



URZĄD  
PATENTOWY  
PRL

# OPIS PATENTOWY

57829

Patent dodatkowy  
do patentu \_\_\_\_\_

Zgłoszono: 28.VI.1966 (P 115 336)

Pierwszeństwo: 01.VII.1965 Szwajcaria

Opublikowano: 30.VIII.1969

Kl. 22 <sup>a, 1/28</sup> ~~b, 3/02~~

MKP C 09 b 1/28

UKD

Właściciel patentu: CIBA Société Anonyme, Bazylea (Szwajcaria)

## Sposób wytwarzania nierozpuszczalnych w wodzie barwników antrachinonowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nierozpuszczalnych w wodzie barwników antrachinonowych o wzorze 1, w którym A, B<sub>1</sub> i B<sub>2</sub> oznaczają atomy wodoru lub reszty alkilowe ewentualnie podstawione, a R oznacza resztę arylową, zwłaszcza benzenową, mającą co najmniej jedną grupę wodorotlenową, alkoksy, fenoksy lub acylooksy w położeniu orto lub para względem reszty antrachinonowej, a n oznacza liczbę 0,5—2,5.

Stwierdzono, że związki te wytwarza się jeśli dwuhydroksydwuaminoatrachinon o wzorze 2, w którym A, B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub> i R mają wyżej podane znaczenie traktuje się środkami chlorowcującymi, zwłaszcza wolnymi chlorowcami jak chlor lub szczególnie brom.

Jako przykłady takich dwuhydroksydwuaminoantrachinonów należy wymienić: 1,5-dwuhydroksy-4,8-dwuamino-2-/4'-hydroksyfenylo-antrachinon,

1,5-dwuhydroksy- 4,8 -dwuamino-2-(4'-hydroksy-3'-chlorofenylo)-antrachinon,

1,5-dwuhydroksy-4,8-dwuamino-2-(4'-hydroksy-3'-chlorofenylo)-antrachinon,

1,5-dwuhydroksy- 4,8 -dwuamino-2-(4'-metoksyfenylo)-antrachinon,

1,5-dwuhydroksy- 4,8 -dwuamino-2-(4'-hydroksy-3'-metylofenylo)-antrachinon,

1,5-dwuhydroksy- 4,8 -dwuamino-2-(4'-hydroksy-2'-metylofenylo)-antrachinon,

1,5-dwuhydroksy- 4,8 -dwuamino-2-(2'-hydroksy-5'-metylofenylo)-antrachinon,

2

1,5-dwuhydroksy- 4,8 -dwuamino-2-(2'-hydroksy-5'-etylofenylo)-antrachinon,

1,5-dwuhydroksy- 4,8 -dwuamino-2-(4'-hydroksy-3'-amylofenylo)-antrachinon,

5 1,5-dwuhydroksy- 4,8 -dwuamino-2-(2'-hydroksy-5'-amylofenylo)-antrachinon,

1,5-dwuhydroksy- 4,8 -dwuamino-2-(2'-hydroksy-5'-oktylofenylo)-antrachinon,

10 1,5-dwuhydroksy- 4,8 -dwuamino-2-(2'-hydroksy-5'-cykloheksylofenylo)-antrachinon,

1,5-dwuhydroksy- 4,8 -dwuamino-2-(4'-hydroksy-3'-fenylofenylo)-antrachinon,

1,5-dwuhydroksy- 4,8 -dwuamino-2-(2'-hydroksy-5'-fenylofenylo)-antrachinon,

15 1,5-dwuhydroksy- 4,8 -dwuamino-2-(4'-hydroksy-3',5'-dwumetylofenylo)-antrachinon,

