

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

61771

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 26.VII.1967 (P 120 080)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 10.II.1971

Kl. 22 a, 39/00

MKP C 09 b, 39/00

UKD

Właściciel patentu: CIBA Société Anonyme, Bazylea (Szwajcaria)

Sposób wytwarzania zasadowych barwników azowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania zasadowych barwników azowych.

Stwierdzono, że otrzymuje się cenne, zasadowe barwniki azowe, nie zawierające grup kwasowych nadających rozpuszczalność w wodzie, zwłaszcza grup sulfonowych lub karboksylowych, o wzorze 1, w którym B oznacza resztę składnika biernego szeregu, zwłaszcza benzenowego, naftalenowego lub heterocyklicznego, „alk” oznacza ewentualnie rozgałęzioną grupę alkilenową, korzystnie grupę etylenową lub zwłaszcza metylenową, R₁, R₂ i R₃ oznaczają grupy alkilową, aralkilową lub cykloalkilową, przy czym R₁, R₂ i R₃ mogą tworzyć razem z atomem azotu heterocykliczny pierścień, X oznacza anion a n oznacza wartość liczbowa 1 lub 2, jeżeli zdwuazowaną aminę o wzorze 2, w którym R₁, R₂, R₃, K, n i „alk” mają wyżej podane znaczenie podda się sprzęganiu ze składnikiem biernym szeregu benzenowego, naftalenowego lub heterocyklicznego, lub jeżeli barwnik azowy o wzorze 3, w którym Z oznacza dający się odszczepić atom lub grupę, zwłaszcza atom chlorowca lub ugrupowanie estrowe a „alk” i B mają wyżej podane znaczenie, poddaje się reakcji z drugorzędową lub trzeciorzędową aminą o wzorach 4 lub 5, w których R₁, R₂ i R₃ mają wyżej podane znaczenie, lub w przypadku gdy n oznacza wartość liczbowa 2, barwnik azowy o wzorze 6, w którym R₁, R₂, „alk” i B mają wyżej podane znaczenie, traktuje się środkiem alkilującym

2

o wzorze R₃X, przy czym R₃ i X mają wyżej podane znaczenie.

Związki o wzorze 2 można otrzymywać przez kondensację acylowanego eteru 2-amino-5-nitrodwufenylu, np. z chlorkiem chloropropionylu lub zwłaszcza chlorkiem chloroacetyl w obecności chlorku glinu, poddanie reakcji otrzymanego związku chloroacylowego z odpowiednią drugorzędową lub trzeciorzędową aminą lub hydrazyną i odszczepienie grupy acylowej.

Tak otrzymane związki sprzęga się według pierwszego wariantu metody, ze składnikami biernymi. Jako składniki azowe szeregu benzenowego stosuje się np. oprócz fenoli, jak p-krezol zwłaszcza aminobenzeny, a także anilinę, 3-metyloanilinę, 2-metoksy-5-metyloanilinę, 3-acetyloamino-1-aminobenzen, N-metyloanilinę, N-β-hydroksyetyloanilinę, N-β-metoksyetyloanilinę, N-β-cyanoetyloanilinę, N-β-chloroetyloanilinę, dwumetyloanilinę, 20 dwuetyloanilinę, N-metylo-N-benzyloanilinę, N-n-butyl-N-β-chloroetyloanilinę, N-metylo-N-β-cyanoetyloanilinę, N-metylo-N-β-hydroksyetyloanilinę, N-etylo-N-β-chloroetyloanilinę, N-metylo-N-β-acetoksyetyloanilinę, N-etylo-N-β-metoksyetyloanilinę, N-β-cyanoetylo-N-β-chloroetyloanilinę, N-β-cyanoetylo-N-acetyloetoksyanilinę, N, N-dwu-β-hydroksyetyloanilinę, N, N-dwu-β-acetoksyetyloanilinę, N-etylo-N-β-hydroksy-3-chloropropylanilinę, N, N-dwu-β-cyanoetyloanilinę, N, N-dwu-β-cyanoetylo-3-metyloanilinę, N-β¹-cyanoetylo-N-

