



URZĄD  
PATENTOWY  
PRL

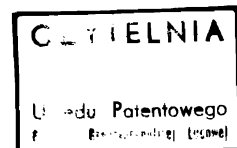
Patent tymczasowy dodatkowy  
do patentu nr ———

Int. Cl.<sup>3</sup> C09B 23/00

Zgłoszono: 84 01 03 (P. 245607)

Pierwszeństwo ———

Zgłoszenie ogłoszono: 84 11 08



Opis patentowy opublikowano: 1986 10 31

**Twórcy wynalazku:** Romuald Bartnik, Stanisław Leśniak, Grzegorz Młostoń,  
Tadeusz Zieliński

**Uprawniony z patentu tymczasowego:** Uniwersytet Łódzki, Instytut Chemii,  
Łódź (Polska)

### Sposób wytwarzania nowych barwników kationowych

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych barwników kationowych o ogólnym wzorze 1, w których R oznacza atom wodoru lub grupę nitrową, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> i R<sup>3</sup> oznaczają atomy wodoru lub chlorowca albo grupy takie, jak alkilowa, hydroksylowa, alkoksylowa, nitrowa lub dialkiloaminowa, a X<sup>-</sup> oznacza anion taki, jak Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub><sup>-</sup>, ZnCl<sub>3</sub><sup>-</sup>, ZnBr<sub>3</sub><sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> itp.

Barwniki te barwią włókna poliakrylonitrylowe, poliestrowe, poliamidowe i wełnę oraz skórę na kolory od żółtego do niebieskiego.

Sposobem według wynalazku poddaje się związek o ogólnym wzorze 2, w którym R ma wyżej podane znaczenie, w obecności kwasu protonowego lub kwasu Lewisa, kondensacji z aldehydem aromatycznym o ogólnym wzorze 3, w którym symbole mają wyżej podane znaczenie. Aldehyd o wzorze 3 stosuje się w ilości stechiometrycznej lub w niewielkim nadmiarze w wodnym, alkoholowym lub wodno-alkoholowym roztworze kwasu protonowego lub kwasu Lewisa względnie w nadmiarze kwasu protonowego takiego, jak kwas octowy, użytego równocześnie jako rozpuszczalnik. Kondensację prowadzi się w temperaturze podwyższonej, korzystnie w temperaturze 60–100°C. Czas reakcji, w zależności od rodzaju substratów i temperatury jej prowadzenia, wynosi od kilku minut do kilkunastu godzin.

Uzyskane sposobem według wynalazku nowe barwniki kationowe odznaczają się żywnością barwy i bardzo dobrymi odpornościami.

Wynalazek ilustrują następujące przykłady, w których procenty oznaczają procenty wagowe, a stopnie temperatury podano w stopniach Celsjusza:

**Przykład I.** 20,3 g 2', 3', 3'-trimetylo-3H-indolo [2,3-a]oksazolidyny rozpuszczono w 150 cm<sup>3</sup> 96% etanolu, zakwaszono stężonym kwasem solnym do pH = 3, dodano 15 g aldehydu p-(dimetyloamino)-benzoesowego i ogrzewano do wrzenia w ciągu 7 godzin. Po ochłodzeniu odparowano etanol, a pozostałość krystalizowano z 5% wodnego roztworu soli kuchennej. Otrzymano purpurowy barwnik o wzorze 1, w którym R, R<sup>1</sup> i R<sup>3</sup> oznaczają atomy wodoru, R<sup>2</sup> oznacza grupę dimetyloaminową, a X<sup>-</sup> oznacza Cl<sup>-</sup>.

**Przykład II.** 20,3 g 2', 3', 3'-trimetylo-3H-indolo [2,3-a]oksazolidyny, 13,6 g aldehydu anyżowego oraz 100 cm<sup>3</sup> lodowatego kwasu octowego ogrzewano do temperatury 90° w ciągu 5 godzin, ochłodzono do temperatury pokojowej, dodano 50 cm<sup>3</sup> nasyconego wodnego roztworu soli

kuchennej i odparowano do sucha, a pozostałość krystalizowano z wody. Uzyskano cytrynowo-żółty barwnik o wzorze 1, w którym R, R<sup>1</sup> i R<sup>3</sup> oznaczają atomy wodoru, R<sup>2</sup> oznacza grupę metoksyłową, a X<sup>-</sup> oznacza Cl<sup>-</sup>.