1,5-dwuhydroksy- 4,8 -dwuamino-2-(3', 4'-dwumetoksyfenylo)-antrachinon,

20 1,5-dwuhydroksy- 4,8 -dwuamino-2-(2', 5'-dwumetoksyfenylo)-antrachinon,

1,5-dwuhydroksy- 4,8 -dwuamino-2-(4'benzyloksyfenylo)-antrachinon,

1,5-dwuhydroksy- 4,8 -dwuamino-2-(4'-hydroksy-3'-metoksyfenylo)-antrachinon,

25 1,5-dwuhydroksy- 4,8 -dwuamino-2-(3', 4'-dwydroksyfenylo)-antrachinon,

1,5-dwuhydroksy- 4,8 -dwuamino-2-(2', 4'-dwydroksyfenylo)-antrachinon,

30 1,5-dwuhydroksy- 4,8 -dwuamino-2-(2', 5'-dwydroksyfenylo)-antrachinon,

1,5-dwuhydroksy- 4,8 -dwuamino-2-(2', 4', 6'-trójhydroksyfenilo)-antrachinon,

1,5-dwuhydroksy- 4,8 -dwuamino-2-(4'-fenoksyfenilo)-antrachinon,

1,5-dwuhydroksy- 4,8 -dwuamino-2-(2'-hydroksynaftylo-1')-antrachinon,

1,5-dwuhydroksy- 4,8 -dwuamino-2-(4'-hydroksynaftylo-1')-antrachinon,

1,5-dwuhydroksy- 4 -amino- 8 -metyloamino-2-(4'-hydroksyfenilo)-antrachinon,

1,5-dwuhydroksy- 4,8 -dwumetyloamino-2-(4'-hydroksyfenilo)-antrachinon,

1,5-dwuhydroksy- 4 -amino- 8 -hydroksyetyloamino-2-(4'-hydroksyfenilo)-antrachinon,

1,5-dwuhydroksy-4-hydroksyetyloamino-8-amino-2-(4'-hydroksyfenilo)-antrachinon,

1,5-dwuhydroksy-4-hydroksyetyloamino-8-amino-2-(4'-hydroksyfenilo)-antrachinon,

1,5 -dwuhydroksy-4-amino-8-acetoksyetyloamino-2-(4'-metoksyfenilo)-antrachinon,

1,5-dwuhydroksy- 4 -amino-8-benzoiloksyetyloamino-2-(4'-hydroksyfenilo)-antrachinon.

Związki te mogą być otrzymywane przez przyłączenie hydroksybenzenów lub alkoksybenzenów do rozpuszczonego w stężonym kwasie siarkowym estru kwasu borowego kwasu 1,5-dwuhydroksy-4,8-dwuaminoantrachinono-2,6-dwusulfonowego (według opisu patentowego niemieckiego nr 445269), ogrzewanie do wrzenia produktu przyłączenia w kwaśnym roztworze lub ogrzewanie w roztworze alkalicznym do temperatury 20—60°C, przy czym odszczepia się jedna grupa kwasu sulfonowego, (według opisu patentu niemieckiego nr 446563) i redukujące odszczepianie znajdującej się nadal grupy kwasu sulfonowego i ewentualnie traktowanie otrzymanych 1,5-dwuhydroksy-4,8-dwuamino-2-feniloantrachinonów środkami alkilującymi i/lub acylującymi, jak bromek etylu, chlorek etylu, etylenochlorohydryna, chlorek benzylu, a także estry kwasów alkilosulfonowych, jak ester metylowy kwasu p-toluenosulfonowego, siarczany alkilowe, jak siarczan dwumetylowy, siarczan dwuetylowy, aldehydy, zwłaszcza aldehyd mrówkowy, tlenki alkilenów, jak tlenek etylenu, ester etylowy kwasu chloromrówkowego, ester β-chloroizopropylowy kwasu chloromrówkowego, ester 1-fenilo-2-chloroacetylowy kwasu chloromrówkowego lub epichlorohydryna, bezwodnik octowy lub chlorek benzoilu.

Alkilowanie albo acylowanie prowadzi się korzystnie przez ogrzewanie w obojętnym rozpuszczalniku organicznym, na przykład w chlorowcowęglowodorach, jak chlorobenzen, o-dwuchlorobenzen, nitrowęglowodorach, jak nitrobenzen albo nitronaftalen, hydroksybenzenach, jak fenol lub krezole, amidach kwasowych, jak dwumetyloformamid lub N-metylopirolidon albo też sulfotlenek dwumetylowy lub pirydyna. Przy alkilowaniu za pomocą halogenków alkilowych wskazane jest stosować środek wiążący kwas, na przykład węgiel alkaliczny.