- β -hydroksyetylo-3-chloroanilinę, N,N-dwu- β -cyjanoetylo-3-metoksyanilinę, N,N-dwumetylo-3-acetyloaminoanilinę, N-etylo-N- β -cyjano-etylo-3-acetyloaminoanilinę, N,N-dwu- β -cyjanoetylo-2-metoksy-5-acetyloanilinę, N-metylo-N-fenacyloanilinę, N- β -cyjanoetylo-2-chloroanilinę, N,N-dwuetylo-3-trójfliuorometyloanilinę, N-etylo-N-fenyloanilinę, dwufenyloaminę, N-metylodwufenyloaminę, N-metylo-4-etoksydwufenyloaminę lub N-fenylmorfolinę. Ze składników azowych szeregu naftalenowego stosuje się oprócz naftolu np. 1-naftyloaminę lub 2-naftyloaminę jak też 2-fenyloaminonaftalen, 1-dwumetyloaminonaftalen lub 2-etyloaminonaftalen. Ze składników biernych szeregu heterocyklicznego stosuje się np. indole, jak 2-metyloindol, 2,5-dwumetyloindol, 2,4-dwumetylo-7-metoksyindol, 2-fenylo-5-etoksyindol lub 2-metylo-5-etoksyindol, 2-metylo-5-chloroindol lub 2-metylo-6-chloroindol, 1,2-dwumetyloindol, 1-metylo-2-fenyloindol, 2-metylo-5-nitroindol, 2-metylo-5-cyanoindol, 2-metylo-7-chloroindol, 2-metylo-5-fluoroindol, lub 2-metylo-5-bromoindol, 2-metylo-5,7-dwuchloroindol, lub 2-fenyloindol, 1-cyanoetylo-2,6-dwumetyloindol, ponadto pirazole jak np. 1-fenylo-5-aminopirazol lub 3-metylopirazolon-5, lub 1-fenylo-3-metylopirazolon-5, 1,3-dwumetylopirazolon-5, 1-butylo-3-metylopirazolon-5, 1-hydroksyetylo-3-metylopirazolon-5, 1-cyanoetylo-3-metylopirazolon-5, 1-(o-chlorofenylo)-3-metylopirazolon-5, 3-karboksymetoksy-pirazolon-5, chinoliny, jak 1-metylo-4-hydroksychinolon 2,N-etylo-3-oksy-7-metylo-1,2,3,4-czterowodorochinolina lub pirymidyny jak kwas barbiturowy.

Związki o wzorze 2 dwuazuje się w znany sposób, np. za pomocą kwasu mineralnego, zwłaszcza kwasu solnego i azotynu sodowego.

Sprzęganie również przeprowadza się w znany sposób, np. w środowisku kwaśnym do alkalicznego, ewentualnie w obecności octanu sodowego lub podobnych substancji buforujących, wpływających na szybkość sprzęgania lub katalizatorów jak np. pirydyna względnie jej soli.

Drugi wariant sposobu według wynalazku polega na aminowaniu w ten sposób barwnika o wzorze 3, w którym Z zawiera grupę zdolną do reakcji lub atom zdolny do reakcji to jest np. atom chlorowca lub grupę β -sulfatoetyloaminową, lub β -chloroetyloaminową, poddaje się reakcji z drugorzędową lub trzeciorzędową aminą. Barwniki o wzorze 3 otrzymuje się przez sprzęganie z odpowiednimi składnikami według wyżej podanych wskazówek. Reakcję z drugorzędową lub trzeciorzędową aminą prowadzi się korzystnie przez ogrzewanie w nadmiarze aminy w obecności lub nieobecności rozpuszczalnika. Jako drugorzędowe lub trzeciorzędowe aminy stosuje się np. dwumetyloaminę, dwuetyloaminę, dwuetanoloaminę, trójetetyloaminę, trójmetyloaminę, trójetanoloaminę, pirydynę, pikalinę, lutydynę, piperydynę, dwumetylocykloheksyloaminę, piperazynę, morfolinę, tiomorfolinę, chinolinę, pirymidynę lub pirralidynę.

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

W przypadku otrzymywania barwników o wzorze 1, w którym n oznacza wartość liczbową 2, to jest zawierających czwartorzędowe grupy aminowe, można stosować trzeci wariant sposobu według wynalazku, a mianowicie czwartorzędować barwniki o wzorze 6, w którym R₁, R₂ i B mają wyżej podane znaczenie, środkiem alkilującym o wzorze R₃X, w którym R₃X mają wyżej podane znaczenie. Jako takie środki alkilujące zwłaszcza czwartorzędujące można stosować np. ester silnego kwasu mineralnego lub organicznego kwasu sulfonowego np. siarczan dwumetylowy, siarczan dwuetylowy, halogenki alkilowe np. chlorek metylu, bromek metylu, lub jodek metylu, halogenki aralkilowe takie jak chlorek benzylu, estry niższych kwasów alkanosulfonowych, jak np. ester metylowy kwasu metano-, etano- lub butanosulfonowego i estry kwasów benzenosulfonowych, które mogą posiadać dodatkowe podstawniki np. ester metylowy, etylowy, propylowy lub butylowy kwasu benzenosulfonowego, 2-metylobenzenosulfonowego, 4-metylobenzenosulfonowego, lub 3-nitrobenzenosulfonowego lub 4-nitrobenzenosulfonowego.

