

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

65997

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 02.VIII.1967 (P 122 026)

Pierwszeństwo: 05.VIII.1966 Szwajcaria

Opublikowano: 30.XII.1972

Kl. 22a,29/34

MKP C09b 29/34

UKD

Właściciel patentu: CIBA Société Anonyme, Bazylea (Szwajcaria)

Sposób wytwarzania nowych zasadowych barwników azowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych zasadowych barwników azowych nie zawierających kwaśnych grup nadających rozpuszczalność w wodzie, zwłaszcza grup sulfonowych i karboksylowych, o wzorze ogólnym, 1, w którym A oznacza resztę benzenową, zawierającą co najmniej jeden ujemny podstawnik umiejscowiony zwłaszcza w położeniu para do mostka azowego, Y oznacza atom tlenu lub siarki umiejscowiony w reszcie benzenowej oznaczonej symbolem A zwłaszcza w pozycji orto w stosunku do mostka azowego, B oznacza resztę składnika biernego, alk oznacza niższą ewentualnie rozgałęzioną grupę alkilenową, korzystnie grupę hydroksypropylenową ewentualnie acylowaną lub zwłaszcza grupę etylenową, X oznacza anion, w którym to związku pierścień pirydynowy ewentualnie podstawiony.

Sposób według wynalazku polega na tym, że sprzęga się zdwuazowane aminy o wzorze 2, w którym X, Y i A i alk mają wyżej podane znaczenie ze składnikiem biernym, lub barwnik azowy o ogólnym wzorze 3, w którym Z oznacza odszczepialny atom lub odszczepialną grupę, zwłaszcza atom chlorowca lub ugrupowanie estrowe, zaś alk, Y i B mają wyżej podane znaczenie, poddaje się reakcji z pirydyną.

Zdwuazowaną aminę o wzorze 2, w którym X, Y i A mają wyżej podane znaczenie można sprzęgać z dowolnym składnikiem biernym.

2

Związki o wzorze 2 można wytworzyć drogą kondensacji alkilowego eteru siarczanu lub chloroalkiloeteru acyloaminofenolu zawierającego ujemny podstawnik w pierścieniu fenyłowym jak np. 4-nitro-2,p-chloroetoksy-1-acetyloaminobenzenu, z pirydyną i następne odszczepienie grupy acylowej.

Jako składowe barwnika stosuje się związki o wyżej podanych wzorach, w których alk oznacza grupy o wzorach $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{O-acyl})-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2(\text{CH}_3)-$ lub zwłaszcza $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, zaś B oznacza składnik bierny z szeregu benzenu, naftalenu, lub szeregu heterocyklicznego.

Korzystnie stosuje się pochodne aminobenzenu, które przy grupie aminowej zawierają podstawnik alkilowy lub zwłaszcza cyjanoalkilowy i ewentualnie są podstawione w pierścieniu chlorowym, grupą alkilową, alkoksylową lub acyloaminową.

Również odpowiednie są N-alkilowane, N-aralkilowane lub N-arylowane fenyloaminy lub naftyloaminy, 5-pirazolony lub 2-alkilowane midole. Określenie podstawniki elektroujemne względnie podstawniki drugiego rzędu obejmuje takie podstawniki, które przy podstawieniu elektrofilowym kierują nowy podstawnik wprowadzany do pierścienia benzenowego w położenie meta.

Podstawniki te tworzą z pierścieniem aromatycznym wiązania charakteryzujące się momentem dipolowym większym od jednostki Debye'a, przy

czym dodatni koniec dipolu umiejscowiony jest przy pierścieniu arometycznym.

Jako przykład wymienia się związki dwuazowe wytworzone z takich amin zwłaszcza z aminy o wzorach ogólnych 4 i 5, w których to wzorach Q oznacza podstawnik ujemny taki jak wyżej określony np. grupę arylo-SO₂- lub alkanosulfonylową, grupę o wzorze 6 (w którym symbol n oznacza wartość liczbowa całkowitą nie większą od 7, a R₆ oznacza grupę alkilową lub arylową lub atom wodoru), grupę nitrylową, lub korzystnie grupę nitrową, a jeden z symboli V oznacza grupę alkoksypirydyniową lub alkilotipirydyniową, natomiast drugi symbol V oznacza grupę alkilową lub atom chloru, bromu albo wodoru.

