

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWAURZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

62538

Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 31.VII.1967 (P 121 982)

Pierwszeństwo:

Opublikowano: 15.VIII.1971

Kl. 22 a, 29/00

MKP C 09 b, 29/00

UKD

Twórca wynalazku: Stanisław Stefaniak

Właściciel patentu: Zakłady Chemiczne w Bydgoszczy, Bydgoszcz (Polska)

Sposób wytwarzania barwników kationowych

1

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania nowych barwników kationowych o wzorze 1, w którym A oznacza resztę barwnika azowego nie zawierającą grup hydrofilowych typu anionowego jak $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, X oznacza czwartorzędową grupę amoniową typu alifatycznego, cykloalifatycznego, aromatycznego lub heterocyklicznego, n oznacza 1 lub 2.

Sposób wytwarzania barwników kationowych według wynalazku polega na dwuazowaniu związku o wzorze 2, w którym B oznacza resztę aromatyczną, X oznacza czwartorzędową grupę amoniową szeregu alifatycznego, cykloalifatycznego, aromatycznego lub heterocyklicznego, Y oznacza takie podstawniki jak grupy alkilowe, alkoksylowe, atomy chlorowca, grupę nitrową, atom wodoru, Z oznacza takie podstawniki jak grupy alkilowe, alkoksylowe, atomy chlorowca lub atom wodoru, n oznacza 1 lub 2, lub barwników azowych otrzymanych ze związku o wzorze 2 zawierającego wolną pierwszorzędową grupę aminową i sprzęgnięciu w środowisku wodnym przy wartości $\text{pH}=7$ ze składnikiem biernym szeregu aromatycznego lub heterocyklicznego, przy czym barwnik ewentualnie wydziela się z roztworu przez wysolenie. Półprodukty o budowie przedstawionej na wzorze 2 otrzymuje się przez działanie trzeciorzędowych amin w środowisku wodnym lub organicznych rozpuszczalników na β -chlorowinyloarylosulfonowy

2

w sposób opisany w opisie patentowym nr P 121072.

Jako przykład związków tego typu mogą służyć związki o budowie przedstawionej we wzorach 3, 4, 5, 6, 7.

Barwniki syntenowe według wynalazku są rozpuszczalne w wodzie i nadają się do barwienia z kąpiel obojętnej lub kwaśnej włókna poliakrylonitrylowego, poliamidowego oraz proteinowego. Można przy ich zastosowaniu zabarwić również włókno poliestrowe i celulozowe.

Przykład I. 31,85 g chlorku β -(3-amino)-fenylosulfonylowinylo-trójetyloamoniowego rozpuszcza się w 300 ml wody, dodaje 25 ml kwasu solnego (20°Be) i po oziębieniu lodem do temperatury 0°C , rozpoczyna dwuazowanie wprowadzając w ciągu 10 minut 6,9 g azotynu sodu rozpuszczonego w 300 ml wody. Temperatura w tym czasie nie powinna przekraczać 2°C . Koniec dwuazowania określa się za pomocą papierka jodokrobiego i papierka czerwieni Kongo. Objętość końcowa wynosi około 500 ml. Całkowity czas dwuazowania nie przekracza 3 godzin.

Otrzymany w ten sposób dwuazozwiązek o temperaturze w granicy $2-5^\circ\text{C}$ wprowadza się następnie w ciągu około 25 minut do roztworu komponenta biernego zawierającego 24 g chlorowodoru N- β -cyjanoetylo, N- β -hydroksyetyloaniliny roz-

puszczonej w 200 ml wody, oraz 25 g bezwodnego octanu sodu, którego temperaturę ustalono za pomocą lodu na poziomie 3—5°C. Proces sprzęgania prowadzi się przy temperaturze nie przekraczającej 5°C oraz w słabo kwaśnym środowisku wytworzonym za pomocą buforu octanowego. Po dodaniu całej ilości dwuazozwiązku miesza się całość jeszcze około 30 minut, co zwykle wystarcza do całkowitego sprzęgnięcia się związków.

W przypadku gdyby proces sprzęgania przedłużał się, należy środowisko sprzęgania cofnąć do pH=6, za pomocą roztworu węglanu sodu, co przyspiesza zakończenie reakcji. Koniec sprzęgania określa się ogólnie znanymi sposobami. Otrzymany barwnik wysala się z roztworu za pomocą soli kuchennej, a następnie filtruje, a otrzymaną pastę miesza się z 6 g fosforanów o składzie 1 g dwuzasadowego fosforanu sodowego, oraz 5 g jednozasadowego fosforanu potasowego. Suszenie barwnika przeprowadza się w temperaturze 40—60°C, otrzymując około 70 g żółto-oranżowego proszku, który barwi włókno poliakrylonitrylowe, poliamidowe oraz proteinowe w kąpeli słabo — kwaśnej na kolor złocisto-żółty.

