



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 11.I.1967 (P 118 422)

Pierwszeństwo: 14.I.1966 dla zastrz. 1, 2, 3, 4
17.XI.1966 dla zastrz. 5
Szwajcaria

Opublikowano: 20.VIII.1970

Kl. 22 a, 29/34

MKP C 09 b, 29/34

UKD

Właściciel patentu: CIBA Société Anonyme, Bazylea (Szwajcaria)

Sposób wytwarzania rozpuszczalnych w wodzie barwników azowych

1 Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania rozpuszczalnych w wodzie zasadowych barwników azowych.

Stwierdzono, że można otrzymać cenne rozpuszczalne w wodzie zasadowe barwniki azowe, które nie zawierają kwaśnych grup powodujących rozpuszczalność w wodzie, zwłaszcza grup kwasu sulfonowego lub kwasu karboksylowego i odpowiadają wzorowi ogólnemu $A-N=N-B$, w którym A oznacza resztę dwuazowanej aminy szeregu benzenowego, naftalenowego lub heterocyklicznego i B oznacza resztę składnika azowego szeregu benzenowego, naftalenowego lub heterocyklicznego, przy czym A odpowiada wzorowi 1 i/albo B wzorowi 2, w których to wzorach Y oznacza grupę aminową ewentualnie podstawioną grupami alkilowymi lub aryłowymi, a Z oznacza grupę o wzorze 3, w którym R_1 , R_2 i R_3 oznaczają grupy alkilowe, aryloalkilowe albo cykloalkilowe, przy czym R_1 , R_2 i R_3 razem z atomem azotu mogą tworzyć pierścień heterocykliczny, a X oznacza anion, przy czym we wzorach 1 i 2 pierścienie naftalenowe są ewentualnie dalej podstawione, jeśli albo dwuazowaną aminę o wzorze ogólnym $A-NH_2$ podda się sprzęganiu ze składnikiem biernym o wzorze ogólnym $H-B$, w których to wzorach A i B mają podane znaczenie, albo jeśli barwnik azowy o wzorze ogólnym $A_1-N=N-B_1$, w którym A_1 i B_1 mają znaczenie podane dla A i B, przy czym Z oznacza atom chlorowca, podda się re-

2 akcji z trzeciorzędową aminą o wzorze 4, w którym R_1 , R_2 i R_3 mają podane znaczenie, i ewentualnie dodatkowo zastąpi się atom chlorowca innym anionem X^- , lub też jeśli barwnik azowy o wzorze ogólnym $A_2-N=N-B_2$, w którym A_2 i B_2 mają znaczenie podane dla A lub B, przy czym Z oznacza grupę o wzorze ogólnym 5, w którym R_1 i R_2 mają wyżej podane znaczenie, poddaje się reakcji ze związkiem o wzorze ogólnym R_3X , w którym R_3 i X mają wyżej podane znaczenie.

W stosowanych aminonaftalenach grupa aminowa może być podstawiona np. przez jedną lub dwie grupy alkilowe albo przez grupę fenyłową. Aminonaftaleny mają korzystnie wzór 6, w którym R_1 , R_2 i R_3 mają podane znaczenie, a n oznacza liczbę 1 lub 2. Związki te można otrzymać przez kondensację acylovanego lub dwualkilowanego aminonaftalenu z chlorkiem chloroacetylowym lub chloropropionylowym w obecności chloru glinowego oraz poddanie otrzymanego związku chloroacetylowego reakcji z odpowiednią aminą trzeciorzędową, i ewentualnie odszczepienie grupy N-acylowej. Można np. użyć następujących materiałów wyjściowych:

- 1-acetyloaminonaftalen
- 2-acetyloaminonaftalen
- N-acetylo-1-etyloaminonaftalen
- N-acetylo-1-metyloaminonaftalen
- N-acetylo-1-fenyloaminonaftalen
- N-acetylo-2-etyloaminonaftalen

N-acetylo-2-fenylaminonaftalen

2-dwuetyloaminonaftalen.