Jako składniki czynne tego rodzaju odpowiednie są, np. eteretylowe: 5-nitro-2-aminotiofenolu, 4-nitro-2-aminofenolu, 4,6-dwunitro-2-amino-fenolu, 5-metanosulfonylo lub 5-nitro-2-aminofenolu, 5-nitro-4-chloro-2-aminofenolu, 4-nitro-3-aminofenolu, 6-nitro-4-chloro-3-aminofenolu, amidu lub N-metyloamidu kwasu 4-chloro-2-aminofenolu-5-sulfonowego lub 3-nitro-4-aminofenolu, które w pozycji B zawierają reszty pirydyniowe, jak i odpowiednie β-hydroksy- lub β-acyloksypropyloetery tych związków, a w których reszta pirydyniowa jest umiejscowiona w położeniu γ łańcucha propylenowego.

Związki o wzorze 2 po zdwuazowaniu mogą być sprzęgane według wyżej podanego pierwszego warianu, ze składnikiem biernym nie zawierającym kwaśnych grup nadających rozpuszczalność w wodzie, jak np. szeregu benzenu lub naftalenu lub z szeregu heterocyklicznego. Jako takie składniki z szeregu benzenowego można wymienić oprócz fenoli jak p-krezol, zwłaszcza aminobenzenu, np. 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-benzylloanilina, N-n-butylo-N,β-chloroetyloanilina, N-metylo-N,β-cyanoetyloanilina, N-metylo-N,β-hydroksyetyloanilina, N-etylo-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-(β-acetoksyetylo)-anilina, N-etylo-N,β-hydroksy-γ-chloropropyloanilina, N,N-dwu-(β-cyanoetylo)-anilina, N,N-dwu-(β-cyanoetylo)-3-metyloanilina, N,β'-cyanoetylo-N,β''-hydroksyetylo-3-chloroanilina, N,N-dwu-(β-cyanoetylo)-3-metoksyanilina, N,β'-cyanoetylo-N,β''-hydroksyetylo-3-ureidoanilina, N,N-dwumetylo-3-acetyloaminoanilina, N-etylo-N,β-cyanoetylo-3-acetyloaminoanilina, N,N-dwu-β-cyanoetylo-2-metoksy-5-acetyloaminoanilina, N,N-dwu-(β-cyanoetylo)-anilina, N-metylo-N-fenacyloanilina, N,β-cyanoetylo-2-chloroanilina, N,N-dwuetylo-3-trófluorometyloanilina, N-etylo-N-fenyloanilina, dwufenyloanilina, N-metylosdufenyloamina, N-metylo-4-etoksydufenyloamina lub N-fenylomorfolina, jak również np. aminy o wzorze 7, w którym R'₁ ozna-

R'₂ oznacza grupę cyanoalkoksyalkilową, R'₃ oznacza atom wodoru, grupę cyanoalkoksyalkilową lub acyloksyalkilową, a R'₄ oznacza atom wodoru, ewentualnie podstawioną grupę alkilową, cykloalkilową lub alkoksylową, lub resztę benzenową, a zwłaszcza aminy o wzorze 8, w którym R'₁ i R'₄ mają wyżej podane znaczenie.

Szczególnie cenne barwniki otrzymuje się przy użyciu składników biernych o wzorach 9 i 10, a których to wzorach R'₁ ma wyżej podane znaczenie, a X₂ oznacza grupę acyloaminową i w którym alk oznacza np. grupę metylową, etylową lub propylową.

Jako przykłady takich składników biernych wymienia się związki o wzorach 11—19.

Spśród składników biernych szeregu naftalenu oprócz naftoli można wymienić np. 1 lub 2-naftyloaminy, jak i 2-fenyloaminonaftalen, 1-dwumetyloaminonaftalen lub 2-etyloaminonaftalen, ponadto amid kwasu 2-aminonaftaleno-3-karboksylowego amid 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-oksyetylowy 2-aminonaftaleno-3-karboksylowego, ester fenylowy kwasu 2-aminonaftaleno-3-karboksylowego. Z szeregu składników azowych heterocyklicznych można wymienić np. indole, jak 2-metyloindol, 2,5-dwumetyloindol, 2,4-dwumetylo-7-metoksyindol, 2-fenylo- lub 2-metylo-5-etoksyindol, 2-metylo-5-lub 6-chloroindol, 1,2-dwumetyloindol, 1-metylo-2-fenyloindol, 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-fenyloindol, 1-cyanoetylo-2,6-dwumetyloindol, ponadto pirazol, jak np. 1-fenylo-5-aminopirazol lub 3-metylopirazon-5 lub 1-fenylo-3-metylopirazon-5, 1,3-dwumetylopirazon-5, 1-butylo-3-metylopirazon-5, 1-oksyetylo-3-metylopirazon-5, 1-cyanoetylo-3-metylopirazon-5, 1-(o-chlorofenyl)-3-metylopirazon-5, 3-karbometyksypirazon-5, chinoliny, jak 1-metylo-4-hydroksychinolon-2 lub N-etylo-3-oksy-7-metylo-1,2,3,4-czterowodorochinolina lub pirymidyny, jak kwas barbiturowy, a również 1,3-indandion, 1,8-naftindandion lub dimedon.