Na podobny kolor zabarwić można również włókna celulozowe stosując kąpiel obojętną, którą w drugiej fazie barwienia alkalizuje się przez stopniowe dodawanie roztworów alkali. Włókno poliestrowe barwi się tym barwnikiem przy zastosowaniu metody ciśnieniowej.

Przykład II. 34,65 g chlorku β -(3-amino-4-metylo)-fenylosulfonylowinylo-N-etylomorfolinowego rozpuszcza się w 400 ml wody, dodaje 25 ml kwasu solnego (20°Be) oziębia lodem do temperatury 0°C i dwuazuje wkraplając w ciągu 10 minut 6,9 g azotynu sodowego rozpuszczonego w 30 ml wody. Proces dwuazowania przeprowadza się analogicznie jak w przykładzie 1. Otrzymany dwuazozwiązek wprowadza się wolno w ciągu około 30 minut do oziębionego do temperatury 5°C komponentu biernego, który przygotowuje się w sposób następujący: 20 g 1-fenilo-3-metylo-5-pirazolonu rozpuszcza się w 400 ml wody i 5 g wodorotlenku sodu, wykwasza kwasem solnym do wartości pH = 7 i dodaje 25 g bezwodnego octanu sodowego. Środowisko sprzęgania winno być przez cały czas słabo — kwaśne utrzymywane buforem octanowym.

W wypadku jeżeli pH obniża się należy dodać dodatkową porcję octanu sodu, tyle aby utrzymać przez cały czas sprzęgania środowisko na stałym poziomie pH. Temperaturę sprzęgania utrzymuje się w granicy 4—6°C. Po dodaniu całości dwuazozwiązku sprzęganie prowadzi się jeszcze około 2,5 godziny. W miarę postępującego sprzęgania zmniejsza się ilość wytrąconego pirazonu, który pod koniec sprzęgania praktycznie znika zupełnie. Końcowa objętość wynosi około 1400 ml. Po stwierdzeniu końca sprzęgania roztwór barwnika filtruje się od resztek nieprzereagowanego pirazonu, a następnie wysala solą kuchenną filtruje, miesza z 7 g jednozasadowego fosforanu potasu i suszy w temperaturze 40—60°C.

Barwniki o zbliżonych własnościach można otrzymać jeżeli w miejsce chlorku β -(3-amino-4-metylo)-fenylosulfonylowinylo-N-etylomorfolinowego zastosować związki o budowie wyrażonej wzorem 4, 5, 6 i 7. Tym sposobem otrzymuje się około 80 g żółtego proszku, który barwi włókna poliakrylonitrylowe, poliamidowe, proteinowe, celulozowe i poliestrowe na kolor żółty.

Przykład III. 34,85 g chlorku β -(3-amino-4-metoksy)-fenylosulfonylowinylo-N-trójetiloamoniowego rozpuszcza się w 400 ml wody, dodaje 25 ml kwasu solnego (20°Be) i po oziębieniu dwuazuje za pomocą 6,9 g azotynu sodu rozpuszczonego w 30 ml wody, podobnie jak w przykładzie I. Otrzymany dwuazozwiązek w temperaturze 2—4°C wprowadza się do 15 g β -naftyloaminy, uprzednio rozpuszcza w 200 ml wody, na gorąco z dodatkiem 15 ml kwasu solnego (20°Be) i chłodzi lodem do temperatury 0°C. Proces sprzęgania przeprowadza się w temperaturze 2—4°C oraz w słabo kwaśnym środowisku, które osiąga się przez dodanie około 38 g bezwodnego octanu sodu. Czas sprzęgania wynosi około 2,5 godziny. Po stwierdzeniu końca sprzęgania otrzymany barwnik wysala się solą kuchenną, filtruje, uciera z 6 g fosforanów o składzie 5,5 g jednozasadowego fosforanu potasowego, oraz 0,5 g dwuzasadowego fosforanu sodowego i suszy przy temperaturze około 45°C. Otrzymuje się około 80 g ciemno-oranżowego proszku, który barwi włókna poliakrylonitrylowe, poliamidowe, proteinowe, celulozowe i poliestrowe na kolor oranżowy.