Jako środki chlorowcujące stosuje się korzystnie wolne chlorowce jak chlor, a zwłaszcza brom lub środki oddające chlorowce, na przykład chlorek siarkowy lub jod, jak kwas mrówkowy lub octowy albo w obojętnym rozpuszczalniku organicznym, jak nitrobenzen, chlorowcobenzeny, pirydyna lub dwumetyloformamid. Korzystnie jest prowadzić proces chlorowcowania w temperaturze nieco podwyższonej. W razie potrzeby można stosować znane katalizatory, używane przy chlorowcowaniu, jak jod lub halogenki żelazowe.

dzi się w obecności rozpuszczalnika lub rozcieńczalnika, na przykład kwasu mineralnego, jak kwas siarkowy lub stężone kwasy chlorowcowodorowe, kwasu tłuszczowego, jak kwas mrówkowy lub octowy albo w obojętnym rozpuszczalniku organicznym, jak nitrobenzen, chlorowcobenzeny, pirydyna lub dwumetyloformamid. Korzystnie jest prowadzić proces chlorowcowania w temperaturze nieco podwyższonej. W razie potrzeby można stosować znane katalizatory, używane przy chlorowcowaniu, jak jod lub halogenki żelazowe.

Nowe dwuhydroksydwuaminoantrachinony względnie ich mieszaniny zawierają 0,5—2,5 atomów chlorowca w cząsteczce i są cennymi barwnikami o doskonałym powinowactwie do włókien poliestrowych, zwłaszcza polietylenotereftalowych i barwią te włókna na czyste odcienie od niebieskiego do zielonawoniebieskiego. Nowe barwniki wykazują również dobrą strukturę i rezerwę przy barwieniu bawełny.

Przy barwieniu korzystnie jest stosować nowe barwniki w postaci bardzo rozdrobnionej i farbować z dodatkiem środków dyspergujących, na przykład mydła, ługów odpadowych przy produkcji celulozy metodą siarczynową lub syntetycznych środków piorących albo kombinacji różnych środków zwilżających i dyspergujących. Z reguły wskazane jest przed barwieniem przeprowadzać barwniki w preparat farbiarski, zawierający środek dyspergujący i rozdrobniony barwnik w takiej postaci, że przy rozcieńczaniu preparatu wodą powstaje drobna zawiesina. Takie preparaty farbiarskie można wytwarzać w sposób znany, na przykład przez powtórne wytrącanie barwnika z kwasu siarkowego i mielenie zawiesiny z ługami siarczynowymi, ewentualnie też przez mielenie suchego lub zwilżonego barwnika w wysoce sprawnych urządzeniach do mielenia, z dodatkiem środków dyspergujących lub bez tego dodatku.

Dzięki odporności na działanie alkali nowo barwniki nadają się szczególnie do barwienia tak zwaną metodą farbowania z utrwaleniem cieplnym.

Według tej metody tkaninę, która ma być barwioną wodną zawiesiną barwnika, celowo zawierającą 1—50% mocznika oraz środek zagęszczający, zwłaszcza alginian sodowy, napawa się korzystnie w temperaturze nie wyższej niż 60°C i wyciska w znany sposób. Wskazane jest wycisnąć materiał tak, aby zachował ciecz farbiarską w ilości 50—100% swego ciężaru. W celu utrwalenia barwnika tak nasyconą tkaninę, celowo po wysuszeniu jej, ogrzewa się na przykład w strumieniu ciepłego powietrza do temperatury powyżej 100°C, na przykład 180—220°C.