Zamiast jednorodnego składnika dwuazowego można również zastosować mieszaninę dwu lub więcej dwuazowych składników według wynalazku, a zamiast jednego składnika biernego mieszaninę dwu lub kilku składników biernych według wynalazku.

Wymienione składniki dwuazowe są dwuazowane według znanych sposobów np. za pomocą kwasu mineralnego, zwłaszcza kwasu solnego i azotynu sodowego lub np. za pomocą roztworu kwasu nitrozylosiarkowego w stężonym kwasie siarkowym.

Proces sprzęgania można prowadzić według znanych sposobów np. w środowisku obojętnym do kwaśnego, ewentualnie w obecności octanu sodowego lub podobnego, substancji buforowych wpływających na szybkość sprzęgania lub katalizatorów, jak np. pirydyna lub jej sole. Ponadto nowe barw-

niki mogą być wytwarzane według wyżej podanego drugiego wariantu przez amidowanie w ten sposób, że barwnik o wzorze 3, w którym Z oznacza grupę zdolną do reakcji lub atom zdolny do reakcji to jest np. grupę β -sulfato lub β -chloroetyloaminową lub atom chlorowca, poddaje się reakcji z pirydyną. Wyjściowe barwniki azowe stosowane w tym wariantie mogą być wytworzone z odpowiednich składników drogą sprzegania według wyżej podanych metod. Reakcję z pirydyną prowadzi się korzystnie w podwyższonej temperaturze przy nadmiarze aminy ewentualnie w obecności rozpuszczalnika.

Sole barwników ewentualnie oczyszcza się przez rozpuszczenie ich w wodzie i odsączenie od ewentualnie nieprzereagowanego barwnika wyjściowego, po czym z wodnego roztworu wydziela się ponownie barwnik w znany sposób przez wysolenie za pomocą rozpuszczalnych w wodzie soli, np. chlorku sodu.

Czwartorzędowane barwniki otrzymane według wynalazku zawierają korzystnie jako anion resztę silnego kwasu np. kwasu siarkowego lub ich pół-ester lub resztę kwasów alkilo- lub arylosulfonowych lub jon halogenowy. Wymienione aniony, wprowadzone sposobem według wynalazku do cząsteczki barwnika mogą być również zastąpione przez aniony innych kwasów nieorganicznych, np. kwasu fosforowego, siarkowego lub kwasów organicznych, jak np. kwas mrówkowy, lub octowy, chlorooctowy, szczawiowy, mlekowy lub winowy; w pewnych przypadkach barwniki te mogą być stosowane w postaci wolnych zasad. Sole barwników mogą być stosowane w postaci soli podwójnych, np. z halogenkami pierwiastków drugiej grupy układu okresowego, zwłaszcza z chlorkiem cynku lub kadmu.

Barwniki, względnie sole barwników ze czwartorzędowanymi grupami aminowymi, otrzymane sposobem według wynalazku są odpowiednie do barwienia i drukowania najróżnorodniejszych syntetycznych włókien, jak np. włókna polichlorowinyłowe, poliamidowe, polimetanowe, ponadto włókien z poliestrów aromatycznych kwasów dwukarboksylowych jak np. włókna polietylenotereftalowe, zwłaszcza jednak włókien poliakrylonitrylowych lub poliwinylidenocyjanidowych (Darvan).

