

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

68 317

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 03.VII.1967 (P.121 507)

Pierwszeństwo: 04.VII.1966 Szwajcaria

Opublikowano: 1.XII.1973

Kl. 22a,43/00

MKP C09b 43/00

UKD

Właściciel patentu: CIBA Société Anonyme, Bazylea (Szwajcaria)

Sposób wytwarzania barwników zasadowych

1

Niniejszy wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania nowych barwników zasadowych, pozbawionych grup kwasu sulfonowego lub karboksylowego, o wzorze 1, w którym A oznacza grupę barwnika azowego, antrachinonowego, nitrowego lub styrylowego, nie zawierającego grup kwasu sulfonowego lub karboksylowego, Y oznacza ewentualnie rozgałęziony alifatyczny łańcuch węglowy o najwyżej 4 atomach węgla, Q oznacza grupę pirydynową, chinolinową lub izochinolinową, związaną poprzez swój czwartorzędowany atom azotu z atomem tlenu, a X oznacza anion.

Sposób wytwarzania nowych barwników o wzorze 1 polega według wynalazku na tym, że albo barwnik o wzorze $A - Y - Z$, w którym Y oznacza rodnik alkilowy, Z oznacza reaktywny podstawnik, na przykład atom chlorowca, grupę sulfato lub grupę arylo- lub alkilosulfonyloksylową, poddaje się reakcji z N-tlenkiem pirydyny, chinoliny lub izochinoliny, albo w przypadku otrzymywania barwników o wzorze 1, w którym A oznacza resztę barwnika azowego, zdwuazowaną aminę sprzęga się ze składnikiem biernym, przy czym albo składnik czynny albo składnik bierny zawiera grupę o wzorze $-Y-Q^+/X^-$, w którym wszystkie symbole mają wyżej podane znaczenie.

Do odpowiednich grup barwników antrachinonowych zaliczają się na przykład grupy o wzorze 2, w którym R oznacza niżej cząsteczkową resztę alkilową lub arylową, na przykład mety-

2

lenową lub fenylenową, X_1 oznacza grupę $-NH_2$ lub $-OH$ a X_2 i X_3 atom wodoru, grupę $-NH_2$, $-OH$ lub $-NO_2$, względnie tego rodzaju antrachinony, które w pozycji orto do jednej z dwóch grup X_1 lub $-NH-R-$ zawierają dalsze podstawniki na przykład atomy chlorowca, grupę alkilową lub alkoksylową.

Z szeregu barwników antrachinonowych można podać jako substraty następujące związki o wzorach 3—9, nadające się do stosowania w reakcji z tlenkiem pirydynowym-1, przy czym w podanych wzorach Z ma wyżej podane znaczenie a zwłaszcza oznacza atom chloru, grupę sulfato lub grupę arylo- lub alkilosulfonyloksylową.

Z szeregu barwników nitrowych można wymienić jako produkty wyjściowe następujące związki o wzorach 10—12, w których Z ma wyżej podane znaczenie.

Jako przykłady barwników styrylowych można wymienić związki o wzorach 13—18, w których Z ma wyżej podane znaczenie.

Jako użyteczne barwniki azowe można wymienić takie, które otrzymuje się przez sprzęganie zdwuazowanych amin, korzystnie amin szeregu aromatycznego lub heterocyklicznego z odpowiednimi składnikami biernymi, przy czym co najmniej jeden ze składników zawiera zdolny do reakcji atom lub zdolną do reakcji grupę.

I tak zdwuazowaną aminę aromatyczną lub heterocykliczną sprzęga się z aminobenzenem, któ-

rego grupa aminowa zawiera grupę o wzorze $-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{T} + \text{X}^-$, w którym T oznacza grupę pirydynową lub chinolinową, związaną poprzez swój zczwartorzędowany, pierścieniowy atom azotu z atomem tlenu, a X oznacza anion. Wyliczenie możliwych składników biernych i czynnych podano niżej przy omawianiu sposobu wytwarzania na drodze sprzęgania.

Pośród barwników azowych jako substrat w sposobie według wynalazku stosuje się korzystnie związki o wzorze 132, w którym X_s oznacza atom wodoru lub chlorowca, grupę cyjanową, karboksylową, alkilosulfonylową, sulfonamidową, fenylową, azową lub nitrową, Y_s oznacza atom wodoru lub chlorowca, grupę nitrową, alkilową, alkoksylową, trójfluorometylową, karboksylową lub cyjanową, Z_s oznacza atom wodoru lub chlorowca, przy czym co najmniej jeden z podstawników X_s i Y_s oznacza grupę nitrową, karboksylową, cyjanową, alkilosulfonylową, sulfonamidową lub fenylową, Y oznacza atom wodoru lub chlorowca, grupę alkilową, alkoksylową lub acyloaminową, W oznacza atom wodoru, grupę alkilową lub alkoksylową, Y_1 oznacza atom chloru, grupę sulfato, grupę arylo- lub alkilosulfonyloksylową, a R_2 oznacza grupę alkilową, aryloalkilową, cyjanoalkilową, hydroksyalkilową, alkoksyalkilową, acyloksyalkilową lub karboalkoksyalkilową.

W korzystnej postaci wykonania sposobu według wynalazku barwniki te są poddawane reakcji z N-tlenkami pirydyn, chinolin lub izochinolin na przykład z tlenkiem pirydynowym-1 lub tlenkiem chinolinowym-1. Na przykład barwnik azowy, w którym składnik bierny wywodzi się z aminobenzenu lub aminonafталenu, którego grupa aminowa zawiera grupę β -chlorowcoetylową, β -sulfatoetylową lub β -arylo- lub alkilosulfonyloksylową, poddaje się reakcji z N-tlenkiem pirydyny lub chinoliny.

Jako takie N-tlenki brane są pod uwagę zwłaszcza 1-tlenki pirydyny, chinoliny, izochinoliny, jak na przykład 1-tlenki pirydyny, pikoliny, lutydyny, kollidyny, 1-tlenek anizylopirydyny, butylopirydyny, etylopirydyny, etylometylopirydyny, bromopirydyny, bromometylopirydyny, bromometyloksypirydyny, chloropirydyny, chlorometylopirydyny, chlorodwumetylopirydyny, cyjanopirydyny, dwuacetyloaminopirydyny, dwubromopirydyny, dwuetoksypirydyny, etoksymetylopirydyny, acetyloaminodinitropirydyny, acetoksymetylopirydyny, aminopirydyny, aminometylopirydyny, aminodwumetylopirydyny, amyloksypirydyny, benzyloksypirydyny, benzyloksymetylopirydyny, dwuaminopirydyny, dwumetyloaminopirydyny, dwumetyloksypirydyny, dwumetylonitropirydyny, metyloinitropirydyny lub hydroksypirydyny, amidu kwasu nikotynowego, estru etylowego kwasu nikotynowego, amidu kwasu pikolinowego, jak również 1-tlenki chinoliny, izochinoliny i pochodnych chinoliny i izochinoliny podstawianych atomami chlorowca względnie grupami alkilowymi, alkoksylowymi, aryłowymi aralkilowymi, aryloksylowymi, acyloamidowymi, acyloksylowymi, nitrowymi, aminowymi, cyjanowymi lub hydroksylowymi.

Reakcja barwnika zawierającego grupy chlorowcowe lub sulfato z heterocyklicznymi N-tlenkami następuje w środowisku obojętnym, na przykład w chlorobenzenie lub dwumetyloformamidzie, jak również bez rozpuszczalnika, korzystnie w podwyższonej temperaturze i ewentualnie z dodatkiem katalizatora na przykład NaJ.

Według drugiej drogi sposobu według wynalazku produkty końcowe mogą być otrzymywane również z pośrednich produktów barwnikowych na drodze sprzęgania. Takie postępowanie nada je się szczególnie do wytwarzania barwników azowych. W tym celu sprzęga się dwuazowaną aminę ze składnikiem biernym, przy czym albo składnik czynny albo bierny zawiera grupę o wzorze 19, taką jak grupa o wzorze 20, w którym R' oznacza atom wodoru lub grupę alkilową a n oznacza liczbę całkowitą, zwłaszcza 1, 2 lub 3.

Korzystnie związki dwuazowy aminy o wzorze 21 sprzęga się ze składnikiem biernym o wzorze 133, w których to wzorach X_s , Y_s , Z_s , V, W i R_2 mają znaczenie podane przy omawianiu wzoru 132, R' oznacza atom wodoru lub grupę alkilową, a X^- oznacza anion.

Jako przykłady związków dwuazowych można wymienić przede wszystkim związki aromatyczne, na przykład z szeregu naftalenowego a zwłaszcza benzenowego.

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

anilina,

1-amino-3- lub -4-chlorobenzen,

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-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-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, 1-amino-2,4-dwunitro-

6-chloro- lub -6-bromobenzen,

1-amino-2,4-dwucyjano-6-chlorobenzen,
 1-amino-2,4,6-trójkloro- lub-trójbromobenzen,
 amid kwasu 1-aminobenzeno-3- lub -4-sulfono-
 wego,
 N-metyloamid lub dwuetyloamid kwasu 1-amino-
 benzeno-3- lub -4-sulfonowego,
 4-aminobenzen,
 4-amino-2'-chloroazobenzen,
 4-amino-2',4'-dwuchloroazobenzen,
 4-amino-2'-nitroazobenzen,
 1-amino-4-nitrobenzeno-2-metylosulfon,
 ester β -metoksyetylowy kwasu 1-aminobenzeno-
 4-karboksylowego,
 4-amino-3-nitroazobenzen,
 4-amino-3'-nitroazobenzen,
 4-amino-2-metyloazobenzen,
 4-amino-4'-metoksyazobenzen,
 4-amino-3-nitro-2'-chloroazobenzen,
 4-amino-3-nitro-4'-chloroazobenzen,
 4-amino-3-nitro-2', 4'-dwuchloroazobenzen,
 4-amino-3-nitro-4'-metoksyazobenzen,
 4-aminodwufenyl i
 2- lub 4-aminodwufenyleter.

Jako składniki czynne wchodzić w grę również
 dogodnie dwuazujące się aminy heterocykliczne,
 które nie zawierają podstawników kwasowych
 nadających rozpuszczalność w wodzie, zwłaszcza
 te aminy, które posiadają pięcioczłonowy pier-
 ścień heterocykliczny o 2 lub 3 heteroatomach,
 przede wszystkim z jednym azotem i jednym lub
 dwoma atomami siarki, tlenu lub azotu.

