z poliakrylonitrylu. Określenie włókna z poliakrylonitrylu obejmuje zwłaszcza polimery zawierające powyżej 80%, np. 80—95% akrylonitrylu i 5—20% octanu winylu, winylopirydyny, chlorku winylu, chlorku winylidenu, kwasu akrylowego, estru kwasu akrylowego, kwasu metakrylowego, estru kwasu metakrylowego itd.

Na włóknach tych, które mogą być barwione również w postaci mieszanin, uzyskuje się za pomocą nowych barwników intensywne i równomierne zabarwienie o dobrej odporności, zwłaszcza na pranie, pot, sublimację, gniecenie, dekatyzowanie, prasowanie, tarcie, karbonizowanie, wodę, wodę morską, pranie na sucho, wtórne barwienie oraz rozpuszczalniki. Nowe barwniki według wynalazku mają między innymi również dobrą trwałość w większym zakresie pH, dobre powinowactwo chemiczne np. w wodnych roztworach o różnych wartościach pH. Ponadto nowe barwniki wykazują na ogół dobrą rezerwę na wełnie i innych naturalnych i syntetycznych włóknach poliamidowych.

Czwartorzędowane rozpuszczalne w wodzie barwniki są na ogół mało wrażliwe na elektrolity i wykazują częściowo wyjątkowo dobrą rozpuszczalność

w wodzie lub w organicznych rozpuszczalnikach. Barwienie za pomocą czwartorzędowanych rozpuszczalnych w wodzie barwników prowadzi się na ogół w środowisku wodnym obojętnym lub kwaśnym, w temperaturze wrzenia pod ciśnieniem atmosferycznym, względnie w naczyniu zamkniętym w podwyższonej temperaturze i podwyższonym ciśnieniu. Ogólnie stosowane środki wyrównujące nie przeszkadzają, nie są jednak pożądane.

Wymienione barwniki nadają się przede wszystkim również do barwienia tróchromowego, a ze względu na dużą odporność na hydrolizę są szczególnie odpowiednie do wybarwiania w wysokich temperaturach. Barwniki te mogą być również nanoszone na materiały włókniste przez nadrukowanie. W tym celu stosuje się np. pastę drukarską, zawierającą barwnik obok normalnie stosowanych w drukarstwie środków pomocniczych jak środki zwilżające i zagęszczające.

Stosowane zgodnie z wynalazkiem nierozpuszczalne w wodzie nowe barwniki zawierające trzeciorzędową grupę aminową, stosowane są celowo w postaci drobno sproszkowanej z dodatkiem środków dyspergujących jak mydło, posiarzynowy ług celulozowy lub syntetyczne środki piorące, względnie łącznie z różnymi środkami zwilżającymi i dyspergującymi. Z reguły barwniki te przed zastosowaniem korzystnie przeprowadza się w preparat barwiarski zawierający środek dyspergujący i drobno sproszkowany barwnik w takiej postaci, aby po rozcieńczeniu tego preparatu wodą, można było otrzymać doskonałą dyspersję. Preparaty barwiarskie wytwarza się w znany sposób, np. przez ponowne wytrącenie barwnika z roztworu kwasu siarkowego i następnie zmielenie otrzymanej zawiesiny ługiem posiarzynowym, względnie przez mielenie barwnika w wysoko sprawnych urządzeniach przemysłowych na sucho lub mokro, ewentualnie w obecności środków dyspergujących. Preparaty te mogą być również stosowane do barwienia i druku włókien poliakrylonitrylowych.

Wymienione barwniki mogą być również nanoszone metodą drukowania. W tym celu stosuje się np. pastę drukarską, zawierającą barwnik obok normalnie używanych w drukarstwie środków pomocniczych, takich jak środki zwilżające i zagęszczające.

W następujących przykładach, o ile nie podano inaczej, części oznaczają części wagowe-procenty, procenty wagowe, a temperatury podane są w stopniach Celsjusza.

Przykład I. 1 część barwnika o wzorze 21, rozpuszcza się w 5000 częściach wody z dodatkiem 2 części 40%-owego kwasu octowego, a następnie do uzyskanej kąpeli barwiącej wkłada się w temperaturze 60°, 100 części wysuszonej przędzy z ciętych włókien z poliakrylonitrylu, po czym podwyższa się temperaturę w ciągu pół godziny do 100° i barwi przez jedną godzinę w temperaturze wrzenia. Następnie wybarwioną tkaninę suszy się po uprzednim dokładnym wypłukaniu. Otrzymuje się wybarwienie pomarańczowe o bardzo dobrej odporności na światło, sublimację i pranie.

W niżej podanej tablicy przytoczono szereg dalszych barwników barwiących włókna poliakrylo-

nitrylowe według powyższego sposobu w odcieniach podanych w tablicy.