Określenie włókna poliakrylonitrylowe obejmuje zwłaszcza polimery, które zawierają więcej niż 80% np. 80—95% akrylonitrylu obok 5—20% octanu winylu, winylpirydyny, chlorku winylu, chlorku winylidenu, kwasu akrylowego, estru kwasu akrylowego, kwasu metakrylowego, estru kwasu metakrylowego itp. Produkty te są znane jako „Aerilen 1656” (The Chemstrand Corporation, Decatur, Alabama, St. Zjedn. Am.), „Acrilan 41” (The Chemstrand Corporation), „Creslan” (American Cyanamid Company), „Orlon 44” (Du Pont), „Crylor HH” (Soc. Rhodiacéta SA, Francja), „Leacril N” (Applicazioni Chimice Società per Azioni, Włochy), „Dynel” (Union Carbide Chem. Corp.), „Exlan” (Japan. Exlan Industry Co., Japonia), „Vonnal” (Mitsubishi, Japonia), „Verel” (Tennessee Eastman, St. Zjedn. Am.), „Zefran” (Dow Chemical, St. Zjedn. Am.), „Wolcylon” (Filmfabrik Agfa Wolfen), „Saaniw” (ZSRR) i również „Orlon 42”, „Dralon”, „Courtelle” itp.

Włókna ta ewentualnie stosowane w postaci mieszaniny można wybarwić za pomocą nowych barwników w intensywnych i równych odcieniach o dobrej odporności na światło i dobrej odporności ogólnej, zwłaszcza dobrej odporności na pranie, pot, sublimację, mięcie, dekatyzowanie, prasowanie, tarcie, karbonizowanie, wodę, wodę morską, czyszczenie na sucho, ponowne barwienie i rozpuszczalniki.

Nowe barwniki wykazują między innymi również dobrą stabilność w dużym zakresie wartości pH, dobre powinowactwo np. w wodnych roztworach o rozmaitych wartościach pH i dobrą odporność na gotowanie. Ponadto, nowe barwniki wykazują w ogólności dobrą rezerwę na wełnie i innych naturalnych lub syntetycznych włóknach poliamidowych.

Czwartorzędowane barwniki rozpuszczalne w wodzie są na ogół mało wrażliwe na elektrolity i charakteryzują się wybitnie dobrą rozpuszczalnością w wodzie lub rozpuszczalnikach organicznych. Proces barwienia czwartorzędowanymi barwnikami rozpuszczalnymi w wodzie prowadzi się na ogół w wodnym środowisku obojętnym lub kwaśnym, w temperaturze wrzenia, pod ciśnieniem atmosferycznym lub w zamkniętym naczyniu w podwyższonej temperaturze i przy podwyższonym ciśnieniu. Środki wyrównujące nie przeszkadzają, nie są jednak w tym procesie konieczne.

Wymienione barwniki są również odpowiednie zwłaszcza do barwienia trójdromowego. Barwniki te ze względu na odporność na hydrolizę mogą być z powodzeniem stosowane do barwienia w podwyższonych temperaturach jak i barwienia w obecności wełny. Mogą one być używane do drukowania materiałów włóknistych np. przy użyciu pasty drukarskiej, zawierającej ten barwnik obok środków pomocniczych ogólnie stosowanych w drukarstwie. Nadają się one poza tym do barwienia w masie produktów polimeryzacji akrylonitrylu, jak również innych ewentualnie rozpuszczalnych polimerów na odcienie odporne na światło i pranie, ponadto do barwienia farb olejnych lub lakierów, jak również do barwienia bawełny, zwłaszcza bawełny bejcowanej, celulozy, celulozy regenerowanej i papieru.

Wymienione barwniki mogą być również nanoszone przez drukowanie zamiast przez impregnację. W tym celu stosuje się na przykład farbę drukarską, która oprócz zwykłych środków pomocniczych jak środki zwilżające i zagęszczające zawiera doskonale zdyspergowany barwnik ewentualnie w mieszaninie z jednym z wyżej wymienionych barwników do bawełny, ewentualnie w obecności mocznika i/lub środka wiążącego kwas.

Sposób według wynalazku ilustruje niżej podane przykłady, w których część oznaczają części wagowe o ile nie zaznaczono inaczej, procenty oznaczają procenty wagowe a temperatury podano w stopniach Celsjusza.

Przykład I. 240 części eteru 2-hydroksyetylowego 2-acetyloamino-5-nitrofenolu rozprowadzono w 320 częściach pirydyny i do otrzymanej mieszaniny, w temperaturze 20° dodano 200 części p-toluenosulfochlorku. Następnie mieszano jeszcze 1 godzinę w temperaturze pokojowej, mieszaninę

reakcyjną rozcieńczono 4000 częściami wody i wytrącony ester odsączono.