Alkilowanie prowadzi się korzystnie przez ogrzewanie w obojętnym rozpuszczalniku organicznym, np. w węglowodorach takich jak benzen, toluen, lub ksylen, chlorowcowęglowodorach, jak czterochlorometan, czterochloroetan, chlorobenzen, o-dwuchlorobenzen lub w nitrowęglowodorach jak nitrometan, nitrobenzen lub nitronaftalen. Można również stosować bezwodniki kwasowe, amidy kwasowe lub nitryle jak bezwodnik kwasu octowego, dwumetyloformamid, lub acetonitryl a także sulfotlenek dwumetylowy mogą znaleźć zastosowanie jako rozpuszczalniki przy alkilowaniu. Można również zamiast rozpuszczalnika zastosować duży nadmiar środka alkilującego, należy wtedy jednak uważać aby mieszanina nie przegrzała się, ponieważ reakcja jest silnie egzotermiczna. Przeważnie ponadto w większości przypadków, zwłaszcza w obecności organicznego rozpuszczalnika konieczne jest wstępne ogrzewanie mieszaniny reakcyjnej w celu zapoczątkowania reakcji. Alkilowanie prowadzi się czasem w środowisku wodnym lub przy zastosowaniu alkoholu ewentualnie w obecności małych ilości jodku potasowego.

Sól barwnika ewentualnie oczyszcza się przez rozpuszczenie w wodzie, przy czym nieprzereagowany barwnik wyjściowy odsadza się w postaci nierozpuszczalnej pozostałości. Barwnik wytrąca się z roztworu wodnego przez dodanie soli rozpuszczalnej w wodzie, np. chlorku sodowego.

Czwartorzędowe barwniki otrzymywane tym sposobem zawierają anion w postaci reszty silnego kwasu, np. kwasu siarkowego lub jego pólestru lub kwasu arylosulfonowego lub jonu chlorowcowego.

Wspomniane aniony wprowadzone w ten sposób do cząsteczki barwnika mogą być zastąpione również przez aniony innych nieorganicznych kwasów, jak np. kwasu fosforowego, kwasu siarkowego, lub organicznych kwasów, jak np. kwasu mrówkowego lub octowego, chlorooctowego, kwasu szczawiowego, kwasu mlekowego lub kwasu winowego; w pewnych przypadkach mogą być stosowane wolne za-

sady. Sole barwników mogą być stosowane w postaci soli podwójnych, np. z halogenkami pierwiastków drugiej grupy układu okresowego, zwłaszcza z chlorkiem cynku lub chlorkiem kadmowym.

Barwniki otrzymane według wynalazku zwłaszcza sole barwników z czwartorzędowymi grupami aminowymi stosuje się do farbowania i drukowania rozmaitych włókien syntetycznych takich jak np. włókna polichlorowiny, poliamidowe, poliuretanowe, poza tym włókna z poliestrów aromatycznych kwasów dwukarboksylowych jak np. włókna polietylenotereftalowe, zwłaszcza jednak poliakrylonitrylowe lub policyjanowinyłowe (Darvan). Włókna poliakrylonitrylowe oznaczają zwłaszcza polimery, zawierające ponad 80% akrylonitrylu, np. 80—95%, a ponadto zawierające 5—20% octanu winylu, pirydynowinyłu chlorku winylu, chlorku winylidenu, kwasu akrylowego, estru kwasu akrylowego, kwasu metakrylowego, estru kwasu metakrylowego itp.

Polimery powyższe znane są pod następującymi nazwami handlowymi: „Acrilan 1656” (The Chemstrand Corp. Decatur, Alabama USA), „Acrilan 41” (The Chemstrand Corp.), „Creslan” (American Cyanamid Co.), „Orlon 44” (Du Pont), „Crylor HH” (Soc. Rhodiaceta SA, France), „Leacril N” (Applicazioni Chimiche, Italia), „Dyner” (Union Carbide Chem. Corp.), „Exlan” (Japan. Exlan Industry Co., Japonia), „Vonnell” (Mitsubishi, Japonia), „Verel” (Tennessee Eastman, USA), „Zefran” (Dow Chemical, USA), „Wolcylon” (Filmfabrik Agfa, Wolfen), „Seaniw” (ZSRR), a także „Orlon 42”, „Dralon”, „Conrteille” itp.

