

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

63846

Patent dodatkowy
do patentu _____

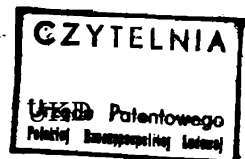
Zgłoszono: 14.VIII.1967 (P 122 180)

Pierwszeństwo: 29.VIII.1966 dla zastrz. 3
Szwajcaria

Opublikowano: 30.X.1971

Kl. 22 a, 23/14

MKP C 09 b, 23/14



Właściciel patentu: CIBA Société Anonyme, Bazylea (Szwajcaria)

Sposób wytwarzania nierozpuszczalnych w wodzie barwników styrylowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych nierozpuszczalnych w wodzie barwników styrylowych.

Stwierdzono, że nowe barwniki styrylowe nierozpuszczalne w wodzie, o wzorze ogólnym 1, w którym X oznacza grupę cyjanową, karboalkoksylową lub arylosulfonylową, Y₁ i Y₂ oznacza atom wodoru, grupę alkilową, alkoksylową lub fenoksylową, R oznacza grupę alkilową, fenyloalkilową, cyanoalkilową, alkoksyalkilową, acyloksyalkilową, lub resztę o wzorze —A—S—B, A oznacza ewentualnie podstawioną grupę alkilenową, S oznacza atom siarki, a B oznacza resztą arylową aralkilową, lub heterocykliczną, uzyskuje się gdy aldehyd o wzorze ogólnym 2, w którym Y₁, Y₂, R, S, A i B mają wyżej podane znaczenie, kondensuje się ze związkiem o wzorze ogólnym 3, w którym symbol X ma wyżej podane znaczenie, lub związek styrylowy o wzorze ogólnym 4, w którym R¹ oznacza grupę alkilową, fenyloalkilową, cyanoalkilową, alkoksyalkilową, acyloksyalkilową lub resztę —A—Z, w której Z oznacza atom chlorowca, zaś A, X, Y₁ i Y₂ mają wyżej podane znaczenie, poddaje się kondensacji z arylomerkaptanem, lub aralkilmerkaptanem lub też z heterocyklicznym merkaptanem.

Związki o wzorze ogólnym 2, w którym Y₁, Y₂, A, S, B i R mają wyżej podane znaczenie stosowane jako materiał wyjściowy można otrzymać przez kondensację arylomerkaptaloalkililaniliny lub aralkilmerkaptaloalkililaniliny o wzorze ogólnym 5, w któ-

2

rym R, A, Y₁ i Y₂, Y i B mają wyżej podane znaczenie, z dwumetyloformamidem i tlenochlorkiem fosforu według Vilsmeyera i hydrolizę otrzymanego produktu pośredniego.

5 Szczególnie korzystnymi przy danym sposobie jako materiały wyjściowe są aldehydy według wzoru ogólnego 6, w którym A, B, R i Y posiadają podane znaczenie, a szczególnie aldehydy o wzorze ogólnym 7, w którym B¹ oznacza resztę fenylową lub benzo-

10 tiazolilową, podstawioną ewentualnie przez atomy chlorowca, grupy alkilowe lub alkoksylowe, a X₁ oznacza atom wodoru lub resztę —S—B¹. Aldehydy te korzystnie kondensuje się z dwunitrylem kwasu malonowego.

15 Jako przykłady takich związków należy wymienić: aldehyd 2-metylo-4-N-metylo-N-fenylmerkaptetoetyloaminobenzoesowy, aldehyd 2-metylo-4-N-etylo-N-fenylmerkaptetoetyloaminobenzoesowy, aldehyd 2-metylo-4-N-etylo-N-p-chlorofenylmerkaptetoetyloaminobenzoesowy, aldehyd 2-metylo-4-N-etylo-N-2',5'-dwuchlorofenylmerkaptetoetyloaminobenzoesowy, aldehyd 2-metylo-4-N-etylo-N-2',4'-dwuchlorofenylmerkaptetoetyloaminobenzoesowy, aldehyd 2-metylo-4-N-p-metylofenylmerkaptetoetyloaminobenzoesowy, aldehyd 2-metylo-4-N-etylo-N-2',5'-dwumetylofenylmerkaptetoetyloaminobenzoesowy, aldehyd 2-metylo-4-N-etylo-N-o-metoksyfenylmerkaptetoetyloaminobenzoesowy, aldehyd 2-metylo-4-N-etylo-N-2',5'-dwumetoksyfenylmerkaptetoetyloaminobenzoesowy, aldehyd 2-mety-