Ten sposób utrwalenia ma szczególne znaczenie przy barwieniu tkanin mieszanych z włókien poliestrowych i celulozowych, a zwłaszcza bawełnianych. W tym przypadku ciecz do napawania oprócz barwników według wynalazku zawiera także barwniki nadające się do barwienia bawełny, zwłaszcza barwniki kadziowe lub mające powinowactwo do włókna, to jest barwniki, które są utrwalane na włóknie celulozowym przy tworzeniu z nim związków chemicznych. Takimi barwnikami

są na przykład barwniki zawierające resztę chlo-  
 rotriazynową lub chlorodwuazynową. W drugim z  
 tych przypadków celowym jest dodawać do ką-  
 pieli do napawania środek wiążący kwas, na przy-  
 kład węglan alkaliczny lub fosforan alkaliczny, bo-  
 ran lub nadboran alkaliczny względnie mieszaniny  
 tych środków. Przy stosowaniu barwników ka-  
 dziowych trzeba napawaną tkaninę po obróbce  
 cieplnej poddawać działaniu wodnego, alkalicznego  
 roztworu środka stosowanego przy barwieniu ka-  
 dziowym.

Wskazane jest poddawać otrzymane wybarwie-  
 nia dodatkowej obróbce, na przykład przez ogrze-  
 wanie z wodnym roztworem niejonowego środka  
 piorącego.

Zamiast napawania można do nanoszenia barw-  
 nika na materiał stosować nadrukowywanie. W  
 tym celu stosuje się na przykład farbę drukarską,  
 która oprócz używanych w drukarstwie środków  
 pomocniczych, jak środki zwilżające i zagęszczają-  
 ce, zawiera również silnie zdyspergowany barwnik,  
 ewentualnie w mieszaninie z jednym z wyżej  
 wspomnianych barwników bawełnianych, przy  
 czym można też dodawać mocznik i/lub środek  
 wiążący kwas.

W niżej podanych przykładach części i procenty,  
 o ile nie podano inaczej, oznaczają części i pro-  
 centy wagowe.

Przykład I. 20 części 1,5-dwuhydroksy-4,8-  
 -dwuamino-2-(4'-metoksy)-fenyloantrachinonu, oko-  
 ło 0,1 części bromku żelazowego i 1370 części lo-  
 dowatego kwasu octowego utrzymuje się we wrze-  
 niu w ciągu 20 minut pod chłodnicą zwrotną. Na-  
 stępnie w tejże temperaturze w ciągu 2 godzin w  
 regularnych odstępach czasu wkrapla 17,2 części  
 bromu i całość utrzymuje nadal we wrzeniu pod  
 chłodnicą zwrotną w ciągu 4 godzin, po czym ca-  
 łość wlewa się do 5000 części wody, sączy i suszy.  
 Otrzymuje się 25,3 części zielonawoniebieskie-  
 go barwnika, który zawiera około 24% bromu i  
 barwi polietylenotereftalowe włókna na czyste, nie-  
 bieskie odcienie o bardzo dobrej odporności na  
 działanie światła i sublimację. Barwnik ten wyróż-  
 nia się poza tym dobrą strukturą i rezerwą przy  
 stosowaniu na bawełnę. Może on być też stosowa-  
 ny metodą utrwalania na gorąco w obecności al-  
 kalii.

Przepis farbiarski. 1 część otrzymanego wyżej  
 podanym sposobem barwnika miele się w stanie  
 wilgotnym z 2 częściami 50% roztworu ługów od-  
 padowych, otrzymywanych przy produkcji celu-  
 lozy metodą siarczynową i suszy. Ten preparat  
 farbiarski miesza się z 40 częściami 10% roztworu  
 produktu kondensacji, otrzymanego z alkoholu ok-  
 tadecyloвого z 20 molami tlenu etylenu i doda-  
 je 4 części 40% roztworu kwasu octowego. Prepa-  
 rat ten rozcieńcza się wodą tak, aby otrzymać  
 4000 części kąpieli farbiarskiej. W kąpieli tej o  
 temperaturze 50°C umieszcza się 100 części oczysz-  
 czonego włókna poliestrowego, podnosi w ciągu  
 pół godziny temperaturę kąpieli do 120—130°C i  
 barwi w ciągu godziny w zamkniętym naczyniu  
 w tej temperaturze. Następnie płucze się dokładnie,

uzyskując bardzo czyste, niebieskie wybarwienia o  
 doskonałej odporności na światło i sublimację.