Z szeregu heterocyklicznych składników czyn-
 nych można wymienić przykładowo następujące:

2-aminotiazol,
 2-amino-5-nitrotiazol,
 2-amino-5-metylosulfonylotiazol,
 2-amino-5-cyjanotiazol,
 2-amino-4-metylo-5-nitrotiazol,
 2-amino-4-metylotiazol,
 2-amino-4-fenylotiazol,
 2-amino-4-(4'-chloro)-fenylotiazol,
 2-amino-4-(4'-nitro)-fenylotiazol,
 3-aminopirydyna,
 3-aminochinolina,
 3-aminopirazol,
 3-amino-1-fenylpirazol,
 3-aminoindazol,
 3-amino-1,2,4 — tiazol,
 3-amino-1-(4'-metoksyfenylo) — pirazol,
 2-aminobenzotiazol,
 2-amino-6-metylobenzotiazol,
 2-amino-6-metoksybenzotiazol,
 2-amino-6-chlorobenzotiazol,
 2-amino-6-cyjanobenzotiazol,
 2-amino-6-nitrobenzotiazol,
 2-amino-6-karboetoksybenzotiazol,
 2-amino-6-metylosulfonylobenzotiazol,
 2-amino-1,3,4-tiadazol,
 2-amino-1,3,5-tiadazol,
 2-amino-4-fenyl- lub -4-metylo-1,3,5-tiadazol,
 2-amino-5-fenyl-1,3,4-tiadazol,

Przy stosowaniu wyżej wymienionych składni-
 ków czynnych musi występować w składnikach
 biernych ugrupowanie o wzorze $-Y-Q+X-$, w

przypadku jeśli to ugrupowanie nie będzie wpro-
 wadzone przez reakcję z N-tlenkami. Jako takie
 składniki biernie należy wymienić następujące
 związki o wzorach 22-48, w których Q' oznacza
 czwartorzędową resztę heterocykliczną połą-
 czoną z atomem tlenu poprzez jej atom azotu, to
 jest wyżej zdefiniowaną resztę $-Q+X-$.

Jeśli stosuje się składnik bierny pozbawiony
 ugrupowania $-Y-Q+X-$, to taką grupę musi za-
 wierać składnik czynny, w przypadku jeśli ta
 grupa nie będzie wprowadzona przez następującą
 kondensację. Jako takie składniki czynne nale-
 ży wymienić zwłaszcza aminobenzeny o wzorze
 49, w którym X i Q mają podane znaczenie przy
 objaśnianiu wzoru 1, alk oznacza mostek alkilo-
 wy a A przedstawia pierścień benzenowy, który
 ewentualnie może posiadać podstawniki jak na
 przykład atomy chlorowca, grupy nitrowe, niż-
 sze grupy alkilowe lub alkoksylowe. Jako przy-
 kłady czwartorzędowanych pochodnych można
 wymienić następujące związki:

4-amino- α -(N-chloro-N-pirydyloksy)-acetofenon,
 4-amino-3-metylo- α -(N-chloro-N-pirydyloksy)-
 acetofenon,
 4-amino-3-chloro- α -(N-chloro-N-pirydyloksy)-
 acetofenon,
 4-amino-3-bromo- α -(N-chloro-N-chinolinyluksy)-
 acetofenon,
 4-amino-2-chloro- α -(N-chloro-N-chinolinyluksy)-
 acetofenon,
 4-amino-2,5-dwumetylo- α -(N-chloro-N-chinolinyl-
 oksy)-acetofenon,
 4-amino- β -(N-chloro-N-pirydyloksy)-propiofenon,
 4-amino- β -(N-chloro-N-metylo-N-piperydyloksy)-
 propiofenon,
 3-amino- α -(N-chloro-N-pirydyloksy)-acetofenon,
 4-amino- α -(N-bromo-N-pirydyloksy)-acetofenon.

Te składniki czynne mogą być otrzymane we-
 dług znanych sposobów, przykładowo przez re-
 akcję acetyloaminobenzenu z chlorkiem chloro-
 octowym lub chloropropionylowym oraz przez re-
 akcję tak otrzymanego chloroacetyloacetyloamino-
 benzeny z N-tlenkiem aminy heterocyklicznej i
 odszczepienia grupy acetylowej.

Ponadto, jako składniki czynne, które posiadają
 czwartorzędowaną grupę heterocykliczną, brane
 są pod uwagę również takie o ogólnym wzorze
 50, w którym V_1 oznacza grupę nitrową, alkilo-
 sulfonylową lub ewentualnie podstawioną grupę
 sulfoamidową, W_1 oznacza dwuwartościową re-
 sztę, na przykład mostek tlenowy $-O-$, lub siar-
 kowy $-S-$ lub proste wiązanie, a X, Y i Q mają
 znaczenie podane przy omawianiu wzoru 1, przy
 czym pierścień benzenowy może zawierać ewen-
 tualnie dalsze podstawniki. Jako takie składniki
 dwuazowe można wymienić na przykład związki
 o wzorach 51, 52 lub 53.

Poza tym brane są także pod uwagę jako skład-
 niki czynne o zdefiniowanej reszcie $-Y-Q+X-$
 związki o wzorze ogólnym 54, w którym W_2
 oznacza dwuwartościową resztę organiczną, na
 przykład $-SO_2-$; $-SO_2NR_4$, $CONR_4$ lub mostek
 $-COO-$ a X, Y i Q mają znaczenie podane przy

wyjaśnieniu wzoru 1. Jako takie składniki czynne można wymienić na przykład związki o wzorach 55—58.

Jako składniki biernie stosuje się następnie dogodnie składniki azowe, przykładowo szeregu benzenowego lub naftalenowego albo z szeregu heterocyklicznych składników azowych. Jako składniki azowe szeregu benzenowego można wymienić oprócz fenoli, jak p-krezol, także aminobenzeny, przykładowo anilina, 3-metyloanilina, 2-metoksy-5-metyloanilina, 3-acetyloamino-1-aminobenzen, N-metyloanilina, N-β-hydroksyetyloanilina, N-β-metoksyetyloanilina, N-β-cyanoetyloanilina, N-β-chloroetyloanilina, dwumetyloanilina, dwuetyloanilina, N-metylo-N-benzyloanilina, N-n-butylo-N-β-chloroetyloanilina, N-metylo-N-β-cyanoanilina, N-metylo-N-β-hydroksyetyloanilina, N-etylo-N-β-chloroetyloanilina, N-metylo-N-β-acetoksyetyloanilina, N-etylo-N-β-metoksyetyloanilina, N-β-cyanoetylo-N-β-chloroetyloanilina, N-cyanoetylo-N-acetoksyetyloanilina, N, N-dwu-α-hydroksyetyloanilina, N, N-dwu-β-acetoksyetyloanilina, N-etylo-N,2-hydroksy-3-chloropropylloanilina, N, N-dwu-β-cyanoetylo-3-metyloanilina, N-β'-cyanoetylo-N-β"-hydroksyetylo-3-chloroanilina, N, N-dwu-β-cyanoetylo-3-metoksyanilina; N, N-dwu-metylo-3-acetyloaminoanilina, N-etylo-N-β-cyanoetylo-3-acetyloaminoanilina, N, N-dwu-β-cyanoetylo-2-metoksy-5-acetyloaminoanilina, N-metylo-N-fenacyloanilina, N-β-cyanoetylo-2-chloroanilina, N, N-dwu-etylo-3-trójfлуorometyloanilina, N-etylo-N-fenylloanilina, dwufenylloamina, N-metylodwufenylloamina, N-metylo-4-etoksydwufenylloamina lub N-fenylomorfolina, ponadto na przykład aminy o wzorze 59, w którym R₁ oznacza atom wodoru, grupę alkilową lub alkoksylową, R₂ oznacza grupę cyjanoalkoksylową, R₃ atom wodoru, grupę cyjanoalkoksylową lub grupę acyloksyalkilową a R₄ oznacza atom wodoru ewentualnie podstawioną grupę alkilową, cykloalkilową lub alkoksylową albo resztę benzenową, a zwłaszcza aminy o wzorze 60, w którym R₁ i R₄ mają podane znaczenie.

Również bardzo dobre rezultaty są uzyskiwane ze składnikami azowymi o wzorach 61 i 62, w których R₁ ma wyżej podane znaczenie a X₁ oznacza grupę acyloaminową zaś Alkyl przykładowo oznacza grupę metylową, etylową lub propylową.

Jako przykłady można przytoczyć następujące wzory składników azowych, wzór 63—71.

Spśród składników azowych szeregu naftalenowego można wymienić oprócz naftali przykładowo 1- lub 2-naftyloamin także 2-fenylloaminonaftalen, 1-dwumetyloaminonaftalen lub 2-etyloaminonaftalen, ponadto na przykład amid kwasu 2-aminonaftaleno-3-karboksylowego, anilid kwasu 2-aminonaftaleno-3-karboksylowego, N-metyloanilid kwasu 2-aminonaftaleno-3-karboksylowego, benzyloamid kwasu 2-aminonaftaleno-3-karboksylowego- ester metylowy kwasu 2-aminonaftaleno-3-karboksylowego, ester butylowy kwasu 2-aminonaftaleno-3-karboksylowego- ester β-hydroksyetylowy kwasu 2-aminonaftaleno-3-

karboksylowego, ester fenylowy kwasu 2-amino-naftaleno-3-karboksylowego. Z szeregu heterocyklicznych składników azowych można wymienić przykładowo indole jak 2-metyloindol, 2,5-dwumetyloindol, 2,4-dwumetylo-7-metoksyindol, 2-fenyl- lub 2-metylo-5-etoksyindol, 2-metylo-5 lub -6-chloroindol, 1,2-dwumetyloindol, 1-metylo-2-fenylindol, 2-metylo-5-nitroindol, 2-metylo-5-cyanoindol, 2-metylo-7-chloroindol, 2-metylo-5-fluoro-lub-5-bromoindol, 2-metylo-5,7-dwuchloroindol, lub 2-fenylindol, 1-cyanoetylo-2,6--dwumetyloindol, poza tym pirazole jak na przykład 1-fenyl-5-aminopirazol lub 3-metylopirazolen-5, lub 1-fenyl-3-metylopirazolen-5, 1, 3-dwumetylopirazolen-5, 1-butylo-3-metylopirazolen-5, 1-hydroksyetylo-3-metylopirazolen-5, 1-cyanoetylo-3-metylopirazolen-5, 1-(o-chlorofenyl)-3-metylopirazolen-5, 3-karbometoksypirazolen-5, chinoliny jak 1-metylo-4-hydroksychinolon-2, N-etylo-3-oksy-7-metylo-1,2,3,4-czterowodorochinolina lub pirimidyny, jak kwas barbiturowy a także 1,3-indandion, 1,8-naftindandion lub dimedon.

Zamiast jednorodnego składnika czynnego można również stosować mieszaninę dwóch lub więcej składników czynnych według wynalazku i zamiast jednorodnego składnika biernego mieszaninę dwóch lub więcej składników biernych według wynalazku.

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

Sprężanie może być prowadzone również według znanych sposobów na przykład w obojętnym do kwaśnego środowisku, ewentualnie w obecności octanu sodowego lub podobnego związku, substancji buforowej wpływającej na szybkość sprężania lub katalizatorów, jak na przykład pirydyna względnie jej sole.

W przypadku gdy jest to konieczne, oczyszczanie soli barwnika następuje korzystnie przez rozpuszczenie w wodzie, przy czym w każdym razie nieprzereagowany barwnik wyjściowy można odsączyć jako nierozpuszczalną pozostałość. Z wodnego roztworu można ponownie wyodrębnić barwnik przez dodanie soli rozpuszczalnej w wodzie, przykładowo chlorku sodowego.

Otrzymane według wynalazku czwartorzędowe barwniki zawierają jako anion korzystnie resztę silnego kwasu, przykładowo kwasu siarkowego lub ich polestry lub kwasu arylosulfonowego lub jon chlorowcowy.