30

lo-4-N-etylo-N-o-nitrofenylomerkaptoetyloamino-
benzoesowy, aldehyd 2-metylo-4-N-etylo-N-p-nitro-
fenylomerkaptoetyloaminobenzoesowy, aldehyd 2-
-metylo-4-N-etylo-N-o-karboksymetoksyfenylomer-
kaptoetyloaminobenzoesowy, aldehyd 2-metylo-4-N-
-etylo-N-p-karboetoksyfenylomerkaptoetyloamino-
benzoesowy, aldehyd 2-metylo-4-N-cyanoetylo-N-fe-
nylomerkaptoetyloaminobenzoesowy, aldehyd 2-me-
tylo-4-N-metoksyetylo-N-fenylomerkaptoetyloami-
nobenzoesowy, aldehyd 2-metylo-4-N-acetoksyety-
lo-N-fenylomerkaptoetyloaminobenzoesowy, aldehyd
2-metylo-4-N-benzyllo-N-fenylomerkaptoetyloamino-
benzoesowy, aldehyd 2-metylo-4-N- β -fenyloetylo-
-N-fenylomerkaptoetyloaminobenzoesowy, aldehyd
2-metylo-4-N-etylo-N- γ -propylo-N-fenylomerkapto-
etyloaminobenzoesowy, aldehyd 2-metylo-4-N-n-
propylo-N-fenylomerkaptoetyloaminobenzoesowy,
aldehyd 2-metylo-4-N-n-butyllo-N-fenylomerkapto-
etyloaminobenzoesowy, aldehyd 2-metylo-4-N-etylo-
-N-2-benzotiazolilo-/merkaptoetyloaminobenzoesowy,
aldehyd 2-metylo-4-N,N-bis-/fenylomerkaptoetylo/-
aminobenzoesowy.

Kondensacja aldehydu o wzorze ogólnym 2 ze
związkiem cyjanowym o wzorze 3 następuje ko-
rzystnie w temperaturze podwyższonej w obecności
zasadowych katalizatorów jak np. amoniak, dwu-
metyloamina, dwuetyloamina, piperydyna, octan pi-
perydyny, alkohol sodu i potasu, ewentualnie w
obecności rozpuszczalników jak metanol, etanol,
benzen, toluen, ksylen, chloroform lub czterochlo-
rek węgla.

Przy zastosowaniu rozpuszczalników można przez
azeotropową destylację tych ostatnich usunąć z mie-
szaniny reakcyjnej stale powstającą w czasie reak-
cji wodę, przez co stała równowaga przesuwa się
w kierunku produktu kondensacji.

Kondensacja może również następować bez za-
sadowego katalizatora w lodowatym kwasie octo-
wym lub innym kwasie organicznym lub też przy
braku rozpuszczalnika przez stopienie razem skład-
ników reakcji w obecności zasadowego katalizatora
na przykład octanu amonu lub octanu piperydyny.

Według odmiany sposobu według wynalazku ja-
ko produkty wyjściowe stosuje się korzystnie związ-
ki o wzorze 8, w którym X_2 oznacza atom wodoru
lub chlorowca, a Z oznacza atom chlorowca lub
grupę arylosulfonylooksylową.

Związki te należy poddać kondensacji np. z na-
stępującymi merkaptanami, jak fenylomerkaptan,
2-, 3- lub 4-chlorofenylomerkaptan, 2,4- lub 2,5-
-dwuchlorofenylomerkaptan, 2-, 3- lub 4-metylofe-
nylomerkaptan, 2,4- lub 2,5-dwumetylofenylomer-
kaptan, 2-, 3- lub 4-metoksyfenylomerkaptan, 2,4-
lub 2,5-dwumetoksyfenylomerkaptan, 2- lub 4-ni-
trofenylomerkaptan, 2- lub 4-karbometoksyfenylo-
merkaptan, 2-merkaptobenzotiazol, 2-merkapt-6-
-chlorobenzotiazol, 2-merkapt-4-chlorobenzotiazol,
2-merkapt-4-metylobenzotiazol, 2-merkapt-6-me-
tylobenzotiazol, 2-merkapt-6-metoksybenzotiazol,
2-merkapt-6-etoksybenzotiazol, 2-merkaptobenzo-
tiazol, 2-merkaptobenzimidazol.