W następującej tabeli podano zestawienie odcieni szeregu innych barwników, które można otrzymać podobnymi sposobami:

L.p.	Składnik czynny	Składnik bierny	Odcień barwnika
1	2	3	4
1	chlorek β (3-amino)-fenylosulfonylowinylo-N-trójetiloamoniowy	1-fenilo-3-metylo-5-pirazolon	żółty
2	"	2-metyloindol	żółty
3	"	2-feniloindol	zielonkawo-żółty
4	"	2,4-dwuhydroksychinolina	zielonkawo-żółty
5	"	1-N-metylo-4-hydroksy-2-chinolon	zielonkawo-żółty

1	2	3	4
6	„	N-metylo-N- β -hydroksyetyloanilina	żółtawy-oranż
7	„	N- β -hydroksyetylo-N- β -cyjanoetylo-anilina	złocisto-żółty
8	chlorek β -(3-amino)fenylosulfonylowinylo-N-trójmetyloamoniowy	N,N-dwu- β -hydroksyetylo-m-to-luidyna	oranż
9	„	N,N-dwuetylo-m-aminofenol	oranż
10	„	dwufenyloamina	żółto-oranżowy
11	„	1-naftyloamina	czerwień
12	„	N-metylo-1-naftyloamina	czerwień
13	„	1-naftol	czerwień
14	„	2-naftyloamina	oranż
15	„	2-naftol	oranż
16	„	N,N-dwu(acetyloacetylo)-3,3-dwumetylobenzydyna	żółty
17	chlorek β -(3-amino-4-metylo)-fenylosulfonylowinylo N-trójmetyloamoniowy.	1-fenylo-3-metylo-5-pirazolon	żółty
18	„	2-metyloindol	żółty
19	„	2-fenyloindol	zielonkawo-żółty
20	„	2,4-dwuhydroksychinolina	zielonkawo-żółty
21	„	1-N-metylo-4-hydroksy-2-chinolon	zielonkawo-żółty
22	„	N-metylo-N- β -hydroksyetyloanilina	żółtawy-oranż
23	„	N- β -hydroksyetylo-N- β -cyjanoetylo-anilina	złocisto-żółty
24	chlorek β -(3-amino-4-metylo)-fenylosulfonylowinylo-N-trójmetyloamoniowy.	N,N'-dwu(acetyloacetylo)-3,3'-dwumetylobenzydyna	żółty
25	„	N,N-dwu β -hydroksyetylo-m-toluidyna	oranż
26	„	N,N-dwuetylo-m-aminofenol	oranż
27	„	dwufenyloamina	żółto-oranżowy
28	„	1-naftyloamina	czerwień
29	„	N-metylo-1-naftyloamina	czerwień
30	„	naftol	czerwień
31	„	2-naftyloamina	oranż
32	„	β -naftol	oranż
33	„	N,N'-dwu(acetyloacetylo)-3,3-dwumetylobenzydyna	żółty
34	chlorek β -(3-amino-4-metoksy)-fenylosulfonylowinylo- N - trójmetyloamoniowy.	1-fenylo-3-metylo-5-pirazolon	żółty
35	„	2-metyloindol	żółty
36	„	2-fenyloindol	zielonkawo-żółty
37	„	2,4-dwuhydroksychinolina	zielonkawo-żółty
38	„	1-N-metylo-4-hydroksy-2-chinolon	zielonkawo-żółty
39	„	N-metylo-N- β -hydroksyetyloanilina	żółtawy oranż
40	„	N- β -hydroksyetylo-N- β -cyjanoetylo-anilina.	złocisto-żółty
41	chlorek β -(3-amino-4-metoksy)-fenylosulfonylowinylo- N - trójmetyloamoniowy.	2-acetylo-acetyloamino-6-etoksybenzotiazol	żółty
42	„	N,N-dwu- β -hydroksyetylo-m-toluidyna	oranż
43	„	N,N-dwuetylo-m-aminofenol	oranż
44	„	dwufenyloamina	żółto-oranżowy
45	„	1-naftyloamina	czerwień
46	„	N-metylo-1-naftyloamina	czerwień
47	„	1-naftol	czerwień
48	„	2-naftyloamina	oranż
49	„	2-naftol	oranż