Przy sposobie z użyciem aminonaftalenu zawierającego rodnik o wzorze 7 może on być zastosowany zarówno jako składnik czynny, jak i składnik bierny. W pierwszym przypadku wchodzi w rachubę aminonaftaleny, tylko z pierwszorzędową grupą aminową. Mogą one po dwuazowaniu być sprzężone z dowolnym składnikiem biernym, np. szeregu benzenowego lub naftalenowego albo z szeregu heterocyklicznych związków azowych. Jako składniki czynne szeregu benzenowego korzystniejsze są aminobenzeny, jak np. dwuetyloanilina, dwumetyloanilina, N-etylo-N-cyjanoetyloanilina, dwucyjanoetyloanilina, dwuhydroksyetyloanilina, dwucyjanoetoksyanilina, N-etylo-N-fenylloanilina lub dwufenylloamina.

Jako składniki bierne szeregu naftalenowego stosuje się np. 1- lub 2-naftyloaminę lub 2-fenylaminonaftalen, z szeregu związków heterocyklicznych — np. indole takie jak: 2-metyloindol, 2,5-dwumetyloindol, 2,4-dwumetylo-7-metoksyindol, 2-metylo-5-etoksyindol, 2-metylo-5- lub 6-chloroindol, 1,2-dwumetyloindol, 1-metylo-2-fenylindol, 2-metylo-5-nitroindol, 2-metylo-5-cyjanoindol, 2-metylochloroindol, 2-metylo-5,7-dwuchloroindol lub 2-fenylindol, 1-cyjanoetylo-2,6, dwumetyloindol, ponadto pirazole, jak np. 1-fenyl-5-amino-pirazol lub 3-metylopirazolon-5 albo 1-fenyl-3-metylopirazolon-5, chinolinę taką jak 1-metylo-4-hydroksychinolina-2, albo pirymidyny, jak kwas barbiturowy.

W przypadku użycia jako składnika biernego aminonaftalenu zawierającego rodnik o wzorze 7, jako składniki czynne stosuje się dowolne aminy aromatyczne lub heterocykliczne nadające się do dwuazowania. Z szeregu amin aromatycznych można stosować np. aminonaftaleny, zwłaszcza aminobenzeny. Mają one korzystnie wzór 8, w którym X_1 oznacza atom wodoru lub chlorowca, albo grupę cyjanową, karbalkoksylovą, alkilosulfonylovą lub podstawioną grupę sulfonamidową, fenylloazową lub nitrową; Y_1 oznacza atom wodoru lub chlorowca lub grupę nitrową, alkilową, alkoksylową, trójfluorometylovą, karbalkoksylovą lub cyjanową; Z_1 oznacza atom wodoru lub chlorowca, przy czym przynajmniej jeden z rodników X_1 i Y_1 oznacza grupę nitrową, karbalkoksylovą, cyjanową, alkilosulfonylovą lub fenylloazową. Można np. użyć następujące aminobenzeny:

- 1-amino-4-chlorobenzen
- 1-amino-4-bromobenzen
- 1-amino-4-metylobenzen
- 2-amino-5-nitro-1-fenylometylosulfon
- 1-amino-4-nitrobenzen
- 1-amino-4-cyjanobenzen
- 4-amino-3-chloro-1-fenylometylosulfon
- 1-amino-2,5-dwucyjanobenzen
- 1-amino-4-karbalkoksybenzen
- 1-amino-2,4-dwuchlorobenzen
- 1-amino-2,4-dwubromobenzen
- 1-amino-2-metylo-4-chlorobenzen
- 1-amino-2-trójfluorometylo-4-chlorobenzen
- 1-amino-2-cyjano-4-chlorobenzen
- 1-amino-2-cyjano-4-nitrobenzen
- 1-amino-2-karbometoksy-4-chlorobenzen

1-amino-2-karbometoksy-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

1-amino-2,4-dwucyjano-6-chlorobenzen

1-amino-2,4-dwunitro-6-chlorobenzen

4-amino-3-chlorodwumetyloamid kwasu benzenosulfonowego

4-amino-3,5-dwuchlorodwumetyloamid kwasu sulfonowego

4-amino-2,5-dwuchlorodwumetyloamid kwasu sulfonowego

4-aminobenzen

4-amino-2'-chloroazobenzen

4-amino-2',4-dwuchloroazobenzen

4-amino,3'-chloroazobenzen

4-amino-2'-nitroazobenzen

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

Z szeregu heterocyklicznych składników można np. wymienić: 2-aminotiazole, a zwłaszcza 2-amino-5-nitrotiazol lub aminobenzotiazole, np.