364 części tego estru i 240 części pirydyny mieszano w ciągu 2 godzin w temperaturze 130—135°, po ochłodzeniu zalano 1200 częściami wody i 400 częściami stężonego kwasu solnego. W celu zmydlenia grupy acetylowej mieszano w ciągu 1 godziny w temperaturze 100°. Otrzymany wodny roztwór w którym zawartość kwasu solnego oznacza się przez miareczkowanie roztworem azotynu, można jako taki zastosować do dwuazowania. Produkt reakcji chlorek 2-(2'-amino-5'-nitro)-fenoksyetylopirydyniowy można również wyodrębnić w postaci stałej przez wysolenie roztworu wodnego chlorkiem sodowym.

Przykład II. 92 części amidu kwasu 2-acetyloaminofenylo-5-sulfonowego, 27 części wody, 40 części 40% ługu sodowego i 95 części estru β -chloroetylowego kwasu p-toluenosulfonowego mieszano w ciągu 2 godzin w temperaturze wrzenia pod chłodnicą zwrotną. Powstałą krystaliczną breję rozcieńczono wodą, odsączono i wysuszono. 30 części tak otrzymanego eteru fenolowego, 21 części pirydyny i 0,2 części jodku sodowego mieszano w ciągu 40 godzin w temperaturze 120—130°. Otrzymaną masę półpłynową rozpuszczono w 400 częściach wody i po dodaniu 50 części stężonego kwasu solnego utrzymywano w temperaturze wrzenia w ciągu 2 godzin. Otrzymany wodny roztwór chlorku 2-(2-amino-5-aminosulfonylo)-fenoksy-N-etylopirydyniowego można bezpośrednio stosować do dwuazowania.

W taki sam sposób poddaje się reakcji zamiast amidu kwasu 2-acetyloaminofenylo-5-sulfonowego również dwumetyloamid kwasu 2-acetyloamino-4-chlorofenylo-5-sulfonowego, 2-acetyloamino-5-nitrofenol lub tiofenol lub 2-acetyloamino-5-metylo-sulfonylofenol.

Do reakcji z β -chloroetylowym eterem fenolu można zamiast pirydyny stosować z podobnie dobrym wynikiem również 2-, 3- lub 4-metylopirydynę.

Przykład III. 47 części 2-acetyloamino-4-chloro-5-nitrofenolu, 26 części 30%-owego ługu sodowego, 30 części wody i 47,3 części estru β -chloroetylowego kwasu p-toluenosulfonowego miesza się w ciągu 3 godzin pod chłodnicą zwrotną. Ochłodzoną mieszaninę rozcieńcza się 500 częściami wody, nierozpuszczalny w wodzie produkt reakcji odsącza się i przemycza wodą.

29,3 części tak otrzymanego estru β -chloroetylowego 2-acetyloamino-4-chloro-5-nitrofenolu, 24 części pirydyny i 0,5 części jodku sodowego mieszano w temperaturze 100°C w ciągu 24 godzin. Rozcieńczono 500 częściami wody, przez dodanie 25 części stężonego kwasu solnego, zakwaszono do odczynu kwaśnego wobec wskaźnika kongo i odsączono niewielką ilość nierozpuszczalnej żywicy. Po dodaniu dalszych 30 części stężonego kwasu solnego mieszano w ciągu 2 godzin w temperaturze 90—95°, a następnie pozostawiono do ochłodzenia. Otrzymany kwaśny roztwór wodny może być bezpośrednio stosowany do wytwarzania barwnika, lecz składnik dwuazowy daje się wydzielić w po-

staci stałej przez wysolenie lub zobojętnienie wodnego roztworu.

Przykład IV. 140 części kwaśnego roztworu wodnego, zawierającego 29,6 części chlorku 2-(2-amino-5-nitro)-fenoksyetylopirydyniowego rozcieńczono 140 częściami lodowatego kwasu octowego, ochłodzono do temperatury 0° i dwuazowano przez dodanie 25 części 4-N wodnego roztworu azotynu sodowego. Następnie niewielki nadmiar azotynu usunięto za pomocą kwasu sulfaminowego, roztwór zmieszano z roztworem 21,3 części N,N-bis-(2-cyanoetylo)-3-metyloaniliny w 200 częściach lodowatego kwasu octowego, całość mieszano w ciągu około godziny i następnie rozcieńczono 1000 częściami wody i zobojętniono mieszaninę wobec kongo przez dodanie 75 części krystalicznego octanu sodowego. Z roztworu barwnika o barwie ciemnoczerwonej otrzymano barwnik przez wysolenie chlorkiem sodu. Barwi on włókno poliakrylonitrylowe na czyste odcienie czerwone o doskonałej odporności na światło.

