

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

64191

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 28.VII.1967 (P 121 948)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 15.XII.1971

Kl. 8 m, 1/01

MKP D 06 p, 1/42

UKD

Właściciel patentu: Farbenfabriken Bayer Aktiengesellschaft.
Leverkusen (Niemiecka Republika Federalna)

Sposób barwienia i drukowania wyrobów z polimerów lub kopolimerów akrylonitrylu, asymetrycznego dwucyjanoetyleny lub z aromatycznych poliestrów zawierających w swej budowie grupy kwasowe

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób barwienia i drukowania wyrobów z polimerów lub kopolimerów akrylonitrylu, asymetrycznego dwucyjanoetyleny lub z aromatycznych poliestrów zawierających w swej budowie grupy kwasowe.

Znane jest (opis patentowy francuski nr 1 118 967) stosowanie barwników trójarylometanowych do barwienia włókien poliakrylonitrylowych, jednak otrzymane wybarwienia nie wykazują dostatecznej trwałości i odporności na dekatyzowanie. Znany jest również (patent niemiecki 632 448) sposób wytwarzania barwników indolilo-dwufenylo-metanowych, jednak nie stosowanych dotychczas do barwienia wyrobów z poliakrylonitrylu.

Stwierdzono, że wyroby, np. włókno, folie i tkaniny z polimerów lub kopolimerów akrylonitrylu, asymetrycznego dwucyjanoetyleny lub z aromatycznych poliestrów zawierających w swej budowie grupy kwasowe można barwić i drukować na trwałe kolory stosując jako barwniki wolne od grupy karboksylowych i sulfonowych związki o wzorze ogólnym 1, w którym R oznacza niższy rodnik alkilowy, albo fenyłowy, R₁ oznacza atom wodoru lub niższy rodnik alkilowy, ewentualnie podstawiony grupą cyjanową, lub rodnik benzyłowy, lub fenyłowy, R₂ oznacza atom wodoru, rodnik alkilowy, benzyłowy lub fenyłowy, który może być podstawiony niższym rodnikiem alkilowym, ewentualnie podstawionym atomem chlorowca, zwłaszcza atomem fluoru, lub może być

2

podstawiony rodnikiem cykloheksylowym, atomem chlorowca zwłaszcza chloru, niższą grupą alkoksylową ewentualnie podstawioną grupą hydroksylową, lub może być podstawiony grupą acetyloaminową, lub oznacza rodnik naftyłowy, R₃ oznacza atom wodoru, niższy rodnik alkilowy ewentualnie podstawiony grupą cyjanową, lub rodnik benzyłowy, R₄ oznacza atom wodoru, chlorowca, zwłaszcza chloru, niższą grupę alkoksylową, zwłaszcza metoksylową, niższy rodnik alkilowy, zwłaszcza metylowy, rodnik fenyłowy lub grupę nitrową, R₅ oznacza atom wodoru, niższy rodnik alkilowy, zwłaszcza metylowy, lub niższą grupę alkoksylową, R₆ oznacza atom wodoru lub chlorowca, zwłaszcza bromu, R₇ oznacza atom wodoru lub chlorowca, zwłaszcza bromu, R₈ oznacza atom wodoru, chlorowca, niższy rodnik alkilowy, lub niższą grupę alkoksylową, zwłaszcza metoksylową, R₉ oznacza atom wodoru, chlorowca, zwłaszcza chloru lub bromu, niższy rodnik alkilowy, zwłaszcza metylowy, niższą grupę alkoksylową, zwłaszcza metoksylową, lub grupę nitrową, R₁₀ oznacza atom wodoru, chlorowca, zwłaszcza chloru, lub niższy rodnik alkilowy, zwłaszcza metylowy, R₁₁ oznacza atom wodoru, niższy rodnik alkilowy, zwłaszcza metylowy, lub niższą grupę alkoksylową, zwłaszcza metoksylową, R₁₂ oznacza atom wodoru lub niższy rodnik alkilowy, zwłaszcza metylowy, R₁₃ oznacza atom wodoru lub chlorowca, zwłaszcza chloru, lub R₁₂ i R₁₃ są połączone w 4-członowy

układ karbocykliczny, który tworzy z pierścieniem benzenowym indolu pierścień naftalenowy, i X- oznacza anion.

Grupą korzystnych barwników odpowiadających wzorowi 1 są barwniki o wzorze 2, w którym R' oznacza niższy rodnik alkilowy, zwłaszcza metylowy lub etylowy, lub rodnik fenyłowy, R₁' oznacza atom wodoru, niższy rodnik alkilowy, zwłaszcza metylowy, etylowy, propylowy, butylowy, lub rodnik benzylowy, R₂' oznacza atom wodoru lub niższy rodnik alkilowy, jak metylowy lub etylowy, rodnik benzylowy, lub fenyłowy, który może być podstawiony atomem chloru, bromu, niższym rodnikiem alkilowym lub grupą alkoksylową, R₃' oznacza atom wodoru, rodnik benzylowy, lub niższy alkilowy, zwłaszcza metylowy lub etylowy, n oznacza liczbę 0,1, 2 lub 3, R₄' oznacza atom chlorowca, zwłaszcza chloru lub bromu, niższy rodnik alkilowy, zwłaszcza metylowy, etylowy lub propylowy, lub niższą grupę alkoksylową, zwłaszcza metoksylową lub etoksylową, X oznacza resztę anionową.

Anionowe reszty X mogą być zarówno organicznymi jak też i nieorganicznymi jonami: przykładowo można wymienić Cl⁻, Br⁻, I⁻, CH₃SO₄⁻, C₂H₅SO₄⁻, resztę kwasu p = toluenosulfonowego, benzenosulfonowego, p-chlorobenzenosulfonowego, fosforowego, octowego, mrówkowego, propionowego, szczawiowego, maleinowego, krotonowego, winowego, cytrynowego, nadchlorowego, ZnCl₃⁻, HSO₄⁻ i NO₃⁻.

Rodzaj reszty anionowej jest przy stosowaniu barwnika bez znaczenia, o ile są to bezbarwne reszty, które nie wpływają w niepożądany sposób na rozpuszczalność barwników.

Do barwienia zasadowymi barwnikami o powyższych wzorach nadają się zwłaszcza płatki, włók-

na, nici, taśmy, tkaniny lub dzianiny z poliakrylonitrylu lub z kopolimerów akrylonitrylu i innych związków winylowych, jak chlorek winylu, chlorek winylidenu, fluorek winylu, octan winylu, winylopirydyna, winyloimidazol, alkohol winylowy, estry i amidy kwasu akrylowego i metakrylowego, i z asymetrycznego dwucyjanoetyleny lub z aromatycznych poliestrów zawierających w swej budowie grupy kwasowe.

