

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

68888

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 14.VIII.1967 (P 122 182)

Pierwszeństwo: 17.VIII.1966 Szwajcaria

Opublikowano: 30.III.1974

Kl. 22a, 29/08

MKP C09b 29/08

Właściciel patentu: Ciba-Geigy AG., Bazylea (Szwajcaria)

Sposób wytwarzania nowych zasadowych barwników monoazowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych zasadowych barwników monoazowych, pozbawionych kwasowych grup nadających rozpuszczalność w wodzie, zwłaszcza grup sulfonowych lub karboksylowych, odpowiadających wzorowi 1, w których A oznacza resztę aminy heterocyklicznej lub aromatycznej, korzystnie szeregu benzenowego, która pozbawiona jest kwaśnych grup nadających rozpuszczalność w wodzie oraz grup azowych, B oznacza resztę benzenową przyłączoną do mostka azowego w pozycji para do grupy aminowej, Y oznacza ewentualnie podstawioną grupę alkilową zwłaszcza grupę etylową, cyjanoalkilową, alkoksylalkilową, acyloksylalkilową lub cyjanoalkoksylalkilową lub łańcuch alkilenowy, który posiada stojącą na końcu resztę estrową lub amidową przyłączoną przez jej grupę CO—, alk oznacza ewentualnie rozgałęzioną niższą grupę alkilenową, korzystnie ewentualnie acylowaną grupę propylenową lub zwłaszcza grupę etylenową, R₁ oznacza resztę benzenową a R₂ i R₃ grupy alkilową lub aryloalkilową, przy czym R₂ i R₃ mogą tworzyć łącznie z atomem azotu pierścień heterocykliczny, X oznacza anion, a Y może oznaczać także mostek etylenowy w pozycji orto do kierującej sprzężaniem grupy aminowej pierścienia B, ewentualnie przerwany heteroatomem.

Sposób wytwarzania nowych związków o wzorze 1 polega według wynalazku na tym, że związek dwuazowy aminy szeregu aromatycznego lub heterocyklicznego, zwłaszcza aminy szeregu benzeno-

2

wego sprzęga się ze składnikiem biernym o wzorze 2, w którym B, Y, alk, X, R₁, R₂ i R₃ mają wyżej podane znaczenie, albo barwnik azowy o wzorze 3, w którym Z oznacza dający się odszczepić atom lub grupę, zwłaszcza atom chlorowca lub ugrupowanie estrowe, a alk, Y, A i B mają wyżej podane znaczenie, poddaje się reakcji z drugorzędową lub trzeciorzędową aminą o wzorze 4 lub 5, w których R₁, R₂ i R₃ mają wyżej podane znaczenie.

W składnikach biernych stosowanych zgodnie z pierwszą drogą sposobu grupa aminowa jest podstawiona z jednej strony przez grupy alkilowe ewentualnie podstawione to jest, na przykład przez grupę β -cyjanoetylową, β -metoksyłową, β -cyjanoetoksyetylową, β -acetoksyetylową lub β -fenoksyetylową, przez ewentualnie podstawioną grupę merkaptotoetylową lub przez grupy $\text{—CH}_2\text{—CO—CH}_3$, $\text{CH}_2\text{—CO—C}_6\text{H}_5$, $\text{—CH}_2\text{CH}_2\text{—CO—NH}_2$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{—CO—OC}_2\text{H}_5$ lub przez grupy o wzorze 6, 7 lub 8. Z drugiej strony ta grupa musi posiadać resztę aminoalkilenową, której aminowy atom azotu posiada resztę benzenową lub jedną albo dwie grupy alkilowe bądź też jedną resztę benzenową i jednocześnie stanowi heteroatom pięcioczłonowego lub sześcioczłonowego pierścienia heterocyklicznego, na przykład pierścienia morfolinowego lub piperydynowego. Korzystnie jest, jeżeli takie związki zawierają dwa pierścienie benzenowe bez podstawników lub tylko z donorami elektronów, to jest podstawnikami o charakterze dodatnim na przykład alkilowymi, acyloamino-

wymi, aminowymi, dwualkiloaminowymi lub acyloksylowymi.

Jako składniki bierne tego rodzaju można wymienić składniki podane we wzorach 9 — 22, ponadto odpowiednie związki posiadające pomiędzy dwoma atomami azotu mostek hydroksylowy lub acyloksypropylenowy. Poza tym jako składniki bierne można wymienić na przykład związki o wzorze 23.

Związki te mogą być otrzymane przez kondensację odpowiedniej N-(halogenoalkilo)-aminy z drugorzędową lub trzeciorzędową zasadą heterocykliczną, której atom azotu posiada resztę benzenową, na przykład N-fenylo-morfoliną lub z trzeciorzędową benzenoaminą na przykład z dwumetylo- lub dwuetyloaniliną N-N-dwumetylo-4-metoksy- lub -4-acetyloaminoaniliną i tym podobne. Pomimo niewielkiej różnicy w zasadowości tych dwu amin podawanych reakcji, kondensacja przebiega łatwo i z doskonałą wydajnością w pożądanym kierunku, praktycznie bez kondensacji między sobą halogenoalkiloaniliny, względnie sulfatoalkiloaniliny.

Jako składniki czynne wchodzić w grę dowolne dające się dwuazować aminy szeregu aromatycznego, zwłaszcza szeregu benzenowego lub heterocyklicznego, które nie zawierają kwaśnych podstawników nadających rozpuszczalność w wodzie, jak też grup azowych, zwłaszcza jednak aminy, które posiadają jednak jedną resztę benzenową z co najmniej jednym podstawnikiem elektroujemnym jak na przykład grupa nitrowa, atom chlorowca i ewentualnie albo grupa nitrylowa.