Na włóknach powyższych lub ich mieszaninach, uzyskuje się za pomocą nowych barwników intensywne i równe wybarwienia o dobrej odporności na światło i dobrej odporności ogólnej, zwłaszcza dobrej odporności na pranie, pot, sublimowanie, mięcie, dekatyzowanie, prasowanie, tarcie, karbonizowanie, na wodę, wodę morską, suszenie, czyszczenie, na barwienie wtórne i rozpuszczalniki. Nowe barwniki wytwarzane według wynalazku mają między innymi również dobrą stabilność w szerokim zakresie pH, dobre powinowactwo, np. w wodnych roztworach przy rozmaitych wartościach pH i dobrą odporność na gotowanie. Poza tym nowe barwniki wykazują w ogólności dobrą rezerwę w stosunku do wełny i innych włókien poliamidowych naturalnych i syntetycznych.

Czwartorzędowe barwniki rozpuszczalne w wodzie są na ogół mało wrażliwe na elektrolity i charakteryzują się stosunkowo dobrą rozpuszczalnością w wodzie lub organicznych rozpuszczalnikach. Barwienie czwartorzędowymi barwnikami rozpuszczalnymi w wodzie prowadzi się zwykle w środowisku wodnym, obojętnym lub kwaśnym, w temperaturze wrzenia przy ciśnieniu atmosferycznym, lub w zamkniętym naczyniu przy podwyższonej temperaturze i ciśnieniu. Można stosować środki wyrównujące, nie są one jednak konieczne.

Wymienione barwniki nadają się przede wszystkim również do barwienia tróchromowego. Ponadto ze względu na ich odporność na działanie

środków hydrolizujących stosuje się je z powodzeniem do barwienia w podwyższonych temperaturach, jak i do farbowania w obecności wełny, jak również do drukowania. W tym ostatnim przypadku stosuje się np. pastę drukarską, która obok środków pomocniczych używanych w drukarstwie zawiera barwnik. Nadają się one również do barwienia tworzyw akrylonitrylowych, jak też innych mas plastycznych, ewentualnie rozpuszczalnych, w odcieniach trwałych na światło i pranie, ponadto do zabarwiania farb olejnych i lakierów, lub wreszcie do barwienia bawełny a specjalnie bejcowanej bawełny, celulozy, celulozy regenerowanej i papieru.

Nowe barwniki nierozpuszczalne w wodzie, wytworzone sposobem według wynalazku, które posiadają trzeciorzędową grupę aminową, są stosowane w postaci silnie rozdrobnionej i z dodatkiem środków dyspergujących jak mydło, ługi posulfitowe lub syntetyczne środki piorące lub też są stosowane w połączeniu z rozmaitymi środkami usieciowującymi i dyspergującymi. Barwniki te korzystnie stosuje się w postaci preparatów zawierających środek dyspergujący i silnie rozdrobniony barwnik, które przy rozcieńczaniu wodą tworzą dyspersję. Preparaty otrzymuje się w znany sposób, np. przez powtórne wytrącenie barwnika z kwasu siarkowego i zmieszenie tak otrzymanej zawiesiny z ługami posulfitowymi, przez zmieszenie barwnika w postaci suchej lub wilgotnej w wysokosprawnym urządzeniu mielącym z dodawaniem lub bez dodawania w czasie mielenia środka dyspergującego.

W celu uzyskania silnych wybarwień np. na włóknach polietylenotereftalowych korzystnie dodaje się środek spęczniający do kąpieli barwiącej lub prowadzi proces wybarwienia pod zwiększonym ciśnieniem w temperaturze ponad 100°C, np. w 120°C. Jako środki spęczniające stosuje się aromatyczne kwasy karboksylowe jak np. kwas benzoowy lub salicylowy, fenole, jak np. o- lub p-hydroksydwufenyl, aromatyczne związki chlorowcowe, jak np. chlorobenzen, o-dwuchlorobenzen lub tróchlorobenzen, fenylometylokarbinol lub dwufenyl. Przy wybarwianiu pod ciśnieniem korzystne jest słabe zakwaszenie kąpieli barwiącej, np. przez dodanie słabego kwasu jak kwas octowy.

Nowe barwniki z trzeciorzędową grupą aminową okazały się szczególnie użyteczne do wybarwiania tak zwanym sposobem termicznego utrwalania, polegającym na napawaniu tkaniny wodną zawiesiną barwnika, zawierającą korzystnie 1—50 mocznika i środka zagęszczającego, zwłaszcza alginianu sodowego, korzystnie w temperaturze najwyższej 60°C oraz następnym odcisnięciu w taki sposób, aby ilość kąpieli barwiącej pozostała w materiale odpowiadała 50—100% ciężaru suchej tkaniny.

Następnie tkaninę ogrzewa się w temperaturze ponad 100°C, np. w granicy 180—220°C, korzystnie po uprzednim wysuszeniu, np. w strumieniu ciepłego powietrza.