Przykład II. 7,9 części 1,5-dwuhydroksy-4,8-  
 -dwuamino-2-(4'-acetoksyfenylo)-antrachinonu, oko-  
 ło 0,1 części bromku żelazowego i 395 części lo-  
 dowatego kwasu octowego utrzymuje się we wrze-  
 niu pod chłodnicą zwrotną w ciągu 20 minut. W  
 tej temperaturze dodaje się następnie kroplami w  
 regularnych odstępach w ciągu 2 godzin 6,8 czę-  
 ści bromku i ogrzewa dalej w ciągu 4 godzin, przy  
 czym oddestylowuje się kwas octowy w obrotowym  
 odparowywaczu i suszy produkt. Otrzymuje się  
 11,5 części zielonawoniebieskiego barwnika, który  
 zawiera około 35,7% bromu, co odpowiada około  
 2,5 atomom bromu w cząsteczce. Barwnik ten bar-  
 wi włókna polietylenotereftalowe na czyste, nie-  
 bieskie odcienie. Wybarwienia te są bardzo od-  
 porne na światło i sublimację.

Przykład III. 2,8 części 1,5-dwuhydroksy-4-  
 -(lub 8-)-amino-8- (lub 4-) -metyloamino-2-(4'-me-  
 toksofenylo)-antrachinonu, około 0,1 części bromku  
 żelazowego i 110 części objętościowych nitroben-  
 zenu ogrzewa się do temperatury 120°C i miesza  
 w ciągu 1/4 godziny. Następnie w tej samej tem-  
 peraturze, w ciągu 20 minut wkrapla się w regu-  
 larnych odstępach czasu 2,4 części bromu i miesza  
 w ciągu 5 godzin, po czym pozostawia się do ochłó-  
 dzenia i oddestylowuje nitrobenzen z parą wodną,  
 a pozostałość odsącza i suszy. Uzyskuje się 3,1  
 części zielonawoniebieskiego barwnika, który za-  
 wiera około 16,2% bromu i barwi włókna poliety-  
 lenotereftalowe na czyste niebieskie odcienie. Wy-  
 barwienia te są bardzo odporne na działanie świat-  
 ła i sublimację.

Jeżeli jako materiał wyjściowy stosuje się 1,5-  
 -dwuhydroksy-4,8- dwumetyloamino-2- (4'-meto-  
 ksofenylo)-antrachinon i postępuje w sposób wy-  
 żej opisany, to otrzymuje się barwnik o podobnych  
 właściwościach.

Przykład IV. 10 części 1,5-dwuhydroksy-4-  
 -(lub 8-)- amino-8- (lub 4-) - hydroksyetyloamino)-  
 -(4'-metoksofenylo)-antrachinonu, około 0,1 części  
 bromku żelazowego, 10 części octanu sodowego i  
 1000 części objętościowych lodowatego kwasu octo-  
 wego ogrzewa się do wrzenia i w tej temperatu-  
 rze, w ciągu 1 1/2 godziny wkrapla w regularnych  
 odstępach czasu 4,5 części bromu. Następnie mie-  
 sza się w temperaturze pokojowej w ciągu 12 go-  
 dzin, wlewa do 2500 części wody, ogrzewa do wrze-  
 nia, odsącza i suszy. Uzyskuje się 8,9 części zielo-  
 nawoniebieskiego barwnika, zawierającego około  
 5% bromu i barwiącego włókna polietylenoterefta-  
 lowe na czyste, niebieskie odcienie. Wybarwienia  
 te są bardzo odporne na światło i sublimację.

Przykład V. 60 części 1,5-dwuhydroksy-4,8-  
 -dwuamino-2-(4'-metoksofenylo)-antrachinonu i 600  
 części nitrobenzenu ogrzewa się do wrzenia, pozos-  
 tawia do ochłodzenia do temperatury 110°C i do-  
 daje 1 części bromku żelazowego. Do mieszaniny  
 wprowadza się w ciągu 3 1/4 godziny, z równo-  
 mierną prędkością i w stałej temperaturze, 11 czę-  
 ści ciekłego chloru w stanie gazowym i miesza w  
 tej samej temperaturze w ciągu 15 godzin. Całość

pozostawia się do ostudzenia i oddestylowuje nitrobenzen z parą wodną, a następnie odsąca pozostałość i suszy. Uzyskuje się 68,5 części zielonawoniebieskiego barwnika, który zawiera około 12,8% chloru i barwi włókna polietylenotereftalowe na czyste odcienie niebieskie, bardzo odporne na światło i sublimację.