Reakcję z arylomerkaptanem prowadzi się ko-
rzystnie w organicznym rozpuszczalniku, zwłaszcza
w alkoholu w obecności wodorotlenków alkalicz-
nych, alkoholów alkalicznych lub węglanów alka-

licznych, w podwyższonej temperaturze korzystnie
w temperaturze wrzenia alkoholu, przy czym dla
uzyskania najlepszego wyniku stosuje się co naj-
mniej jeden mol wodorotlenku alkalicznego na je-
den mol związku chlorowcowego.

Nowe barwniki, odznaczające się wysoką tempe-
raturą topnienia, nadają się szczególnie po dokład-
nym rozdrobnieniu na przykład przez zmielenie,
doprowadzenie do konsystencji pasty, powtórne
strącenie itd. do barwienia i drukowania włókien
syntetycznych, na przykład z octanu celulozy, szcze-
gólnie zaś z poliestrów aromatycznych. Otrzymuje
się następnie według zazwyczaj stosowanych sposo-
bów barwienia, na przykład z kąpieli farbiarskiej,
która zawiera subtelnie rozproszony barwnik i ce-
lowo zastosowany środek dyspergujący w tempera-
turze blisko 100°C, ewentualnie z dodatkiem środ-
ka spęczniającego lub w temperaturze ponad 100°C
z zastosowaniem zwiększonego ciśnienia — czyste,
mocne, lekko zielonkawożółte zabarwienia, które
odznaczają się wybitną odpornością na światło
i odpornością na sublimację.

Nowe barwniki posiadają ponadto tę zaletę, że
znajdującą się w kąpieli farbiarskiej wełnę i inne
włókna barwią tylko w małym stopniu. Z tego po-
wodu nadają się one dobrze do barwienia tkanin
mieszanych poliester-wełna albo na przykład tka-
niny poliester-trójoctan.

Można je również stosować do barwienia w ma-
sie. Barwniki według wynalazku nadają się rów-
nież do barwienia tak zwanym sposobem termos-
olowym, który przewiduje nasycenie tkaniny, prze-
znaczonej do barwienia, wodną zawiesiną barwni-
ka, zawierającą korzystnie 1—50% mocznika i środ-
ka zagęszczającego, szczególnie alginianu sodu, a na-
stępnie wyżycie jak zwykle.

Najkorzystniejsza temperatura nasycania powin-
na wynosić najwyżej 60°C. Dla uzyskania korzyst-
nego wyniku należy wyżywać tak, aby nasycony
materiał zatrzymał płyn barwiący w ilości 50 do
100% swojej wyjściowej wagi. Następnie w celu
utrwalenia barwnika, nasyconą tkaninę, odpowied-
nie po uprzednim wysuszeniu np. w ciepłym stru-
mieniu powietrza, ogrzewa się w temperaturze po-
nad 100°C, np. w temperaturze 180—210°C.

Szczególnie korzystny jest wspomniany sposób
termosolowy do barwienia tkanin mieszanych z włó-
kien poliestrowych i włókien celulozowych, zwłasz-
cza bawełny. W tym przypadku roztwór napawa-
jący oprócz barwnika według wynalazku zawiera
jeszcze barwniki odpowiednie do barwienia baweł-
ny np. barwniki kadziowe.

Przy użyciu tych ostatnich, po gorącej obróbce
jak wyżej, niezbędne jest poddanie napawanego
materiału działaniu wodno-alkalicznego roztworu
jednego ze stosowanych zwykle środków redukcyj-
nych w farbiarniach kadziowych. Otrzymane wy-
barwienia i druki wyróżniają się dobrą odpornoś-
cią ogólną, a zwłaszcza odpornością na działanie
światła i sublimowanie.

Poniższe przykłady wyjaśniają bliżej sposób we-
dług wynalazku. Części o ile nie zaznaczono ina-
czej, oznaczają części wagowe.

Przykład I. 39,5 części N-etylo-N- β -chloro-etylo-m-toluidyny i 39,4 części 2,5-dwuchlorotiofenolu w roztworze 4,6 części sodu w 100 częściach absolutnego alkoholu utrzymuje się w stanie wrzenia w ciągu 4 godzin, pod chłodnicą zwrotną, po czym powstały chlorek sodu odsącza się, a przesącz odparowuje. Otrzymaną N-etylo-N-2',5'-dwuchlorofenylomerkapto/-etylo-m-toluidynę, oddestylowuje się w temperaturze 153–159°C pod ciśnieniem 0,02 tora.