Wymienione aniony wprowadzone według wynalazku do cząsteczki barwnika mogą być zastąpione również przez aniony innych kwasów nieorganicznych, przykładowo kwasu fosforowego, siarkowego lub kwasów organicznych, jak na przykład kwasu mrówkowego, mlekowego, lub winowego; w pewnych przypadkach mogą być również stosowane wolne zasady. Sole barwników mogą być stosowane także w postaci soli podwójnych, przykładowo z halogenkami pier-

wiastków drugiej grupy układu okresowego, zwłaszcza z chlorkiem cynku lub kadmu.

Barwniki otrzymane według wynalazku względnie sole barwników z czwartorzędowanymi grupami aminowymi nadają się do barwienia i drukowania rozmaitych włókien syntetycznych jak na przykład włókna polichlorowinylo-
5 na przykład włókna polichlorowinylo-
midowe, poliuretanowe, poza tym włókien z poliestrów aromatycznych kwasów dwukarboksylowych, jak na przykład włókna polietylenoterefta-
10 lowe, zwłaszcza jednak poliakrylonitrylowe lub policyjanidowinylydenowe (Darvan). Pod pojęciem włókien poliakrylonitrylowych rozumie się przede wszystkim polimery, które zawierają wię-
15 ciej niż 80% na przykład 80—95% akrylonitrylu, poza tym zawierają one 5—20% octanu winylu, winylopirydyny, chlorek winylu, chlorek winylydenu, kwas akrylowy, ester kwasu akrylowego, kwas metakrylowy, ester kwasu metakrylowego itp. Te produkty sprzedawane są pod następują-
20 cymi nazwami handlowymi: „Acrylan 1656” (The Chemstrand corporation, Decatur, Alabama Stany Zjednoczone Ameryki), „Acrilan 41” (The Chemstrand Corp.), „Creslan” (Am. Cyanamid Com-
pany), „Orlon 44” (Du Pont), „Crylor HH” (Soc. Rhodiacéta SA. Francja), „Leacril N” (Applica-
25 zioni Chimice Societa per Azioni, Italia), „Dynel” (Union Carbide Chem. Corp.), „Exlan” (Japan, Exlan Industry Co. Japonia), „Vonnell” (Mitsubiski, Japonia), „Verel” (Tennessee Eastmann, St. Zjedn. Am.), „Zefran” (Dow Chemical, St. Zjedn. Am.), „Wolcylon” F (Filmfabrik Agfa, Wolfen), „Ssaniw” (ZSSR), a także „Orlon 42” „Dralon” „Courtelte” itp.

Na tych włóknach, które mogą być barwione również w mieszaninie ze sobą, otrzymuje się za pomocą nowych barwników intensywne i równe
wybarwienia o dobrej odporności na światło i dobrej odporności ogólnej a zwłaszcza na pranie, na pot, sublimację, gnienie, dekatyzowanie, prasowanie żelazkiem, tarcie, karbonizację, wo-
30 dę, wodę morską, pranie na sucho, zafarbowanie i 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 obgotowywanie. Poza tym odznaczają się dobrą ochroną na wełnie i innych naturalnych włóknach poli-
amidowych.

Czwartorzędowane barwniki rozpuszczalne w wodzie są na ogół mało czułe na elektrolity i od-
znaczają się częściowo dobrą rozpuszczalnością w wodzie lub rozpuszczalnikami polarnymi. Barwie-
nie czwartorzędowanymi barwnikami dokonuje się na ogół w wodnym środowisku obojętnym lub kwaśnym, w temperaturze wrzenia pod ciśnie-
niem atmosferycznym lub w zamkniętym naczyniu w podwyższonej temperaturze i ciśnieniu. Używane w handlu środki wyrównujące nie szko-
dzą, nie są jednak konieczne.

Wymienione barwniki nadają się przede wszystkim do barwienia trójdłukowego. Ponadto z powodu ich odporności na hydrolizę używane są z powodzeniem do barwienia w wysokich tem-

peraturach i do barwienia w obecności wełny.

Barwniki te mogą być наносzone na tkaninę przez drukowanie. Do tego celu stosuje się przy-
kładowo pastę drukarską, która zawiera barwnik
5 obok środków pomocniczych używanych w dru-
karstwie. Poza tym nadają się one również do barwienia w masie produktów polimeryzacji akry-
lonitrylu, jak również innych mas plastycznych ewentualnie rozpuszczalnych na odcienie odporne
10 na światło i pranie, jak też do barwienia farb olejnych lub lakierów a wreszcie do barwienia bawełny zwłaszcza bawełny zaprawianej, celulo-
zy, celulozy regenerowanej i papieru.

Barwniki otrzymane według wynalazku, zamiast przez impregnowanie można nanosić rów-
nież przez drukowanie. W tym celu stosuje się na
15 przykład farby drukarskie, które oprócz środków pomocniczych używanych zwykle w drukarstwie, jak środki zwilżające i zagęszczające, zawierają
20 dobrze zdyspergowany barwnik ewentualnie w mieszaninie z barwnikiem do bawełny, ewentualnie w obecności mocznika i/albo środka wiążą-
cego kwas.

Według podanego sposobu otrzymuje się silne
wybarwienia i druki o doskonałej odporności
25 szczególnie na światło, sublimację, dekatyzowanie, pranie i wodę zawierającą chlor. Dalsza korzyść polega na dobrej ochronie wełny i bawełny barwni-
ków stosowanych według wynalazku.

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

Przykład I. 82,5 części N-etylo-N-2-hydro-
35 ksyetyloaniliny rozpuszczono w 160 częściach pirydyny. W temperaturze 10—15 wprowadzono porcjami 105 części p-toluenosulfochloroku i miesza-
no mechanicznie w ciągu 3 godzin. Mieszaninę uzupełniono wodą z lodem do 600 części i
40 mieszano. Wytrącony produkt odsączono, przemyto wodą i wysuszono. Topniał w temperaturze 63—64°.

31,9 części N-etylo-N-2-p-toluenosulfonyloksy-
etyloaniliny i 11,4 części N-tlenku pirydyny mie-
45 szano w ciągu około 6 godzin w temperaturze 70°. Powstałą mieszaninę reakcyjną zastosowano do sprężania.

17,2 części 2-chloro-4-nitroaniliny rozprowadzo-
no w 39 częściach objętościowych stężonego kwa-
50 su solnego na konsystencję ciasta i wymieszano w mieszaninie 400 części lodu i wody. Zawieszinę dwuazowano w temperaturze 0—5° 25 częściami
objętościowymi 4-n roztworu azotynu sodowego. Roztwór dwuazowy dodano do roztworu zawierają-
55 jącego w 50 częściach alkoholu wyżej otrzymany składnik sprężania. Mieszaninę sprężania zobojętniono roztworem octanu sodowego wobec Kongo. Po zakończeniu sprężania barwnik wytrącono
60 przez dodanie chlorku sodowego. Barwnik odsączono, rozpuszczono w gorącej wodzie i odsączono nierozpuszczalne produkty uboczne. Z przesączu wysolono barwnik o wzorze 72, po czym od-
sączono i wysuszono. Barwnik ten barwi włókno poliakrylonitrylowe na mocno czerwone odcienie
65 o bardzo dobrych odpornościach.

Nadchloran tego barwnika uzyskano przez reakcję wodnego roztworu barwnika z nadchlora-
nem sodowym. Krystalizuje on z mieszaniny al-
koholu i wody. Analiza elementarna tej soli da-
ła: C 48,1 H 4,0 O 21,0 N 13,3 Cl 13,4 w porów-
naniu z wartościami wyliczonymi do wzoru $C_{21}H_{21}Cl_2N_3O_7$, C 47,9 H 4,0 O 21,3 N 13,3 Cl 13,5.

Przykład II. 7,6 części azotynu sodowego
wsypano w temperaturze 0–10° do 90 części stę-
żonego kwasu siarkowego, następnie mieszaninę
podgrzano do temperatury 65° do całkowitego
rozpuszczenia, potem ochłodzono do 0° i wkroplo-
no 100 części objętościowych mieszaniny lodowa-
tego kwasu octowego i kwasu propionowego w
stosunku 6:1. Do tak otrzymanego roztworu wkrop-
plono 17,7 części 5-amino-3-fenyl-1,2,4-tiadia-
zolu rozpuszczonego w 100 częściach objętościo-
wych mieszaniny lodowatego kwasu octowego i
propionowego (6:1) i mieszaninę reakcyjną mie-
szano w ciągu 3 godzin w temperaturze 0–5°. Do
tego roztworu dwuazowego dodano porcjami 7,5
części mocznika. Tak otrzymany roztwór dwu-
azowy sprężano ze składnikiem biernym opisa-
nym w przykładzie I. Mieszaninę sprężaną zo-
bojętniono wobec Konga roztworem octanu so-
dowego. Po zakończeniu sprężania barwnik wy-
trącono przez dodanie chlorku sodowego i chlor-
ku cynku. Barwnik odsączono, rozpuszczono w
gorącej wodzie i odsączono nierozpuszczalne pro-
dukty uboczne. Z klarownego przesączu wysolo-
no barwnik, odsączono i wysuszono. Barwi on
włókno poliakrylonitrylu na silne, czerwone czy-
ste odcienie o bardzo dobrych odpornościach.

Przykład III. 13,76 części N-cyanoetylo-N-
2-p-toluenosulfonyloksyetyloaniliny i 6 części N-
tlenku 4-metoksypirydyny mieszano w tempera-
turze 70° w ciągu 6 godzin. Powstałą mieszaninę
reakcyjną zastosowano do sprężania.

Roztwór dwuazowy z 6,5 części 2-amino-5-ni-
trobenzonitrylu dodano do roztworu zawierają-
cego wyżej wymieniony składnik sprężania w
50 częściach alkoholu. Po zakończeniu spręża-
nia barwnik wytrącono przez dodanie siarczanu
amonu. Barwnik odsączono, rozpuszczono w go-
rącej wodzie i odsączono. Z przesączu wysolono
barwnik o wzorze 73, odsączono i wysuszono.
Barwi on włókno poliakrylonitrylowe na silne
odcienie czerwone o doskonałej odporności.

Przykład IV. 24 części eteru 2'-hydroksyetal-
owego 2-etyloamino-5-nitrofenolu rozpuszczono w 150
częściach pirydyny. W temperaturze 0–5° wkrop-
plono 12,9 części metanosulfochloru i mieszano
w ciągu 3 godzin. Mieszaninę uzupełniono do
500 części wodą z lodem i mieszano. Wytrącony
produkt odsączono, wodę przemyto i wysuszono.

31,8 części eteru 2'-metanosulfonyloksyetylowe-
go 2-acetyloamino-5-nitrofenylowego i 32 części
N-tlenku pirydyny miesza się w ciągu około 6
godzin w temperaturze 70°. Mieszaninę reakcyj-
ną zadaje się 75 częściami kwasu solnego i 150
częściami wody i gotuje się w ciągu godziny pod
chłodnicą zwrotną. Roztwór ochładza się do tem-
peratury 0–5° i dwuazuje 25 częściami objętoś-
ciowymi 4-n roztworu azotynu sodowego. Roz-
twór dwuazowy dodaje się do roztworu 17,4 czę-
ści N-etylo-N-cyanoetyloaniliny w 60 częściach

alkoholu. Mieszaninę sprężaną zobojętnia się wo-
bec konga roztworem octanu sodowego. Po za-
kończonym sprężaniu, barwnik wytrąca się przez
dodanie chlorku sodowego. Barwnik odsącza się,
rozpuszcza się w gorącej wodzie i odsącza. Z
przesączu wysala się barwnik o wzorze 74, od-
sącza i suszy. Barwi on włókno poliakrylonitry-
lowe na silne czerwono-rubinowe odcienie o
dobrej odporności.