1	2	3	4
50	„	N,N'-dwu(acetylo-acetylo) 3,3-dwu-metylobenzydyna	żółty
51	chlerek β -(3-amino)-fenylosulfonylo-winylo-N-trójetyloamoniowy.	1-fenylo-3-metylo-5-pirazolon	żółty
52	„	2-metyloindol	żółty
53	„	2-fenyloindol	zielonkawo-żółty
54	„	2,4-dwuhydroksychinolina	zielonkawo-żółty
55	„	1-N-metylo-4-hydroksy-2-chinolina	zielonkawo-żółty
56	„	N-metylo-N- β -hydroksyetyloanilina	żółtawy-oranż
57	chlerek β -(3-amino(fenylosulfonylo-winylo-N-trójetyloamoniowy.	N,N-dwu-hydroksyetylom-toluidyna	oranż
58	„	N,N-dwuetylo-m-aminofenol	oranż
59	„	dwufenyloamina	żółto-oranżowy
60	„	1-naftyloamina	czerwień
61	„	N-metylo-1-naftyloamina	czerwień
62	„	1-naftol	czerwień
63	„	2-naftyloamina	oranż
64	„	2-naftol	oranż
65	„	N,N-dwu(acetyloacetylo)-3,3-dwume-tylobenzydyna	żółty
66	chlerek β -(3-amino-4-metylo)-fenylo-sulfonylowinylo-N-trójetyloamoniowy.	1-fenylo-3-metylo-5-pirazolon	żółty
67	„	2-metyloindol	żółty
68	„	2-fenyloindol	zielonkawo-żółty
69	„	2,4-dwuhydroksychinolina	zielonkawo-żółty
70	„	1-N-metylo-4-hydroksy-2-chinolon	zielonkawo-żółty
71	„	N-metylo-N- β -hydroksyetyloanilina	żółtawy-oranż
72	„	N- β -hydroksyetylo-N- β -cyjanoetylo-anilina	złocisto-żółty
73	chlerek β -(3-amino-4-metylo)-fenylo-sulfonylowinylo-N-trójetyloamoniowy.	N,N-dwu- β -hydroksyetylo-m-toluidyna	oranż
74	„	N,N-dwuetylo-m-aminofenol	oranż
75	„	dwufenyloamina	żółto-oranżowy
76	„	1-naftyloamina	czerwień
77	„	N-metylo-1-naftyloamina	czerwień
78	„	1-naftol	czerwień
79	„	2-naftyloamina	oranż
80	„	2-naftol	oranż
81	„	2-acetyloacetyloamino-6-etoksybenzo-tiazol	żółty
82	chlerek β -(3-amino-4-metoksy)-fenylosulfonylowinylo- N - trójmetyloamoniowy.	1-fenylo-3-metylo-5-pirazolon	żółty
83	„	2-metyloindol	żółty
84	„	2-fenyloindol	zielonkawo-żółty
85	„	2,4-dwuhydroksychinolina	zielonkawo-żółty
86	„	1-N-metylo-4-hydroksy-2-chinolon	zielonkawo-żółty
87	„	N-metylo-N- β -hydroksyetyloanilina	żółtawy-oranż
88	„	N- β -hydroksyetylo-anilina	złocisto-żółty
89	chlerek β -(3-amino-4-metoksy)-fenylosulfonylowinylo-N-trójetyloamoniowy.	N,N-dwu- β -hydroksyetylo-m-toluidyna	oranż
90	„	N,N-dwuetylo-m-amino-fenol	oranż
91	„	dwufenyloamina	żółto-oranżowy
92	„	1-naftyloamina	czerwień
93	„	N-metylo-1-naftyloamina	czerwień
94	„	1-naftol	czerwień
95	„	2-naftol	oranż
96	„	N,N'-dwu(acetyloacetylo)-3,3-dwume-tylobenzydyna	żółty

1	2	3	4
97	chlorek β -(3-amino)-fenylosulfonylo- winylo-N-pirydyniowy.	1-fenylo-3-metylo-5-pirazolon	żółty
98	"	2-metyloindol	żółty
99	"	2-fenyloindol	zielonkawo-żółty
100	"	2,4-dwuhydroksychinolona	zielonkawo-żółty
101	"	1-N-metylo-4-hydroksy-2-chinolon	zielonkawo-żółty
102	"	N-metylo-N- β -hydroksyetyloanilina	żółtawy-oranż.
103	"	N- β -hydroksyetylo-N- β -cyjanoetylo- anilina	złocisto-żółty
104	chlorek β -(3-amino)-fenylosulfonylo- winylo-N-pirydyniowy	N- β -hydroksyetylo-N-n-butyloanilina	czerwonawy-oranż
105	"	N,N-dwu- β -hydroksyetylo-m-toluidy- na	oranż
106	"	N,N-dwuetylo-m-aminofenol	oranż
107	"	dwufenyloamina	żółtawy-oranż
108	"	1-naftyloamina	niebieskawa-czerw.
109	"	N-metylo-1-naftyloamina	niebieskawa-czerw.
110	"	1-naftol	niebieskawa-czerw.
111	"	2-naftyloamina	oranż
112	"	2-naftol	oranż
113	"	N,N'-dwu(acetyloacetylo-)-3,3-dwu- metylobenzydyna	żółty
114	chlorek β -(3-amino-4-metylo)-fenylo- sulfonylowinylo-N-pirydyniowy	1-fenylo-3-metylo-5-pirazolon	żółty
115	"	2-metyloindol	żółty
116	"	2-fenyloindol	zielonkawo-żółty
117	"	2,4-dwuhydroksychinolon	zielonkawo-żółty
118	"	1-N-metylo-4-hydroksy-2-chinolon	zielonkawo-żółty
119	chlorek β -(3-amino-4-metylo)-fenylo- sulfonylowinylo-N-pirydyniowy	N-metylo-N- β -hydroksyetyloanilina	żółtawy-oranż
120	"	N- β -hydroksyetylo-N- β -cyjanoetylo- anilina	złocisto-żółty
121	"	N- β -hydroksyetylo-N-n-butyloanilina	czerwonawy-oranż
122	"	N,N-dwu- β -hydroksyetylo-m-toluidy- na	oranż
123	"	N,N-dwuetylo-m-aminofenol	oranż
124	"	dwufenyloamina	żółtawy-oranż
125	"	1-naftyloamina	niebiesk.-czerwief
126	"	N-metylo-1-naftyloamina	niebiesk.-czerwief
127	"	1-naftol	niebiesk.-czerwief
128	"	2-naftyloamina	oranż
129	"	2-naftol	oranż
130	"	N,N-dwu(acetyloacetylo-)-3,3-dwu- metylobenzydyna	żółty
131	chlorek β -(3-amino-4-metoksy)-feny- losulfonylowinylo-N-pirydyniowy.	1-fenylo-3-metylo-5-pirazolon	żółty
132	chlorek β -(3-amino-4-metoksy)-feny- losulfonylowinylo-N-pirydyniowy.	2-metyloindol	żółty
133	"	2-fenyloindol	zielonkawo-żółty
134	"	2,4-dwuhydroksychinolona	zielonkawo-żółty
135	"	1-N-metylo-4-hydroksy-2-chinolon	zielonkawo-żółty
136	"	N-metylo-N- β -hydroksyetyloanilina	żółtawy-oranż
137	"	N- β -hydroksyetylo-N- β -cyjanoetylo- anilina	złocisto-żółty
138	"	N- β -hydroksyetylo-N-n-butyloanilina	czerwon.-oranż
139	"	N,N-dwu- β -hydroksyetylo-m-toluidy- na	oranż
140	"	N,N-dwuetylo-m-aminofenol	oranż
141	"	dwufenyloamina	żółtawo-oranżowy