Sposób powyższy jest szczególnie korzystny do barwienia tkanin z mieszanymi włóknami poliestrowych i celulozowych, zwłaszcza bawełnianych, sto-

suje się wtedy w kąpielach oprócz barwnika według wynalazku jeszcze barwniki do bawełny, jak barwniki bezpośrednie lub kadziowe lub zwłaszcza barwniki reaktywne, to jest barwniki utrwalające się na włóknie celulozowym przez tworzenie chemicznych wiązań, np. barwniki zawierające reszty chlorotrójazynowe lub chlorodwuazynowe. W tym ostatnim przypadku korzystnie dodaje się do kąpieli środek wiążący kwas np. węglan metalu alkalicznego lub fosforan metalu alkalicznego, boran lub nadboran metalu alkalicznego względnie ich mieszaniny. Przy stosowaniu barwników kadziowych konieczne jest traktowanie napawanej tkaniny po ogrzaniu wodnym alkalicznym roztworem środka redukującego używanego zazwyczaj przy barwieniu kadziowym.

Wybarwienia na włóknach poliestrowych poddawane są dalszej obróbce, np. ogrzewaniu z wodnym roztworem środka piorącego pozbawionego jonów.

Barwniki otrzymywane według wynalazku nadają się również do barwienia mieszanych tkanin z włókna poliestrowego i wełny, przy czym włókna wełniane pozostają rezerwowane i dodatkowo mogą być farbowane barwnikiem do wełny.

Przy drukowaniu nowe barwniki stosuje się np. w postaci farby drukarskiej zawierającej oprócz zwykle używanych w drukarstwie środków pomocniczych, jak środki sieciujące i zagęszczające, barwniki w postaci doskonale rozdrobionej ewentualnie w mieszaninie z jednym z wyżej podanych barwników do bawełny, ewentualnie w obecności mocznika i/lub środka wiążącego kwas.

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

Przykład I. 272 części eteru 2-acetyloamino-5-nitrodwufenyloвого miesza się z 1000 części dwusiarczku węgla i do tej mieszaniny wprowadza się 200 części chlorku chloroacetyl. Potem dodaje się porcjami w ciągu 2 godzin w temperaturze 30–40° 475 części sproszkowanego chlorku glinu, a następnie miesza w temperaturze 40–45° aż do zakończenia wydzielania się chlorowodoru. Po zdekantowaniu rozpuszczalnika zadaje się pozostałość lodem, a produkt reakcji oddziela się przez odsączenie. Po przekrystalizowaniu otrzymany eter 2-acetyloamino-5-nitro-4'-chloroacetyldwufenylowy topnieje w temperaturze 181°.

175 części związku chloroacetylowego miesza się w ciągu 12 godzin w temperaturze pokojowej z 500 częściami acetonu i 125 częściami wodnego 4N roztworu trójmetyloaminy, następnie zadaje się 150 częściami 36% kwasu solnego, po odparowaniu acetonu gotuje się pod chłodnicą zwrotną w ciągu 2 godzin, a potem rozcieńcza wodą do 1 litra.

200 części tak otrzymanego roztworu rozcieńczonego wodą kwasu solnego zawierającego 36,6 części eteru 2-amino-5-nitro-4'-(α -N-chloropirydyno)-acetyldwufenyloвого dwuazuje się w temperaturze 10–15° przez dodanie 25 części 4N roztworu azotynu sodowego. Otrzymany roztwór

zlewa się z roztworem 19,9 części N,N-dwucyjanoetyloaniliny w 200 częściach dwumetyloformamidu, a następnie dodaje się tyle 4N roztworu octanu sodowego, aby mieszanina reakcyjna reagowała obojętnie na wskaźnik Kongo.

Uzupełnia się wodą do objętości 1 litra, po zakończeniu sprzęgania wytrąca się barwnik przez dodanie chlorku sodowego, sączy się i suszy. Barwnik barwi włókno poliakrylonitrylowe na czerwono-pomarańczowe odcienie o wybitnej trwałości na światło.

W analogiczny sposób otrzymuje się barwniki przez sprzęganie związku azowego wytworzonego według przykładu I ze składnikami podanymi w kolumnie II poniższej tabeli. Odcienie tych barwników podaje kolumna III.

Przykład Nr	II składnik bierny	III odcień
II	N,N-dwucyjano-3-metyloanilina	żółto-czerwony
III	N- β -cyjanoetylo-N- β I-hydroksyetyloanilina	czerwony
IV	N-metylo-N- β -cyjanoetyloanilina	czerwony
V	N,N-dwumetyloanilina	bordo
VI	N-etylo-N- β -hydroksyetyloanilina	fioletowy
VII	N,N-dwubenzylloanilina	czerwony
VIII	dwufenyloamina	brązowo-czerwony
IX	2-aminonaftalen	fioletowy
X	2-metyloindol	pomarańczowy
XI	metylopirazon-5	żółty

Przepis barwienia: 1 część barwnika otrzymanego według przykładu I ustęp 1–3 rozpuszczono w 5000 części wody z dodatkiem 2 części 40% kwasu octowego. Do tej kąpieli wprowadzono w temperaturze 60° 100 części wysuszonej przędzy ze stapli włókien poliakrylonitrylowych, w ciągu pół godziny podwyższono temperaturę do 100° i barwiono w ciągu godziny w temperaturze wrzenia. Następnie wyrób zabarwiony dobrze wypłukano i wysuszono.