Jeśli zamiast N,N-dwa-(2-cyanoetylo)-3-metyloaniliny zastosuje się składniki bierne podane w tablicy I w kolumnie 2, to otrzymuje się dalsze trwałe barwniki, które barwią włókno poliakrylonitrylowe na odcienie wymienione w kolumnie 3.

Tablica I

Nr	Składniki bierne	Odcienie
1	3-metylopirazon-5	żółty
2	1-fenylo-3-metylopirazon-5	"
3	N,N-bis-(2-cyanoetylo)-1-aminobenzen	pomarańczowy
4	2-metyloindol	"
5	1,2-dwumetyloindol	"
6	N-metylo-N-(2-cyanoetylo)-1-aminobenzen	czerwony
7	dwufenyloamina	"
8	N,N-dwumetyloanilina	bordo
9	2-aminonaftalen	"

Przykład V. 30 części eteru β -pirydinioetylowego 2-amino-4-chloro-5-nitrofenolu otrzymanego według przykładu III rozpuszczono w mieszaninie 30 części stężonego kwasu solnego i 400 części lodowatej wody i dwuazowano w temperaturze 0° przez dodanie 25 części 4-n wodnego roztworu azotynu sodowego. Roztwór dwuazowy dał się rozprowadzić w roztworze 10 części 3-metylopirazonu-5, 10,6 części bezwodnego węglanu sodowego w 500 częściach wody.

Po zakończonym sprzęganiu, całkowicie wytrącony barwnik odsączono i przemyto wodą. Otrzymano po wysuszeniu żółty barwnik w postaci proszku, przy pomocy którego otrzymano z kąpieli wodnej zakwaszonej kwasem octowym trwałe odcienie żółte na włóknie poliakrylonitrylowym.

W tablicy II podano dalsze barwniki otrzymane przez sprzęganie według przykładów IV, V, w których składniki czynne opisane są w przykładach I—III.

Nr	Wzór	Odcień na tkaninach z poliakrylonitrylu
1	wzór 20	czerwonawo-żółty
2	„ 21	czerwony
3	„ 22	pomarańczowy
4	„ 23	czerwony

Przykład VI. 35,5 części barwnika monoazowego o wzorze 24 rozpuszczono w 300 częściach pirydyny i w temperaturze 10–15° zadano 22 częściami sproszkowanego p-toluenosulfochloru. Mieszano w ciągu 6 godzin w temperaturze 10–15°, wytrącono zestryfikowany barwnik przez rozcieńczenie 1500 częściami wody, po czym odsączono i wysuszono. 10,2 części zestryfikowanego barwnika, 100 części alkoholu etylowego i 5 części pirydyny i ogrzewano do wrzenia w ciągu 4 godzin pod chłodnicą zwrotną aż próbka przy rozcieńczaniu wodą nie wykazywała zmętnienia.

Odparowano pod obniżonym ciśnieniem do sucha, pozostałość rozprowadzoną w 500 częściach 2%-owego kwasu octowego i wytrącono z roztworu wodnego barwnik przez dodanie 20 części bromku sodowego. Barwi on włókna poliakrylonitrylowe na odcienie pomarańczowe o bardzo dobrej odporności na światło.

Przepis barwienia: 1 część barwnika otrzymanego według sposobu opisanego w pierwszej części przykładu IV rozpuszczono w 5000 częściach wody z dodatkiem 2 części 40%-owego kwasu octowego. Do tej kąpieli barwiącej wprowadzono w temperaturze 60° 100 części wysuszonych nici z ciętego włókna poliakrylonitrylowego. W ciągu pół godziny podwyższono temperaturę do 100° i barwiono godzinę w temperaturze wrzenia. Następnie wybarwiono dobrze wypłukano i wysuszono.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania nowych zasadowych barwników azowych nie zawierających kwaśnych grup nadających rozpuszczalność w wodzie, zwłaszcza grup sulfonowych i karboksylowych, o wzorze ogólnym 1, w którym A oznacza resztę benzenową zawierającą co najmniej jeden ujemny podstawnik umiejscowiony zwłaszcza w położeniu para do