1	2	3	4
142	„	2-acetyloacetyloamino-6-etoksybenzo- tiazol	żółty
143	„	1-naftyloamino	niebiesk.-czerwień
144	„	N-metylo-1-naftyloamina	niebiesk.-czerwień
145	„	1-naftol	niebiesk.-czerwień
146	„	2-naftyloamina	oranż
147	„	2-naftol	oranż
148	„	N,N'-dwu(acetyloacetylo)-3,3'-dwume- tylobenzydyna	żółcień
149	chlorek β -(3-amino)-fenylosulfonylo- winylo-N-metylomorfoliniowy.	1-fenylo-3-metylo-5-pirazolon	żółty
150	„	2-metyloindol	żółty
151	„	2-fenyloindol	zielonkawo-żółty
152	„	2,4-dwuhydroksychinolina	zielonkawo-żółty
153	„	1-N-metylo-4-hydroksy-2-chinolon	zielonkawo-żółty
154	„	N-metylo-N- β -hydroksyetyloanilina	żółtawy-oranż
155	„	N- β -hydroksyetylo-N- β -cyjanoetylo- anilina	złocisto-żółty
156	„	N- β -hydroksyetylo-N-n-butyloanilina	czerwonawy-oranż
157	„	N,N-dwu- β -hydroksyetylo-m-toluidy- na	oranż
158	„	N,N-dwuetylo-m-aminofenol	oranż
159	„	dwufenyloamina	żółtawo-oranżowy
160	„	1-naftyloamina	czerwień
161	„	N-metylo-1-naftyloamina	czerwień
162	chlorek β -(3-amino)-fenylosulfonylo- winylo-N-metylomorfoliniowy.	1-naftol	czerwień
163	„	2-naftyloamina	oranż
164	„	2-naftol	oranż
165	„	N,N'-dwu(acetyloacetylo)-3,3'-dwume- tylobenzydyna	żółcień
166	chlorek β -(3-amino-4-metylo)-fenylo- sulfonylowinylo-N-metylomorfolinio- wy	1-fenylo-3-metylo-5-pirazolon	żółty
167	„	2-metyloindol	żółty
168	„	2-fenyloindol	zielonkawo-żółty
169	„	2,4-dwuhydroksychinolina	zielonkawo-żółty
170	„	1-N-metylo-4-hydroksy-2-chinolon	zielonkawo-żółty
171	„	1-N-metylo-4-hydroksy-2-chinolon	zielonkawo-żółty
172	„	N-metylo-N- β -hydroksyetyloanilina	żółtawy-oranż
173	„	N- β -hydroksyetylo-N- β -cyjanoetylo- anilina	złocisto-żółty
174	„	N-etylo-N- β -hydroksyetyloanilina	oranż
175	„	N,N-dwu- β -hydroksyetylo-m-toluidy- na	oranż
176	chlorek β -(3-amino-4-metylo)fenylo- sulfonylowinylo-N-metylomorfolinio- wy	N,N-dwuetylo-m-aminofenol	oranż
177	„	dwufenyloamina	żółtawo-oranżowy
178	„	1-naftyloamina	czerwień
179	„	N-metylo-1-naftyloamina	czerwień
180	„	1-naftol	czerwień
181	„	2-naftyloamina	oranż
182	„	2-naftol	oranż
183	„	N,N-dwu(acetyloacetylo)-3,3'-dwume- tylobenzydyna	oranż
184	chlorek β -(amino-4-metoksy)fenylo- sulfonylowinylo-N-metylomorfolinio- wy	1-fenylo-3-metylo-5-pirazolon	żółty
185	„	2-metyloindol	żółty