Przykład XII. 25 ml roztworu rozcieńczonego wodą kwasu solnego zawierającego 3,86 części eteru 2-amino-5-nitro-4'-(α -N-chloropirydyno)-acetyldwufenyloвого, otrzymanego według przykładu I ustęp 1 i 2, dwuazuje się jak w przykładzie I, ustęp 3 i sprzęga z 1,99 częściami N,N-dwucyjanoetyloaniliny. Otrzymany barwnik wytrąca się przez dodanie bromku sodowego. Zdolność barwienia tego barwnika jest praktycznie taka sama jak barwnika wymienionego w przykładzie I.

Jeżeli zamiast N,N-dwucyjanoetyloaniliny zastosuje się składniki bierne wymienione w kolumnie II poniższej tabeli, to otrzymuje się barwniki o odcieniach wskazanych w kolumnie III.

Przykład Nr	II składnik bierny	III odcień
XIII	1,2-dwumetyloindol	pomarań- czowy
XIV	5-amino-1-fenylpirazol	żółty
XV	1-fenyl-3-metylopirazol	żółty
XVI	3-amino-4-metoksytoluen	bordo
XVII	N,N-dwuchloroetylo-1,3- -toluidyna	

Jeśli zamiast pirydyny zastosuje się równoważne ilości trójetyloaminy, N-metylopiperydyny lub N-metylomorfoliny, to otrzymuje się składnik dwuazowy, który po sprzęgnięciu z wyżej wymienionymi składnikami sprzęgania tworzy barwniki o podobnych właściwościach.

Przykład XVIII. 35 części eteru 2-acetyloamino-5-nitro-4I-chloroacetyldwufenyloвого wytworzonego według przykładu I, ustęp 1, rozpuszcza się w 100 częściach acetonu i po dodaniu 34 części piperydyny miesza się w ciągu 6 godzin w temperaturze 50°. Roztwór odsącza się od wydzielonych soli, a przesącz odparowuje. Oleistą pozostałość rozpuszcza się w 250 częściach 2N kwasu solnego i w celu odszczepienia grupy acetylowej miesza w ciągu 2 godzin w temperaturze 90°. 200 części tak otrzymanego roztworu wodnego zakwaszonego kwasem solnym i zawierającego 35,5 części eteru 2-amino-5-nitro-4I-(α ,N-piperydino)-acetyldwufenyloвого dwuazuje się w temperaturze 10–15° przez dodanie 25 części 4N roztworu azotynu sodowego. Otrzymany roztwór łączy się z roztworem 19,9 części N,N-dwucyjanoetyloaniliny w 200 częściach acetonu i następnie dodaje się taką ilość 4N roztworu octanu sodowego aby mieszanina reakcyjna wykazywała odczyn obojętny wobec wskaźnika Kongo. Przez dodanie wody uzupełnia się do 1 litra, a po zakończeniu sprzęgania barwnik wytrąca się przez dodanie chlorku sodu, po czym sączy się i suszy. Barwnik barwi włókno

Przykład Nr	II składnik bierny	III odcień
XIX	N,N-dwucyjanoetwylo-3- -metyloanilina	żółto-czer- wony
XX	N- β -cyjanoetylo-N- β I- -hydroksyetyloanilina	czerwony
XXI	N-metylo-N, β -cyjanoetylo- anilina	czerwony
XXII	N,N-dwumetyloanilina	bordo
XXIII	N-etylo-N- β -hydroksy- etyloanilina	fioletowy
XXIV	N,N-dwubenzylloanilina	czerwony
XXV	dwufenyloanilina	brązowo- czerwony
XXVI	2-aminonaftalen	fioletowy
XXVII	2-metyloindol	pomarań- czowy
XXVIII	1,2-dwumetyloindol	pomarań- czowy
XXIX	3-metylopirazon-5	żółty
XXX	N-etylo-2-naftyloamina	fioletowy

poliakrylonitrylowe na czerwono-pomarańczowe odcienie o doskonałej trwałości na światło.

W analogiczny sposób otrzymuje się barwniki ze składnikami biernymi podanymi w kolumnie II następującej tabeli, których odcienie podane są w kolumnie III.