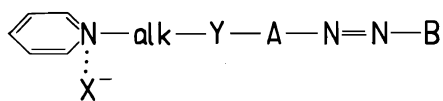
mostka azowego, Y oznacza atom tlenu lub siarki umiejscowiony w reszcie benzenowej oznaczonej symbolem A zwłaszcza w pozycji orto do mostka azowego, B oznacza resztę składnika biernego, alk oznacza niższą ewentualnie rozgałęzioną grupę alkenową, korzystnie grupę hydroksypropylenową ewentualnie acylowaną lub zwłaszcza grupę etylenową, X oznacza anion, a w którym to związku pierścień pirydyniowy jest ewentualnie podstawiony, **znamienny tym**, że sprzęga się zdwuazowane aminy o wzorze 2, w którym X, Y, A i alk mają wyżej podane znaczenie, z dowolnym składnikiem biernym, lub barwnik azowy o ogólnym wzorze 3, w którym Z oznacza odszczepialny atom lub odszczepialną grupę, zwłaszcza atom chlorowca lub ugrupowanie estrowe, zaś alk, Y i B mają wyżej podane znaczenie, poddaje się reakcji z pirydyną.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako składowe barwnika stosuje się związki o wzorach podanych w zastrz. 1, w których alk oznacza grupę o wzorach $-\text{CH}_2-\text{CH}_2(\text{CH}_3)-$ lub $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{O-acyl})-\text{CH}_2-$, a zwłaszcza o wzorze $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, zaś B oznacza bierny składnik sprzęgania z szeregu benzenu, naftalenu lub szeregu heterocyklicznego.

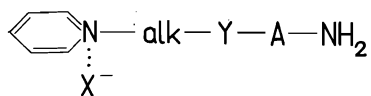
3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że stosuje się składnik bierny z szeregu N-alkilowanych, N-aralkilowanych lub N-arylowanych feniloamin lub naftyloamin, 5-pirazolonów lub 2-alkilowanych indoli.

4. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że stosuje się aminobenzeny, które przy grupie aminowej zawierają podstawnik alkilowy lub zwłaszcza cyjanoalkilowy i ewentualnie są podstawione w pierścieniu chlorowcem, grupą alkilową, alkoksylową lub acyloaminową.

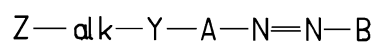
5. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że stosuje się związek dwuazowy z amin o wzorach 4 lub 5, w których Q oznacza podstawnik ujemny, taki jak zwłaszcza grupa arylo- SO_2- lub alkanosulfonową, grupa o wzorze 6 (w którym n oznacza wartość liczbowa całkowitą nie większą od 7, a R_s oznacza grupę alkilową lub arylową lub atom wodoru), grupę nitrylową lub korzystnie grupę nitrową, a jeden z symboli V oznacza grupę alkoksypirydyniową, lub alkilotiopyridyniową, a drugi symbol V oznacza grupę alkilową lub atom chloru, bromu albo wodoru.