Tablica

Lp.	Barwniki	Odcień
1	wzór 23	żółty z odcieniem czerwonym
2	wzór 24	pomarańczowy
3	wzór 25	żółty z odcieniem czerwonałym
4	wzór 26	czerwony
5	wzór 27	czerwony
6	wzór 28	szkarłat
7	wzór 29	żółto-brunatny
8	wzór 30	bordo
9	wzór 31	bordo
10	wzór 32	żółty
11	wzór 33	żółty
12	wzór 34	żółto-brunatny
13	wzór 35	żółty
14	wzór 36	żółty
15	wzór 37	żółty
16	wzór 38	żółty z odcieniem czerwonałym
17	wzór 39	żółty
18	wzór 40	bordo
19	wzór 41	czerwony
20	wzór 42	żółty
21	wzór 43	pomarańczowy
22	wzór 44	czerwony
23	wzór 45	brązowy
24	wzór 46	bordo
25	wzór 47	pomarańczowy
26	wzór 48	pomarańczowy
27	wzór 49	bordo
28	wzór 50	pomarańczowy
29	wzór 51	czerwony
30	wzór 52	żółto-brązowy
31	wzór 53	bordo
32	wzór 54	bordo
33	wzór 55	pomarańczowy
34	wzór 56	czerwony
35	wzór 57	żółto-brązowy
36	wzór 58	bordo
37	wzór 59	bordo
38	wzór 60	żółty
39	wzór 61	czerwony
40	wzór 62	żółto-brunatny
41	wzór 63	bordo
42	wzór 64	bordo
43	wzór 65	bordo
44	wzór 66	żółto-brunatny
45	wzór 67	pomarańczowy
46	wzór 68	bordo
47	wzór 69	czerwony
48	wzór 70	bordo
49	wzór 71	czerwony
50	wzór 72	bordo
51	wzór 73	bordo
52	wzór 74	brąz
53	wzór 75	fioletowy
54	wzór 76	fioletowy
55	wzór 77	fioletowy
56	wzór 78	pomarańczowy

cd. tablicy

Lp.	Barwniki	Odcień
5	57 wzór 79	pomarańczowy
	58 wzór 80	czerwony
	59 wzór 81	bordo
	60 wzór 82	fioletowy
10	61 wzór 83	czerwony
	62 wzór 84	pomarańczowy
	63 wzór 85	czerwony
	64 wzór 86	brąz
	65 wzór 87	czerwony
15	66 wzór 88	pomarańczowy
	67 wzór 89	żółto-brunatny
	68 wzór 90	pomarańczowy
	69 wzór 91	fioletowy
	70 wzór 92	pomarańczowy
20	71 wzór 93	bordo
	72 wzór 94	czerwony
	73 wzór 95	żółto-brunatny
	74 wzór 96	czerwony
	75 wzór 97	czerwony
25	76 wzór 98	fioletowy
	77 wzór 99	czerwony
	78 wzór 100	brąz
	79 wzór 101	czerwony
	80 wzór 102	fioletowy
30		

Przykład II. Barwienie metodą ciągłą. Tkaninę z włókien polimeru akrylonitrylu nasycano na fulardzie, w temperaturze 50°C kąpielą złożoną z 40 części barwnika o wzorze 103, 40 części 80%-owego kwasu octowego, 3 części środka zagęszczającego wytworzonego z mączki z chleba świętojańskiego oraz 1000 części wody. Po wyjęciu tkaniny do uzyskania efektu 100% odcisnięcia, przeprowadzono proces parowania tkaniny w temperaturze 100° w ciągu 45 minut na parowniku ciągłym, po czym tkaninę dobrze wypłukano i wysuszone. Otrzymano wybarwienie czerwone o dobrej odporności na światło i sublimację.

W taki sam sposób można również zastosować barwniki wymienione w przykładzie I.

Przykład III. Barwienie w wysokiej temperaturze. 2 części barwnika o wzorze 104 rozpuszczono w 3000 częściach wody z dodatkiem 1 części krystalizowanego octanu sodowego, 5 części kalcynowanej soli glauberskiej i kwasu octowego dla uzyskania kąpeli o wartości pH 4,5–5,0. Następnie w kąpeli o temperaturze 80° umieszczono 100 części włókna poliakrylonitrylowego, po czym podwyższano temperaturę kąpeli w ciągu 45 minut do najwyższej 120° i barwiono w ciągu 30 minut w temperaturze 120°, po czym kąpiel powoli ochłodzono i wybarwioną tkaninę spłukano uzyskując silne wybarwienie pomarańczowe o pierwszorzędnej odporności na światło i sublimację.

W taki sam sposób można również zastosować barwniki wymienione w przykładzie I.

Przykład IV. Przygotowano pastę drukarską z 20 części barwnika o wzorze 105, 50 części 40%-owego kwasu octowego, 20 części siarczku hydroksyetylu i 600 części 50%-owego zagęstnika

z gumy arabskiej, po czym mieszaninę uzupełniono wodą do 1000 części. Za pomocą tej pasty drukowano tkaninę poliakrylonitrylową. Następnie tkaninę poddano działaniu nasyconej pary wodnej pod ciśnieniem 0—0,75 ata, w ciągu 30 minut. Po procesie mycia i suszenia otrzymano druk o odzieniu czerwonym odporny na światło.