Z szeregu nadających się składników czynnych szeregu benzenowego można przykładowo wymienić następujące:

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-aminobenzeno-3- lub -4-metylosulfon,
1-amino-2-chlorobenzeno-4-metylosulfon,
1-amino-2,5-dwucyjanobenzen,
1-amino-4-karboetoksybenzen,
1-amino-2,4- lub -2,5-dwuchlorobenzen,
1-amino-2,4-dwubromobenzen,
1-amino-2-metylo-4- lub -6-chlorobenzen,
1-amino-2-trójkfluorometylo-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,
dwumetyloamid kwasu 1-amino-2,5- lub -2,6-dwuchlorobenzeno-4-sulfonowego,

dwumetyloamid kwasu 1-amino-2-chlorobenzeno-4-sulfonowego,
amid kwasu 1-amino-2,6-dwubromobenzeno-4-sulfonowego,

5 1-amino-2,4-dwunitro-6-chloro- lub -6-bromobenzen,
1-amino-2,4-dwucyano-6-chlorobenzen,
1-amino-2,4,6-trójkchloro- lub -trójbromobenzen,
amid kwasu 1-aminobenzeno-3- lub -4-sulfonowego,
10 dwuetyloamid kwasu 1-aminobenzeno-3- lub -4-sulfonowego,
N-metyloamid kwasu 1-aminobenzeno-3- lub -4-sulfonowego,
1-amino-4-nitrobenzeno-2-metylosulfon,
15 ester β -metoksyetylowy kwasu 1-aminobenzeno-4-karboksylowego,
4-aminodwufenyl i
2- lub 4-aminodwufenyloester.

Jako składniki dwuazowe również brane są pod uwagę dowolne dwuazujące się aminy heterocykliczne, które nie zawierają kwaśnych podstawników nadających rozpuszczalność w wodzie, zwłaszcza jednak aminy, posiadające pięcioczłonowy pierścień heterocykliczny z 2 lub 3 heteroatomami przede wszystkim z azotem i jednym lub dwoma atomami siarki, tlenu i azotu, jako heteroatomami.

Z szeregu takich dwuazowych składników heterocyklicznych można wymienić przykładowo następujące:

30 2-aminotiazol,
2-amino-5-nitrotiazol,
2-amino-5-metylosulfonylo-tiazol,
2-amino-5-cyjanotiazol,
2-amino-4-metylo-5-nitrotiazol,
35 2-amino-4-metylotiazol,
2-amino-4-fenylotiazol,
2-amino-4-(4'-chloro)-fenylotiazol,
2-amino-4-(4'-nitro)-fenylotiazol,
3-aminopirydyna,
40 3-aminochinolina,
3-aminopirazol,
3-amino-1-fenylpirazol,
3-aminoindazol,
3-amino-1,2,4-triazol,
45 3-amino-1-(4'-metoksyfenylo)-pirazol,
2-aminobenzotiazol,
2-amino-6-metylobenzotiazol,
2-amino-6-metoksybenzotiazol,
2-amino-6-chlorobenzotiazol,
50 2-amino-6-cyjanobenzotiazol,
2-amino-6-nitrobenzotiazol,
2-amino-6-karboetoksybenzotiazol,
2-amino-6-metylosulfonylobenzotiazol,
2-amino-1,3,4-tiadiazol,
55 2-amino-1,3,4-tiadiazol,
2-amino-4-fenyl- lub -4-metylo-1,3,5-tiadiazol,
2-amino-5-fenyl-1,3,4-tiadiazol,
2-amino-3-nitro-5-metylosulfonylotiofen,
2-amino-3,5-dwa-(metylosulfonylo)-tiofen.

60 Zamiast jednego składnika dwuazowego można również stosować według wynalazku mieszaninę dwóch lub więcej składników dwuazowych, zamiast zaś jednego składnika azowego — mieszaninę dwóch lub więcej składników azowych według wynalazku.

Dwuazowanie wymienionych składników dwuazowych może następować według znanych sposobów, na przykład za pomocą kwasu mineralnego, zwłaszcza kwasu solnego i azotynu sodowego lub na przykład roztworu kwasu nitrozylosiarkowego w stężonym kwasie siarkowym.

Sprzęganie następuje również według znanych sposobów na przykład w środowisku obojętnym do kwaśnego, ewentualnie w obecności octanu sodowego lub podobnej substancji buforującej, wpływającej na szybkość sprzęgania lub w obecności katalizatorów, jak na przykład pirydyny lub jej soli.

Ponadto nowe barwniki mogą być wytwarzane według drugiego wariantu sposobu, a mianowicie przez amidowanie w taki sposób, aby barwnik o wzorze 3, w którym Z oznacza grupę zdolną do reakcji lub atom zdolny do reakcji, to jest na przykład grupę sulfatoestrową lub atom chlorowca podlegał reakcji z drugorzędową lub trzeciorzędową aminą. Barwniki wyjściowe stosowane według tej odmiany sposobu według wynalazku mogą być otrzymane przez sprzęganie z odpowiednim składnikiem według wyżej wskazanych danych. Reakcja z drugorzędowymi lub trzeciorzędowymi aminami następuje korzystnie przez ogrzewanie w nadmiarze aminy w obecności lub bez rozpuszczalnika.

Jako drugorzędowe lub trzeciorzędowe aminy brane są pod uwagę na przykład: N-metyloanilina, N-metylo-p-tolnidyna, N-metylo-4-aminoacetanilid, N-etyloanilina, N-etylo-4-metoksyanilina, N-metylo-4-metoksyanilina, N-metylo-4-etoksyanilina, N, N-dwumetyloanilina, N-N-dwuetyloanilina, N, N-dwumetylo-p-tolnidyna, N,N-dwumetylo-4-metoksyanilina, N,N-dwumetylo-4-acetoksyanilina, N,N-dwumetylo-4-izopropylloanilina, N,N-dwumetylo-4-aminoacetanilid, N,N,N',N'-czterometylo-1,4-fenylenoamina, N-fenylpiperidyna, N-fenylmorfolina, N-(4'-metoksyfenilo)-piperidyna, N-(4'-metylofenilo)-morfolina lub N-(4'-metoksyfenilo)-morfolina.

Reakcja z drugorzędową aminą prowadzi do odpowiednich trzeciorzędowych związków aminowych, reakcja zaś z trzeciorzędową aminą do odpowiednich czwartorzędowych związków aminowych.

Oczyszczanie soli barwnika, jeśli jest konieczne, prowadzi się korzystnie przez rozpuszczalnik w wodzie, przy czym na ogół można nieprzereagowany barwnik wyjściowy odsączyć jako nierozpuszczalną pozostałość. Z wodnego roztworu przez dodanie soli rozpuszczalnej w wodzie, przykładowo chlorku sodowego, wyodrębnia się ponownie barwnik.