2-amino-4-fenyl-1,3,5-tiadiazol.

2-amino-1,3,5-tiadiazol

2-amino-1,3,4-tiadiazol

2-amino-6-nitrobenzotiazol

2-amino-6-chlorobenzotiazol

2-amino-6-metyloksybenzotiazol

2-amino-6-metylobenzotiazol

2-aminobenzotiazol

2-amino-4-(4'-nitro)-fenylotiazol

2-amino-4-(4'-chloro)-fenylotiazol

2-amino-4-fenylotiazol

2-amino-4-metylotiazol

2-amino-4-metylo-5-nitrotiazol

2-amino-5-cyjanotiazol

2-amino-5-nitrotiazol

2-aminotiazol

Dwuazowanie wymienionych składników czynnych przeprowadza się w znany sposób, np. za pomocą kwasu mineralnego, a w szczególności kwasu solnego i azotynu sodowego. Sprzęganie można również przeprowadzić w znany sposób w środowisku od kwaśnego do alkalicznego, korzystnie w obecności octanu sodowego lub podobnych regulujących szybkość sprzęgania substancji buforowych lub katalizatorów, np. pirydyny lub jej soli.

Przy przeprowadzaniu sposobu według wynalazku barwnik zawierający grupę acylochlorowcową zostaje poddany reakcji wymiany z aminą trzeciorzędową, np. trójmetyloaminą, trójetyloaminą, trójetanoloaminą, dwumetylocykloheksyloaminą, N-metylopiperydyną lub pirydyną, przez ogrzanie w obecności nadmiaru amin z użyciem lub bez rozpuszczalnika. Barwnik zawierający grupę acylochlorowcową otrzymuje się korzystnie przez sprzę-

ganie zdwuazowanych amin ze składnikiem biernym, przy czym przynajmniej jednym z tych związków jest aminonaftalen, którego pierścień naftalenowy zawiera grupę acylochlorowcową.

Przy przeprowadzaniu sposobu z zastosowaniem jako materiałów wyjściowych barwników, w których R_1 i R_2 są resztami alkilowymi, traktuje się je środkami alkilującymi, a najlepiej alkilolub aralkilohalogenkami lub aralkiloestrami kwasu siarkowego albo organicznych kwasów sulfonowych. Środkami alkilującymi mogą być np.: chlorek metylowy, bromek lub jodek metylowy, chlorek benzylowy, fluorek trójmetylooksoniowy boru, siarczan dwumetylowy, siarczan dwuetylowy, ester metylowy kwasu benzenosulfonowego, ester etylowy lub butylowy kwasu toluenosulfonowego.

Alkilowanie przeprowadza się przez ogrzanie w obojętnym rozpuszczalniku organicznym, np. w węglowodorach takich jak czterochlorek węgla, czterochloroetan, chlorobenzen, o-dwuchlorobenzen lub węglowodorach nitrowych, takich jak nitrometan, nitrobenzen lub nitronaftalen. Można też stosować bezwodniki kwasowe, amidy kwasowe lub nitryle, jak bezwodnik kwasu octowego, dwumetyloformamid, acetonitryl lub dwumetylosulfotlenek.

Zamiast rozpuszczalnika obojętnego można użyć w dużym nadmiarze środka alkilującego, przy czym należy nie dopuszczać do zbyt silnego rozgrzania się, gdyż reakcja jest silnie egzotermiczna. Mimo to najczęściej, a zwłaszcza w obecności rozpuszczalnika organicznego, trzeba reagującą mieszaninę ogrzać w celu zapoczątkowania reakcji. W niektórych przypadkach alkilowanie można przeprowadzać w wodnym środowisku lub w alkoholu w obecności niewielkiej ilości jodku potasu.

Sole barwników oczyszcza się przez rozpuszczenie ich w wodzie, po czym nieprzereagowany barwnik wyjściowy odsąca się, a z pozostałego roztworu wydziela się barwnik przez wysolenie, np. chlorkiem sodu.