Poliestrami tego typu są przykładowo produkty polikondensacji kwasu sulfotereftalowego i glikolu etylenowego, to znaczny politereftalany glikolu etylenowego zawierające grupy sulfonowe (typ DACRON 64 E.I. Du Pont de Nemours and Company) opisane w belgijskim opisie patentowym nr 549 179 i opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2 893 816.

Barwienie przeprowadza się w słabo kwaśnej kąpieli, przy czym rozpoczyna się od kąpieli najlepiej w temperaturze 40–60°C, a następnie barwi w temperaturze wrzenia. Można również barwić pod ciśnieniem w temperaturze powyżej 100°C. Barwniki można również dodawać do rozтворów przedziałnych przy wytwarzaniu włókien zawierających poliakrylonitryl lub także nanosić na nierozciągnięte włókna.

Wybarwienia otrzymane sposobem według wynalazku odznaczają się żywymi, przeważnie czerwonymi, fioletowymi, niebieskimi i zielonymi kolorami o bardzo dobrej odporności na światło i pranie. Barwniki stosowane według wynalazku wykazują powinowactwo do włókna oraz dobrą odporność na powtórne barwienie w środowisku kwasu octowego i siarkowego.

W poniższej tablicy są podane przykłady barwników o wzorze 1, schematycznie ujętym w postaci wzoru 9.

A	B	D
fenyl-	4-N-fenyl-N-metyloaminofenyl-	N-metylo-2-fenylindolil-3-
fenyl-	4-N-(4'-etoksyfenyl)-N-metyloaminofenyl-	1-metylo-2-fenylindolil-3-
fenyl-	4-N-fenyl-N-metyloaminofenyl-	1,2-dwumetyloindolil-3-
fenyl-	4-N-(4'-etoksyfenyl)-N-metyloaminofenyl-	1,2-dwumetyloindolil-3-
fenyl-	4-N,N-dwumetyloaminofenyl-	1-metylo-2-fenylindolil-3-
fenyl-	4-N,N-dwuetyloaminofenyl-	1-metylo-2-fenylindolil-3-
2-chlorofenyl-	4-N-fenyl-N-metyloaminofenyl-	1-metylo-2-fenylindolil-3-
2-chlorofenyl-	4-N-fenyl-N-metyloaminofenyl-	1,2-dwumetyloindolil-3-
2-chlorofenyl-	4-N-(4'-etoksyfenyl)-N-metyloaminofenyl-	1-metylo-2-fenylindolil-3-
2-chlorofenyl-	4-N-(4'-etoksyfenyl)-N-metyloaminofenyl-	1,2-dwumetyloindolil-3-
2-chlorofenyl-	4-N,N-dwumetyloaminofenyl-	1-metylo-3-fenylindolil-3-
2-chlorofenyl-	4-N,N-dwumetyloaminofenyl-	1-metylo-2-fenylindolil-3-
2-chlorofenyl-	4-N,N-dwumetyloaminofenyl-	1,2-dwumetyloindolil-3-
2-chlorofenyl-	4-N,N-dwuetyloaminofenyl-	1,2-dwumetyloindolil-3-
3-chlorofenyl-	4-N,N-dwumetyloaminofenyl-	1-metylo-2-fenylindolil-3-
3-chlorofenyl-	4-N,N-dwumetyloaminofenyl-	1,2-dwumetyloindolil-3-
4-chlorofenyl	4-N,N-dwumetyloaminofenyl-	1-metylo-3-fenylindolil-3-
4-metylofenyl	4-N,N-dwuetyloaminofenyl	1-metylo-2-fenylindolil-3-
4-metoksyfenyl-	4-N-fenyl-N-metyloaminofenyl-	1-metylo-2-fenylindolil-3-
fenyl-	4-aminofenyl-	1-metylo-2-fenylindolil-3-
fenyl-	4-aminofenyl-	1,2-dwumetyloindolil-3-
fenyl-	4-aminofenyl-	2-metyloindolil-3-
fenyl-	4-N-fenyl-N-metyloaminofenyl-	2-fenylindolil-3-
fenyl-	4-fenylaminofenyl	1-metylo-2-fenylindolil-3-
fenyl-	4-N-(4'-metylofenyl)-aminofenyl-	1-metylo-2-fenylindolil-3-

A	B	D
fenyl-	4-N-(3'-metylofenylo)-aminofenyl-	1-metylo-2-fenyloindolil-3-
fenyl-	4-N-(2'-metylofenylo)-aminofenyl-	1-metylo-2-fenyloindolil-3-
fenyl-	4-N-(4'-chlorofenylo)-aminofenyl-	1-metylo-2-fenyloindolil-3-
fenyl-	4-N-(4'-acetyloaminofenylo)-aminofenyl-	1-metylo-2-fenyloindolil-3-
fenyl-	4-N-(4'-metylosulfonylofenylo)-aminofenyl-	1-metylo-2-fenyloindolil-3-
fenyl-	4-N-(2'-6'-dwumetylofenylo)-aminofenyl-	1-metylo-2-fenyloindolil-3-
fenyl-	4-N-fenylo-N-metyloaminofenyl-	2,5-dwumetyloindolil-3-
fenyl-	4-N-fenylo-N-metyloaminofenyl-	2-metylo-5-chloroindolil-3-
fenyl-	4-N-fenylo-N-metyloaminofenyl-	2-fenylo-5-metyloindolil-3-
fenyl-	4-N-fenylo-N-metyloaminofenyl-	1,2,5-trójmetyloindolil-3-
fenyl-	4-N-fenylo-N-metyloaminofenyl-	1,5-dwumetylo-2-fenyloindolil-3-
fenyl-	4-N-fenylo-N-metyloaminofenyl-	1,2-dwumetylo-5-chloroindolil-3-
fenyl-	4-N-fenylo-N-metyloaminofenyl-	1-metylo-2-fenylo-5-chloroindolil-3-
fenyl-	4-N-fenylo-N-metyloaminofenyl-	1-etylo-2-metyloindolil-3-
fenyl-	4-N-fenylo-N-metyloaminofenyl-	1-etylo-2,5-dwumetyloindolil-3-
fenyl-	4-N-fenylo-N-metyloaminofenyl-	1-etylo-2-fenylo-5-metyloindolil-3-
fenyl-	4-N-fenylo-N-metyloaminofenyl-	1-etylo-2-metylo-5-chloroindolil-3-
fenyl-	4-N-fenylo-N-metyloaminofenyl-	1-etylo-2-fenylo-5-chloroindolil-3-
fenyl-	4-N-fenylo-N-metyloaminofenyl-	1-benzylo-2-metyloindolil-3-
fenyl-	4-N-fenylo-N-metyloaminofenyl-	1,4,7-trójmetylo-2-fenyloindolil
fenyl-	4-N-fenylo-N-metyloaminofenyl-	1-n-butylo-2-fenyloindolil-3-
fenyl-	4-N-fenylo-N-metyloaminofenyl-	1-izobutylo-2-(4'-chlorofenylo)-4,6-dwumetyloindolil-3-
fenyl-	4-N-fenylo-N-metyloaminofenyl-	1-cyanoetylo-2-metyloindolil-3-
fenyl-	4-N-fenylo-N-metyloaminofenyl-	1-cyanoetylo-2-metyloindolil-3-
fenyl-	4-N-fenylo-N-metyloaminofenyl-	1-metylo-2-fenylo-5-metoksyindolil-3-
fenyl-	4-N-fenylo-N-metyloaminofenyl-	1-metylo-2-fenylo-5-etoksyindolil-3-