W tablicy I przytoczono szereg dalszych barw-
ników które otrzymuje się, jeżeli dwuazuje się
aminy podane w kolumnie I i spręża się ze
składnikami biernymi wskazanymi w kolumnie II.
Otrzymane barwniki barwią włókno poliakryloni-
trylowe na odcienie podane w kolumnie III.

Tablica I

	I	II	III
1	wzór 75	wzór 76	bordo
2	wzór 77	wzór 76	fioletowy
3	wzór 78	wzór 79	brązowy
4	wzór 80	wzór 79	czerwony
5	wzór 75	wzór 79	rubinowy
6	wzór 81	wzór 79	szkarłatny
7	wzór 82	wzór 79	pomarańczowy
8	wzór 83	wzór 84	rubinowy
9	wzór 85	wzór 79	rubinowy
10	wzór 86	wzór 79	bordo
11	wzór 87	wzór 88	bordo
12	wzór 89	wzór 90	fioletowy
13	wzór 91	wzór 92	fioletowy
14	wzór 92	wzór 93	rubinowy
15	wzór 94	wzór 95	szkarłatny
16	wzór 96	wzór 97	bordo
17	wzór 98	wzór 99	pomarańczowy
18	wzór 100	wzór 101	czerwony
19	wzór 78	wzór 102	brązowy
20	wzór 103	wzór 102	czerwony
21	wzór 104	wzór 102	czerwono-żółty
22	wzór 105	wzór 106	pomarańczowy
23	wzór 107	wzór 79	żółto-brązowy
24	wzór 105	wzór 108	pomarańczowy
25	wzór 105	wzór 109	pomarańczowy
26	wzór 110	wzór 111	bordo
27	wzór 110	wzór 112	fioletowy
28	wzór 110	wzór 113	żółty
29	wzór 114	wzór 113	żółty
30	wzór 114	wzór 115	pomarańczowy
31	wzór 116	wzór 117	żółty
32	wzór 116	wzór 118	czerwony

Przykład V. 4,8 części 4-[2'-metoksy-4'-ni-
trofenilo]-azo-1-[2''-hydroksyetylo] -3-metylo-5-
pirazonu rozpuszcza się w 150 częściach piry-
dyny. W temperaturze 0–5° wkrapla się 1,93
części metanosulfochloru i miesza się w ciągu
3 godzin. Mieszaninę reakcyjną uzupełnia się do
500 części wodą z lodem i miesza się. Wytrąco-
ny produkt odsącza się, przemywa wodą i su-
szy.

4 części estru metanosulfonowego otrzymanego
jak wyżej opisano i 10 części N-tlenku pirydyny

miesza się w temperaturze 70° w ciągu 6 godzin. Mieszaninę reakcyjną ogrzewa się do wrzenia z wodą zawierającą nieco kwasu octowego i odsącza się na gorąco. Z przesącza wysala się barwnik o wzorze 119, odsącza i suszy. Barwi on włókno poliakrylonitrylowe na silne odcienie żółte o bardzo dobrych trwałościach.

Przykład VI. 5,6 części eteru 1-amino-4-hydroksy-2-(2'-p-toluenosulfonyloksy) -etylowego i 10 części N-tlenku pirydyny miesza się w ciągu 6 godzin w temperaturze 70°. Mieszaninę reakcyjną ogrzewa się do wrzenia z wodą zawierającą nieco kwasu octowego i odsącza się na gorąco. Z przesącza wysala się barwnik o wzorze 120, po czym odsącza się i suszy. Barwi on włókno poliakrylonitrylowe na różowo-czerwone odcienie o bardzo dobrych trwałościach.

Przykład VII. 25,5 części 4-(N-etylo-N-2'-hydroksyetylo) - amino-2-metylobenzylidenomalonalonitrylu rozpuszczono w 35 częściach pirydyny. W temperaturze 0—5° wkroplono metanosulfochloru i w ciągu 3 godzin mieszano mechanicznie. Mieszaninę reakcyjną uzupełniono 150 częściami kwasu octowego i wymieszano. Wytrącony produkt odsączo, przemyto wodą i wysuszono. 6,7 części 4-(N-etylo-N-2'-metanosulfonyloksyetylo)-amino-2-metylobenzylidenomalonalonitrylu i 6 części N-tlenku pirydyny mieszano w ciągu 6 godzin w temperaturze 70°. Mieszaninę reakcyjną ogrzano do wrzenia z wodą zawierającą nieco kwasu octowego i odsączo na gorąco. Z przesącza wysolono barwnik o wzorze 121, odsączo i wysuszono. Barwi on włókno poliakrylonitrylowe na żółtawe odcienie o bardzo dobrych trwałościach.

Przykład VIII. 16,8 części 2'-hydroksyetyloamidu kwasu 3-nitro-4-fenylaminobenzenosulfonowego rozpuszczono w 100 częściach pirydyny. W temperaturze 0—5° wkroplono 6,9 części metanosulfochloru i mieszano w ciągu 3 godzin. Mieszaninę reakcyjną uzupełniono 500 częściami wody z lodem i wymieszano. Wytrącony produkt odsączo i przemyto wodą i wysuszono.

14,3 części estru metanosulfonowego otrzymanego jak wyżej i 5,7 części N-tlenku pirydyny mieszano w ciągu 6 godzin w temperaturze 70°. Mieszaninę reakcyjną ogrzewano do wrzenia z wodą zawierającą niewielką ilość kwasu octowe-

go i na gorąco odsączo. Z przesącza wysolono barwnik o wzorze 122, po czym go odsączo i wysuszono. Barwi on włókno poliakrylonitrylowe na żółte odcienie o bardzo dobrych trwałościach.

W tablicy II przytoczono szereg barwników, które otrzymuje się, jeżeli poddaje się reakcji produkty przejściowe zdolne do reakcji wskazane w kolumnie I z N-tlenkami pirydyny podanymi w kolumnie II. Otrzymane barwniki barwią włókno poliakrylonitrylowe na odcienie wskazane w kolumnie III.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania nowych barwników azowych o wzorze 1, w którym A oznacza grupę barwnika azowego, antrachinonowego, nitrowego lub styrylowego, nie zawierającego grup kwasu sulfonowego lub karboksylowego, Y oznacza ewentualnie rozgałęziony łańcuch alifatyczny o najwyżej 4 atomach węgla, Q oznacza grupę pirydynową, chinolinową lub izochinolinową, związaną poprzez swój czwartorzędowy atom azotu z atomem tlenu, a X oznacza anion, **znamienny tym**, że albo barwnik o wzorze A—Y—Z, w którym Y oznacza rodnik alkilowy, Z oznacza reaktywny podstawnik, na przykład atom chlorowca, grupę sulfato lub grupę arylo- lub alkilosulfonyloksylową, poddaje się reakcji z N-tlenkiem pirydyny, chinoliny lub izochinoliny, albo w przypadku otrzymywania barwników o wzorze 1, w którym A oznacza resztę barwnika azowego, zdwuazowaną aminę sprzęga się ze składnikiem biernym, przy czym albo składnik czynny albo składnik bierny zawiera grupę o wzorze -Y-Q+/X-, w którym wszystkie symbole mają wyżej podane znaczenie.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zdwuazowaną aminą aromatyczną lub heterocykliczną sprzęga się z aminobenzenem, którego grupa aminowa zawiera grupę o wzorze -CH₂-CH₂-O-T+X-, w którym T oznacza grupę pirydynową lub chinolinową, związaną poprzez swój czwartorzędowy, pierścieniowy atom azotu z atomem tlenu, a X oznacza anion.

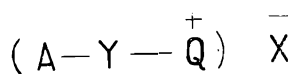
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że barwnik azowy w którym składnik bierny wywodzi się z aminobenzenu lub aminonaftalenu, którego grupa aminowa zawiera grupę β-chlorowcoetylową, β-sulfatoetylową lub β-arylo- lub alkilosulfonyloksylową, poddaje się reakcji z N-tlenkiem pirydyny lub chinoliny.

4. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że jako substrat stosuje się barwnik azowy o wzorze 132, w którym X_S oznacza atom wodoru lub chlorowca, grupę cyjanową, karboksylową, alkilosulfonylową, sulfonamidową, fenylową, azową lub nitrową, Y_S oznacza atom wodoru lub chlorowca, grupę nitrową, alkilową, alkoksylową, trójfluorometylową, karbalkoksylową lub cyjanową, Z_S oznacza atom wodoru lub chlorowca, przy czym co najmniej jeden z podstawników X_S i

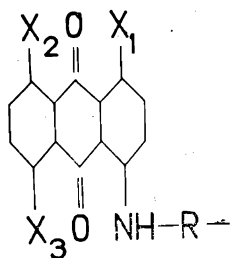
Tablica II

	I	II	III
1	wzór 123	wzór 124	żółty
2	wzór 125	wzór 126	żółty
3	wzór 127	wzór 126	pomarańczowy
4	wzór 128	wzór 126	pomarańczowy
5	wzór 129	wzór 126	fioletowy
6	wzór 130	wzór 126	czerwono-niebieski
7	wzór 131	wzór 126	żółtawy

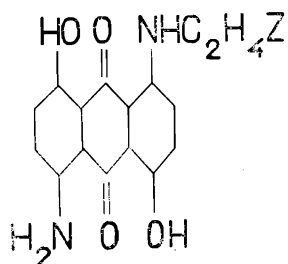
Y_S oznacza grupę nitrową, karbalkoksylową, cyjanową, alkilosulfonylową, sulfonamidową lub fenylową, V oznacza atom wodoru lub chlorowca, grupę alkilową, alkoksylową lub acyloaminową, W oznacza atom wodoru, grupę alkilową lub alkoksylową, Y_1 oznacza atom chloru, grupę sulfato, grupę arylo- lub alkilosulfonyloksylową a R_2 oznacza grupę alkilową, aryloalkilową, cyjano-