Następnie 13,6 części otrzymanego związku przenosi się w temperaturze 15°C do mieszaniny 11,1 części objętościowych dwumetyloformamidu i 9,4 części objętościowych tlenochlorku fosforu i miesza w ciągu 5 godzin w temperaturze 60°C, po czym wlewa na lód, dodaje chloroformu, a mieszaninę chloroformu i lodu zobojętnia wodorotlenkiem sodowym. Warstwę chloroformową przemywa się wo-

dą, suszy siarczanem sodu i odparowuje, przy czym aldehyd o wzorze 9 wytrąca się w postaci oleju.

7,4 części otrzymanego aldehydu w 70 częściach objętościowych alkoholu absolutnego z 1,5 częścią dwunitrylu kwasu malonowego i 0,2 częścią piperidyny utrzymuje się w stanie wrzenia w ciągu 4 godzin pod chłodnicą zwrotną, przy czym wkrótce powstaje żółtopomarańczowy osad.

Po ochłodzeniu roztworu do temperatury pokojowej barwnik o wzorze 10 odsącza się pod obniżonym ciśnieniem, przemywa niewielką ilością 95% etanolu i suszy w suszarce próżniowej, otrzymując produkt o temperaturze topnienia 139–140°C.

W tablicy 1 podano szereg dalszych barwników o wzorze 11, które otrzymuje się według wskazań niniejszego przykładu i które również barwią włókna poliestrowe na zielonkawożółte odcienie, wykazujące doskonałą odporność na działanie światła i sublimowanie.

Tablica 1

Nr kolejny związku	B	R	Y ₁	Y ₂	X
1	4-chlorofenyl	etyl	metyl	H	cyjan
2	2,5-dwuchlorofenyl	etyl	metyl	H	karbo-etoksy
3	2,5-dwuchlorofenyl	etyl	metyl	H	fenylosulfonil
4	2-benzotiazolil	etyl	metyl	H	cyjan
5	2,5-dwuchlorofenyl	cyjano-etyl	H	H	cyjan
6	2,5-dwuchlorofenyl	benzyl	H	H	cyjan
7	3,4-dwuchlorofenyl	etyl	metyl	H	cyjan
8	2,5-dwuchlorofenyl	etyl	metoksy	H	cyjan
9	2,5-dwuchlorofenyl	etyl	metyl	metyl	cyjan
10	3,5-dwuchlorofenyl	etyl	metyl	H	cyjan
11	2,4-dwuchloro-5-metylofenyl	etyl	metyl	H	cyjan
12	2,5-dwuchlorofenyl	n-butyl	H	metoksy	cyjan
13	4-bromofenyl	etyl	metyl	H	cyjan

Przykład II. 5,5 części barwnika o wzorze 12 i 4,3 części dwuchlorotiofenolu w roztworze 0,46 części sodu w 100 częściach objętościowych absolutnego alkoholu utrzymuje się w stanie wrzenia pod chłodnicą zwrotną w ciągu 3 godzin. Gorący roztwór odsącza się od powstałego chlorku sodowego. Z przesączu krystalizuje barwnik w postaci pomarańczowego proszku o temperaturze topnienia 136–138°C, identyczny z barwnikiem otrzymanym według przykładu I.

Przykład III. 46,4 części N,N-bis- β -chloroetylo/-m-toluidyny w roztworze wprowadza 9,2 części sodu w 100 częściach objętościowych alkoholu absolutnego utrzymuje się w stanie wrzenia pod chłodnicą zwrotną w ciągu 4 godzin, po czym otrzymany chlorek sodu odsącza się, a przesącz odparowuje, zaddaje chloroformem, przemywa, suszy chlorkiem wapnia. Otrzymuje się żółtawy olej, który z czasem krzepnie w postaci białych kryształów.