Przykład III. 24,8 g 5'-nitro-2', 3', 3'-trimetylo-3H-indolo [2,3-a]oksazolidyny rozpuszczono w 150 cm<sup>3</sup> 96% etanolu, dodano 14 g chlorku cynku oraz 18,6 g aldehydu p-bromobenzoesowego i ogrzewano do wrzenia w ciągu 7 godzin, a następnie odparowano do sucha i pozostałość krystalizowano z 5% wodnego roztworu soli kuchennej. Otrzymano żółty barwnik o wzorze 1, w którym R oznacza grupę nitrową, R<sup>2</sup> oznacza atom bromu, R<sup>1</sup> i R<sup>3</sup> oznaczają atomy wodoru, a X<sup>-</sup> oznacza ZnCl<sub>3</sub><sup>-</sup>.

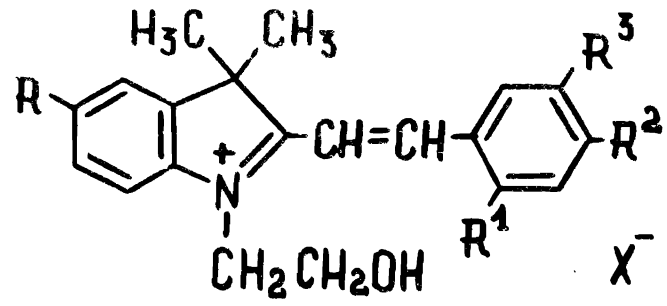
Postępując sposobami opisanymi w przykładach I-III otrzymano ponadto szereg barwników o wzorze 1 podanych poniżej w tabeli, w której określono znaczenia symboli R, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> i R<sup>3</sup> oraz barwy uzyskiwanych barwników:

T a b e l a

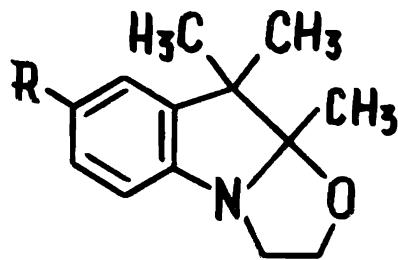
przykład	znaczenia symboli				barwa
	R	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	
1	2	3	4	5	6
IV	H	H	NO <sub>2</sub>	H	żółta
V	H	CH <sub>3</sub> O	CH <sub>3</sub> O	H	żółta
VI	H	CH <sub>3</sub> O	H	NO <sub>2</sub>	jasnożółta
VII	H	H	OH	H	łososiowa
VIII	NO <sub>2</sub>	H	H	H	jasnożółta
IX	NO <sub>2</sub>	H	Cl	H	jasnożółta
X	NO <sub>2</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	żółta
XI	NO <sub>2</sub>	H	CH <sub>3</sub> O	H	oranżowa
XII	NO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> O	CH <sub>3</sub> O	H	czerwonooranżowa
XIII	NO <sub>2</sub>	H	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	fioletowobłękitna
XIV	NO <sub>2</sub>	H	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	H	błękitna

## Z a s t r z e ż e n i e   p a t e n t o w e

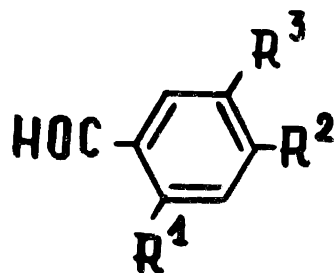
Sposób wytwarzania nowych barwników kationowych o ogólnym wzorze 1, w którym R oznacza atom wodoru lub grupę nitrową, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> i R<sup>3</sup> oznaczają atomy wodoru lub chlorowca albo grupy takie, jak alkilowa, hydroksylowa, alkoksylowa, nitrowa lub dialkiloaminowa, a X<sup>-</sup> oznacza anion taki, jak Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub><sup>-</sup>, ZnCl<sub>3</sub><sup>-</sup>, ZnBr<sub>3</sub><sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> itp, **znamienny tym**, że związek o ogólnym wzorze 2, w którym R ma wyżej podane znaczenie, poddaje się w obecności kwasu protonowego lub kwasu Lewisa kondensacji z aldehydem aromatycznym o ogólnym wzorze 3, w którym symbole mają wyżej podane znaczenie.



WZOR 1



WZOR 2



WZOR 3