Otrzymany sposobem według wynalazku barwnik zawiera, jako anion, resztę silnego kwasu, np. kwasu siarkowego lub jego półestru albo też kwasu arylosulfonowego lub jon chlorowcowy. Aniony wprowadzone do cząsteczki barwnika można zastąpić anionami innych kwasów nieorganicznych, jak np. kwas fosforowy, kwas siarkowy lub organicznych, jak np. kwas mrówkowy, octowy, chlorooctowy, szczawiowy, mlekowy lub winowy. W niektórych przypadkach można również stosować wolne zasady. Można też zastosować sole barwnikowe w postaci soli podwójnych, np. z halogenkami pierwiastków należących do drugiej grupy układu okresowego, a zwłaszcza z chlorkiem cynku lub kadmu.

Sole barwnikowe otrzymane sposobem według wynalazku nadają się do barwienia i drukowania różnych materiałów, jak np. zaprawionych tkaniną włókien celulozowych, jedwabiu, włosia, skóry lub włókien syntetycznych, a zwłaszcza poliakrylonitrylowych lub poliwinylideno-cyjanidowych (Darwan). Wybarwienia na tych włóknach są światłotrwale. Ponadto barwniki te posiadają do-

brą rezerwę w stosunku do welny, co jest pożądane przy farbowaniu mieszanych włókien poliakrylonitrylowych. Charakterystyczna jest ich odporność na karbonizowanie.

W poniższych przykładach podane części oznaczają części wagowe, o ile nie zaznaczono inaczej, procenty oznaczają procenty wagowe, a temperatury podane są w stopniach Celsjusza, zaś stosunek między częściami wagowymi i objętościowymi jest taki, jak między g i cm^3 .

Przykład I. 25 części objętościowych roztworu w kwasie solnym zawierającego 2,79 części mieszaniny 1-amino-4 lub 5- lub 8 (α)N-chlorotrójmetyloamino(-acetylo)-naftalenu poddano zdwuazowaniu w obecności lodu za pomocą 10 części objętościowych normalnego roztworu azotynu sodowego. Otrzymany roztwór wiano do mieszaniny składającej się z: 1,6 części N-metylo-N-2-cyanoetylo-aniliny, 50 części objętościowych alkoholu etylowego raz 50 części lodu i nastawiono przez dodatek octanu sodowego obojętny odczyn mieszaniny reakcyjnej wobec czerwieni kongo. Po zakończeniu sprężania strącono przez dodanie chlorku sodowego barwnik, który następnie odfiltrowano i wysuszono. Zabarwia on włókna poliakrylonitrylowe na kolor czerwono-pomarańczowy.

Mieszaninę 1-amino-4- lub 5 lub 8 (α)N-chlorotrójmetyloamino(-acetylo)-naftalenu przygotowano w sposób następujący: wprowadzono 18,5 części 1-acetyloaminonaftalenu do 125 części objętościowych dwusiarczku węgla, a następnie dodano szybko 47 części sproszkowanego chlorku glinu. Do tej mieszaniny wkroplono następnie w ciągu jednej godziny w temperaturze 20–25° 20 części chlorku chloroacetylowego i ogrzewano ją w ciągu 2–3 godzin w temperaturze 40–45° aż do końca wywiązywania się kwasu solnego. Po odlaniu dwusiarczku węgla, do pozostałej lepkiej, brunatnej masy dodano lodu, po czym odfiltrowano z dobrą wydajnością powstały związek chloroacetylowy.

Zmieszano 26,2 części związku chloroacetylowego z 50 częściami objętościowymi acetonu i 50 częściami wody, dodając następnie 25 części objętościowych 4n roztworu wodnego trójmetyloaminy. Po mieszanii w ciągu 6 godzin w temperaturze 20–25°, a następnie 2 godzin w temperaturze 30°, rozcieńczono mieszaninę 100 częściami objętościowymi wody, odparowano aceton, dodano 50 części objętościowych stężonego kwasu solnego i gotowano roztwór w ciągu 1 godziny pod chłodnicą zwrotną. Otrzymany roztwór stosowano bezpośrednio do wytwarzania barwnika.