N,N-bis- β -chlorofenylomerkapto-etylo/-m-toluidynę krystalizuje się z eteru naftowego, otrzymując produkt o temperaturze topnienia 72–76°C. 13,5 części tego związku w temperaturze 17,5°C $\pm$ 2,5°C przenosi się do mieszaniny złożonej z 5,6 części objętościowych dwumetyloformamidu i 4,7 części obję-

tościowych tlenochlorku fosforu i miesza w ciągu 5 godzin w temperaturze 60°C, a następnie natychmiast wylewa na lód i dodaje chloroformu.

Warstwę chloroformową przemywa się wodą, suszy siarczanem sodu i odparowuje, otrzymując 14,4 części żółtawego oleju, który krzepnie w postaci białego krystalicznego placka. Otrzymany surowy aldehyd o wzorze 13 wykazuje temperaturę topnienia od 80–85°C.

4,8 części tego aldehydu w 20 częściach objętościowych etanolu absolutnego z 0,7 częścią dwunitrylu kwasu malonowego i 0,1 częścią objętościową piperidyny utrzymuje się w stanie wrzenia pod chłodnicą zwrotną w ciągu 4 godzin. Następnie mieszaninę poreakcyjną po ochłodzeniu do temperatury otoczenia odsącza się otrzymując barwnik o kolorze pomarańczowym, który przemywa się niewielką ilością 95% etanolu i suszy w suszarce próżniowej, otrzymując barwnik o wzorze 14, o temperaturze topnienia 130–132°C.

W tablicy 2 podano dalsze barwniki o wzorze 15 otrzymane według wskazań niniejszego przykładu. Barwniki te barwią włókna poliestrowe w czystych zielonkawożółtych odcieniach o doskonałej odporności na działanie światła i sublimowanie.

Tablica 2

Związek nr	B	X ₁	Y ₂	X
1	2,5-dwuchlorofenyl	metyl	H	cyjan
2	3,5-dwuchlorofenyl	metyl	H	cyjan
3	3,4-dwuchlorofenyl	metyl	H	cyjan
4	4-bromofenyl	metyl	H	cyjan
5	2,5-dwuchlorofenyl	H	H	karboetoksy
6	2,5-dwuchlorofenyl	metoksy	H	cyjan
7	3,4-dwuchlorofenyl	chlor	H	cyjan
8	2,5-dwuchlorofenyl	metyl	metyl	cyjan
9	4-chlorofenyl	metyl	H	fenylosulfonyl

Przykład IV. Przez poddanie reakcji wymiany 1M barwnika o wzorze 16 z 2M 3,5-dwuchlorotiofenolu w sposób jak opisano w przykładzie II, otrzymuje się barwnik identyczny z barwnikiem nr 1 z tablicy 2. Temperatura topnienia otrzymanego związku wynosi 147—148°C.

Analiza otrzymanego barwnika: % Cl:

obliczono 23,90

znaleziono 23,80

% S:

obliczono 10,81

znaleziono 10,60

Przykład V. Do mieszaniny 270 części N-etylo-m-toluidyny w 200 częściach wody i 300 częściach objętościowych lodowatego kwasu octowego w temperaturze 17,5°C ± 2,5° dodaje się 200 części epichlorohydryny i miesza w temperaturze 15°C ± 5° w ciągu 3 godzin. Następnie oddestylowuje się frakcje lotne, a w końcu w wysokiej próżni, w temperaturze maksymalnie do 75°C i jako pozostałość otrzymuje się 505 części związku o wzorze 17 w postaci oleju. 4,6 części sodu rozpuszcza się w 200 częściach objętościowych alkoholu absolutnego, po czym dodaje się 39,4 części 2,5-dwuchlorotiofenolu, a następnie w czasie mieszania utrzymuje się mieszaninę w stanie wrzenia pod chłodnicą zwrotną i dodaje roztwór 45,6 części poprzednio opisanych amin w 100 częściach objętościowych alkoholu absolutnego.

Po 4-godzinym mieszananiu w temperaturze wrzenia pod chłodnicą zwrotną, roztwór chłodzi się do temperatury otoczenia, powstały chlorek sodu odsącza roztwór, ekstrahuje benzenem, warstwę benzenową przemywa roztworem sodu, a następnie wodą, suszy siarczanem sodu i zateża. Pozostałość oddestylowuje się w wysokiej próżni. W temperaturze 185 — 198°C przy ciśnieniu 0,02 tora otrzymuje się 50 części aminy o wzorze 18.