Czwartorzędowane barwniki otrzymane takim sposobem zawierają jako anion korzystnie resztę mocnego kwasu, przykładowo kwasu siarkowego lub jego pólęstry albo kwasu alkilosulfanowego bądź arylosulfonowego lub jon halogenowy. Wymienione aniony wprowadzone według tego sposobu do cząsteczki barwnika mogą być zastąpione również przez aniony innych kwasów nieorganicznych, przykładowo kwasu fosforowego, siarkowego lub kwasów organicznych, jak na przykład kwasu mrówkowego lub octowego, chlorooctowego, szczawiowego, mlekowego lub winowego. W pewnych przypadkach mogą być stosowane wolne zasady. Sole barwników

mogą również być stosowane w postaci soli podwójnych, przykładowo z halogenkami pierwiastków drugiej grupy układu okresowego, zwłaszcza z chlorkiem cynku lub kadmu.

Barwniki otrzymane według wynalazku względnie sole barwników z czwartorzędowanymi grupami amidowymi nadają się do barwienia i drukowania rozmaitych włókien sztucznych, jak na przykład włókna polichlorowinyloze, poliamidowe, poliuretanowe, poza tym włókien z poliestrów aromatycznych kwasów dwukarboksylowych, jak na przykład włókna polietylenotereftalowe, zwłaszcza jednak włókna poliakrylonitrylowe lub poliwinylidenocyjanidowe (Darvan). Pod pojęciem włókna poliakrylonitrylowe rozumie się przede wszystkim polimery, które zawierają więcej niż 80% akrylonitrylu na przykład 80—95%; poza tym zawierają 5—20% octanu winylu, winylopirydyny, chlorku winylu, chlorku widylenidu, kwasu akrylowego, estru kwasu akrylowego, kwasu metakrylowego, estru kwasu metakrylowego itp. Te produkty sprzedawane są na przykład pod następującymi nazwami handlowymi: "Acrilan 1656" (The Chemstrand Corp. Decatur, Albania, Stany Zjednoczone Ameryki), "Acrilan 41" (The Chemstrand Corp.), "Creslan" (American Cyanamid Company), "Orlon 44" (Du Pont), "Crylor HH" (Soc. Rhodiacéta S.A., Francja), "Lescril N" (Applicazioni Chimiche Società per Azioni, Włochy), "Dynel" (Union Carbide Chem. Corp.), "Exlan" (Japan. Exlan Industry Co., Japonia), "Vonnell" (Mitsubishi, Japonia), "Verel" (Tennessee Eastman, Stany Zjednoczone Ameryki), "Zefran" (Dow Chemical, Stany Zjednoczone Ameryki), "Wolerylon" (Filmfabrik Agfa, Włochy), "Ssaniv" (Związek Radziecki), a także "Orlon 42", "Dralon", "Courtel" i tym podobne.

Na takich włóknach, które również mogą być barwione razem w mieszaninie, uzyskuje się za pomocą nowych barwników intensywne i równe wybarwienia o dobrej odporności na światło i dobrych odpornościach ogólnych, zwłaszcza dobrej odporności na pranie, pot, sublimowanie, mięcie, dekatyzowanie, prasowanie żelazkiem, tarcie, karbonizację, na wodę, wodą morską, czyszczenie na sucho, ponowne barwienie i na rozpuszczalniki. Nowe barwniki według wynalazku mają między innymi również dobrą stabilność w szerokim zakresie pH, dobre powinowactwo na przykład w wodnych roztworach o rozmaitej wartości pH i dobrą odporność na warzenie. Poza tym nowe barwniki odznaczają się na ogół dobrą ochroną na wełnie i innych naturalnych lub syntetycznych włóknach poliamidowych.

Czwartorzędowane barwniki rozpuszczalne w wodzie są na ogół mało wrażliwe na elektrolity i wykazują częściowo doskonałą rozpuszczalność w wodzie lub w organicznych rozpuszczalnikach. Barwienie czwartorzędowanymi barwnikami rozpuszczalnymi w wodzie następuje na ogół w wodnym środowisku obojętnym do kwaśnego, w temperaturze wrzenia pod ciśnieniem atmosferycznym lub w zamkniętym pojemniku w podwyższonej temperaturze i ciśnieniu. Środki wyrównujące dostępne w handlu nie działają szkodliwie, nie są jednak niezbędne.

Wymienione barwniki nadają się przede wszystkim także do barwienia trójkolorowego. Ponadto

z powodu ich odporności na hydrolizowanie są stosowane z powodzeniem do barwienia w wysokich temperaturach i do barwienia w obecności wełny. Barwniki te mogą być nanoszone na tkaninę również przez drukowanie. Do tego celu stosuje się przykładowo pasty drukarskie, które zawierają barwnik obok środków pomocniczych używanych w drukarstwie. Nadają się ponadto do barwienia w masie produktów polimeryzacji akrylonitrylu, jak również innych mas plastycznych ewentualnie rozpuszczalnych, przy czym dają odcienie odporne na pranie i światło. Poza tym nadają się do barwienia farb olejnych lub lakierów, lub wreszcie również do barwienia bawełny, zwłaszcza bawełny bejcowanej, celulozy, celulozy regenerowanej i papieru.

Nowe barwniki nierozpuszczalne w wodzie, otrzymywane sposobem według wynalazku, posiadają trzeciorzędowe grupy aminowe, stosuje się korzystnie w postaci doskonale rozdrobnionej i z dodatkiem środków dyspergujących, jak mydła, ługi pocelulozowe lub syntetyczne środki piorące lub w połączeniu z rozmaitymi środkami zwilżającymi i dyspergującymi. Z reguły jest korzystnie te barwniki przeprowadzić przed barwieniem w postaci preparatu barwnikarskiego, który zawiera środek dyspergujący i doskonale rozdrobniony barwnik w takiej postaci, że podczas rozcieńczania preparatu barwnikarskiego wodą powstaje doskonała zawiesina. Taki preparat barwnikarski może być otrzymany na przykład przez wytrącenie barwnika z kwasu siarkowego i roztarcie tak otrzymanego szlamu z ługami sulfitowymi, ewentualnie również roztarcie barwnika w wysokosprawnym urządzeniu mielącym i wysuszenie do sucha z dodatkiem lub bez środka dyspergującego w trakcie rozcierania. Preparat taki nadaje się również do barwienia i drukowania rozmaitych włókien syntetycznych, jak na przykład włókna poliakrylanitrylowe, polichlorowinyłowe, poliamidowe lub poliuretanowe, zwłaszcza jednak włókien z poliestrów aromatycznych kwasów dwukarboksylowych, jak na przykład włókna polietylenotereftalowe.