1	2	3	4
185	„	2-fenyloindol	zielonkawo-żółty
187	„	2,4-dwuhydroksychinolina	żółty
188	„	1-N-metylo-4-hydroksy-2-chinolon	żółty
189	„	N-metylo-N- β -hydroksyetyloanilina	żółtawy-oranż
190	„	N- β -hydroksyetylo-N- β -cyjanoetylo-anilina	złocisto-żółty
191	chlorek β -(amino-4-metoksy)fenylo-sulfonylowinylo-N-metylomorfolinio-wy	N-etylo-N- β -hydroksyetyloanilina	oranż
192	„	N,N-dwu- β -hydroksyetylo-m-toluidyna	oranż
193	„	N,N-dwuetylo-m-aminofenol	oranż
194	„	dwufenyloamina	żółtawy-oranż
195	„	1-naftyloamina	czerwień
196	„	N-metylo-1-naftyloamina	
197	„	1-naftol	czerwień
198	„	2-naftyloamina	oranż
199	„	2-naftol	oranż
200	„	N,N'-dwu(acetyloacetylo)-3,3'-dwumetylobenzydyna	żółcień
201	chlorek β -(3-amino)-fenylosulfonylowinylo-N-etylo-	1-fenylo-3-metylo-5-pirazolon	żółty
202	„	2-metyloindol	żółty
203	„	2-fenyloindol	zielonkawo-żółty
204	„	2,4-dwuhydroksychinolina	zielonkawo-żółty
205	„	1-N-metylo-4-hydroksy-2-chinolon	zielonkawo-żółty
206	„	N-metylo-N- β -hydroksyetyloanilina	żółtawy-oranż
207	chlorek β -(3-amino)-fenylosulfonylowinylo-N-etylomorfoliniowy	N- β -hydroksyetylo-N- β -cyjanoetylo-anilina	złocisto-żółty
208	„	N-etylo-N- β -hydroksyetyloanilina	oranż
209	„	N,N-dwu- β -hydroksyetylo-m-toluidyna	oranż
210	„	N,N-dwuetylo-m-aminofenol	oranż
211	„	dwufenyloamina	żółtawy-oranż
212	„	1-naftyloamina	czerwień
213	„	N-metylo-1-naftyloamina	czerwień
214	„	1-naftol	czerwień
215	„	2-naftyloamina	oranż
216	„	2-naftol	oranż
217	„	N,N'-dwu-(acetyloacetylo)-3,3-dwumetylobenzydyna	żółcień
218	chlorek β -(3-amino-4-metylo)-fenylo-sulfonylowinylo-N-etylomorfoliniowy	2-metyloindol	żółty
219	„	2-fenyloindol	zielonkawo-żółty
220	„	2,4-dwuhydroksychinolina	zielonkawo-żółty
221	„	1-N-metylo-4-hydroksy-2-chinolon	zielonkawo-żółty
222	chlorek β -(3-amino-4-metylo)-fenylo-sulfonylowinylo-N-etylomorfoliniowy	N-metylo-N- β -hydroksyetyloanilina	żółtawy-oranż
223	„	N- β -hydroksyetylo-N- β -cyjanoetylo-anilina	złocisto-żółty
224	„	N,N-dwu- β -hydroksyetylo-m-toluidyna	oranż
225	„	N-etylo-N- β -hydroksyetyloanilina	oranż
226	„	N,N-dwuetylo-m-aminofenol	oranż
227	„	dwufenyloamina	żółtawy-oranż
228	„	1-naftyloamina	czerwień
229	„	N-metylo-1-naftyloamina	czerwień
230	„	1-naftol	czerwień
231	„	2-naftyloamina	oranż