26,3 części otrzymanej aminy, w 100 częściach objętościowych bezwodnika octowego utrzymuje się w stanie wrzenia pod chłodnicą zwrotną w ciągu 3 godzin, po czym mieszaninę poreakcyjną zateża się, a pozostałość przenosi do chloroformu, przemywa wodą do odczynu obojętnego, suszy siarczanem sodu, przesącza i zateża. Pozostałość stanowiąca 28,3 części brunatnego oleju oddestylowuje się pod ciśnieniem 0,015 tora w temperaturze 183 — 186°C. Otrzymuje się związek o wzorze 19.

Do 17,2 części tej aminy rozpuszczonej w 12,5 częściach objętościowych dwumetyloaformamidu wkrapla się w temperaturze 15 — 20°C 4,4 części objętościowych tlenochloru fosforu, następnie odsącza na

nuczy w ciągu 1 godziny w temperaturze 95°C. Po czym bezpośrednio wlewa na lód mieszając przez pewien okres czasu.

Powstałą twardą masę po zadaniu 10% roztworem sodu odsącza się pod obniżonym ciśnieniem. Otrzymuje się 14 części aldehydu o wzorze 20. Aldehyd ten kondensuje się w metanolu w znany sposób z 2,2 częściami dwunitrylu kwasu malonowego, otrzymując barwnik o wzorze 21.

Barwnik ten wybarwia materiały octanowe i poliestrowe w zielonkawożółtych odcieniach o wybitnie zaznaczonych własnościach odpornościowych.

Przykład VI. Postępuje się według sposobu opisanego w przykładzie V, ale z tą różnicą, że zamiast bezwodnikiem octowym estryfikuje się chlorem benzoilu. Otrzymuje się barwnik o wzorze 22, który barwi materiały hydrofobowe, a zwłaszcza włókna i tkaniny poliestrowe również w odcieniach zielonkawożółtych o wybitnie zaznaczonych własnościach odpornościowych.

Przepis barwienia I. 1 część barwnika o wzorze 23 miele się na mokro z 2 częściami 50% roztworu wodnego ługu posiarczynowocelulozowego, a następnie suszy.

Otrzymany preparat barwnikowy miesza się z 40 częściami 10% wodnego roztworu produktu kondensacji alkoholu oktaacylowego z 20 molami tlenu etylenu, dodaje 4 części 40% roztworu kwasu octowego i rozcieńcza wodą do wytworzenia kąpieli farbiarskiej z 4000 części.

W kąpielu tej, w temperaturze 50°C zanurza się 100 części oczyszczonego materiału z włókien poliestrowych, po czym podwyższa się w ciągu pół godziny temperaturę kąpieli do 120 — 130°C i proces barwienia prowadzi się w ciągu 1 godziny w tej temperaturze w zamkniętym naczyniu. Po dokładnym opłukaniu i wysuszeniu tkanin otrzymuje się zielonkawożółte wybarwienie odporne na działanie światła i sublimowanie.

Przepis barwienia II. Miesza się:

300 części gumy arabskiej (1:1)

300 części gumy krystalicznej (1:2)

250 części wody

40 części cykloheksanu

40 części tiowoduglikolu

50 części 10% roztworu soli sodowej kwasu m-nitrobenzenosulfonowego

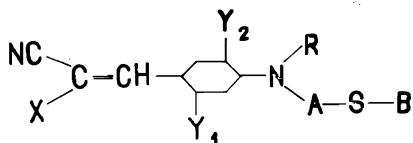
20 części mieszaniny oleinianu potasu i olejku sosnowego

1000 części

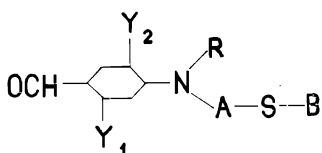
Do 800 części powyższego, zagęszczonego roztworu macierzystego, mieszanego szybkoieżnym miesza-
dłem wprowadza się 200 części preparatu barwniko-
wego, otrzymanego według przykładu I, i miesza
aż do całkowitego rozproszenia, po czym uzyskaną
pastą drukuje się tkaninę polietylenotereftalanową.
Po zadrukowaniu tkaninę suszy się a następnie w
ciągu 45 minut poddaje działaniu pod ciśnieniem
0,75 ata, spłukuje zimną wodą przez 10 minut, od-
wirowuje i suszy. Otrzymuje się zielonkawożółte
wybarwienie o doskonałych własnościach odpornoś-
ciowych.