Jeśli zamiast piperidyny zastosuje się równoważne ilości morfoliny, dwuetyloaminy lub dwumetyloaminy i postępuje się wtedy jak podano w ustępie 1, to otrzymuje się składniki czynne, które po sprzęgnięciu z wyżej wymienionymi składnikami biernymi dają barwniki o podobnych właściwościach.

Przykład XXXI. 35 części eteru 2-acetyloamino-5-nitro-4I-chloroacetyldwufenyloвого ogrzewa się do wrzenia z 25 częściami stężonego kwasu solnego i 50 częściami wody, pod chłodnicą zwrotną aż do całkowitego rozpuszczenia. Następnie mieszaninę chłodzi się, dodaje 200 części lodu, a potem szybko 25 części wodnego 4N roztworu azotynu sodowego. Otrzymany roztwór związku dwuazowego mieszając łączy się w temperaturze 0°C z roztworem 14,5 części 1,2-dwumetyloindolu w mieszaninie po 50 części kwasu octowego i wody w temperaturze 0°, a następnie dodaje się powoli 30 części krystalicznego octanu sodowego. Trudno rozpuszczalny barwnik odsącza się, przemyla wodą i suszy.

Wysuszony barwnik w postaci proszku ogrzewa się w 100 częściach pirydyny w ciągu godziny do temperatury 100°, a następnie oddestylowuje pod obniżonym ciśnieniem nadmiar pirydyny. Pozostałość rozpuszcza się na gorąco w mieszaninie 1000 części wody i 50 części kwasu octowego, odsącza się nieprzereagowany barwnik, a rozpuszczalny w wodzie barwnik wytrąca się z przesączu przez dodanie 50 części chlorku sodowego. Barwi on włókna poliakrylonitrylowe na pomarańczowe odcienie o dobrej trwałości na światło.

Podobne barwniki pomarańczowe otrzymuje się jeżeli zamiast pirydyny stosuje się trójetyloaminę N-metylomorfolinę lub N-metylopiperydynę.

Przykład XXXII. 10,5 części trudno rozpuszczalnego w wodzie barwnika azowego otrzymanego według przykładu XVIII uzupełnianego przez sprzęganie zdwuazowanego eteru 2-amino-5-nitro-4I-(α -dwumetyloamino)-acetyldwufenyloвого z N,N-bis-2-cyjanoetyloaniliną, rozpuszcza się w 250 częściach bezwodnego chlorobenzenu w temperaturze 100°, następnie w tej temperaturze zadaje się roztworem 3 części siarczanu dwumetylowego w 100 częściach bezwodnego chlorobenzenu i miesza się w ciągu 3 godzin. Czwartorzędową sól barwnika, która wytrąca się po oziębieniu, odsącza się, przemyla eterem naftowym i suszy. Barwi on włókna poliakrylonitrylowe z kąpieli wodnej na trwałe odcienie czerwono-pomarańczowe.

Podobne barwniki otrzymuje się, jeśli zamiast siarczanu dwumetylowego stosuje się 4 części chlorku benzylu.

Przykład XXXIII. Postępuje się jak w przykładzie I, ustęp 1 i 2, stosuje się jednak zamiast chlorku chloroacetylu 225 części B-chloropropionylu, a po reakcji z trójmetyloaminą i po zmydle-

niu grupy N-acetylowej otrzymuje się wodny roztwór zakwaszony kwasem solnym eteru 2-amino-5-nitro-4I-(B,N-chlorotrójmetyloamino)-propionylo-dwufenylu.

45 części tego roztworu zawierające 7,5 części składnika czynnego ochładza się do temperatury 0° przez dodanie 50 części lodu, a potem zadaje się 5 częściami 4N roztworu azotynu sodowego. Po czterogodzinnym mieszaniu usuwa się niewielki nadmiar azotynu przez dodanie 0,5 części kwasu sulfaminowego, a roztwór dwuazowy dolewa się do roztworu 2,5 części N,N-dwumetyloaniliny w 20 ml 1N kwasu solnego i 100 części lodu. Neutralizuje się mieszaninę wobec Kongo przez dodanie w ciągu godziny kroplami roztworu 4-n octanu sodowego. Następnie rozcieńcza się całość 500 częściami wody i wytrąca się barwnik przez dodanie 20 części bromku sodowego, przy czym barwnik po odsączeniu i wysuszeniu stanowi białkoczarne proszek, który barwi włókno poliacylonitrylowe na bordo odcienie z kąpieli słabego kwasu octowego.

Jeśli zamiast N,N-dwumetyloaniliny jako składnik bierny zastosuje się związki wymienione w kolumnie II następującej tablicy, to otrzymuje się inne barwniki, które na włóknach poliakrylonitrylowych dają wybarwienia o odcieniach wymienionych w kolumnie III.