W celu uzyskania silnych wybarwień, na przykład na włókna polietylenotereftalowe, okazało się celowym dodawać do kąpieli farbiarskiej środek spęczniający lub przeprowadzać proces barwienia pod ciśnieniem w temperaturze 100°, przykładowo 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 przykładowo chlorobenzen, o-dwuchlorobenzen lub trójklorobenzen, fenylo-metylokarbinol lub dwufenyl. Przy barwieniu pod ciśnieniem okazało się korzystne, aby kąpiel barwiącą słabo zakwasić, przykładowo przez dodanie na przykład słabego kwasu octowego.

Nowe barwniki z trzeciorzędową grupą aminową okazały się szczególnie przydatne do barwienia sposobem tak zwanego termicznego utrwalania, według którego tkaninę przeznaczoną do barwienia impregnuje się wodną zawiesiną barwnika, zawierającą korzystnie 1—50% mocznika i środek zagęszczający zwłaszcza alginian sodowy, przy czym proces ten prowadzi się korzystnie w temperaturze najwy-

żej 60°C i jak zwykle potem tkaniny odciska się. Korzystnie odciskanie prowadzi się tak, aby zaimpregnowana tkanina zatrzymała ciecz barwiącą w 50—100% ciężaru wyjściowego.

W celu utrwalenia barwnika, tak zaimpregnowaną tkaninę, korzystnie po uprzednim wysuszeniu na przykład w strumieniu gorącego powietrza, ogrzewa się do temperatury ponad 100°, przykładowo 180—220°C.

Szczególnie dogodny okazał się wymieniony wyżej sposób termicznego utrwalania do barwienia mieszanych tkanin z włókien poliestrowych i celulozowych, zwłaszcza bawełnianych. W takim przypadku ciecz nasycająca zawiera oprócz barwnika stosowanego według wynalazku jeszcze barwniki do barwienia bawełny, przykładowo barwniki bezpośrednie lub kadziowe lub zwłaszcza tak zwane barwniki reaktywne, to jest barwniki, które utrwalane są na włóknie celulozowym podczas tworzenia wiązania chemicznego, a więc przykładowo barwniki zawierające reszty chlorotriazynowe albo chlorodiazynowe. W tym ostatnim przypadku okazało się korzystne dodawać do roztworu napawający środek wiążący kwas, przykładowo węglan alkaliczny lub fosforan alkaliczny, boran alkaliczny lub nadboran alkaliczny względnie ich mieszaninę. Przy stosowaniu barwników kadziowych jest konieczne po ogrzaniu traktowanie napawanej tkaniny wodnym roztworem alkalicznym środka redukującego używanego przy barwieniu kadziowym.

Wybarwienia otrzymane na włóknie poliestrowym według podanych sposobów poddaje się korzystnie dalszej obróbce, przykładowo polegającej na ogrzewaniu z wodnym roztworem środka piorącego pozbawionego jonów.

Wymienione barwniki nadają się również do barwienia mieszanych tkanin z włókien poliestrowych i wełny, przy czym część wełny pozostaje rezerwowana a następnie barwiona barwnikami do wełny.

Wymienione barwniki mogą być nanoszone zamiast przez impregnowanie również przez drukowanie. W tym celu stosuje się na przykład farby drukarskie, które zawierają oprócz zwykłe używanych w drukarstwie środków pomocniczych, jak środki zwilżające i zagęszczające, doskonale rozdrobniony barwnik ewentualnie w mieszaninie z wyżej wymienionym barwnikiem do bawełny, ewentualnie w obecności mocznika i ewentualnie albo środka wiążącego kwas.

Według przytoczonych sposobów uzyskuje się silne wybarwienie i druki o doskonałych odpornościach zwłaszcza dobrej odporności na światło, sublimację, dekatyzowanie, pranie i na wodę chlorowaną. Dalsza korzyść polega na dobrej rezerwie wełny i bawełny barwników stosowanych według wynalazku.

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

P r z y k ł a d I. a) Mieszaninę 63,8 części estru kwasu p-toluenosulfonowego i N-etylo-N,2-hydroksyetyloaniliny, 33,2 części N,N-dwumetylo-4-metoksy-1-aminobenzenu i 90 części chlorobenzenu

ogrzano podczas mieszania do temperatury 35° i przez 1 godzinę utrzymywano w tej temperaturze. Po ochłodzeniu wytrącił się toluenosulfonian czwartorzędowej soli amoniowej w postaci bezbarwnych kryształków o kształcie igieł, który wyodrębniono w czystej postaci przez odsączenie i wysuszenie.

b) W taki sam sposób otrzymano czwartorzędową sól amoniową, jeżeli zamiast N,N-dwumetylo-4-metoksy-1-aminobenzenu zastosowano 39,2 części 4-acetyloamino-1-dwumetyloaminobenzenu.

c) W taki sam sposób otrzymano czwartorzędową sól amoniową, jeżeli zamiast estru kwasu p-toluenosulfonowego z N-etylo-N,2-hydroksyetyloaniliną stosowano 66,6 części estru kwasu p-toluenosulfonowego z N-etylo-N,2-hydroksy-1-metyloetyloaniliną lub estru kwasu p-toluenosulfonowego z N-etylo-N,3-hydroksypropyloaniliną.

Przykład II. a) 63,8 części estru kwasu p-toluenosulfonowego i N-etylo-N,2-hydroksyetyloaniliny oraz 29,7 części 4-metylo-1-dwumetyloaminobenzenu ogrzano podczas mieszania do temperatury 140°, przy czym podczas reakcji egzotermicznej powstała czwartorzędowa sól amoniowa o wzorze 24, którą otrzymano w czystej postaci po przekrystalizowaniu z propanolu.

b) Jeżeli zamiast estru kwasu p-toluenosulfonowego z N-etylo-N,2-hydroksyetyloaniliną stosowano równoważnikową ilość estru kwasu p-toluenosulfonowego z N-etylo-N,3-hydroksypropyloaniliną, to w identyczny sposób otrzymano czwartorzędową sól amoniową o wzorze 24a, którą ewentualnie oczyszczano jak podano w punkcie a).