Zastrzeżenia patentowe

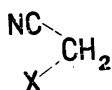
1. Sposób wytwarzania nierozpuszczalnych w wo-
dzie barwników styrylowych o wzorze 1, w którym
X oznacza grupę cyjanową, karboksylową lub ary-
losulfonową, Y₁ i Y₂ oznaczają atom wodoru, grupę
alkilową lub alkoksylową lub fenoksylową, R ozna-
cza grupę alkilową, fenyloalkilową, cyjanoalkilową,
alkoksylalkilową, acylooksyalkilową lub resztę o wzo-
rze -A-S-B, w której A oznacza ewentualnie pod-
stawioną grupę alkilenową, S oznacza atom siarki,
a B oznacza resztę aryłową, aralkilową lub resztę
heterocykliczną, **znamienny tym**, że aldehyd o wzo-
rze ogólnym 2, w którym Y₁, Y₂, R, S, A i B mają
wyżej podane znaczenie kondensuje się ze związ-
kiem o wzorze ogólnym 3, w którym symbol X ma



Wzór 1



Wzór 2



Wzór 3

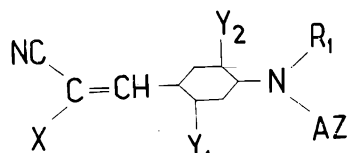
wyżej podane znaczenie, lub związek styrylowy
o wzorze ogólnym 4, w którym R¹ oznacza grupę
alkilową, fenyloalkilową, cyjanoalkilową, alkoksyl-
alkilową lub resztę o wzorze -A-Z, w której Z ozna-
cza atom chlorowca, a A, X, Y₁ i Y₂ posiadają wy-
żej podane znaczenia, kondensuje się z aryloaralkilo-
lub heterocyklicznym merkaptanem.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że
kondensacji poddaje się aldehyd o wzorze ogólnym
6, w którym A, B, R i Y mają wyżej podane zna-
czenie.

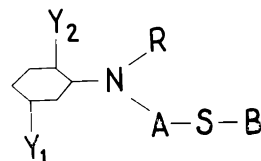
3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że
kondensacji poddaje się aldehyd o wzorze ogólnym
7, w którym B¹ oznacza resztę fenyłową lub benzo-
tiazolową, ewentualnie podstawione atomem chlo-
rowca, grupę alkilową lub alkoksylową, a X₁ ozna-
cza atom wodoru lub resztę S-B¹-, w której B¹ ma
wyżej podane znaczenie.

4. Sposób według zastrz. 2 i 3, **znamienny tym**, że
kondensuje się aldehyd z dwunitrylem kwasu ma-
lonowego.

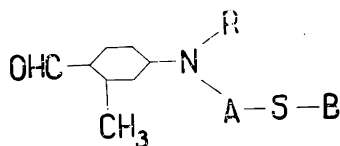
5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że
związek styrylowy o wzorze ogólnym 24, w którym
Hal oznacza atom chlorowca, a X₂ oznacza atom
wodoru lub chlorowca kondensuje się z fenylo- lub
2-benzotiazolilomermerkaptanem, podstawionym ewen-
tualnie przez atomy chlorowca, grupy alkilowe lub
alkoksylowe.