Przykład VI. 37,5 części 1,5-dwuoksy-4,8-dwuamino-2-(4'-hydroksyfenylo)-antrachinonu, 0,15 części bromku żelazowego i 1875 części objętościowych lodowatego kwasu octowego utrzymuje się we wrzeniu pod chłodnicą zwrotną w ciągu 20 minut, po czym w tej temperaturze w ciągu 2 1/2 godzin wkrapla się regularnie 32,1 części bromu i nadal utrzymuje się we wrzeniu w ciągu 6 godzin. Kwas octowy odparowuje się w obrotowym odparowывaczu, a pozostałość suszy. Otrzymuje się 53,3 części zielonawoniebieskiego barwnika, który zawiera około 30% bromu i barwi włókna polietylenotereftalowe na czyste, niebieskie odcienie. Wybarwienia te są bardzo odporne na działanie światła i sublimację.

Przez zwiększenie ilości dodawanego bromu uzyskuje się barwnik zawierający 35% bromu, co odpowiada 2,5 atomom bromu.

Jeżeli jako materiał wyjściowy stosuje się 1,5-dwuhydroksy-4,8-dwuamino-2-(3', 4'-dwyhydroksyfenylo)-antrachinon lub 1,5-dwyhydroksy-4,8-dwuamino-2-(2', 4'-dwyhydroksyfenylo)-antrachinon, to otrzymuje się barwniki o podobnych właściwościach.

Przykład VII. 5 części mieszaniny, złożonej z 1,5-dwyhydroksy-4,8-dwuamino-2-(4'-hydroksyfenylo)-6- (lub 7)- metyloantrachinonu i 4- (lub 8)- amino-1,5'8- (lub 1, 5, 4)- trójhydroksy-6- lub (7)- metylo-2- (4'-hydroksyfenylo) -antrachinonu, około 0,05 części bromku żelazowego i 60 części objętościowych nitrobenzenu ogrzewa się do temperatury wrzenia, a następnie chłodzi do temperatury 110°C i w ciągu 3 godzin wkrapla równomiernie w tej temperaturze 4,3 części bromu. Całość miesza się we wspomnianej temperaturze w ciągu 10 godzin, pozostawia do ochłodzenia i oddestylowuje z parą wodną nitrobenzen, a pozostałość odsąca i suszy. Otrzymuje się 6,5 części niebieskiego barwnika, który zawiera około 22% bromu i barwi włókna polietylenotereftalowe na czyste, niebieskie odcienie. Wybarwienia te są bardzo odporne na światło i sublimację.

Przykład VIII. 3,75 części 1,5-dwyhydroksy-4,8-dwuamino-2-(4'-hydroksyfenylo)-antrachinon i 50 części objętościowych nitrobenzenu ogrzewa się do temperatury 35°C i w ciągu 2 godzin w tej temperaturze wkrapla równomiernie 5 części chloru siarkowego. Następnie ogrzewa się w ciągu 5 godzin w temperaturze 45°C, przy czym oddestylowuje nitrobenzen z parą wodną, pozostałość odsąca i suszy. Uzyskuje się 4,8 części niebieskiego barwnika, zawierającego 18% chloru. Barwi on włókna polietylenotereftalowe na czyste, niebieskie odcienie, przy czym wybarwienia te są bardzo odporne na działanie światła i sublimację.

Przykład IX. 10 części 1,5-dwyhydroksy-4,8-dwuamino-2-(4'-metoksyfenylo)-antrachinon, oko-

ło 0,1 części bromku żelazowego, 10 części octanu sodowego i 100 części objętościowych pirydyny ogrzewa się do wrzenia, chłodzi do temperatury 100°C i w tej temperaturze wkrapla równomiernie w ciągu 1 1/2 godziny 4,5 części bromu. Całość miesza się i po ochłodzeniu wlewa do 2000 części wody, ogrzewa i dodaje 60 części chloru sodowego, odsąca i suszy. Otrzymuje się niebieski barwnik o zawartości około 15% bromu, barwiący włókno polietylenotereftalowe na czyste, niebieskie odcienie o bardzo dobrej odporności na światło i sublimację.