Przykład III. 4,54 części czwartorzędowej soli amoniowej z przykładu II a) rozpuszczono w 100 częściach wody i zadano roztworem chlorku 4-nitrobenzenodwuazoniowym przygotowanym z 1,38 części 4-nitroaniliny, przy czym mieszaninę sprzęganą stale zobojętniano wobec kongo przez dodawanie krystalicznego octanu sodowego. Jeśli sprzęganie jest zakończone, barwnik wytrąca się przez dodanie chlorku sodowego, po czym odsącza się i suszy. Barwi on włókno poliakrylonitrylowe ze słabo kwaśnych kąpeli na żywe odcienie szkarłatne. Jeżeli zamiast 4,54 części czwartorzędowej soli amoniowej wytworzonej jak w przykładzie II a) stosowano 4,68 części soli amoniowej wytworzonej jak w przykładzie II b), to w identyczny sposób otrzymano barwnik barwiący włókno poliakrylonitrylowe również na odcień szkarłatny.

Inne barwniki o ogólnym wzorze 25 lub 25a otrzymane w analogiczny sposób są przytoczone w podanej niżej tablicy 1.

Tablica 1

	D	R	Odcień
1.	wzór 26	—OCH ₃	szkarłatny
2.	wzór 26	—NHCOCH ₃	szkarłatny
3.	wzór 27	—NHCOCH ₃	czerwony
4.	wzór 27	—OCH ₃	czerwony
5.	wzór 28	—OCH ₃	żółto-brązowy
6.	wzór 29	—OCH ₃	bordowy
7.	wzór 26	—4	szkarłatny
8.	wzór 26	—NH ₂	szkarłatny
9.	wzór 29	wzór 30	bordowy

Przykład IV. 195 części N,2'-metoksyetylo-N,2''-hydroksyetylo-3-metylo-1-aminobenzenu rozpuszczono w 250 częściach pirydyny i mieszaninę tę zadano w temperaturze —5 — 0°C po kropli 130 części chlorku metanosulfonowego. Następnie mieszało się jeszcze w ciągu 4 godzin w temperaturze 0° i wylano potem mieszaninę reakcyjną do 2000 części wody z lodem. Po dodaniu 200 części stężonego kwasu solnego ekstrahowano powstałą emulsję eterem. Roztwór eterowy wysuszono nad bezwodnym siarczanem sodowym i odparowano w niskiej temperaturze pod próżnią. Otrzymano 253 części olejku lekko żółtawego, który jest jednorodny według chromatograficznego badania w cienkiej warstwie. W analogiczny sposób otrzymano ester kwasu metanosulfonowego i N,2-cyjanoetylo-N,2'-hydroksyetyloaniliny względnie N-metylo-N,2'-hydroksyetylo-2-amino-4-metyloanizolu.

54,6 części estru metanosulfonowego N,2'-metoksy-N,2''-hydroksyetylo-3-metylo-1-aminobenzenu, 28 części N,N-dwumetylo-1-amino-4-metylobenzenu i 100 części chlorobenzenu mieszało się w ciągu 4 godzin w temperaturze 100 — 120°, a następnie mieszaninę reakcyjną destylowano z parą wodną. Pozostały roztwór wodny zawierał składnik sprzęgania o wzorze 31.

17,7 części 5-amino-3-fenyl-1,2,4-tiadiazolu dwuazowego w mieszaninie 100 części 1-n kwasu nitrozylosiarkowego i 100 części lodowatego kwasu octowego a związek dwuazowy podczas energicznego mieszania wkroplono do dobrze ochłodzonego wodnego roztworu 41 g wyżej podanego składnika sprzęgania. Po zakończonym dodawaniu mieszaninę zobojętniano wobec kongo przez wprowadzenie krystalicznego octanu sodowego, objętość uzupełniono wodą do 2000 części i wytrącono barwnik przez dodanie 100 części soli kuchennej. Barwi on włókno poliakrylanitrylowe na wspaniałe odcienie czerwone o doskonałej odporności na światło.

Inne barwniki o wzorze ogólnym 32 otrzymane według danych tego przykładu są przytoczone w podanej na następnej stronie tablicy 2.

Przykład V. 196 części N,2-chloroetyloczterowodorochinolin, 300 części 4-dwumetyloaminoanizolu i 7,5 części jodku sodowego mieszało się w ciągu 40 godzin w temperaturze 120 — 130°. Po tym czasie obecność N,2-chloroetyloczterowodorochinolin nie jest praktycznie do wykazania w mieszaninie reakcyjnej. Jeszcze ciepłą mieszaninę zadaje się 1000 częściami wody, a nadmiar substancji wyjściowych oddestylowuje się z parą wodną. Wodny roztwór sączy się na gorąco z dodatkiem 30 części węgla aktywowanego, a zawartość składnika biernego o wzorze 37 ustala się za pomocą miareczkowania roztworem chlorku 4-nitrobenzenodwuazoniowego. Jedną część roztworu zawierającą 34,7 części składnika biernego wymieszano podczas chłodzenia lodem z roztworem dwuazowym przygotowanym z 17,25 części 2-chloro-4-nitro-1-aminobenzenu i sprzęganie prowadzono do końca dodając octan sodowy w celu zobojętnienia na czerwień kongo. Wytrącanie barwnika wzmacnia się przez dodanie chlorku sodo-

Tablica 2

A	V	W	Y	R	X	Odcień
Wzór 27	H	H	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$	$-\text{OCH}_2$	Cl	szkarłatny
Wzór 27	$-\text{CH}_3$	H	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$	$-\text{H}$	Cl	czerwony
Wzór 29	$-\text{CH}_3$	$-\text{OCH}_3$	$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_3$	Br	fioletowy
Wzór 33	H	H	$-\text{C}_2\text{H}_5$	$-\text{CH}_3$	Br	czerwonawo niebieski
Wzór 33	H	H	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$	$-\text{CH}_3$	Br	fioletowy
Wzór 28	$-\text{CH}_3$	$-\text{OCH}_3$	$-\text{C}_2\text{H}_5$	$-\text{OC}_2\text{H}_5$	Cl	brązowy
Wzór 34	H	H	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$	$-\text{NHCOCH}_3$	Cl	fioletowy
Wzór 35	$-\text{CH}_3$	H	$-\text{C}_2\text{H}_5$	$-\text{OCH}_3$	Cl	pomarańczowy
Wzór 35	$-\text{CH}_3$	H	$-\text{C}_2\text{H}_5$	$-\text{CH}_3$	Cl	pomarańczowy
Wzór 36	H	H	$-\text{C}_2\text{H}_5$	$-\text{CH}_3$	Br	czerwony

wego, barwnik odsącza i suszy. Barwi on włókno poliakrylonitrylowe na trwałe odcienie rubinowe.