Barwniki, które nie są podstawione w pozycji para rodnika fenyłowego A, lub jako niejonogenne podstawniki R₄ zawierają chlorowiec, niższy rodnik alkilowy, lub grupę alkoksylową i/lub w pozycji orto rodnika A zawierają chlorowiec, jako chlor lub brom, niższy rodnik alkilowy, lub grupę alkoksylową odznaczają się korzystnymi technicznymi właściwościami, zwłaszcza pochodne podstawione w pozycji orto do centralnego atomu węgla odznaczają się szczególnie czystymi kolorami.

Barwniki o ogólnym wzorze 1 otrzymuje się przykładowo przez kondensację w pozycji 3, w obecności kwaśnych środków kondensujących, 4-aminobenzofenonów o wzorze ogólnym 3 z pochodnymi indolu o wzorze ogólnym 4.

Barwniki te można również wytworzyć przez reakcję związków o wzorze ogólnym 4 z aromatycznymi aminami o wzorze ogólnym 6 w obecności kwaśnego środka kondensującego.

Inny sposób wytwarzania barwników stosowanych zgodnie z wynalazkiem polega na kondensacji związków o wzorze ogólnym 7, w którym R₁₄ oznacza atom chlorowca, grupę hydroksylową, alkoksylową, acylooksylową, lub aminową z pochodnymi indolu o wzorze 4 w obecności kwaśnego środka kondensującego i reakcji tak otrzymanych produktów przejściowych o wzorze 8 z pierwszorzędowymi aminami aromatycznymi z wymianą

podstawnika R₁₄ na grupę aminową. W podanych wzorach 3 do 8 reszty R, R₁, R₂, R₃, R₄ i X mają znaczenie podane dla wzoru 1.

Przykład I. Włókna poliakrylonitrylowe wprowadzono w temperaturze 40°C, przy stosunku kąpieli 1:40, do kąpieli wodnej zawierającej na litr 0,75 g 30%-owego kwasu octowego, 0,38 g octanu sodu i 0,3 g barwnika aminodwufenyloindolilometanowego o wzorze 10, którego sposób wytwarzania jest podany poniżej. Ogrzewano w ciągu 20—30 minut do wrzenia i utrzymano kąpiel w tej temperaturze w ciągu 30—60 minut, po czym włókna wypłukano i wysuszono. Otrzymano zielone lekko niebieskie wybarwienie o bardzo dobrej odporności na światło, odznaczające się dobrą odpornością na przebarwienie w kąpieli z kwasem octowym i siarkowym.

Barwnik otrzymano w sposób następujący: 216 części wagowych 4-chlorobenzofenonu i 207 części wagowe 1-metylo-2-fenyloindolu rozpuszczono w 1800 częściach chlorobenzenu w temperaturze 70°C i dodano 160 części wagowych bezwodnego chloru cynku. Następnie wprowadzono do mieszaniny reakcyjnej 306 części wagowych tlenochloru fosforu i mieszano w ciągu 18 godzin w temperaturze 120—125°C. Wytrącający się przy ochłodzeniu krystaliczny związek mieszano przez pewien czas, odsączono, przemyto zimnym chlorobenzenem i

wysuszono. 20 części wagowych tego związku wprowadzono do 60 części wagowych 4-fenetydyny ogrzanej do 90°C, a stop który zabarwia się na kolor niebiesko-zielony mieszano w ciągu 3 godzin w temperaturze 100°C. Jeszcze gorący stop wprowadzono do 500 części objętościowych lodowatej wody i 50 części kwasu solnego $d = 1,19$, przy czym wytrąca się krystaliczny barwnik. Po wielogodzinnym mieszanii barwnik odsączono i w celu oczyszczenia przekrystalizowano z 10%-owego kwasu octowego z dodatkiem soli kuchennej.

Z równie dobrym wynikiem można stosować do barwienia poliakrylonitrylu barwniki otrzymane przez reakcję podanych w poniższej tablicy amin aromatycznych z produktem kondensacji 4-chlorobenzofenonu i 1-metylo-2-fenylindolu.

Pochodne aniliny	Kolor wybarwienia poliakrylonitrylu
anilina	zielony z odcieniem niebieskim
1-hydroksyetoksyanilina	zielony z odcieniem niebieskim
4-toluidyna	zielony z odcieniem niebieskim
3-toluidyna	zielony z odcieniem niebieskim
2-toluidyna	niebieski z odcieniem zielonym
4-chloroanilina	zielony z odcieniem niebieskim
2-chloroanilina	niebiesko-zielony
3-chloroanilina	niebieski z odcieniem zielonym
1-amino-4-metylo-3-chlorobenzen	zielony z odcieniem niebieskim
3,4-dwuchloroanilina	zielony z silnym odcieniem niebieskim
4-metylosulfonylianilina	zielony z odcieniem niebieskim
N-acetylofenylenodwuamina-1,4	turkusowy
4-anizydyna	zielony z odcieniem niebieskim
3-anizydyna	zielony z odcieniem niebieskim
2-amino-1,3-dwuetylobenzen	niebieski z odcieniem zielonym
5-amino-1,3-dwu(trójflo- orometylo)-benzen	szaro-niebieski
4-amino-3-metylo-1-cykloheksylobenzen	zielono-niebieski
5-amino-1,3-dwumetylobenzen	zielony z odcieniem niebieskim
2-6-dwuiizopropylloanilina	niebieski z odcieniem zielonym
2-amino-1-etylobenzen	zielono-niebieski