W podobny sposób otrzymano z 2-acetyloaminonaftalenu mieszaninę 2-amino-6 lub 8-(α)N-chlorotrójmetyloamino(-acetylo)naftalenu. Jeżeli zastąpić podaną ilość trójmetyloaminy równoważną ilością trójetyloaminy, dwumetyloaminy, N-metylopiperedydy lub pirydyny, to otrzymuje się podobne składniki czynne lub biernie.

Przy zastosowaniu zamiast N-metylo-N-2-cyanoetyloaniliny składników biernych wymienionych w kolumnie II tablicy 1, otrzymano barwniki zasadowe barwiące włókna poliakrylonitrylowe na kolory wymienione w kolumnie III-tej tablicy.

7
Tablica 1

Przykład Nr	Składniki bierne II	Kolor III
II	2-metyloindol	pomarań- czowy
III	3-metylopirazon-(5)	żółty
IV	2-naftyloamina	czerwony
V	dwufenyloamina	pomarań- czowy
VI	kwas barbiturowy	żółty
VII	1,3,3-trójmetylo-8-metylo- no-indolenin	pomarań- czowy
VIII	indan-1,3-dion	pomarań- czowy

Przykład IX. Rozpuszczono 13,8 części 4-nitroaniliny w mieszaninie 30 części wody z 30 częściami objętościowymi stężonego kwasu solnego, dodano 80 części lodu i zdwuazowano przez dodanie 6,9 części sproszkowanego czystego azotynu sodowego. Otrzymano roztwór dwuazowy, wprowadzono następnie chłodząc lodem do roztworu 27,9 części mieszaniny 1-amino-4- lub -5-lub 8 (α)-N-chlorotrójmetyloamino-(acetylo)naftalenu w wodzie i przez stopniowe dodawanie octanu sodowego wytworzono mieszaninę obojętną na czerwień kongo. Po zakończeniu sprzęgania odfiltrowano i wysuszono wytrącony barwnik. Zabarwia on włókna poliakrylonitrylowe w roztworze wodnym na trwałe kolor brunatno-czerwony. Przy zastosowaniu zamiast 4-nitroaniliny 2,4-dwunitroaniliny lub 2,6-dwuchloro-4-nitroaniliny, otrzymano również kolor brunatny.

Przykład X. Zdwuazowano, podobnie jak w przykładzie I, 2,79 części mieszaniny 2-amino-6 lub 8 (α)-N-chlorotrójmetyloamino-(acetylo)naftalenu i otrzymano roztwór dwuazowy wprowadzono do ochłodzonego lodem roztworu obojętnego 2,23 części kwasu 2-naftyloamino-1 sulfonowego i przez dodatek krystalicznego octanu sodowego otrzymano z niego mieszaninę obojętną na czerwień kongo. Po zakończeniu reakcji sprzęgania otrzymano ciemnoczerwone ziarna barwnika, który zabarwiał włókna poliakrylonitrylowe na kolor jasno-pomarańczowy. Przy zastosowaniu zamiast kwasu 2-naftyloamino-1-sulfonowego składników biernych wymienionych w kolumnie II, otrzymano barwniki o kolorach podanych w kolumnie III poniższej Tablicy 2.

Tablica 2

Przykład Nr I	Użyte związki II	Kolor III
XI	2-metyloindol	żółty
XII	1-fenilo-3-metylopirazon-(5)	żółty
XIII	N-metylo-N-2-cyanoetyloanilina	pomarań- czowy
XIV	dwu-(2-cyanoetylo)anilina	pomarań- czowy
XV	N-etylo-2-naftyloamina	czerwony
XVI	dwufenyloamina	pomarań- czowy
XVII	indan-1,3-dion	żółty

Przykład Nr I	Użyte związki II	Kolor III
XVIII	3-metylo-N,N-bis-(2')-cyanoetyloanilina	pomarań- czowy
XIX	N,2-cyanoetylo-N,2'-hydroksyetyloanilina	pomarań- czowy
XX	3-metylopirazon-(5)	żółty
XXI	5-amino-1-fenylpirazol	żółty

Przykład XXII. Postępowano tak, jak w przykładzie I, lecz użyto jako składnik czynny mieszaninę: 2-amino-6 lub 2[α -(N-chloro-trójmetyloamino)-acetylo]-naftalenu. Po zakończeniu reakcji otrzymano barwnik wysolono chlorkiem sodowym, odfiltrowano i wysuszono. Zabarwiał on z wodnych kąpeli włókna poliakrylonitrylowe na światłotrwały kolor szkarłatny. Przy zastosowaniu zamiast 4-nitroaniliny, jako składnika czynnego, związków podanych w kolumnie II Tablicy 3, otrzymano barwniki o kolorach wymienionych w kolumnie III tej tablicy.