W podanej niżej tablicy 3 wyszczególniono w kolumnie III odcienie barwników otrzymanych wówczas, gdy z tym samym składnikiem biernym sprzęga się zamiast związku dwuazowego 2-chloro-4-nitro-1-aminobenzenu związek dwuazowy aminy podanej w kolumnie II.

Tablica 3

I liczba kolejna	II Składnik czynny	III Odcień na poliakrylo- nitrylu
1.	4-nitroanilina	czerwony
2.	2,6-dwuchloro-4-nitro- anilina	brązowy
3.	2-amino-5-nitrobenzo- nitryl	fioletowy
4.	5-nitro-2-aminotiazol	niebieski
5.	5-amino-3-fenyl-1,2,4- -tiadiazol	czerwony
6.	4-amino-3-chlorofeny- lometylosulfon	pomarań- czowy
7.	2-amino-6-nitrobenzo- tiazol	czerwono niebieski

Przykład VI. 35 części barwnika monoazowego o wzorze 38 otrzymanego przez sprzęganie dwuazowanego 2-chloro-4-nitro-1-aminobenzenu z N-etylo-N,2'-hydroksyetylo-1-aminobenzenem, rozpuszczono w 150 częściach pirydyny i zadano w temperaturze 10—15° mieszaninę reakcyjną rozcieńczono 1000 częściami wody z lodem. Wytrącony barwnik odsącza, przemycy wielokrotnie wodą w celu pozbycia się pirydyny i w temperaturze 30° wysuszone pod próżnią.

10 części otrzymanego barwnika o wzorze 39 i 4 części dwumetyloaminotoluenu wymieszano do uzyskania jednorodnej masy i na łaźni parowej w ciągu 3 godzin stopiono podczas jednoczesnego mieszania. Stop rozcieńczono w temperaturze 70° 50 częściami octanu etylu, przy czym nieprzereagowane substancje

wyjściowe przechodzą do roztworu, a czwartorzędowa sól barwnika wytrąca się w postaci gęstej krystalicznej breji. Barwnik odsącza się i przemycywa estrem octowym. Barwi on włókno poliakrylonitrylowe na odcienie czerwone o dobrej odporności na światło.

W analogiczny sposób otrzymuje się bardzo podobne czerwone barwniki, jeśli zastępuje się 4-dwumetyloaminotoluen 4-dwumetyloaminoanizolem, 4-dwumetyloaminoacetanilidem, N-p-metoksyfenylopiperydyną lub N-(4'-metylo)-fenylomorfoliną. Przepis barwienia: 1 część barwnika rozpuszcza się w 5000 częściach wody z dodatkiem 2 części 40%-owego kwasu octowego. Do takiej kąpieli barwiącej wprowadza się w temperaturze 60° 100 części wysuszonej przędzy z włókien poliakrylonitrylowych, podnosi się temperaturę w ciągu 30 minut do 100° i barwi się godzinę w temperaturze wrzenia. Następnie wybarwienie płucze się i suszy.

Zastrzeżenia patentowe

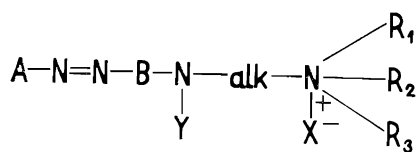
1. Sposób wytwarzania nowych zasadowych barwników monoazowych pozbawionych kwaśnych grup nadających rozpuszczalność w wodzie, zwłaszcza grup sulfonowych lub karboksylowych odpowiadających wzorowi 1, w którym A oznacza resztę aminy heterocyklicznej lub aromatycznej, korzystnie szeregu benzenowego, która nie posiada kwaśnych grup nadających rozpuszczalność w wodzie oraz grup azowych, B oznacza resztę benzenową przyłączoną do mostka azowego w pozycji para do grupy aminowej, Y oznacza ewentualnie odstawioną grupę alkilową, zwłaszcza etylową, cyanoalkilową, alkoxyalkilową, acyloxyalkilową lub cyanoalkoxyalkilową lub łańcuch alkilenowy, który posiada stojącą na końcu resztę estrową lub amidową przyłączoną przez jej grupę CO—, alk oznacza ewentualnie rozgałęzioną niższą grupę alkilenową, korzystnie ewentualnie acylowaną grupę propylenową lub zwłaszcza grupę etylenową, R₁ oznacza resztę benzenową, a R₂ i R₃ oznaczają grupę alkilową lub aryloalkilową, przy czym R₂ i R₃ mogą tworzyć łącznie z atomem azotu pierścień heterocykliczny, X oznacza anion, a Y może oznaczać także mostek etylenowy w pozycji orto do kierującej sprzęganiem grupy aminowej pierścienia B, ewentualnie przerwany heteroatomem,

znamienny tym, że związek dwuazowy aminy szeregu aromatycznego lub heterocyklicznego, zwłaszcza aminy szeregu benzenowego sprzęga się ze składnikiem biernym o wzorze 2, w którym B, Y, alk, X, R₁, R₂ i R₃ mają wyżej podane znaczenie, albo barwnik azowy o wzorze 3, w którym Z oznacza dający się odszczepić atom lub grupę, zwłaszcza atom chlorowca lub ugrupowanie estrowe, a alk, Y, A i B mają wyżej podane znaczenie, poddaje się reakcji z drugorzędową lub trzeciorzędową aminą o wzorze 4 lub 5, w którym R₁, R₂ i R₃ mają wyżej podane znaczenie.

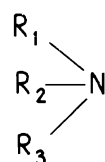
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako składnik bierny stosuje się N,N-dwualkilo-N-fenyloamoniumalkiloanilinę, której obydwie pierścienie benzenowe nie posiadają dalszych podstawników lub tylko donory elektronów.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2 **znamienny tym**, że jako składnik czynny stosuje aminę szeregu benzenowego, która posiada co najmniej jeden, a najwyżej trzy podstawniki ujemne.

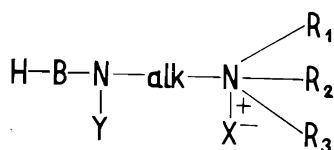
4. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że jako składnik czynny stosuje się aminę szeregu heterocyklicznego, zwłaszcza aminonitrotiazol.