Pochodne aniliny	Kolor wybarwienia poliakrylonitrylu
4-amino-1,3-dwumetylobenzen	zielono-niebieski
2-izopropylloanilina	zielono-niebieski
2-amino-1,4-dwumetylobenzen	zielono-niebieski

Przykład II. Tkaninę z poliakrylonitrylu drukowano pastą drukarską, wytworzoną następującym sposobem: 30 części wagowych barwnika aminodwufenylindolimetanowego o wzorze 11 — którego wytwarzanie podano poniżej, 50 części wagowych glikolu tiowuetylenowego, 30 części wagowych cykloheksanolu i 30 części wagowych 30%-owego kwasu octowego zalano 330 częściami wagowymi gorącej wody i otrzymany roztwór dodano do 500 części wagowych gumy krystalicznej (gummi arabicum jako zagęstnik). Następnie dodano 30 części wagowych roztworu azotanu cynku. Otrzymany druk wysuszono, parowano w ciągu 30 minut, a następnie wypłukano. Otrzymano zielony z odcieniem niebieskim druk o bardzo dobrej trwałości.

Barwnik wytworzono następującym sposobem: 37,6 części wagowych N-fenyl-N-metyloaminobenzofenonu, 27,2 części wagowych 1-metylo-2-fenylindolu i 35 części wagowych tlenochloru fosforu ogrzano do temperatury 100°C i utrzymywano w tej temperaturze 3 godziny. Jeszcze gorący stop dodano do 600 części objętościowych wody o temperaturze 50°C i ustawiono wartość pH 2 przez dodatek 140 części objętościowych 20%-owego roztworu octanu sodu, po czym strącono barwnik dodatkiem 30 części wagowych soli kuchennej i całość mieszano w ciągu kilku godzin. Następnie odsączono barwną żywicę, rozpuszczono ją w 4000 częściami objętościowych gorącej wody, oczyszczono roztwór węglem aktywnym i po lekkim ochłodzeniu roztworu wytrącono barwnik przez dodatek 90 części objętościowych roztworu chlorku cynku w równej wagowo ilości wody.

Barwnik mieszano przez pewien czas, odsączono i przemyto 10%-owym roztworem soli kuchennej.

Z równie dobrym wynikiem można stosować barwniki wytworzone przez reakcję podanych w poniższej tablicy pochodnych indolu zamiast 1-metylo-2-fenylindolu.

Pochodna indolu	Barwa włókien poliakrylonitrylu
2-fenylindol	zielony z odcieniem niebieskim
2-metylindol	niebieski z odcieniem zielonym
1,2-dwumetylindol	niebieski z odcieniem zielonym

Pochodna indolu	Barwa włókien poliakrylonitrylu
1-metylo-2-fenylo-5-metoksyindol	niebiesko-zielony
1-etylo-2-fenyloindol	zielony z odcieniem niebieskim
1-etylo-2-metyloindol	niebieski
1-etylo-2-fenylo-5-metyloindol	zielono-niebieski
1,5-dwumetylo-2-fenyloindol	zielony z odcieniem niebieskim
1-cyjanoetylo-2-fenyloindol	przyciemniony zielony z odcieniem niebieskim
1-cyjanoetylo-2-metyloindol	przyciemniony zielony z odcieniem niebieskim
1-etylo-2-fenylo-7-chloroindol	przyciemniony zielony z odcieniem niebieskim
1,6-dwumetylo-2-fenyloindol	przyciemniony zielony z odcieniem lekko niebieskim
1-izobutylo-2-fenyloindol	zielony z odcieniem niebieskim
1-etylo-2-fenylo-6-metyloindol	przyciemniony zielony z odcieniem niebieskim
1-n-butylo-2-fenylo-6-metyloindol	zielony z odcieniem niebieskim
1-n-butylo-2-fenyloindol	nieco przyciemniony zielony z odcieniem niebieskim

Przykład III. Włókno poliskrylonitrylowe wprowadzono do kąpeli wodnej o temperaturze 40°C, przy stosunku kąpeli 1:40, przy czym kąpiel zawierała na litr 0,75 g 30%-owego kwasu octowego, 0,38 g octanu sodu i 0,3 g barwnika aminodwufenylo-indolilometanowego o wzorze I2, którego wytwarzanie opisano poniżej. Ogrzano w ciągu 20—30 minut do wrzenia i utrzymoano kąpiel przy tej temperaturze w ciągu 30—60 minut. Następnie włókna poliakrylowe wypłukano i wysuszono. Włókna wykazują wybarwienie niebieskie z odcieniem zielonym o bardzo dobrej trwałości na działanie światła.

Barwnik otrzymano w sposób następujący: 45 części wagowych 4-dwumetyloaminobenzofenonu, 41,4 części wagowe 1-metylo-2-fenyloindolu, 50 części wagowe tlenochloru fosforu połączono i ogrzewano w ciągu 3 godzin do 100°C. Jeszcze gorący stop wprowadzono do 1000 części objętościowych wody o temperaturze 50°C, doprowadzono pH mieszaniny reakcyjnej do wartości 2 za pomocą 320 części objętościowych 20%-owego roztworu octanu sodu. Po schłodzeniu roztworu wytrącono barwnik przez dodatek 100 części wagowych soli kuchennej i 150 części objętościowych roztworu chloru cynku w równej wagowo ilości wody. W celu dalszego oczyszczenia rozpuszczono barwnik we wrzącej wodzie, oczyszczono węglem aktywnym i strącono przez dodanie 30 części objętościowych roztworu chloru cynku. Z równie dobrym wynikiem można także stosować do barwienia poliakrylonitrylu barwniki otrzymane przez reakcję podanych w poniższej tablicy związków aminobenzofenonu i indolu.