Tablica 3

Przykład Nr	Składniki czynne II	Kolor III
XXIII	2-chloro-4-nitroanilina	czerwony
XXIV	2-metoksy-4-nitroanilina	czerwony
XXV	2-metoksy-5-nitroanilina	pomarań- czowy
XXVI	2,4-dwunitroanilina	fioletowy
XXVII	2-cyano-4-nitroanilina	bordo
XXVIII	2-amino-6-etoksybenzotiazol	bordo
XXIX	3-trójfluorometyloanilina	żółty
XXX	1-amino-2,4-dwunitro-6-chlorobenzen	fioletowy
XXXI	ester 2'-metoksyetylowy kwasu 4-aminobenzo- esowego	pomarań- czowy
XXXII	4-amino-3-chloro-1-fenylometylo-sulfon	pomarań- czowy
XXXIII	1-aminonaftalen	żółto-bru- natny
XXXIV	2,6-dwuchloro-4-nitroanilina	czerwony
XXXV	4-aminoazobenzen	czerwony
XXXVI	2-amino-5-nitrodwufenyl- loeter	czerwony
XXXVII	2-amino-5-nitro-4'-chlorodwufenyl- loeter	czerwony
XXXVIII	2-amino-5-nitro-1-fenylometylosulfon	fioletowy
XXXIX	2-amino-5-nitrotiazol	niebieski

Przykład XL. 1,82 części 2-chloro-4-nitroaniliny zostały w zwykły sposób zdwuazowane i połączone z roztworem w kwasie solnym 2,87 części mieszaniny 2-amino-6- lub -8-[α -(N-chloropirydyno)-acetylo]-naftalenu, a następnie mieszaninę nastawiono na odczyn obojętny na czerwień kongo i wysolono barwnik solą kuchenną. Barwnik ten barwił włókna akrylonitrylowe na kolor czerwony.

Przykład XLI. 4,14 części 2,6-dwuchloro-4-nitroaniliny zdwuazowano w nitrozylowanym kwasie siarkowym, a następnie otrzymany związek dwuazowy wkroplono do ochłodzonego lodem roztworu w kwasie solnym 4,4 części mieszaniny 2-amino-6 lub 8-chloroacetylonaftalenu. Następnie zobojętniono ją na czerwień kongo przez powolne dodawanie wodnego roztworu octanu sodowego, po czym odfiltrowano rozpuszczalny w wodzie barwnik, który został przemity wodą i wysuszony.

4,37 części otrzymanego barwnika zawierającego grupę chloroacetylową mieszano w ciągu 1 godziny w 120° z 10 częściami pirydyny aż do chwili, gdy pobrana próbka stała się rozpuszczalna w wodzie, a wówczas rozcieńczono otrzymaną mieszaninę 100 częściami wody i wytrącono 10 częściami soli kuchennej barwnik zabarwiający włókna poliakrylonitrylowe na trwały kolor czerwono-brunatny. Barwniki o podobnych właściwościach otrzymano również, gdy zamiast pirydyny użyto w tej samej ilości N-metylopiperydynę lub N-metylomorfolinę.

W podobny sposób otrzymano przez sprzęganie składników czynnych podanych w kolumnie II Tablicy 4 z mieszaniną 2-amino-6 lub 8-chloroacetylonaftalenem i wymianę z trzeciorzędowymi zasadami podanymi w kolumnie III, barwniki zasadowe o odcieniach wymienionych w kolumnie IV.