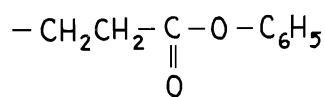
Wzór 1



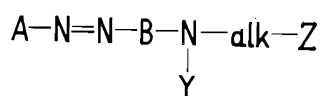
Wzór 5



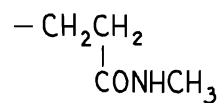
Wzór 2



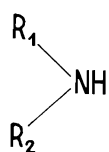
Wzór 6



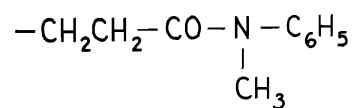
Wzór 3



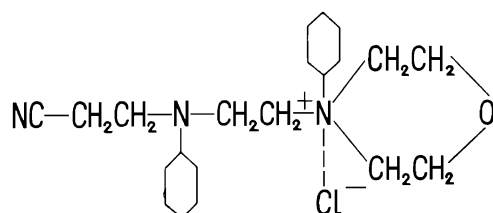
Wzór 7



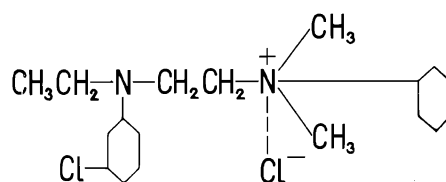
Wzór 4



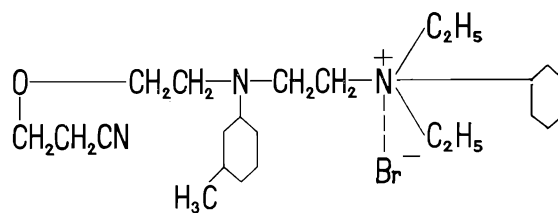
Wzór 8



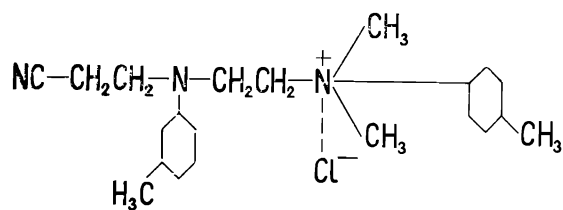
Wzór 9



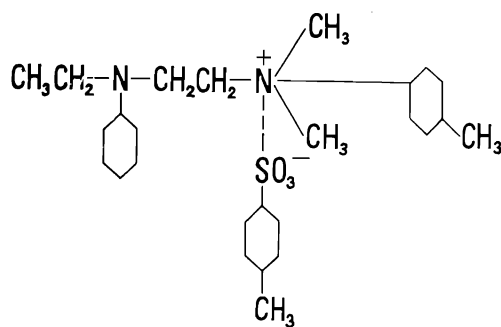
Wzór 10



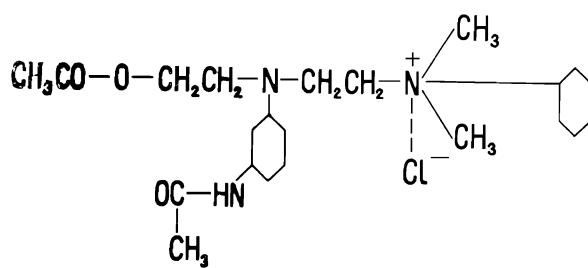
Wzór 11



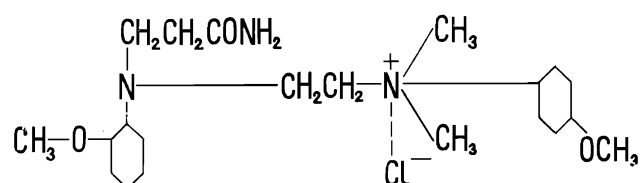
Wzór 12



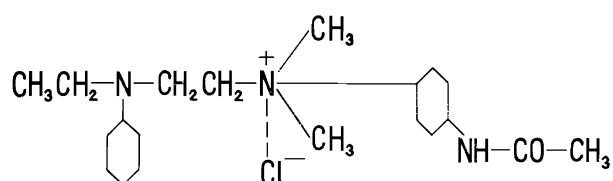
Wzór 13



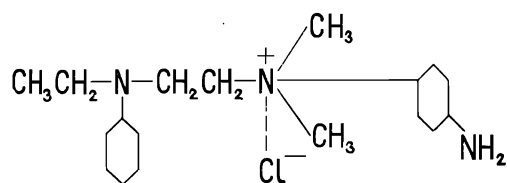
Wzór 14



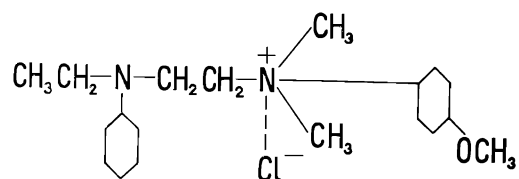
Wzór 15



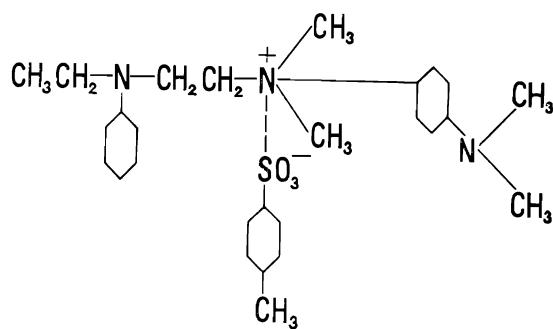
Wzór 16



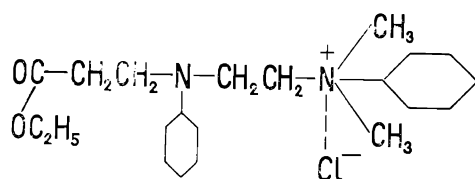
Wzór 17



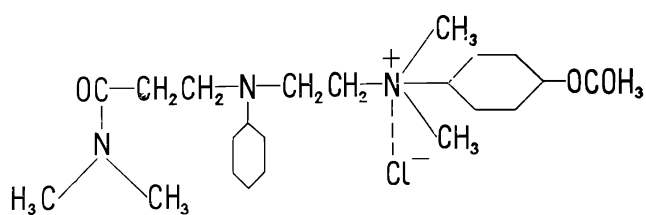
Wzór 18



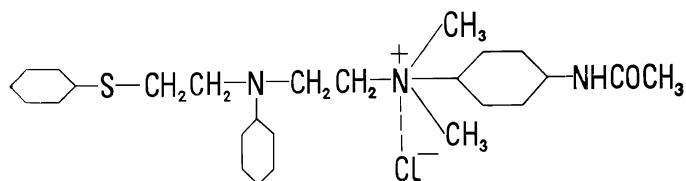
Wzór 19