1	2	3	4
232	„	2-naftol	oranż
233	„	N,N'-dwu(acetyloacetylo-)-3,3'-dwumetylobenzydyna	żółcień
234	chlorek β -(3-amino-4-metoksy)-fenylo- winilo-N-etylomorfoliniowy.	1-fenylo-3-metylo-5-pirazolon	żółty
235	„	2-metyloindol	żółty
236	„	2-fenyloindol	zielonkawo-żółty
237	„	2,4-dwuhydroksychinolina	zielonkawo-żółty
238	chlorek β -(3-amino-4-metoksy)-fenylo- sulfonylo-winylo-N-etylomorfolinio- wy	1-N-metylo-4-hydroksy-2-chinolon	zielonkawo-żółty
239	„	N-metylo-N- β -hydroksyetyloanilina	żółtawy-oranż
240	„	N- β -hydroksyetylo-N- β -cyanoetylo- anilina	żółcisto-żółty
241	„	N-etylo-N- β -hydroksyetyloanilina	oranż
242	„	N,N-dwu- β -hydroksyetylo-m-toluidy- na	oranż
243	„	N,N-dwuetylo-m-aminofenol	oranż
244	„	dwufenyloamina	żółtawy-oranż
245	„	1-naftylo-amina	czerwień
246	„	N-metylo-1-naftyloamina	czerwień
247	„	1-naftol	czerwień
248	„	2-naftyloamina	oranż
249	„	2-naftol	oranż
250	„	N,N'-dwu(acetyloacetylo)-3,3'-dwumetylobenzydyna	żółcień
251	chlorek β -(amino,nitro)-1-naftylosul- fonylowinylo-N-trójetiloamoniowy	1-naftyloamina	ciemno-niebieski
252	„	N-metylo-1-naftyloamina	ciemno-niebieski
253	chlorek β -(amino,nitro)-2-naftylosul- fonylowinylo-N-trójetiloamoniowy *	1-naftyloamina	niebieski
254	„	N-metylo-1-naftyloamina	niebieski

* mieszanina izomerów

5

Wymienione wyżej półprodukty zawierające w β położeniu układu winylosulfonowego czwartorzędową grupę amoniową, można wykorzystać również do syntezy barwników azowych o bardziej złożonej budowie zawierających kilka grup azowych jak: barwnik oranżowy o wzorze 9, barwnik o kolorze czerwono-brunatnym o wzorze 10, barwnik o kolorze brunatnym o wzorze 11 i barwnik o kolorze fioletowo-brunatnym o wzorze 12.

Zastrzeżenie patentowe

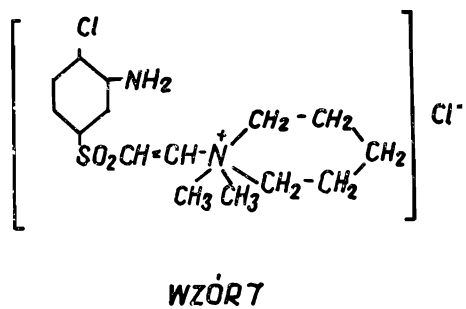
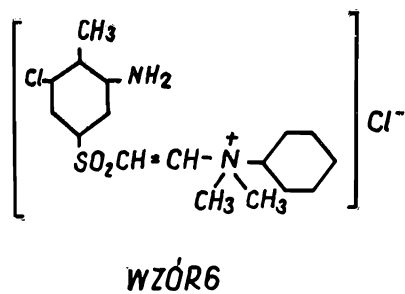
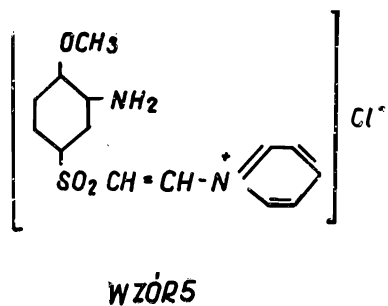
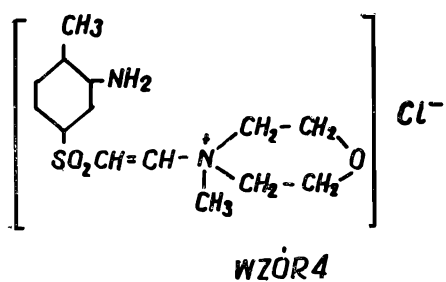
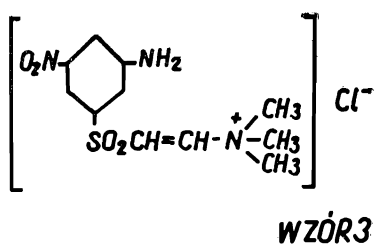
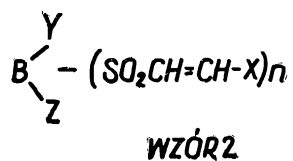
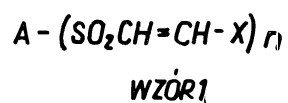
Sposób wytwarzania nowej grupy barwników kationowych o wzorze 1, w którym A oznacza resztę barwnika azowego nie zawierającą grup hydrofilowych typu anionowego jak —SO₃H, —COOH, X oznacza czwartorzędową grupę amonio-