Aminobenzofenon	Indol	Barwa poliakrylonitrylu
4-dwumetyloaminobenzofenon	1,2-dwumetyloindol	fioletowy z odcieniem niebieskim
4-dwumetyloaminobenzofenon	2-metylo-1-etylo-6,7-benzindol	niebiesko-szary
4-dwuetyloaminobenzofenon	1-metylo-2-fenyloindol	niebieski
4-dwuetyloaminobenzofenon	2-metyloindol	fioletowy
4-dwuetyloaminobenzofenon	2-fenyloindol	zielono-niebieski
4-dwuetyloaminobenzofenon	2-metylo-1-etylo-6,7-benzindol	szaro-fioletowy
4-dwumetyloamino-4'-metoksybenzofenon	1-metylo-2-fenyloindol	szary z odcieniem niebieskim
4-dwumetyloamino-4'-metylobenzofenon	1-2-dwumetyloindol	fioletowy z odcieniem czerwonym
4-dwumetyloamino-4'-metylobenzofenon	1-metylo-2-fenyloindol	niebieski z odcieniem zielonym
4-dwumetyloamino-3'-chlorobenzofenon	1,2-dwumetyloindol	niebieski z odcieniem czerwonym
4-dwumetyloamino-3'-chlorobenzofenon	1-metylo-2-fenyloindol	niebieski
4-dwumetyloamino-2'-chlorobenzofenon	1,2-dwumetyloindol	niebieski z odcieniem czerwonym
4-dwumetyloamino-2'-chlorobenzofenon	1-metylo-2-fenyloindol	niebieski
4-dwuetyloaminobenzofenon	1,2-dwumetyloindol	niebiesko-fioletowy
4-dwuetyloamino-4'-metylobenzofenon	1,2-dwumetyloindol	fioletowy z odcieniem niebieskim
4-dwuetyloamino-4'-metylobenzofenon	1-metylo-2-fenyloindol	niebiesko-zielony
4-dwuetyloamino-4'-metoksybenzofenon	1,2-dwumetyloindol	bordo
4-dwuetyloamino-4'-metoksybenzofenon	1-metylo-2-fenyloindol	szary z odcieniem zielonym

Aminobenzofenon	Indol	Barwa poliakrylonitrylu
4-dwuetyloamino-3'-chlorobenzofenon	1,2-dwumetyloindol	niebieski
4-dwuetyloamino-3'-chlorobenzofenon	1-metylo-2-fenyloindol	niebieski z silnym odcieniem zielonym
4-dwumetyloamino-3'-metylobenzofenon	1-2-dwumetyloindol	fioletowy z odcieniem czerwonym
4-dwumetyloamino-3'-metylobenzofenon	1-metylo-2-fenyloindol	niebieski z odcieniem czerwonym
4-fenylometyloamino-2'-chlorobenzofenon	1,2-dwumetyloindol	niebieski z odcieniem zielonym
4-fenylometyloamino-2'-chlorobenzofenon	1-metylo-2-fenyloindol	turkusowy
4-(4'-etoksyfenylo)-metyloaminobenzofenon	1,2-dwumetyloindol	niebieski z odcieniem zielonym
4-(4'-etoksyfenylo)-metyloaminobenzofenon	1-metylo-2-fenyloindol	zielony z odcieniem niebieskim
4-(4'-etoksyfenylo)-metyloaminobenzofenon	2-metyloindol	niebieski
4-dwumetyloamino-4'-metoksybenzofenon	2-metyloindol	przyciemniony bordowy
4-dwumetyloamino-4'-metoksybenzofenon	2-fenyloindol	czarny z odcieniem czerwonym
4-dwumetyloamino-4'-metylobenzofenon	2-metyloindol	bordo z silnym odcieniem niebieskim
4-dwumetyloamino-4'-metylobenzofenon	2-fenyloindol	niebiesko-zielony
4-dwuetyloamino-3'-chlorobenzofenon	2-metyloindol	przyciemniony niebieski z odcieniem czerwonym
4-dwumetyloamino-3'-chlorobenzofenon	2-fenyloindol	przyciemniony niebieski z silnym odcieniem zielonym
4-dwumetyloamino-2'-chlorobenzofenon	2-metyloindol	fioletowy z silnym odcieniem niebieskim
4-dwumetyloamino-2'-chlorobenzofenon	2-fenyloindol	niebieski z odcieniem zielonym
4-dwumetyloamino-4'-metylobenzofenon	2-metyloindol	fioletowy
4-dwumetyloamino-2', 5'-dwuchlorobenzofenon	1,2-dwumetyloindol	niebieski
4-dwumetyloamino-2', 5'-dwuchlorobenzofenon	1-metylo-2-fenyloindol	niebieski z odcieniem zielonym
4-dwumetyloamino-2', 5'-dwuchlorobenzofenon	2-metyloindol	niebieski z odcieniem czerwonym
4-dwumetyloamino-2', 5'-dwuchlorobenzofenon	2-fenyloindol	niebieski z odcieniem zielonym
4-dwumetyloamino-3'-metylo-4'-nitrobenzofenon	1,2-dwumetyloindol	niebieski z odcieniem zielonym
4-dwumetyloamino-3'-metylo-4'-nitrobenzofenon	1-metylo-2-fenyloindol	niebiesko-zielony
4-(p-etoksyfenylo)-metyloamino-4'-metoksybenzofenon	1,2-dwumetyloindol	czarno-szary
4-(p-etoksyfenylo)-metyloamino-4'-metoksybenzofenon	2-metylo-2-fenyloindol	niebiesko-zielony
4-(p-etoksyfenylo)-metyloamino-4'-metoksybenzofenon	2-metyloindol	szaro-koryntowy
4-(p-etoksyfenylo)-metyloamino-4'-metoksybenzofenon	2-fenyloindol	szaro-zielony
4-dwuetyloamino-2'-chlorobenzofenon	1,2-dwumetyloindol	niebieski
4-dwuetyloamino-2'-chlorobenzofenon	1-metylo-2-fenyloindol	niebieski z odcieniem zielonym
4-dwumetyloamino-4'-chlorobenzofenon	1,2-dwumetyloindol	niebieski z odcieniem zielonym
4-dwumetyloamino-4'-chlorobenzofenon	1-metylo-2-fenyloindol	niebiesko-zielony
4-dwuetyloamino-4'-chlorobenzofenon	1,2-dwumetyloindol	niebieski z odcieniem zielonym
4-dwuetyloamino-4'-chlorobenzofenon	1-metylo-2-fenyloindol	niebiesko-zielony
4-cyanoetylo-metyloaminobenzofenon	1,2-dwumetyloindol	fioletowy
4-cyanoetylo-metyloaminobenzofenon	1-metylo-2-fenyloindol	niebieski z odcieniem zielonym
4-dwuetyloamino-3'-metylobenzofenon	1,2-dwumetyloindol	niebieski z silnym odcieniem czerwonym
4-dwuetyloamino-3'-metylobenzofenon	1-metylo-2-fenyloindol	niebieski z silnym odcieniem czerwonym