Zamiast pirydyny można z tym samym skutkiem jako rozpuszczalnik stosować dwumetyloformamid.

Przykład X. 5 części 1,5-dwyhydroksy-4,8-dwuamino-2-(4'-metoksyfenylo)-antrachinonu rozpuszcza się w 60 częściach objętościowych 50% kwasu siarkowego w ciągu 2 1/2 godzin w temperaturze 50—52°C, dodaje 0,05 części jodu i w ciągu 2 godzin wkrapla równomiernie 3,5 części bromu. Całość miesza się w tej temperaturze w ciągu 12 godzin, wlewa do 60 części wody, utrzymuje w ciągu 1 godziny we wrzeniu, odsąca i suszy. Uzyskuje się 6,4 części niebieskiego barwnika, który zawiera około 25,4% bromu i barwi włókna polietylenotereftalowe na czyste, niebieskie odcienie o bardzo dobrej odporności na światło i sublimację.

Przykład XI. 3,8 części 1,5-dwyhydroksy-4,8-dwuamino-2-(4'-metoksyfenylo)-antrachinonu ogrzewa się do temperatury 35°C z 50 częściami objętościowymi nitrobenzenu i w ciągu 2 1/2 godzin wkrapla równomiernie 5 części chloru siarkowego. Miesza się dalej w temperaturze 45°C w ciągu 5 godzin, oddestylowuje nitrobenzen z parą wodną, odsąca i suszy. Uzyskuje się 4,3 części zielonawoniebieskiego barwnika, który zawiera około 19% chloru i barwi włókna polietylenotereftalowe na czyste, niebieskie odcienie. Wybarwienia te są bardzo trwałe na światło i sublimację.

Przykład XII. 10 części 1,5-dwyhydroksy-4,8-dwuamino-2-(4'-hydroksy-3-metylofenylo)-antrachinonu, około 0,1—0,08 części bromku żelazowego i 120 części objętościowych nitrobenzenu ogrzewa się do wrzenia, chłodzi do temperatury 110°C i w tej temperaturze wkrapla równomiernie w ciągu 3 godzin 8,6 części bromu. Całość miesza się dalej w temperaturze tej w ciągu 10 godzin, pozostawia do ochłodzenia i oddestylowuje nitrobenzen z parą wodną, odsąca i suszy. Otrzymuje się 12,8 części zielonawoniebieskiego barwnika, który zawiera około 22,8% bromu i barwi włókna polietylenotereftalowe na czyste odcienie niebieskie, bardzo odporne na działanie światła i sublimację.

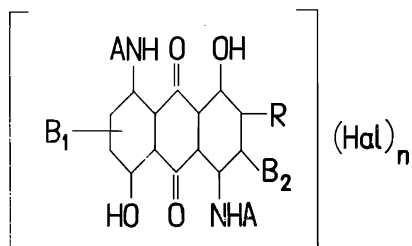
#### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania nierozpuszczalnych w wodzie barwników antrachinonowych o wzorze I, w którym A, B<sub>1</sub> i B<sub>2</sub> oznaczają atomy wodoru lub reszty alkilowe ewentualnie podstawione, a R oznacza resztę arylową, zwłaszcza benzenową, mającą co najmniej jedną grupę wodo-

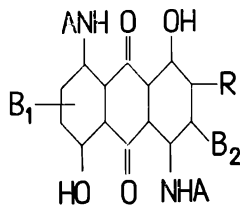
rotlenową, alkoksy, fenoksy lub acylooksy w położeniu orto lub para względem reszty antrachinonowej, a n oznacza liczbę o wartości 0,5—2,5 **znamienny tym**, że dwuhydroksydwuaminoantrachinon o wzorze 2, w którym A, B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub> i

R mają wyżej podane znaczenie traktuje się środkami chlorowcującymi.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że chlorowcowanie prowadzi się w rozpuszczalniku organicznym.



Wzór 1



Wzór 2