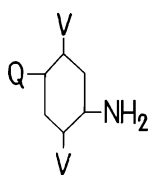
Wzór 1



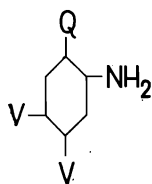
Wzór 2



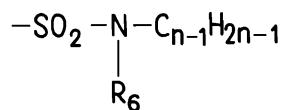
Wzór 3



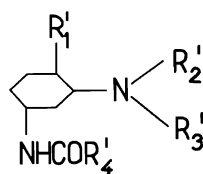
Wzór 4



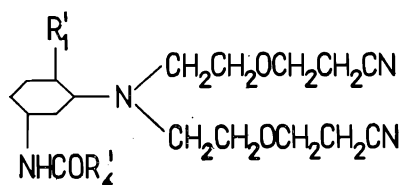
Wzór 5



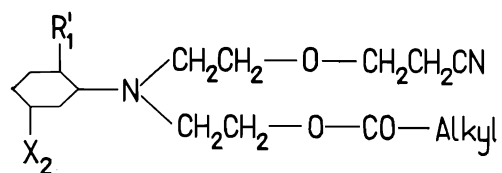
Wzór 6



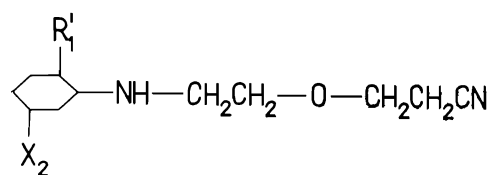
Wzór 7



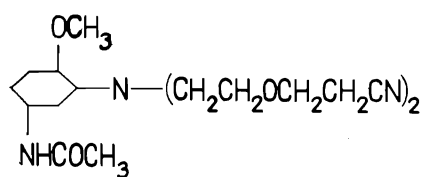
Wzór 8



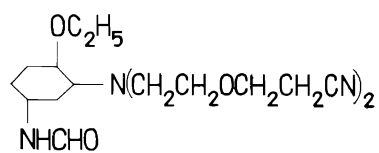
Wzór 9



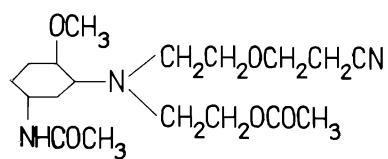
Wzór 10



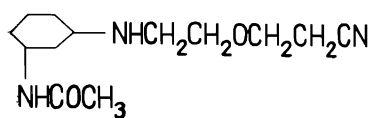
Wzór 11



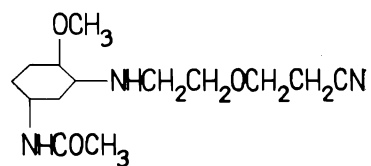
Wzór 12



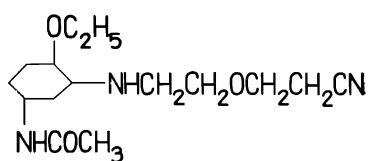
Wzór 13



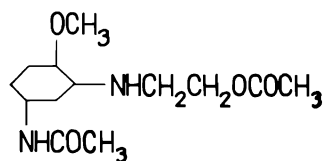
Wzór 14



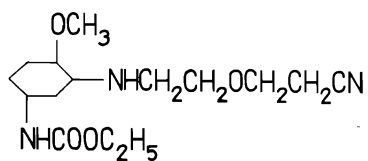
Wzór 15



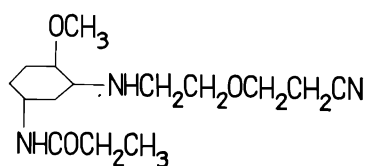
Wzór 16



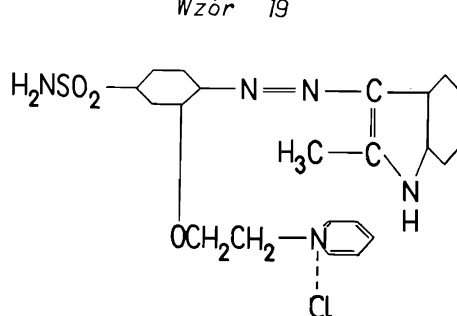
Wzór 17



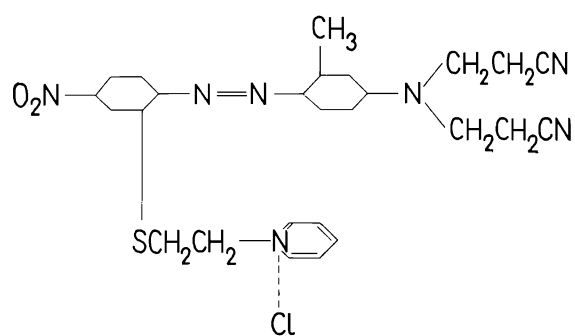
Wzór 18



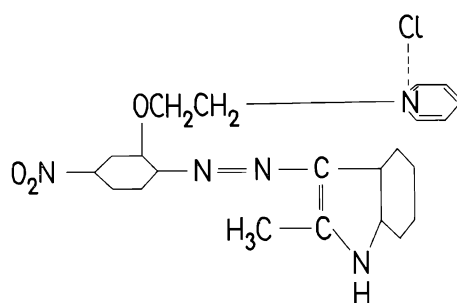
Wzór 19



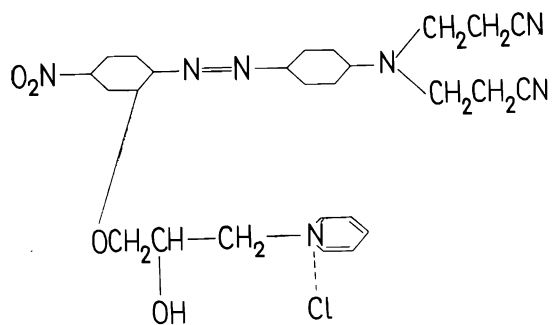
Wzór 20



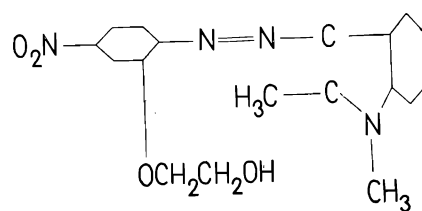
Wzór 21



Wzór 22



Wzór 23



Wzór 24