Aminobenzofenon	Indol	Barwa poliakrylonitrylu
4-(p-etoksyfenylo)-metyloamino-4'-metylo-benzofenon	1,2-dwumetyloindol	niebieski z odcieniem zielonym
4-(p-etoksyfenylo)-metyloamino-4'-metylo-benzofenon	1-metylo-2-fenyloindol	zielony z odcieniem niebieskim
4-fenylometyloamino-4'-metoksybenzofenon	1,2-dwumetyloindol	korynt
4-fenylometyloamino-4'-metoksybenzofenon	1-metylo-2-fenyloindol	przyciemniony szaro-zielony
4(p-etoksyfenylo)-metyloamino-3'-chloro-benzofenon	1,2-dwumetyloindol	niebieski z odcieniem zielonym
4-(p-etoksyfenylo)-metyloamino-3'-chloro-benzofenon	1-metylo-2-fenyloindol	zielony z odcieniem niebieskim
4-dwuetyloamino-2'-chlorobenzofenon	2-metyloindol	niebieski z odcieniem czerwonym
4-dwuetyloamino-2'-chlorobenzofenon	2-fenyloindol	niebieski z odcieniem zielonym
4-cyjanoetylo-metyloaminobenzofenon	2-fenyloindol	niebiesko-zielony
4-cyjanoetylo-metyloaminobenzofenon	2-metyloindol	fioletowy z odcieniem czerwonym
4-dwumetyloamino-4'-chlorobenzofenon	2-metyloindol	fioletowy z odcieniem niebieskim
4-dwumetyloamino-4'-chlorobenzofenon	2-fenyloindol	przyciemniony niebiesko-zielony
4-fenylometyloamino-3'-nitro-4'-metylo-benzofenon	1,2-dwumetyloindol	niebieski z odcieniem zielonym
4-fenylometyloamino-3'-nitro-4'-metylo-benzofenon	1-metylo-2-fenyloindol	zielony z odcieniem niebieskim
4-fenylometyloamino-3'-chlorobenzofenon	1-metylo-2-fenyloindol	zielony z odcieniem niebieskim
4-fenylometyloamino-3'-chlorobenzofenon	1,2-dwumetyloindol	niebieski z odcieniem zielonym
4-fenyloamino-4'-metylobenzofenon	1,2-dwumetyloindol	niebieski z odcieniem zielonym
4-fenyloamino-4'-metylobenzofenon	1-metylo-2-fenyloindol	zielony z odcieniem niebieskim
4-fenylometyloamino-2',5'-dwuchlorobenzofenon	1-metylo-2-fenyloindol	zielony z odcieniem niebieskim
4-fenylometyloamino-2',5'-dwuchlorobenzofenon	1,2-dwumetyloindol	niebieski z odcieniem zielonym
4-fenyloamino-4'-chlorobenzofenon	1,2-dwumetyloindol	niebieski z odcieniem zielonym
4-fenyloamino-4'-chlorobenzofenon	1-metylo-2-fenyloindol	zielony
4-fenylometyloamino-3'-metylobenzofenon	1-metylo-2-fenyloindol	zielony z odcieniem niebieskim
4-fenylometyloamino-3'-metylobenzofenon	1,2-dwumetyloindol	niebieski z odcieniem zielonym
4-dwumetyloamino-4'-metoksybenzofenon	2-metyloindol	granat
4-dwumetyloamino-4'-metoksybenzofenon	2-fenyloindol	szaro-czarny z odcieniem zielonym
4-dwuetyloamino-3'-chlorobenzofenon	2-fenyloindol	niebiesko-zielony
4-dwuetyloamino-3'-chlorobenzofenon	2-metyloindol	niebieski z odcieniem czerwonym
4-dwuetyloamino-4'-chlorobenzofenon	2-metyloindol	ciemnoniebieski z odcieniem czerwonym
4-dwuetyloamino-4'-chlorobenzofenon	2-fenyloindol	mocny niebiesko-zielony
4-dwuetyloamino-3'-metylobenzofenon	2-fenyloindol	niebiesko-zielony
4-dwuetyloamino-3'-metylobenzofenon	2-metyloindol	fioletowy z odcieniem niebieskim
4-fenylometyloamino-4'-metoksybenzofenon	2-metyloindol	korynt
4-fenylometyloamino-4'-metoksybenzofenon	2-fenyloindol	niebiesko-szary z odcieniem zielonym
4-fenylometyloamino-4'-metylobenzofenon	2-fenyloindol	zielony z odcieniem niebieskim
4-fenylometyloamino-4'-metylobenzofenon	2-metyloindol	niebiesko-szary
4-dwumetyloamino-3'-nitro-4'-metylobenzofenon	2-metyloindol	ciemno-zielony z odcieniem czerwonym
4-dwumetyloamino-3'-nitro-4'-metylobenzofenon	2-fenyloindol	mocno niebiesko-zielony
4-fenylometyloamino-2',5'-dwuchlorobenzofenon	2-metyloindol	niebieski z odcieniem zielonym