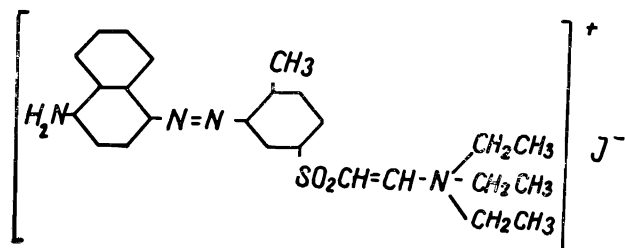
6

wą szeregu alifatycznego, cykloalifatycznego, aromatycznego lub heterocyklicznego, n oznacza 1 lub 2, **znamienny tym**, że związek o wzorze 2, w którym B oznacza resztę aromatyczną, X oznacza czwartorzędową grupę amoniową szeregu alifatycznego, cykloalifatycznego, aromatycznego lub heterocyklicznego, Y oznacza takie podstawniki jak grupy alkilowe, alkoksylowe, atomy chlorowca, grupę nitrową lub atom wodoru, Z oznacza takie podstawniki jak grupy alkilowe, alkoksylowe atomy chlorowca lub atom wodoru, n oznacza 1 lub 2 lub barwnik azowy otrzymany z wymienionego związku o wzorze 2, zawierający wolną pierwszorzędową grupę aminową, dwuazuje się i sprzęga w środowisku wodnym przy wartości pH ≤ 7 ze składnikiem biernym szeregu aromatycznego lub heterocyklicznego.

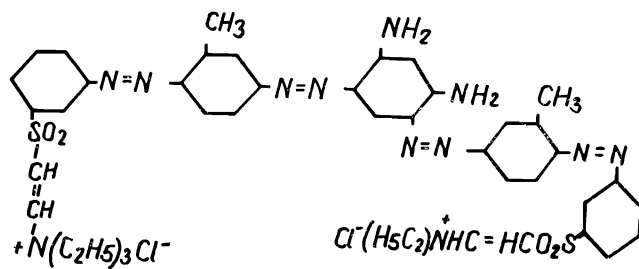
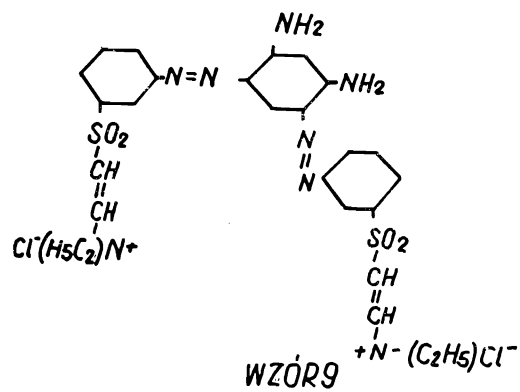
Dokonano jednej poprawki

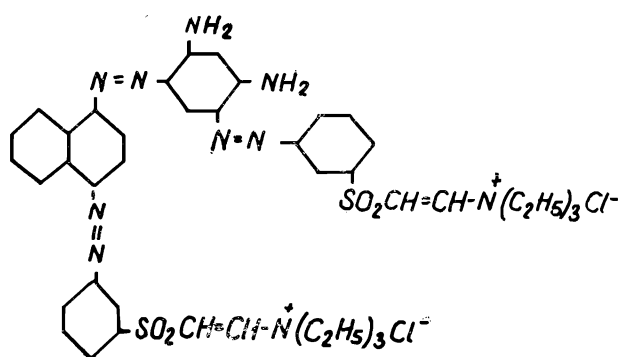




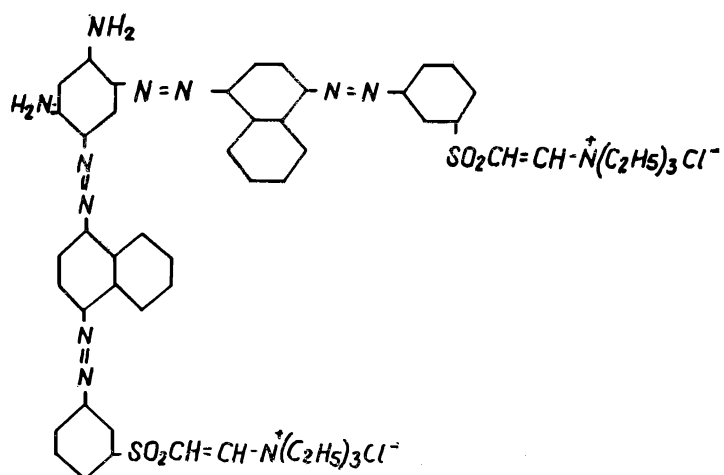


WZÓR 8





WZÓR 11



WZÓR 12