Tablica 4

I	II	III	IV
XLII	2-chloro-4-nitroanilina	pirydyna	czerwony
XLIII	4-amino-3-chloro-1-fenylometylosulfon	pirydyna	pomarańczowy
XLIV	4-nitroanilina	N-metylopirolidina	szkarłatny
XLV	4-nitroanilina	N-metylomorfolina	szkarłatny
XLVI	4-aminoazobenzon	pirydyna	czerwony
XLVII	2-amino-5-nitrotiazol	N-metylopiperydyna	niebieski
XLVIII	2-amino-6-etoksybenzotiazol	N-metylopiperydyna	czerwony

Przykład XLIX. Stosując 2-acetyloamino-naftalen postępowano jak w przykładzie I przy wytwarzaniu produktu pośredniego, lecz użyto zamiast trójmetyloaminy równoważną ilość roztworu dwumetyloaminy. Po kwaśnym zmydleniu otrzymano roztwór, zawierający mieszaninę 2-amino-6 i 8-(α -dwumetyloamino)-acetylonaftalenu. Następnie 70 części objętościowych zakwaszonego kwasem solnym roztworu wodnego, zawierającego 6,84 części powyższej mieszaniny, zdwuazowano 7,5 częściami 4n roztworu azotynu sodowego chłodząc lodem, po czym roztwór dwuazowy połączono w temperaturze 0° z roztworem 5,97 części N-N-bis 2-cyanoetyloaniliny w 100 częściach dwumetyloformamidu. Otrzymaną mieszaninę nastawiono na odczyn obojętny wobec czerwieni kongo przez dodanie octanu sodowego i po wielogodzinnym mieszanii rozcieńczono 500 częściami wody.

Następnie odfiltrowano wytrącony barwnik, przemity go wodą i wysuszono, 8,76 części barwnika w postaci brunatnego proszku wraz z 200 częściami chlorobenzenu i 10 częściami siarczanu dwumetylowego mieszano w ciągu 6 godzin w temperaturze 110°, dodano 200 części wody i odpędzono chlorobenzen z parą wodną. Z otrzymanego roztworu strącono barwnik dodatkiem soli kuchennej. Zabarwiał on włókna poliakrylonitrylowe na niepłowiejący silny kolor pomarańczowy. Przy użyciu zamiast N,N-dwu-2-cyanoetyloaniliny 1,2-dwumetyloindolu, otrzymuje się czerwono-żółte wyfarbowania.

Przykład L. 7,54 części barwnika otrzymanego przez sprzęganie dwuazowanej 4-nitroaniliny z mieszaniną 2-amino-6- i 8-(α -dwumetyloamino)-acetylonaftalenu rozpuszczono w 200 częściach chlorobenzenu i ogrzewano w ciągu 10 godzin w temperaturze 130° z 2,6 częściami chlorku benzylu. Następnie oddestylowano chlorobenzen z parą wodną i pozostałą wodną mieszaninę przefiltrowano na gorąco w celu oddzielenia nie przetworzonego barwnika, następnie strącono z czystego roztworu barwnik, przez dodanie małej ilości soli kuchennej. Barwnik ten zabarwiał włókna poliakrylonitrylowe na trwały kolor szkarłatnoczerwony. Stosując do czwartorzędowania siarczan dwumetylowy zamiast chlorku benzylu, otrzymano taki sam barwnik, jak w przykładzie XXII.