Aminobenzofenon	Indol	Barwa poliakrylonitrylu
4-fenylometyloamino-2',5'-dwuchlorobenzofenon	2-fenylindol	zielony z odcieniem niebieskim
4-dwumetyloamino-3'-nitro-4'-metoksybenzofenon	1,2-dwumetyloindol	przyciemniony niebiesko-szary
4-dwumetyloamino-3'-nitro-4'-metoksybenzofenon	1-metylo-2-fenylindol	przyciemniony zielony z odcieniem niebieskim
4-dwumetyloamino-3'-metylo-4'-nitrobenzofenon	1,2-dwumetyloindol	niebieski z odcieniem zielonym
4-dwumetyloamino-3'-metylo-4'-nitrobenzofenon	1-metylo-2-fenylindol	niebiesko-zielony
4-dwumetyloamino-3'-nitrobenzofenon	1-metylo-2-fenylindol	niebieski z odcieniem zielonym
4-dwumetyloamino-3'-nitrobenzofenon	1,2-dwumetyloindol	niebieski
4-dwumetyloamino-3'-nitro-4'-metoksybenzofenon	2-metyloindol	niebiesko-koryntowy
4-dwumetyloamino-3'-nitro-4'-metoksybenzofenon	2-fenylindol	przyciemniony zielony z odcieniem niebieskim
4-dwumetyloamino-3'-metylo-4'-nitrobenzofenon	2-fenylindol	przyciemniony zielony z odcieniem niebieskim
4-dwumetyloamino-3'-metylo-4'-nitrobenzofenon	2-metyloindol	przyciemniony niebieski z odcieniem zielonym
4-dwumetyloamino-3'-nitrobenzofenon	2-metyloindol	przyciemniony niebieski z odcieniem czerwonym
4-dwumetyloamino-3'-nitrobenzofenon	2-fenylindol	przyciemniony niebieski z odcieniem zielonym
4-dwuetyloamino-3'-nitro-4'-metoksybenzofenon	1,2-dwumetyloindol	przyciemniony niebieski z odcieniem zielonym
4-dwuetyloamino-3'-nitro-4'-metoksybenzofenon	1-metylo-2-fenylindol	przyciemniony zielony z odcieniem niebieskim
4-dwuetyloamino-3'-metylo-4'-nitrobenzofenon	1,2-dwumetyloindol	niebieski z odcieniem zielonym
4-dwuetyloamino-3'-metylo-4'-nitrobenzofenon	1-metylo-2-fenylindol	niebiesko-zielony
4-dwuetyloamino-3'-nitrobenzofenon	1-metylo-2-fenylindol	niebieski z odcieniem zielonym
4-dwuetyloamino-3'-nitrobenzofenon	1,2-dwumetyloindol	niebieski
4-dwumetyloamino-2',5'-dwuchlorobenzofenon	1,2-dwumetyloindol	niebieski
4-dwumetyloamino-2',5'-dwuchlorobenzofenon	1-metylo-2-fenylindol	niebieski z odcieniem zielonym
4-dwumetyloamino-2'-chlorobenzofenon	1-etylo-2-metyloindol	niebieski z odcieniem czerwonym
4-dwumetyloamino-2',5'-dwuchlorobenzofenon	1-etylo-2-metyloindol	niebieski
4-fenylometyloamino-2',5'-dwuchlorobenzofenon	1-etylo-2-metyloindol	niebieski z odcieniem zielonym
4-dwuetyloamino-2'-chlorobenzofenon	1-etylo-2-metyloindol	niebieski
4-fenylometyloamino-2'-chlorobenzofenon	1-etylo-2-metyloindol	niebieski z odcieniem zielonym
4-dwuetyloaminobenzofenon	1-etylo-2-metyloindol	przyciemniony niebieski z odcieniem czerwonym
4-dwumetyloamino-4'-metoksybenzofenon	1-etylo-2-metyloindol	granat
4-dwumetyloamino-3'-chlorobenzofenon	1-etylo-2-metyloindol	przyciemniony niebieski z odcieniem czerwonym
4-fenylometyloamino-4'-metoksybenzofenon	1-etylo-2-metyloindol	korynt
4-fenylometyloamino-4'-metylobenzofenon	1-etylo-2-metyloindol	przyciemniony niebieski z odcieniem zielonym
4-dwu-n-propyloaminobenzofenon	1,2-dwumetyloindol	przyciemniony niebieski z odcieniem czerwonym
4-dwu-n-propyloaminobenzofenon	1-metylo-2-fenylindol	przyciemniony niebieski z odcieniem zielonym
4-dwumetyloamino-2'-chlorobenzofenon	1-etylo-2-fenylindol	niebieski z odcieniem zielonym
4-dwumetyloamino-2',5'-dwuchlorobenzofenon	1-etylo-2-fenylindol	niebieski z odcieniem zielonym

Aminobenzofenon	Indol	Barwa poliakrylonitrylu
4-dwuetyloamino-2'-chlorobenzofenon	1-etylo-2-fenyloindol	niebieski z odcieniem zielonym
4-fenylometyloamino-2'-chlorobenzofenon	1-etylo-2-fenyloindol	zielono-niebieski
4-dwuetyloaminobenzofenon	1,5-dwumetylo-2-fenyloindol	przyciemniony niebiesko-zielony
4-dwumetyloamino-2'-chlorobenzofenon	1,5-dwumetylo-2-fenyloindol	przyciemniony niebieski z odcieniem zielonym
4-dwumetyloamino-2',5'-dwuchlorobenzofenon	1,5-dwumetylo-2-fenyloindol	niebieski z odcieniem zielonym
4-dwumetyloamino-2'-chlorobenzofenon	1,5-dwumetylo-2-fenyloindol	niebieski z odcieniem zielonym
4-fenylometyloamino-2'-chlorobenzofenon	1,5-dwumetylo-2-fenyloindol	zielony z odcieniem niebieskim
4-dwumetyloamino-2'-chlorobenzofenon	1-etylo-2-fenylo-5-metyloindol	niebieski z odcieniem zielonym
4-dwuetyloamino-2'-chlorobenzofenon	1-etylo-2-fenylo-5-metyloindol	niebieski z odcieniem zielonym
4-p-etoksyfenylo-metyloaminobenzofenon	1-etylo-2-metyloindol	zielono-niebieski
4-p-etoksyfenylo-metyloaminobenzofenon	1-etylo-2-fenyloindol	zielony z odcieniem niebieskim
4-dwuetyloaminobenzofenon	1-cyanoetylo-2-fenyloindol	ciemnoniebieski
4-dwuetyloamino-2'-chlorobenzofenon	1-cyanoetylo-2-fenyloindol	niebieski z odcieniem lekko zielonym
4-dwumetyloamino-4'-metoksybenzofenon	1-cyanoetylo-2-fenyloindol	korynt
4-dwuetyloaminobenzofenon	1-cyanoetylo-2-metyloindol	ciemnoniebieski z odcieniem czerwonym
4-dwumetyloamino-4'-metoksybenzofenon	1-cyanoetylo-2-metyloindol	przyciemniony niebiesko-koryntowy
4-dwumetyloamino-4'-metoksybenzofenon	1-cyanoetylo-2-metyloindol	koryntowo-niebieski
4-dwu-n-propyloamino-2',5'-dwuchlorobenzofenon	1,2-dwumetyloindol	czysty niebieski z odcieniem lekko zielonym
4-dwu-n-propyloamino-2',5'-dwuchlorobenzofenon	1-metylo-2-fenyloindol	czysty niebieski z odcieniem zielonym
4-dwu-n-propyloamino-2'-chlorobenzofenon	1-metylo-2-fenyloindol	niebieski
4-dwu-n-propyloamino-2'-chlorobenzofenon	1,2-dwumetyloindol	czysty niebieski
4-dwumetyloaminobenzofenon	1-etylo-2-fenylo-7-chloroindol	niebiesko-szary
4-N-fenylometyloamino-2'-chlorobenzofenon	1-cyanoetyloindol	czysty niebiesko-zielony
4-(N-p-etoksyfenylo-N-metylo)-aminobenzofenon	1-cyanoetyloindol	przyciemniony niebiesko-zielony
4-fenylometyloamino-2'-chlorobenzofenon	1-cyanoetylo-2-metyloindol	silnie niebieski z odcieniem zielonym
4-(N-p-etoksyfenylo-N-metylo)-aminobenzofenon	1-cyanoetylo-2-metyloindol	przyciemniony niebiesko-zielony
4-(p-metylofenylo-metylo)-aminobenzofenon	1-metylo-2-fenyloindol	zielony z odcieniem niebieskim
4-(p-metylofenylo-metylo)-aminobenzofenon	1,2-dwumetyloindol	przyciemniony niebieski z odcieniem zielonym
4-N-(p-etoksyfenylometyloamino)-2'-chlorobenzofenon	1,2-dwumetyloindol	czysty niebieski z odcieniem zielonym
4-N-(p-etoksyfenylometyloamino)-2'-chlorobenzofenon	1-metylo-2-fenyloindol	czysty zielony z odcieniem niebieskim
4-dwuetyloaminobenzofenon	1,6-dwumetylo-2-fenyloindol	przyciemniony niebieskawo-zielony
4-dwuetyloamino-4'-metoksybenzofenon	1,6-dwumetylo-2-fenyloindol	szary z odcieniem zielonym
4-dwuetyloamino-2'-chlorobenzofenon	1,6-dwumetylo-2-fenyloindol	przyciemniony niebieski z silnym odcieniem zielonym
4-dwuetyloaminobenzofenon	1-izobutylo-2-fenyloindol	przyciemniony niebieski z odcieniem zielonym