W podobny sposób można zastosować barwniki wymienione w przykładzie I.

Zastrzeżenia patentowe

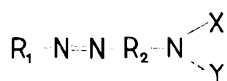
1. Sposób barwienia i drukowania polimerów lub kopolimerów akrylonitrylu lub asymetrycznego dwucyjanoetyleny, **znamienny tym**, że stosuje się barwniki azowe nie zawierające wolnych grup nadających rozpuszczalność w wodzie, jak grupy sulfonowe i karboksylowe, o ogólnym wzorze 1, w którym R_1 oznacza resztę składnika dwuazowego zwłaszcza wolną od grupy azowej, ewentualnie podstawioną atomami chlorowca, grupami alkilowymi, alkoksylowymi, nitrowymi, grupą cyjanową, alkanokarbonylową, alkanosulfonylową lub alkilowaną grupą aminosulfonylową, sulfonamidową, grupą estrową, acylową lub oznacza podstawioną grupę eteru dwufenylowego lub resztę dwuazobenzenu, z tym że jeśli reszta R_1 zawiera atom chlorowca w położeniu orto do mostka azowego, wówczas w drugim położeniu orto nie może występować grupa nitrowa, a w położeniu para do mostka azowego nie może wówczas występować grupa alkanokarbonylowa, alkanosulfonylowa lub alkilowana grupa aminosulfonylowa, R_2 oznacza resztę składnika biernego szeregu benzenu, ewentualnie podstawioną atomami chlorowca, grupami alkoksylowymi, alkilowymi, grupę acyloaminową lub ozna-

cza ewentualnie podstawioną grupę heterocykliczną, przy czym grupa oznaczona symbolem R_2 stanowiąca pierścień benzenu związana jest w położeniu para do mostka azowego z grupą o wzorze $N(X)(Y)$, w której X oznacza atom wodoru, ewentualnie podstawione rodniki jak alkilowy, aryłowy, aryloalkilowy lub cykloalkilowy, a Y oznacza rodnik alkilenowy związany bezpośrednio atomem węgla z atomem azotu III- lub IV-rzędowej zasady heterocyklicznej, występującej ewentualnie w postaci soli amoniowej.

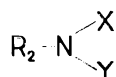
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się barwnik o wzorze 1, w którym R_1 , R_2 i X mają wyżej podane znaczenie a Y oznacza resztę etylopirydyniową.

3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że stosuje się barwnik o wzorze 19, w którym X_1 oznacza atom wodoru lub chlorowca, grupę cyjanową, karbalkoksylową, fenyloazową, a zwłaszcza grupę nitrową, Y_1 oznacza atom wodoru lub atom chlorowca, grupę nitrową, alkilową, alkoksylową, trójfluorometylową, karbalkoksylową lub cyjanową, Z_1 ma takie samo znaczenie jak Y_1 lub oznacza atom wodoru albo grupę cyjanową, V oznacza atom wodoru lub chlorowca, grupę alkilową lub acyloaminową, W oznacza atom wodoru, grupę alkilową lub alkoksylową, R_1 oznacza grupę alkilową, cykloalkilową, fenyłową lub hydroksyalkilową, a X oznacza anion, korzystnie jon chlorowca.

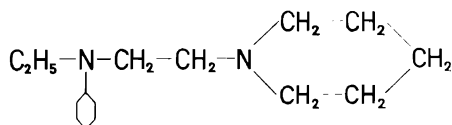
4. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że stosuje się barwnik o wzorze 20, w którym Y oznacza atom chlorowca lub grupę cyjanową, Z oznacza atom wodoru lub chlorowca, V_1 oznacza atom wodoru lub grupę metylową, R oznacza niższy rodnik alkilowy, a X oznacza anion, korzystnie jon chlorowca.