Przykład Nr	II składnik bierny	III odcień
XXXIV	N,N-dwu-2-cyanoetylo- anilina	pomarań- czowo- czerwony
XXXV	N-metylo-N, β -cyjano- etyloanilina	czerwony
XXXVI	dwufenyloamina	brązowo- czerwony
XXXVII	2-metyloindol	pomarań- czowy
XXXVIII	3-metylopirazon-5	żółty
XXXIX	1-fenyl-3-metylopirazo- lon-5	żółty

Zamiast trójmetyloaminy wymienionej w pierwszym ustępie tego przykładu mogą być także za-

stosowane równoważne ilości trójetyloaminy, N-metylopiperydydy lub pirydydy, przy czym otrzymuje się składnik czynny, który po sprzęgnięciu z wyżej podanymi składnikami biernymi dostarcza barwników o podobnych właściwościach.

Zastrzeżenia patentowe

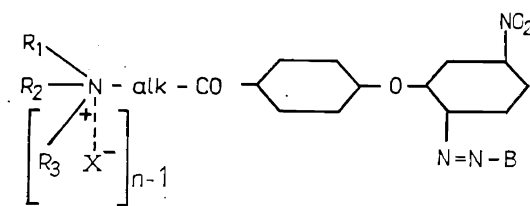
1. Sposób wytwarzania zasadowych barwników azowych o wzorze 1, w którym B oznacza resztę składnika biernego, zwłaszcza szeregu benzenowego, naftalenowego lub heterocyklicznego, „alk” oznacza ewentualnie rozgałęzioną grupę alkilenową, korzystnie grupę etylenową lub zwłaszcza metylenową, R₁, R₂ i R₃ oznaczają grupy: alkilową, aralkilową, lub cykloalkilową, przy czym R₁, R₂ i R₃ mogą tworzyć razem z atomem azotu pierścień heterocykliczny, X oznacza anion, a n wartość liczbowa 1 lub 2, **znamienny tym**, że zdwuazowaną aminę o wzorze 2, w którym R₁, R₂, R₃, X, n i „alk” mają wyżej podane znaczenie poddaje się sprzęganiu ze składnikiem biernym szeregu benzenowego, naftalenowego lub heterocyklicznego, lub barwnik azowy o wzorze 3, w którym Z oznacza dający się odszepić atom lub grupę zwłaszcza atom chlorowca lub ugrupowanie estrowe, a „alk” i B mają wyżej podane znaczenie, poddaje się reakcji z drugorzędową lub trzeciorzędową aminą o wzorach 4 lub 5, w których R₁, R₂ i R₃ mają wyżej podane znaczenie lub w przypadku otrzymywania barwników o wzorze 1, w którym n oznacza wartość liczbowa 2, barwnik azowy o wzorze 6, w którym R₁ i R₂, „alk” i B mają wyżej podane znaczenie traktuje się środkiem alkilującym o wzorze R₃X, w którym R₃ i X mają wyżej podane znaczenie.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako składnik bierny sprzęgania stosuje się związki z szeregu N-alkilowanych, N-aralkilowanych lub N-arylowanych fenyloamin lub naftyloamin, pirazonów lub 2-alkilowane indole.

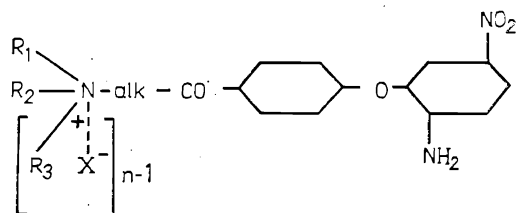
3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że stosuje się aminobenzen podstawiony przy grupie aminowej grupami alkilowymi lub zwłaszcza cyjanoalkilowymi i ewentualnie podstawiony w pierścieniu atomem chlorowca, grupą alkilową, alkoksylową lub acyloaminową.

Dokonano jednej poprawki

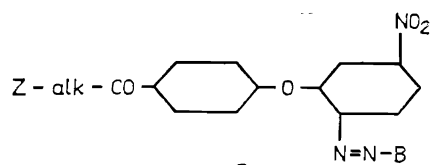




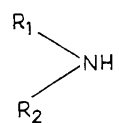
Wzór 1



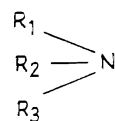
Wzór 2



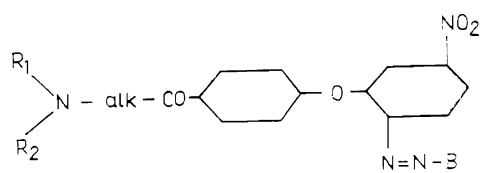
Wzór 3



Wzór 4



Wzór 5



Wzór 6