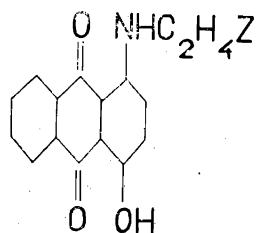
Wzór 1



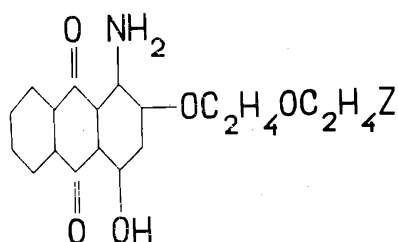
Wzór 2



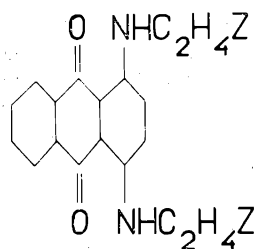
Wzór 3



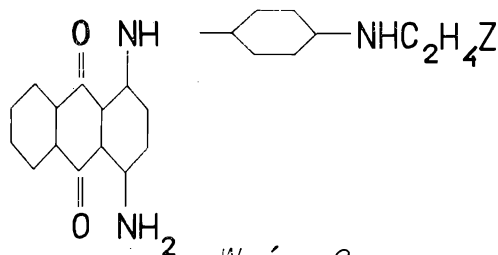
Wzór 4



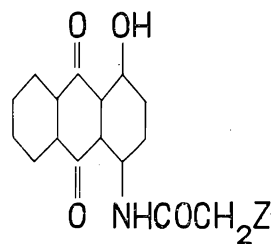
Wzór 7



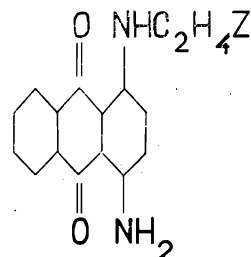
Wzór 5



Wzór 6



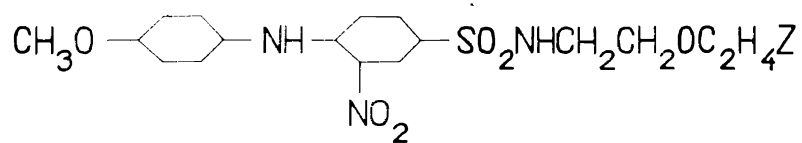
Wzór 8



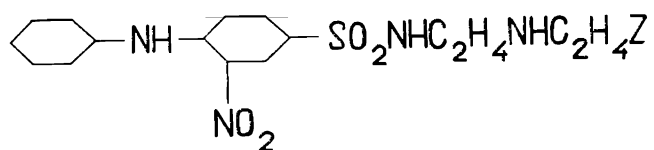
Wzór 9

alkilową, hydroksyalkilową, alkoksyalkilową, acyloksyalkilową lub karboksyalkilową.

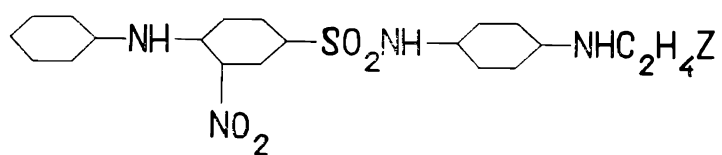
5. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że związek dwuazowy aminy o wzorze 21 sprzęga się ze składnikiem biernym o wzorze 133, w których to wzorach X_S , Y_S , Z_S , V, W i R_2 mają znaczenie podane w zastrz. 4, R' oznacza atom wodoru lub grupę alkilową a X^- oznacza anion