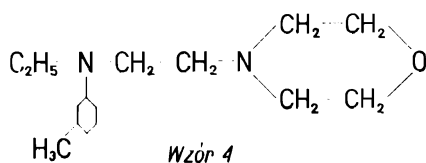
Wzór 1



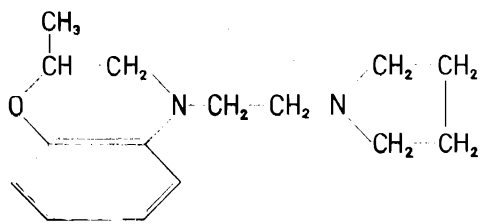
Wzór 2



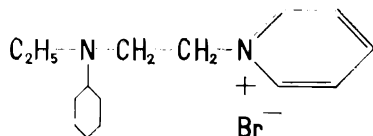
Wzór 3



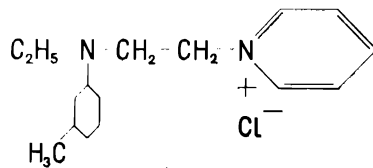
Wzór 4



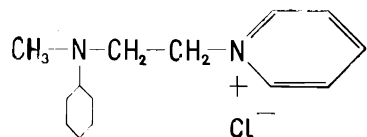
Wzór 5



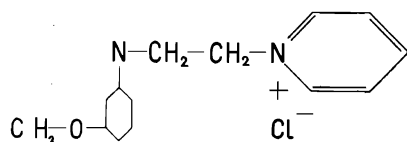
Wzór 10



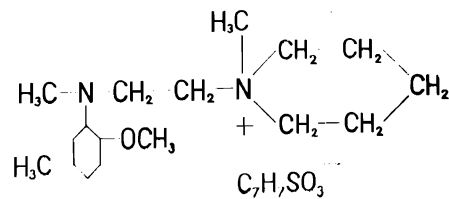
Wzór 11



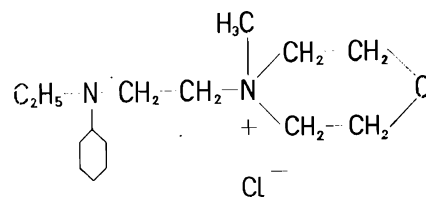
Wzór 12



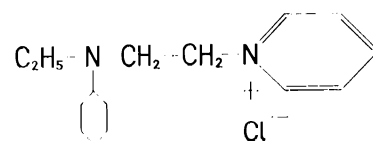
Wzór 13



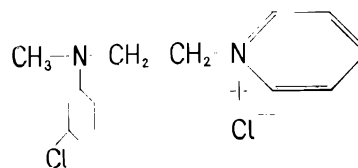
Wzór 6



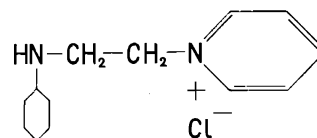
Wzór 7



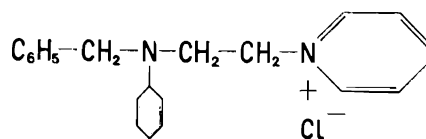
Wzór 8



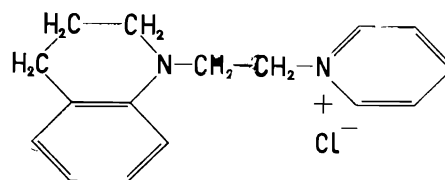
Wzór 9



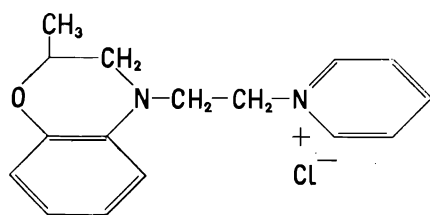
Wzór 14



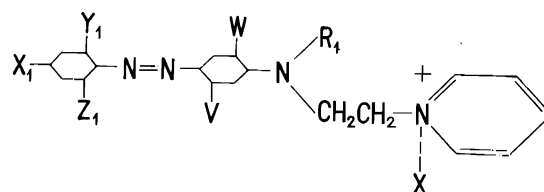