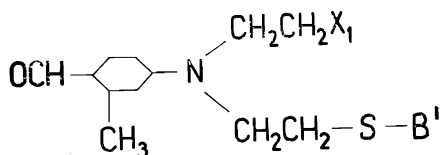
Wzór 4



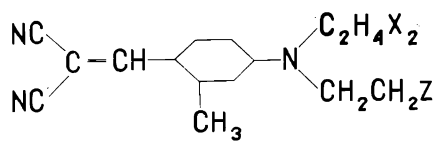
Wzór 5



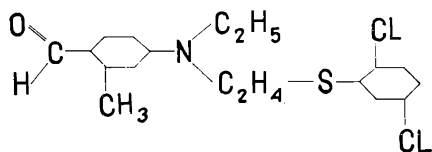
Wzór 6



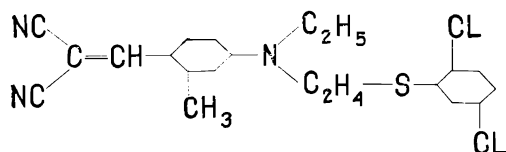
Wzór 7



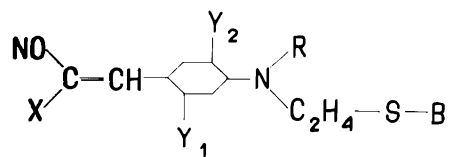
Wzór 8



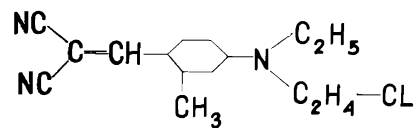
Wzór 9



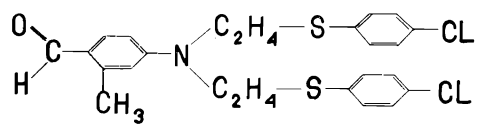
Wzór 10



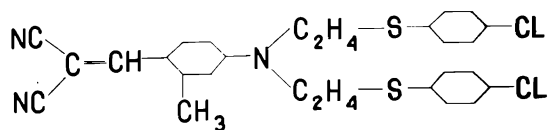
Wzór 11



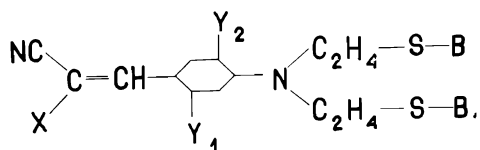
Wzór 12



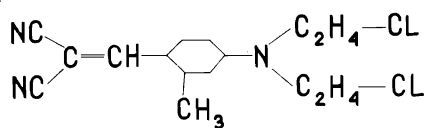
Wzór 13



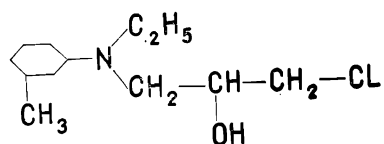
Wzór 14



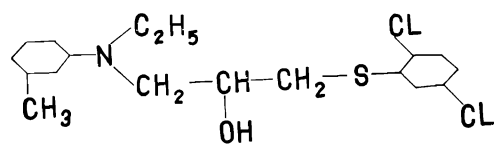
Wzór 15



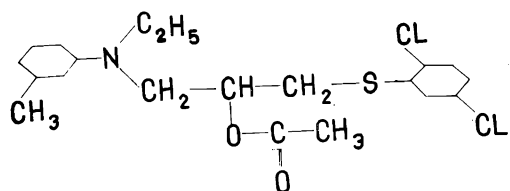
Wzór 16



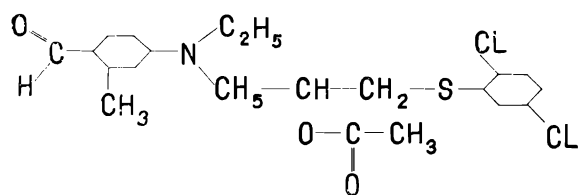
Wzór 17



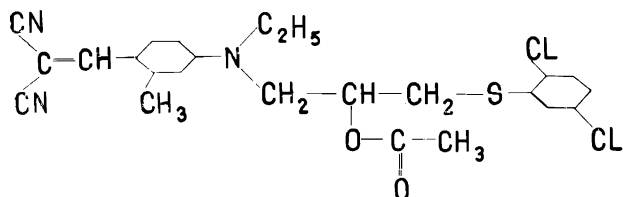
Wzór 18



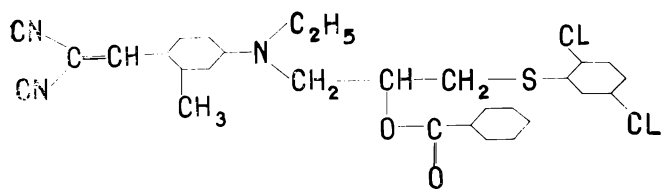
Wzór 19



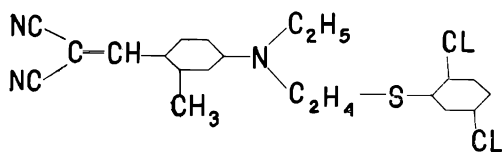
Wzór 20



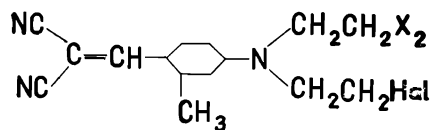
Wzór 21



Wzór 22



Wzór 23



Wzór 24