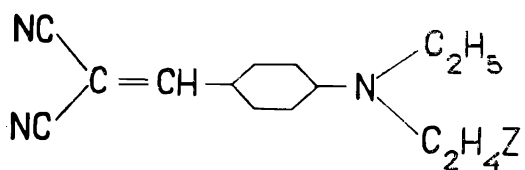
Wzór 10



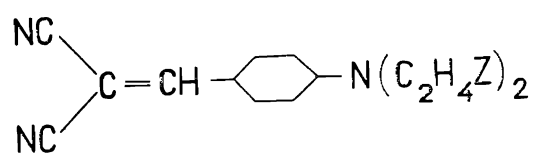
Wzór 11



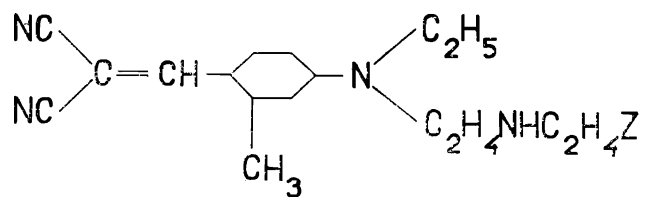
Wzór 12



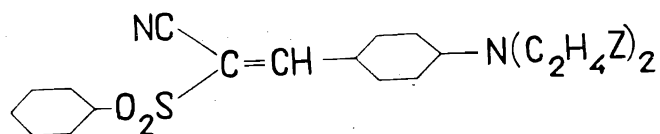
Wzór 13



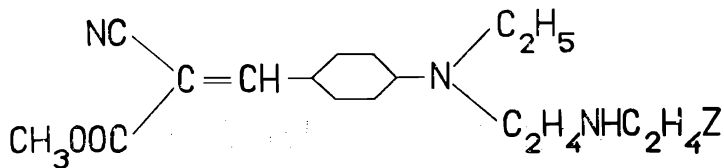
Wzór 14



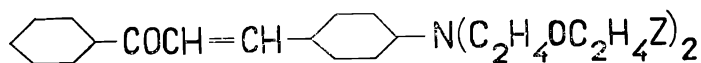
Wzór 15



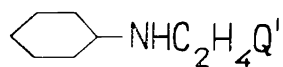
Wzór 16



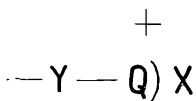
Wzór 17



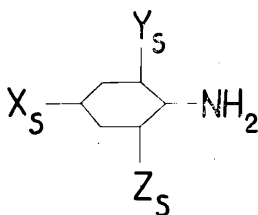
Wzór 18



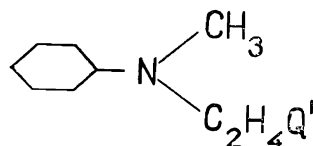
Wzór 22



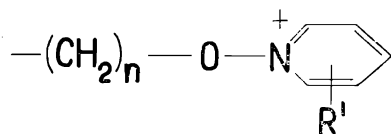
Wzór 19



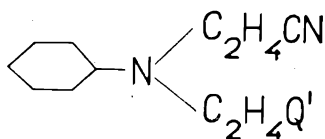
Wzór 21



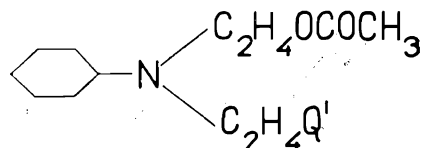
Wzór 23



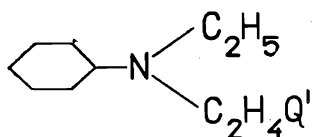
Wzór 20



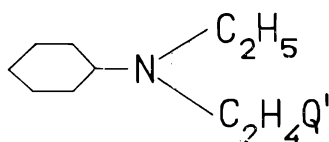
Wzór 25



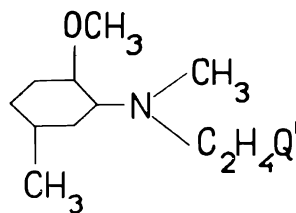
Wzór 26



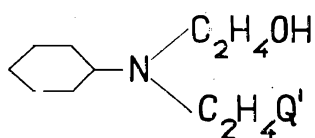
Wzór 24



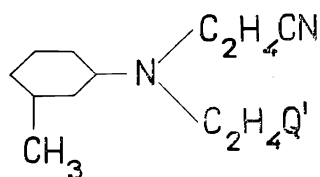
Wzór 27



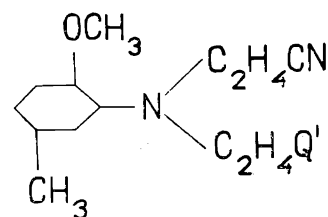
Wzór 28



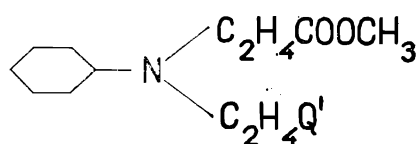
Wzór 29



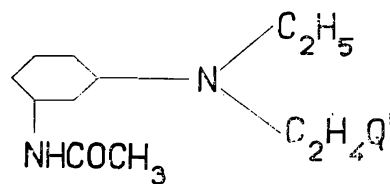
Wzór 30



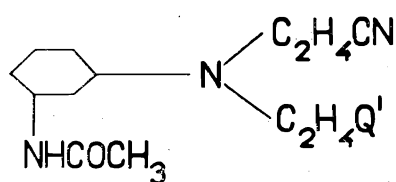
Wzór 31



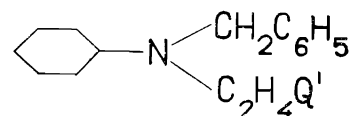
Wzór 32



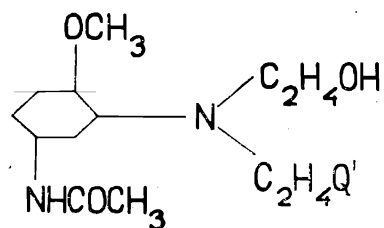
Wzór 33



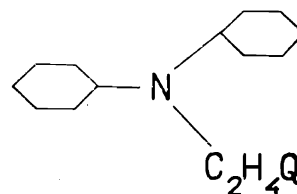
Wzór 34



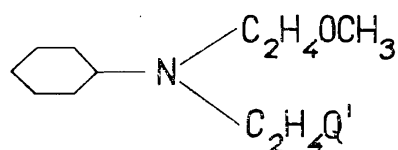
Wzór 37



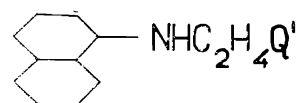
Wzór 35



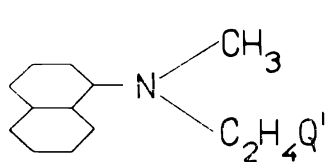
Wzór 38



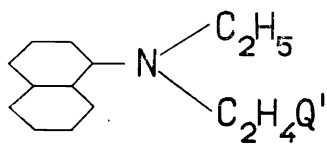
Wzór 36



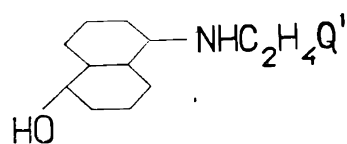
Wzór 39



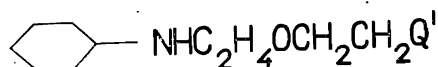
Wzór 40



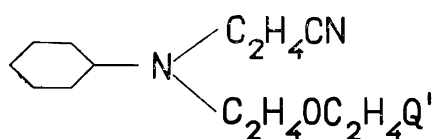
Wzór 41



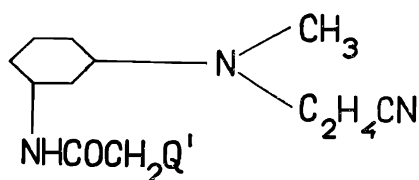
Wzór 42



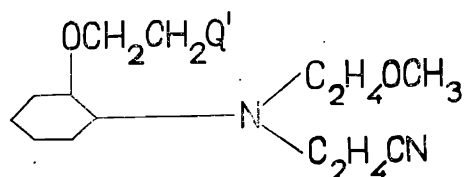
Wzór 43



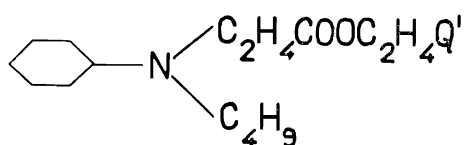
Wzór 44



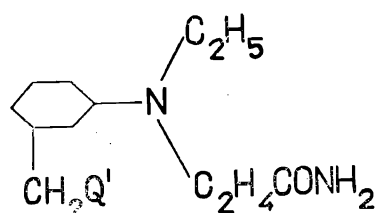
Wzór 45



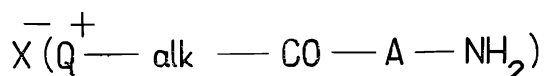
Wzór 46



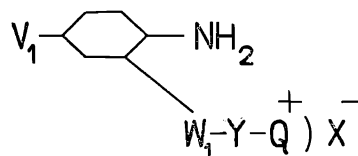
Wzór 47



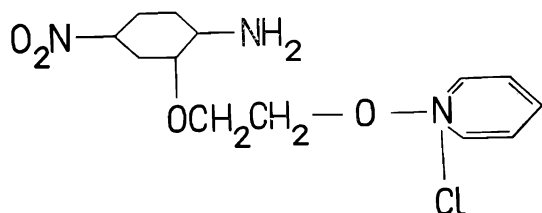
Wzór 48



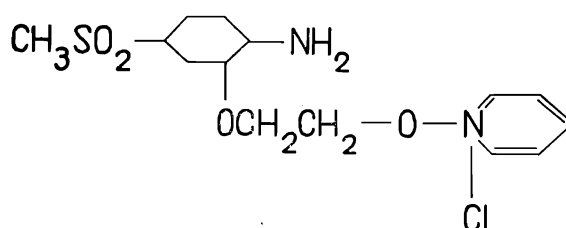
Wzór 49



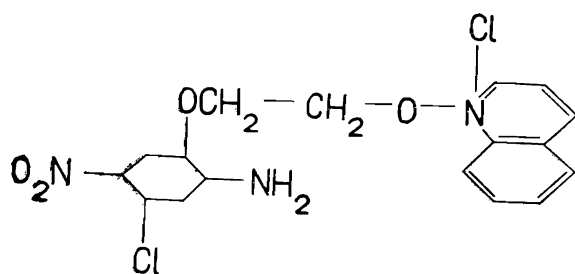
Wzór 50



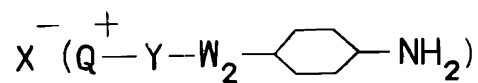
Wzór 51



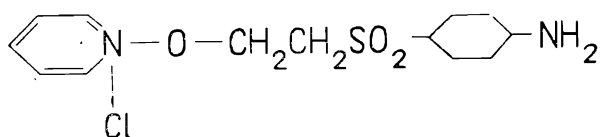
Wzór 52



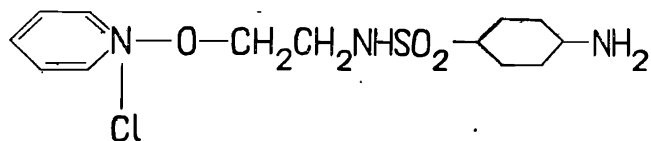
Wzór 53



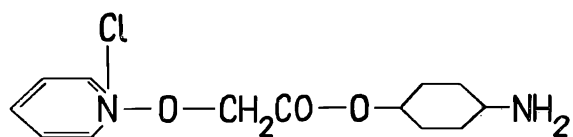
Wzór 54



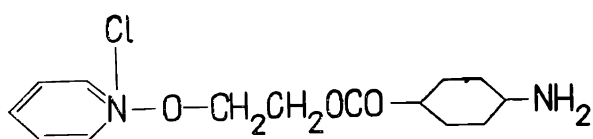
Wzór 55



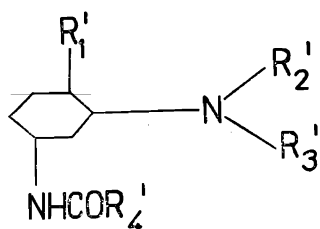
Wzór 56