Wzór 15



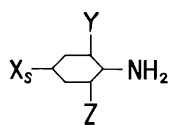
Wzór 16



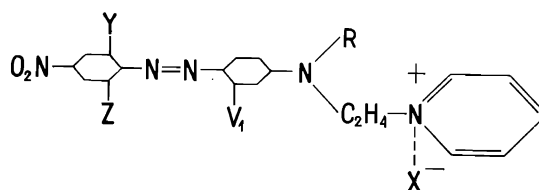
Wzór 17



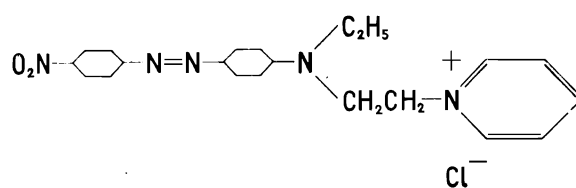
Wzór 19



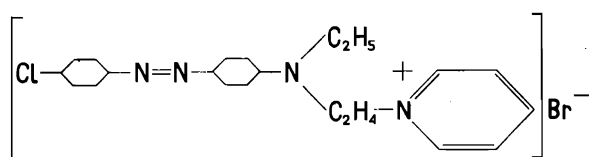
Wzór 18



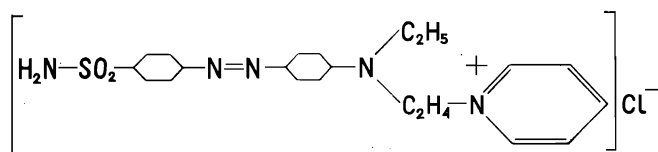
Wzór 20



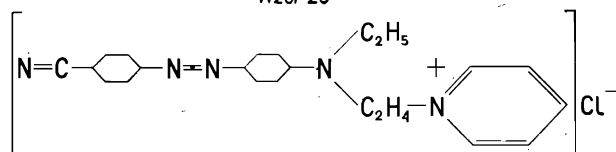
Wzór 21



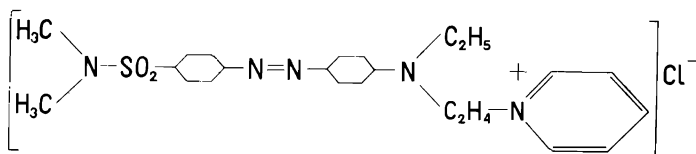
Wzór 22



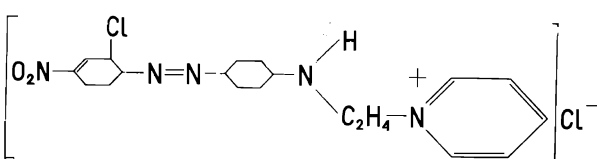
Wzór 23



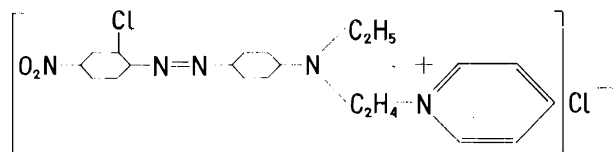
Wzór 24



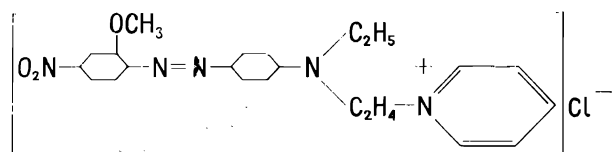
Wzór 25



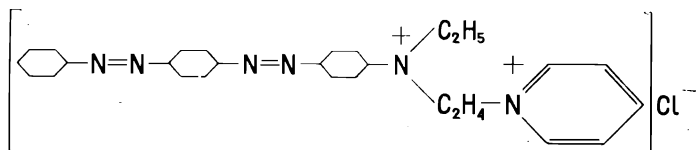
Wzór 26



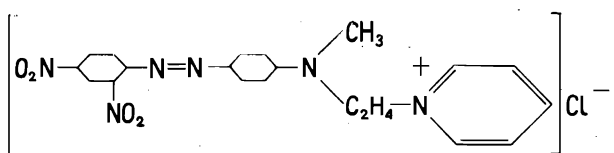
Wzór 27



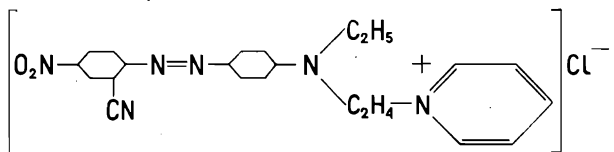
Wzór 28



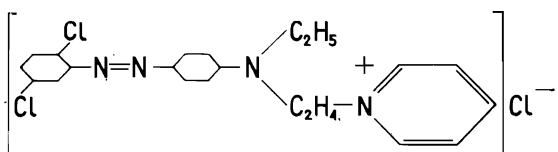
Wzór 29



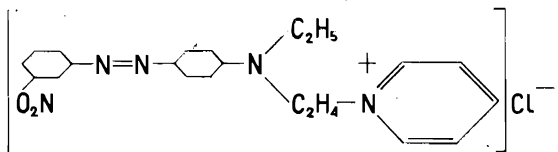