Sposób farbowania: 1 część barwnika otrzymanego w sposób opisany w przykładzie I rozpuszcza się w 5000 częściach wody, dodając 2 części 40-procentowego kwasu octowego. Do tej kąpieli barwiącej o temperaturze 60° wkłada się 100 części suchej przędzy z pociętych włókien poliakrylonitrylowych, podnosi w ciągu pół godziny jej temperaturę do 100° i farbuje przędzę w ciągu godziny w temperaturze wrzenia. Po wypłukaniu i wysuszeniu ufarbowanej przędzy ma ona kolor czerwono-pomarańczowy, który nie płowieje na słońcu i w praniu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania rozpuszczalnych w wodzie zasadowych barwników azowych, nie zawierających kwaśnych grup powodujących rozpuszczalność w wodzie o wzorze ogólnym $A-N=N-B$, w którym A oznacza resztę dwuazowanej aminy szeregu benzenowego, naftalenowego lub heterocyklicznego i B oznacza resztę składnika azowego szeregu benzenowego, naftalenowego lub heterocyklicznego, przy czym A odpowiada wzorowi ogólnemu 1 i/lub B wzorowi ogólnemu 2, w których Y oznacza grupę aminową ewentualnie podstawioną grupami alkilowymi lub aryłowymi, a Z oznacza grupę o wzorze 3, w którym R_1 , R_2 i R_3 oznaczają grupy alkilowe, aryloalkilowe albo cykloalkilowe, przy czym R_1 , R_2 i R_3 razem z atomem azotu mogą tworzyć pierścień heterocykliczny, a X oznacza anion, przy czym we wzorach 1 i 2 pierścienie naftalenowe są ewentualnie dalej podstawione, **znamienny tym**, że dwuazowaną aminę o wzorze ogólnym $A-NH_2$ poddaje się sprzęganiu ze składnikiem biernym o wzorze ogólnym $H-B$, w których to wzorach A i B

11

mają wyżej podane znaczenie, albo barwnik azowy o wzorze ogólnym $A_1-N=N-B_1$, w którym A_1 i B_1 mają znaczenie podane dla A i B, przy czym jednakże Z oznacza atom chlorowca, poddaje się reakcji z trzeciorzędową aminą o wzorze ogólnym 4, w którym R_1 , R_2 i R_3 mają wyżej podane znaczenie, po czym ewentualnie atom chlorowca zastępuje się innym anionem.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako składniki czynne lub bierne sprzęgania stosuje się aminonaftalen o wzorze 6, w którym R_1 , R_2 , R_3 i X mają podane znaczenie i n oznacza 1 lub 2.

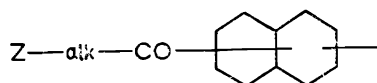
3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że jako składnik czynny stosuje się aminobenzen.

4. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że jako składnik czynny stosuje się aminobenzen

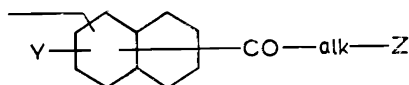
12

o wzorze 8, w którym X_1 oznacza atom wodoru albo chlorowca, grupę cyjanową, karbalkoksyłową, alkilosulfonyłową, fenyloazową albo nitrową, Y_1 oznacza atom wodoru lub chlorowca, grupę nitrową, alkilową, alkoksylową, trójfluorometyłową, karbalkoksyłową albo cyjanową, a Z_1 oznacza atom wodoru lub chlorowca, przy czym przynajmniej jeden z rodników X_1 i Y_1 oznacza grupę nitrową, karbalkoksyłową, cyjanową, alkilosulfonyłową lub fenyloazową.

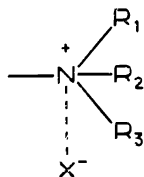
5. Odmiana sposobu według zastrz. 1, **znamienna tym**, że barwnik azowy o wzorze $A_2-N=N-B_2$, w którym A_2 i B_2 mają znaczenie podane w zastrz. 1 dla A lub B, przy czym Z oznacza grupę o wzorze ogólnym 5, w którym R_1 i R_2 mają znaczenie podane w zastrz. 1, poddaje się reakcji ze związkiem o wzorze R_3X , w którym R_3 i X mają znaczenie podane w zastrz. 1.



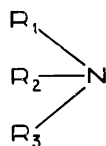
WZÓR 1



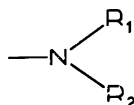
WZÓR 2



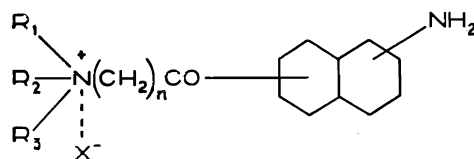
WZÓR 3



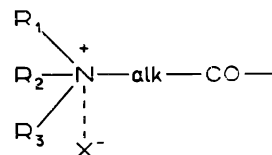
WZÓR 4



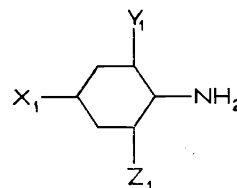
WZÓR 5



WZÓR 6



WZÓR 7



WZÓR 8