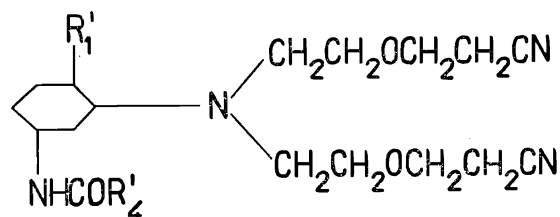
Wzór 58



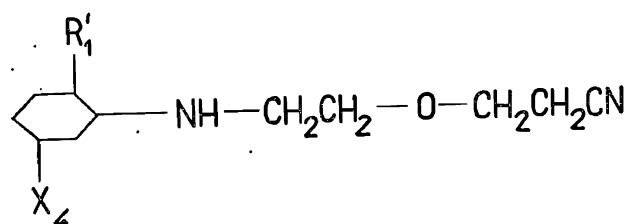
Wzór 57



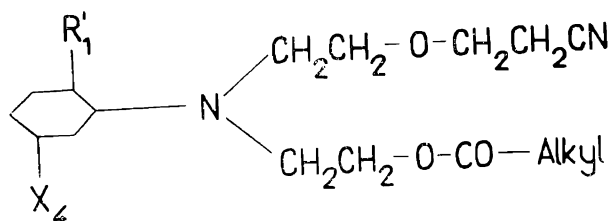
Wzór 59



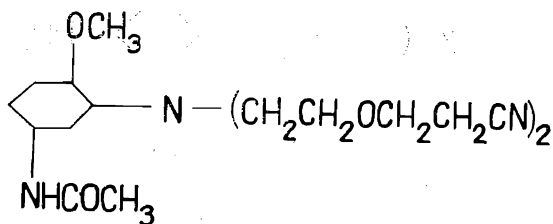
Wzór 60



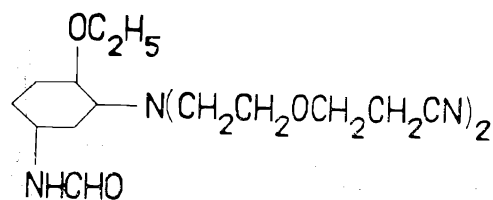
Wzór 62



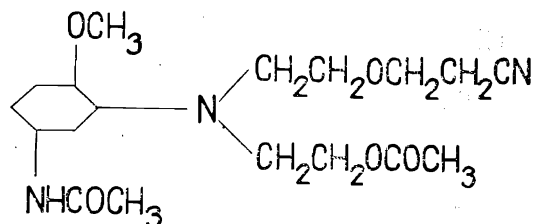
Wzór 61



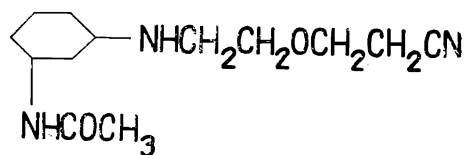
Wzór 63



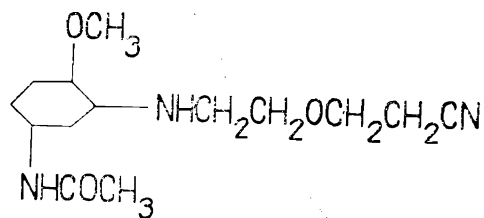
Wzór 64



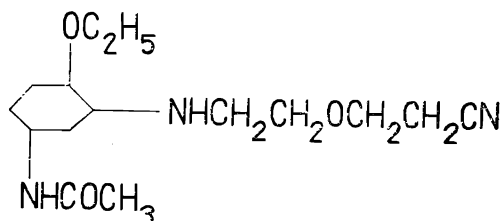
Wzór 65



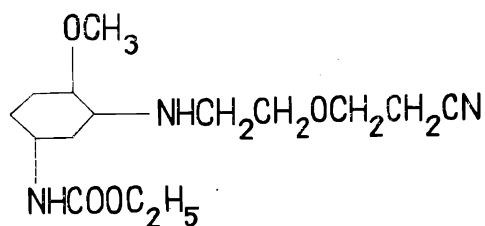
Wzór 66



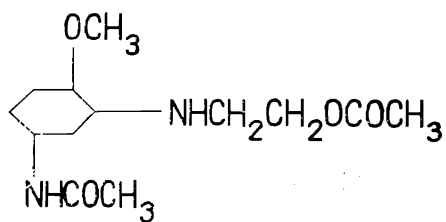
Wzór 67



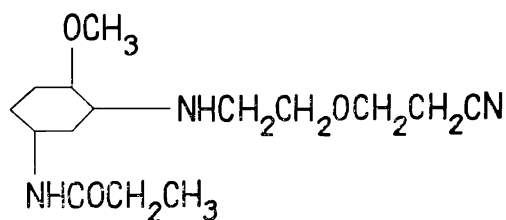
Wzór 68



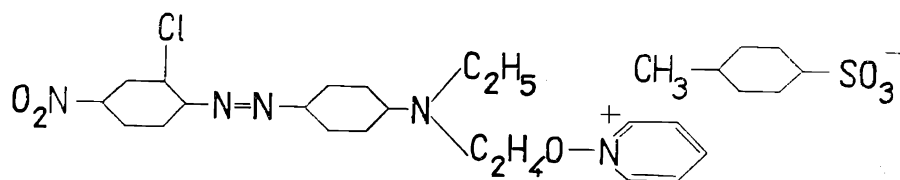
Wzór 70



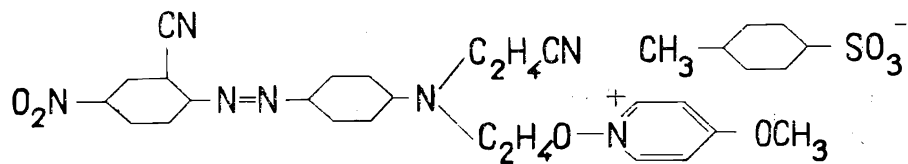
Wzór 69



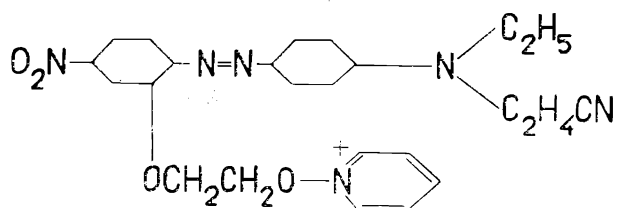
Wzór 71



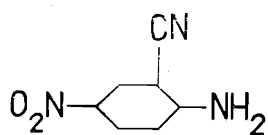
Wzór 72



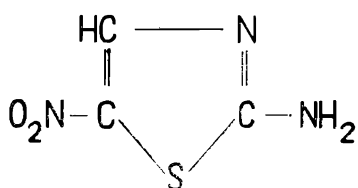
Wzór 73



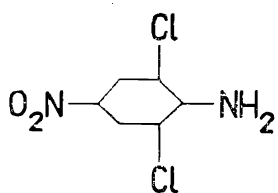
Wzór 74



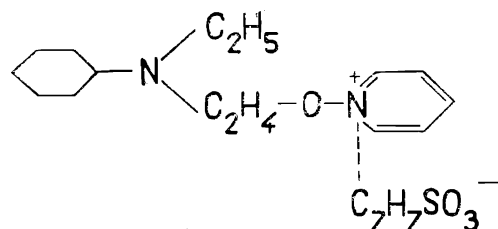
Wzór 75



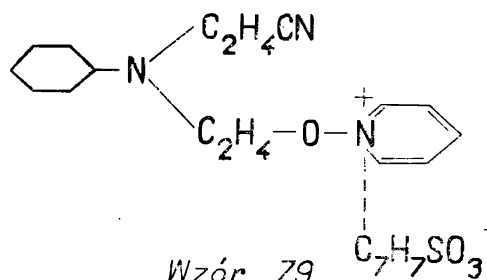
Wzór 77



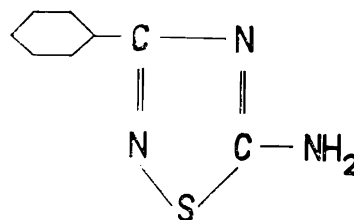
Wzór 78



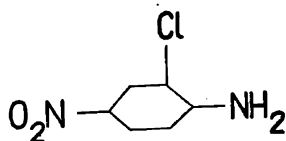
Wzór 76



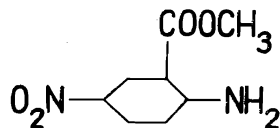
Wzór 79



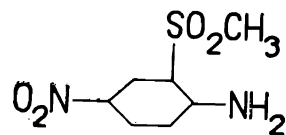
Wzór 80



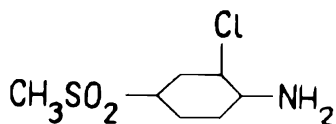
Wzór 81



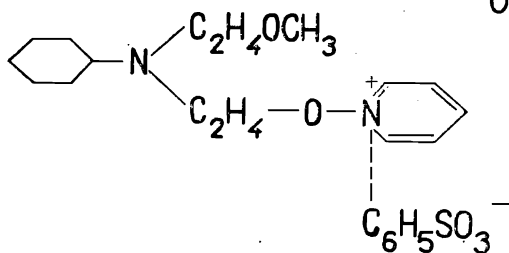
Wzór 83



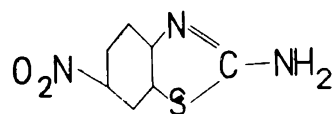
Wzór 85



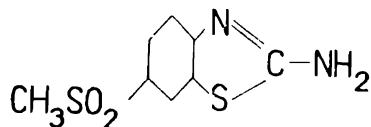
Wzór 82



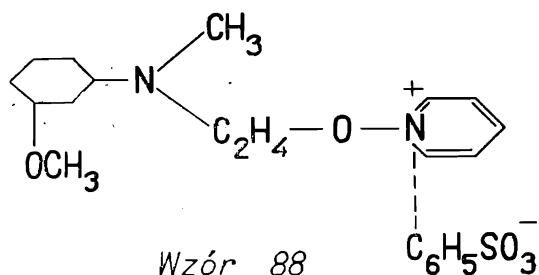
Wzór 84



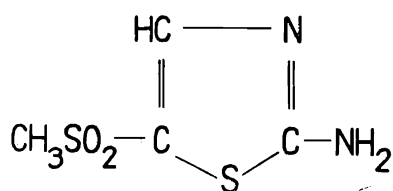
Wzór 86



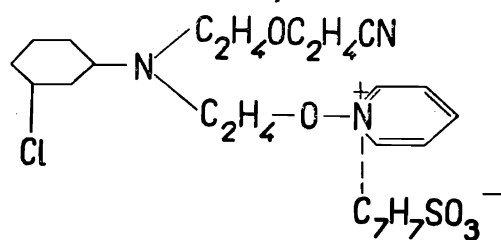
Wzór 87



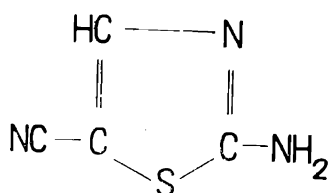
Wzór 88



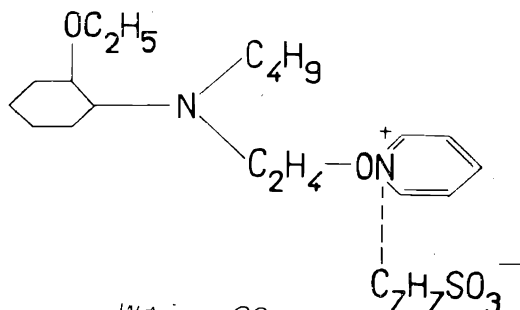
Wzór 89



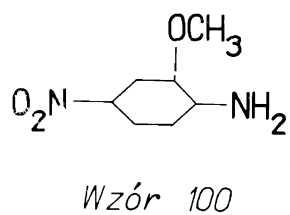
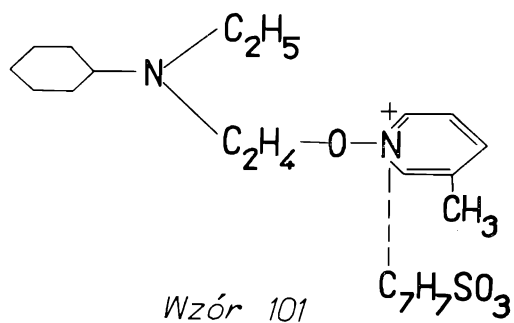
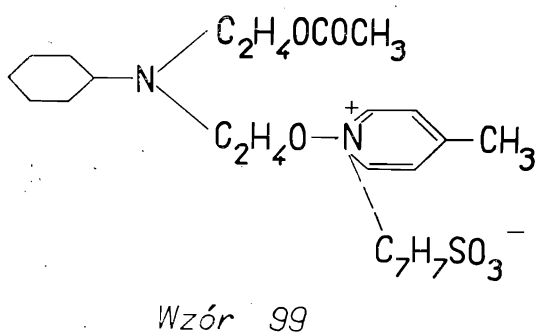
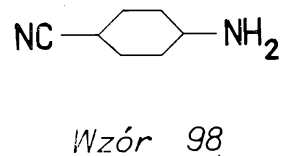
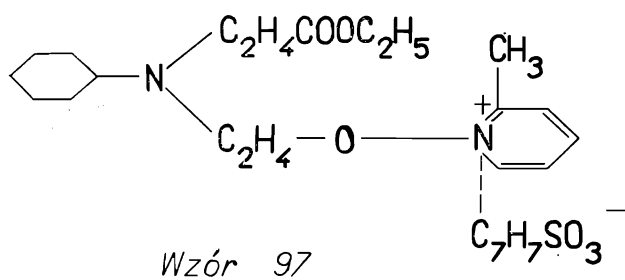
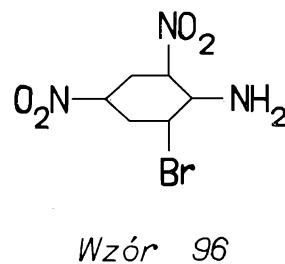
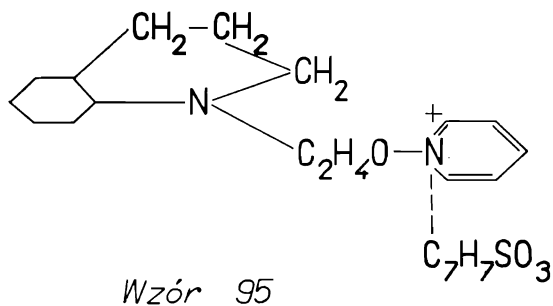
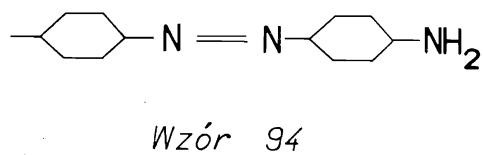
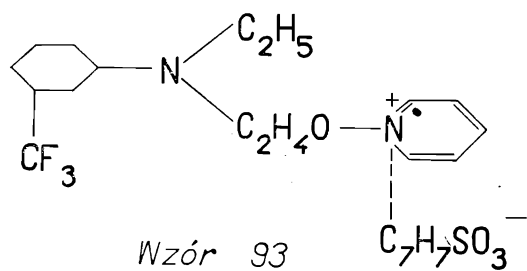
Wzór 90

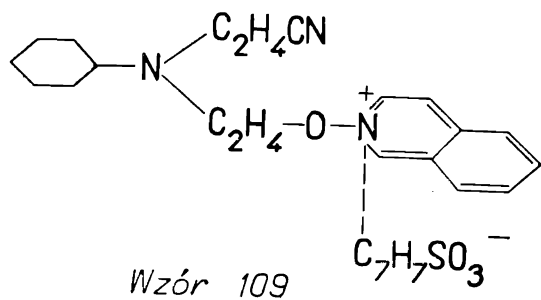
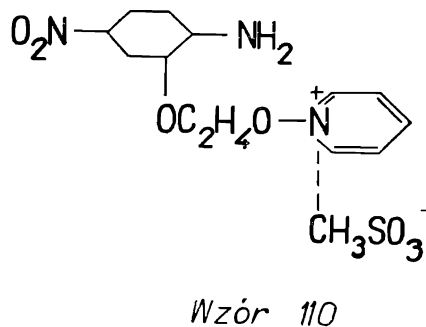
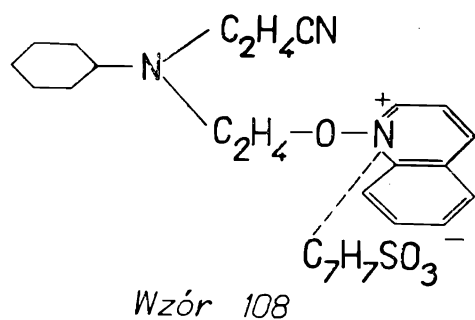
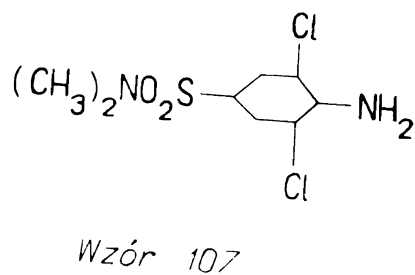
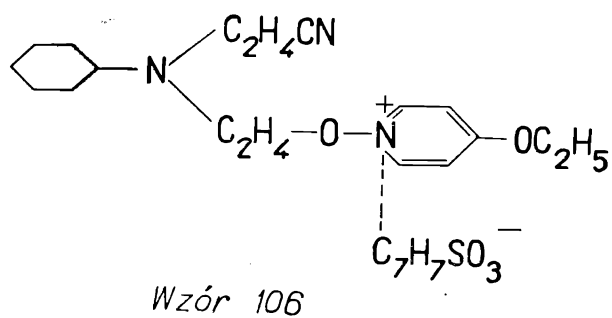
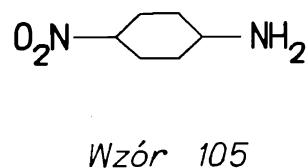
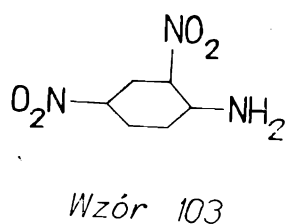
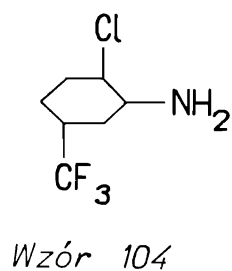
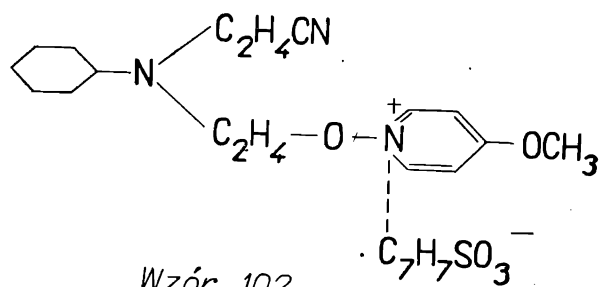