Wzór 30



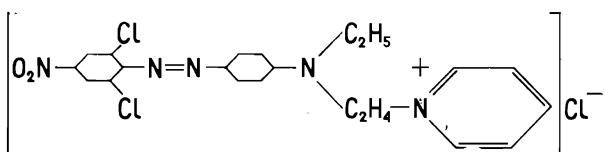
Wzór 31



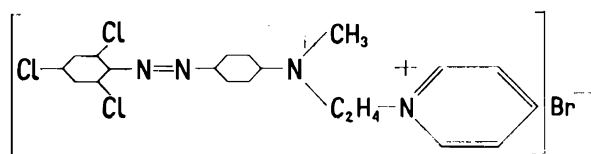
Wzór 32



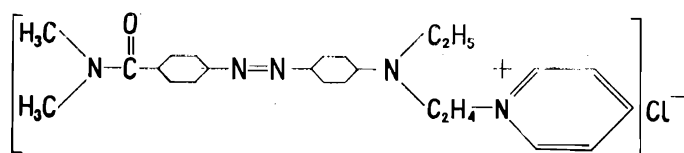
Wzór 33



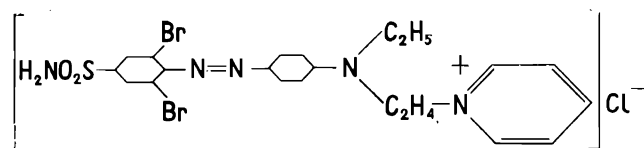
Wzór 34



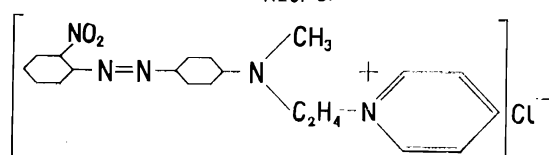
Wzór 35



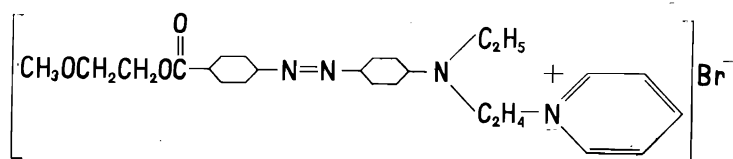
Wzór 36



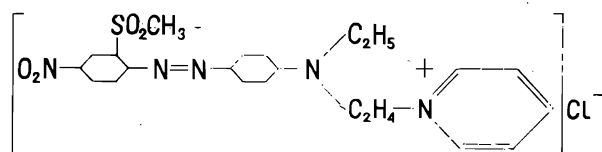
Wzór 37



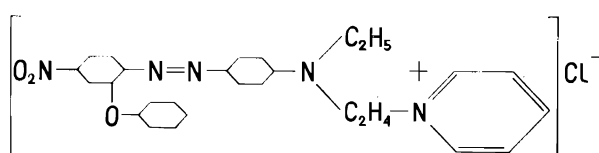
Wzór 38



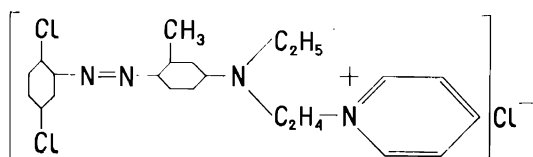
Wzór 39



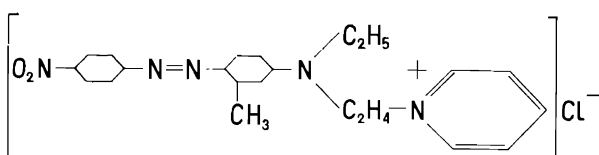
Wzór 40



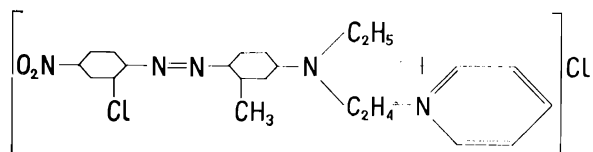
Wzór 41



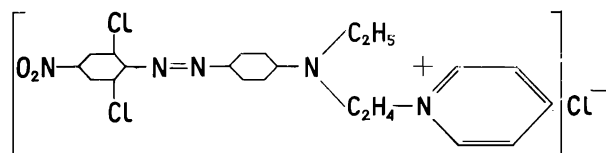
Wzór 42



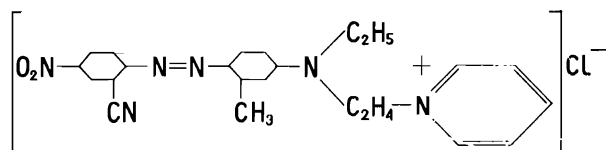
Wzór 43



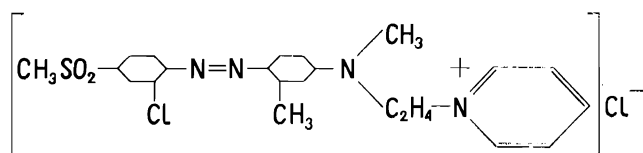
Wzór 44