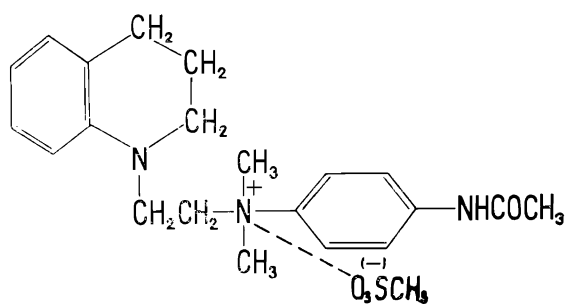
Wzór 20



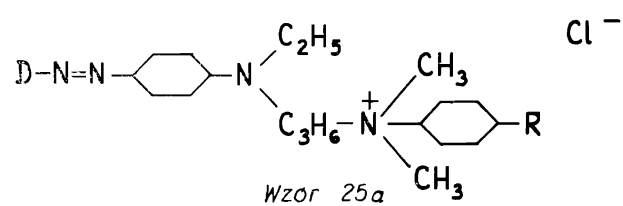
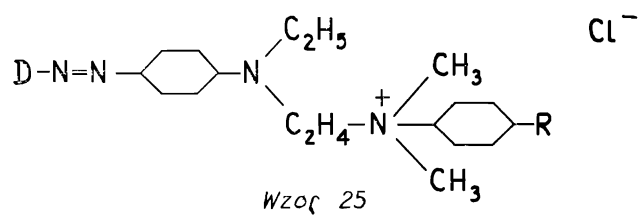
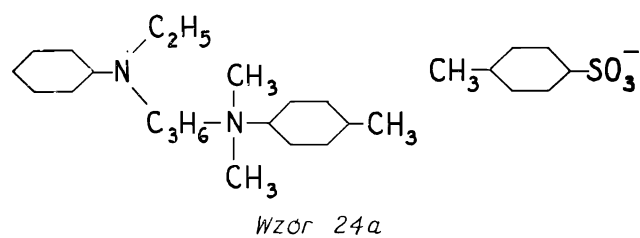
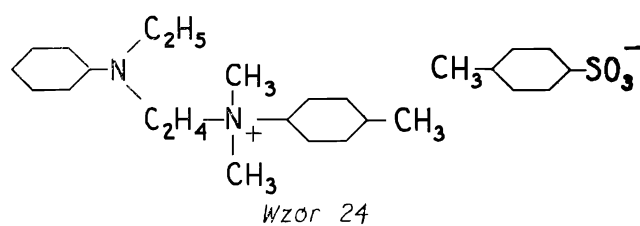
Wzór 21

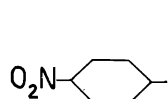


Wzór 22

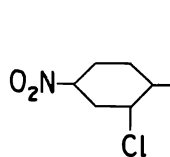


Wzór 23

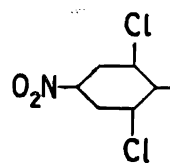




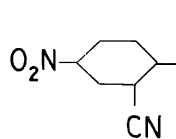
Wzór 26



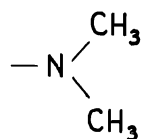
Wzór 27



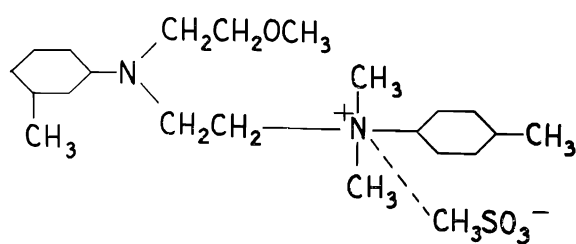
Wzór 28



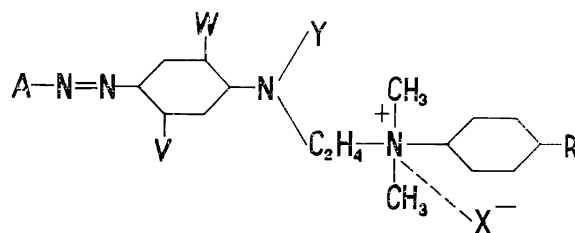
Wzór 29



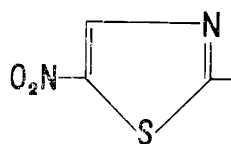
Wzór 30



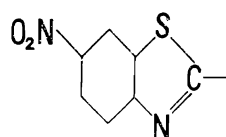
Wzór 31



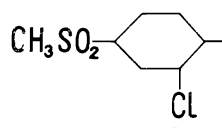
Wzór 32



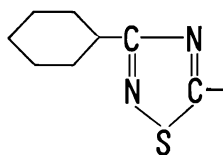
Wzór 33



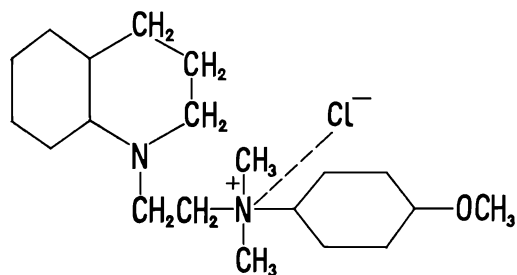
Wzór 34



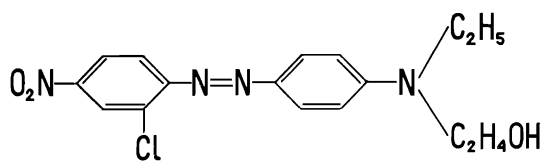
Wzór 35



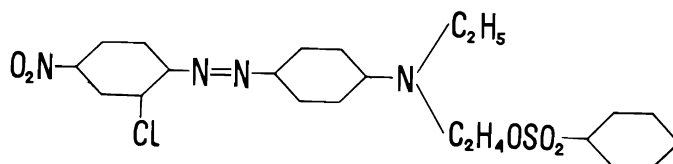
Wzór 36



Wzór 37



Wzór 38



Wzór 39