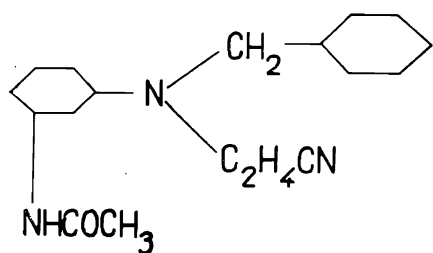
Wzór 91



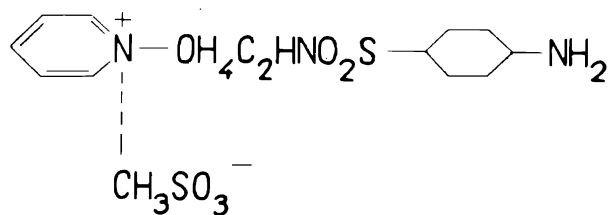
Wzór 92



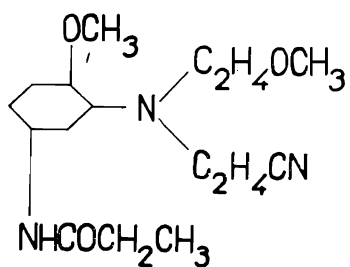




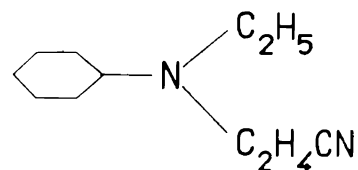
Wzór 111



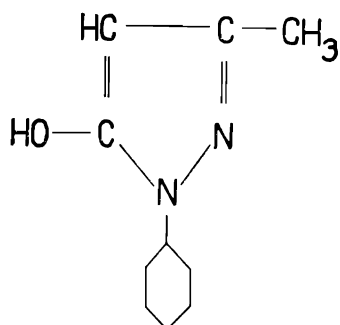
Wzór 114



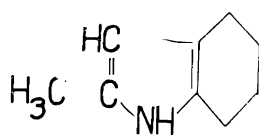
Wzór 112



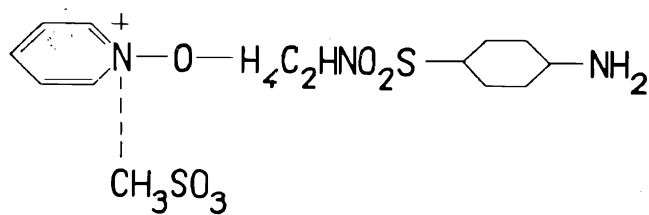
Wzór 115



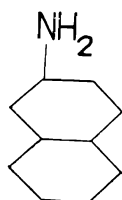
Wzór 113



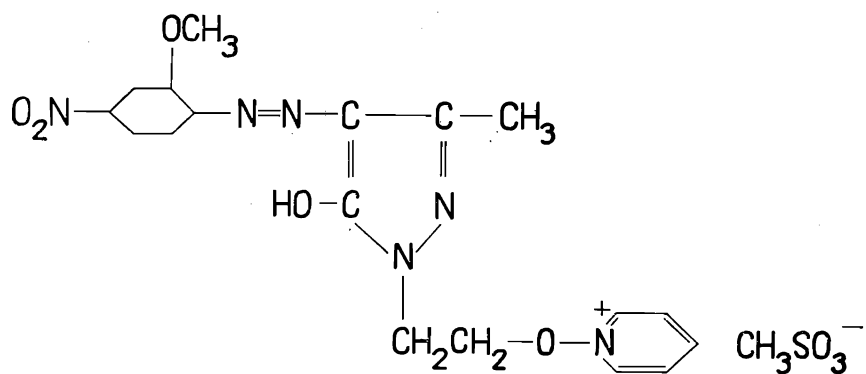
Wzór 117



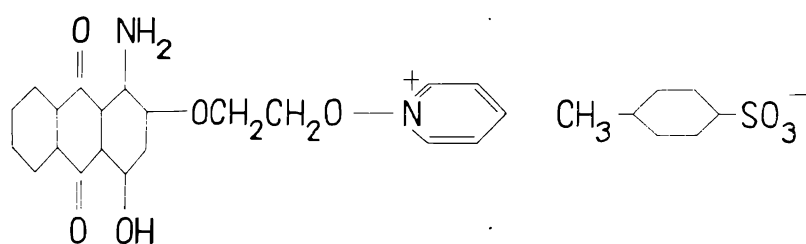
Wzór 116



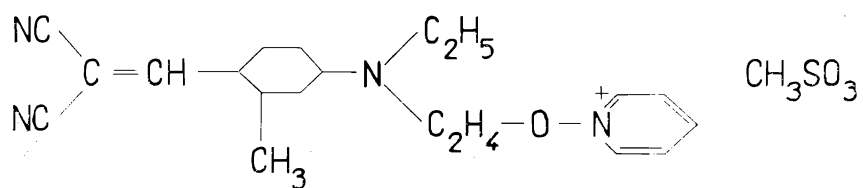
Wzór 118



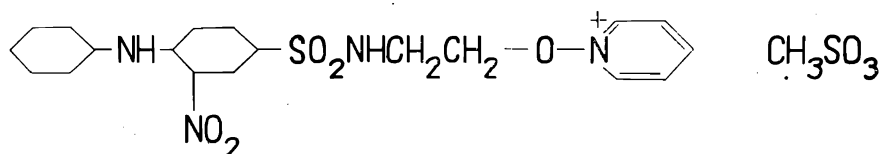
Wzór 119



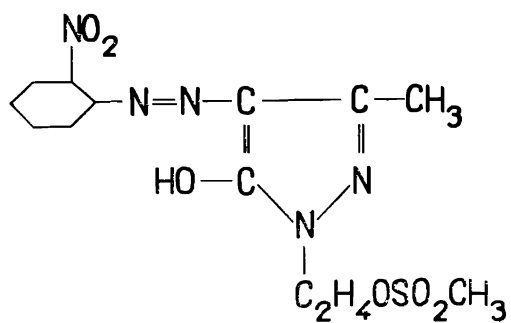
Wzór 120



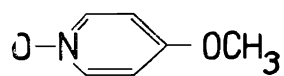
Wzór 121



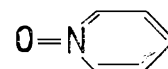
Wzór 122



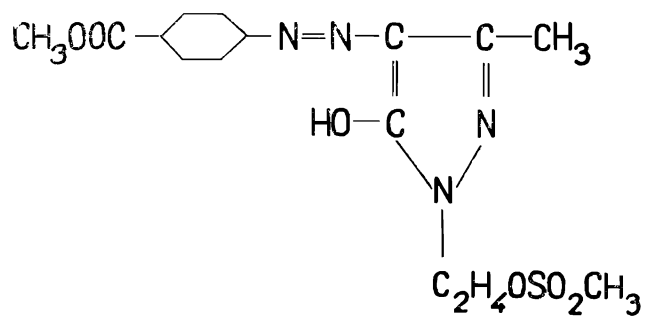
Wzór 123



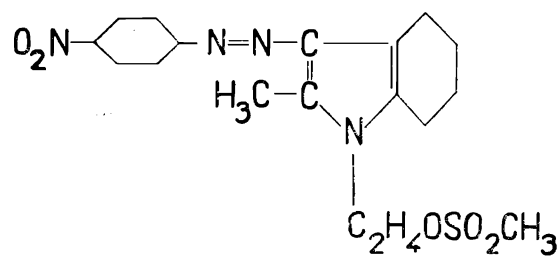
Wzór 124



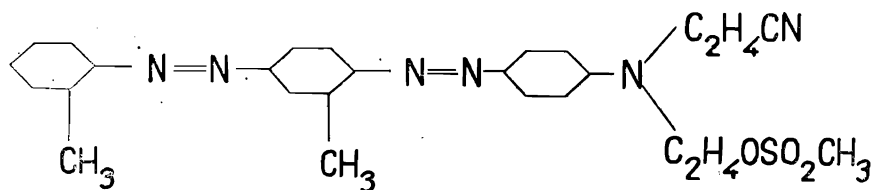
Wzór 126



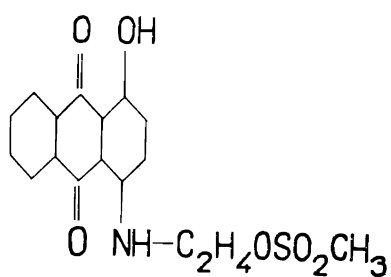
Wzór 125



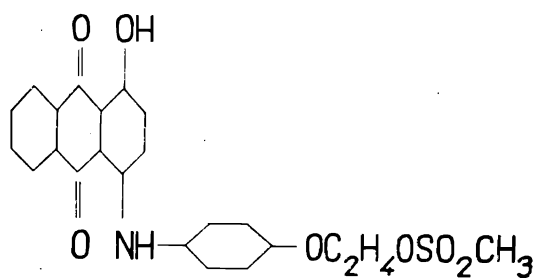
Wzór 127



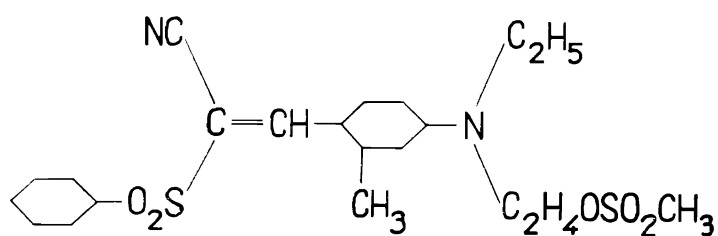
Wzór 128



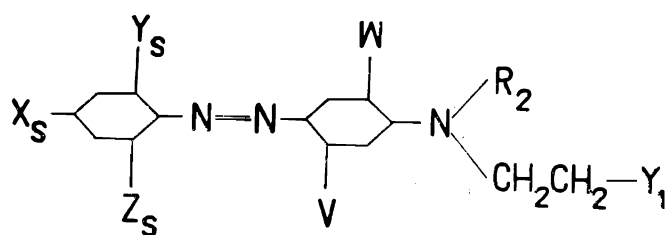
Wzór 129



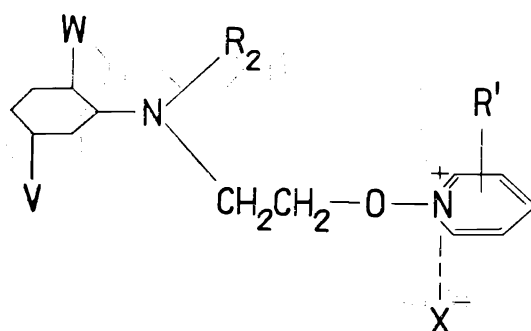
Wzór 130



Wzór 131



Wzór 132



Wzór 133