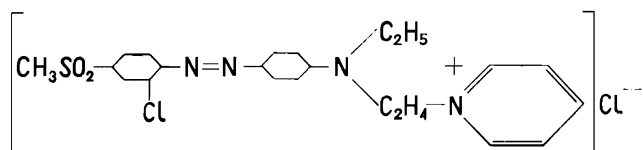
Wzór 45



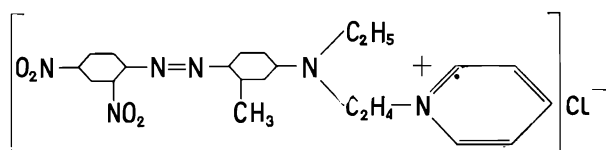
Wzór 46



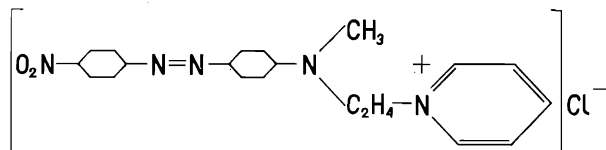
Wzór 47



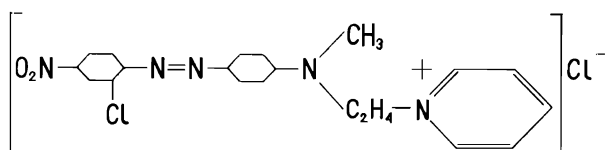
Wzór 48



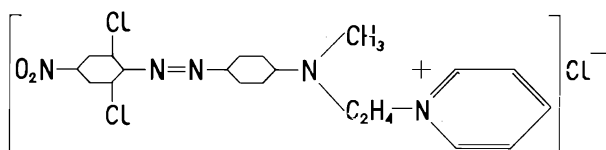
Wzór 49



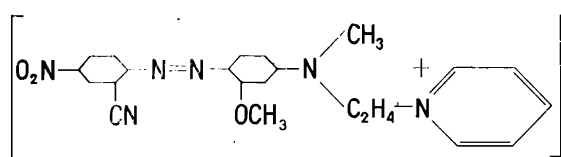
Wzór 50



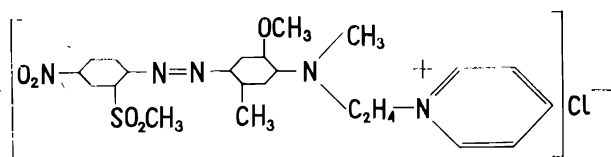
Wzór 51



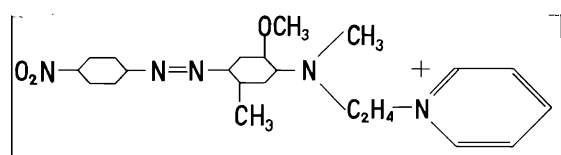
Wzór 52



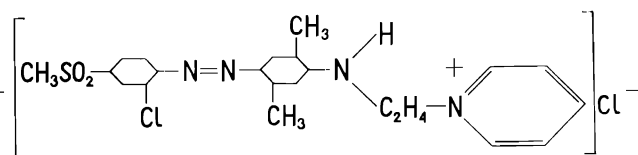
Wzór 70



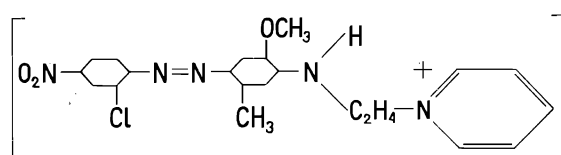
Wzór 77



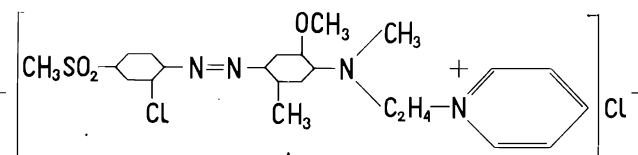
Wzór 71



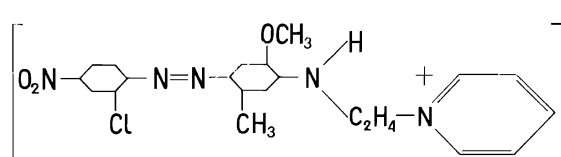
Wzór 76



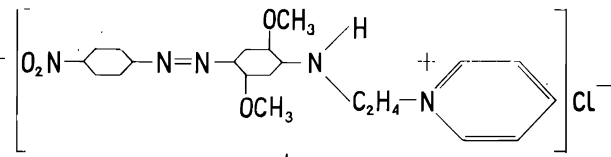
Wzór 72



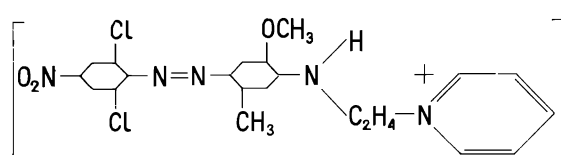
Wzór 79



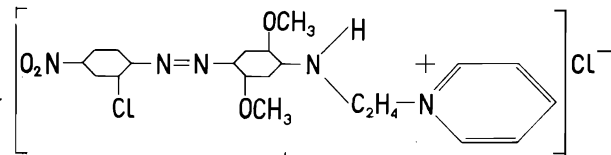
Wzór 73



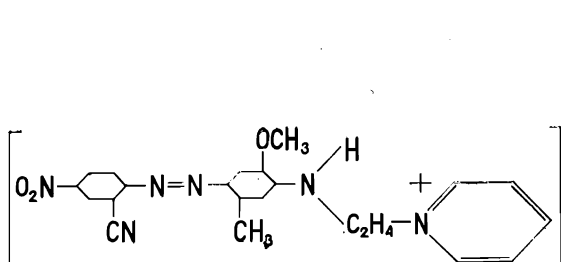
Wzór 80



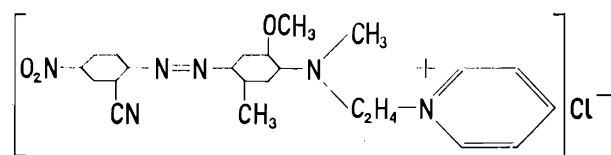
Wzór 74



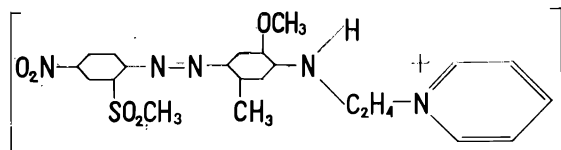
Wzór 91



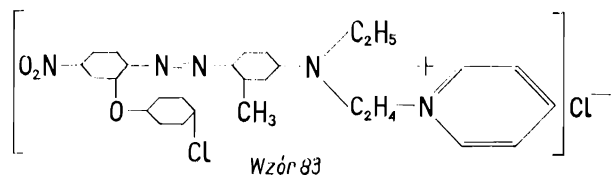
Wzór 75



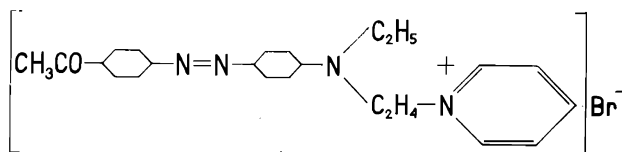
Wzór 82



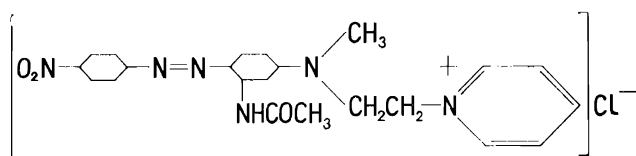
Wzór 76



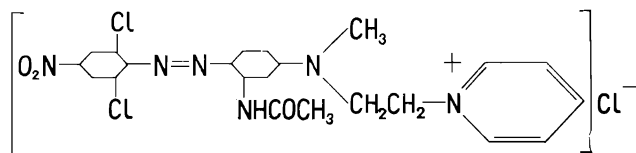
Wzór 83



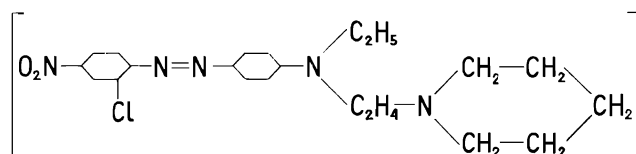
Wzór 84



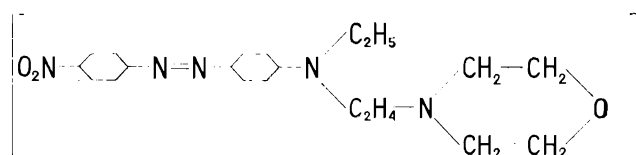
Wzór 85



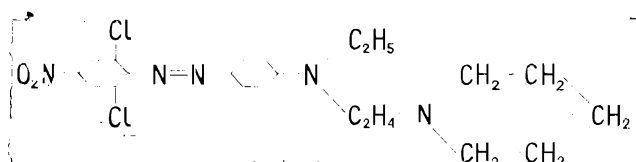
Wzór 86



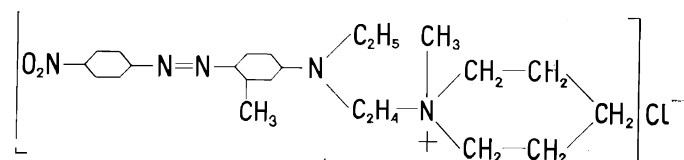
Wzór 87



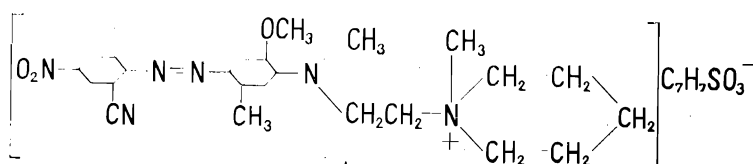
Wzór 88



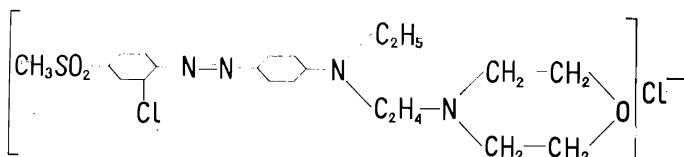
Wzór 89



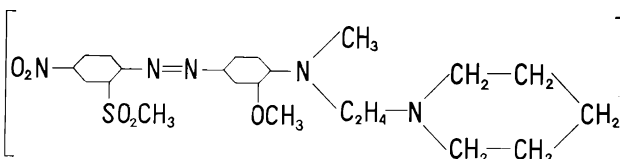
Wzór 90



Wzór 91



Wzór 92



Wzór 93