Aminobenzofenon	Indol	Barwa poliakrylonitrylu
4-dwuetyloamino-4'-metoksybenzofenon	1-izobutylo-2-fenyloindol	niebiesko-szary
4-dwuetyloamino-2'-chlorobenzofenon	1-izobutylo-2-fenyloindol	czysty niebieski z odcieniem zielonym
4-fenylometyloamino-2'-chlorobenzofenon	2-fenyloindol	oliwkowy
4-fenylometyloamino-2'-chlorobenzofenon	2-metyloindol	niebieski z lekkim odcieniem zielonkawym
4-fenylometyloamino-2'-chlorobenzofenon	1-izobutylo-2-fenyloindol	zielony z odcieniem niebieskim
4-fenylometyloamino-2'-chlorobenzofenon	1,7-dwumetylo-2-fenyloindol	zielony z odcieniem niebieskim
4-dwuetyloaminobenzofenon	1-etylo-2-fenylo-6-metyloindol	przyciemniony niebiesko-zielony
4-dwuetyloamino-4-metoksybenzofenon	1-etylo-2-fenylo-6-metyloindol	szary z odcieniem zielonym
4-dwuetyloamino-2'-chlorobenzofenon	1-etylo-2-fenylo-6-metyloindol	niebieski z silnym odcieniem zielonym
4-fenylometyloamino-2'-chlorobenzofenon	1-etylo-2-fenylo-6-metyloindol	zielony z odcieniem niebieskim
4-dwuetyloaminobenzofenon	1-n-butylo-2-fenylo-6-metyloindol	niebiesko-zielony
4-dwuetyloamino-4'-metoksybenzofenon	1-n-butylo-2-fenylo-6-metyloindol	szaro-zielony
4-dwuetyloamino-2'-chlorobenzofenon	1-n-butylo-2-fenylo-6-metyloindol	niebieski z silnym odcieniem zielonym
4-fenylometyloamino-2'-chlorobenzofenon	1-n-butylo-2-fenylo-6-metyloindol	czysty zielony z odcieniem niebieskim
4-dwuetyloaminobenzofenon	1-benzylo-2-fenylo-7-metyloindol	przyciemniony zielony z silnym odcieniem niebieskim
4-dwuetyloaminobenzofenon	1-benzylo-2-fenyloindol	szaro-zielony
4-N-(cyanoetylometylo)-amino-2'-chlorobenzofenon	1,2-dwumetyloindol	fioletowy z odcieniem niebieskim
4-N-(cyanoetylometylo)-amino-2'-chlorobenzofenon	1-metylo-2-fenyloindol	przyciemniony niebieski z lekkim odcieniem zielonym
4-dwumetyloaminobenzofenon	1-n-butylo-2-fenyloindol	przyciemniony niebieski z odcieniem zielonym
4-dwuetyloamino-4'-metoksybenzofenon	1-n-butylo-2-fenyloindol	szaro-niebieski z lekkim odcieniem czerwonym
4-dwuetyloamino-2'-chlorobenzofenon	1-n-butylo-2-fenyloindol	niebieski z lekkim odcieniem zielonym
4-fenylometyloamino-2'-chlorobenzofenon	1-n-butylo-2-fenyloindol	czysty niebiesko-zielony
4-N-(cyanoetylometylo)-amino-2'-chlorobenzofenon	2-fenyloindol	przyciemniony niebieski z odcieniem zielonym
4-N-(cyanoetylometylo)-amino-2'-chlorobenzofenon	2-metyloindol	fioletowy z lekkim odcieniem niebieskim
4-fenyloamino-3-bromobenzofenon	1,2-dwumetyloindol	niebieski z lekkim odcieniem zielonym
4-fenyloamino-3-bromobenzofenon	1-metylo-2-fenyloindol	przyciemniony zielony z odcieniem niebieskim
4-dwumetyloamino-3-bromobenzofenon	1,2-dwumetyloindol	fioletowy z lekkim odcieniem czerwonym
4-dwumetyloamino-3-bromobenzofenon	1-metylo-2-fenyloindol	niebieski z lekkim odcieniem zielonym
4-dwuetyloamino-3-bromo-2'-chlorobenzofenon	1,2-dwumetyloindol	przyciemniony niebieski z lekkim odcieniem czerwonym
4-dwuetyloamino-3-bromo-2'-chlorobenzofenon	1-metylo-2-fenyloindol	niebieski z odcieniem zielonym
4-dwuetyloamino-3-bromo-4'-metoksybenzofenon	1,2-dwumetyloindol	przyciemnione bordo
4-dwuetyloamino-3-bromo-4'-metoksybenzofenon	1-metylo-2-fenyloindol	ciemnoszary z odcieniem zielonym
4-dwuetyloamino-3-bromobenzofenon	1,2-dwumetyloindol	fioletowy z odcieniem niebieskim

Aminobenzofenon	Indol	Barwa poliakrylonitrylu
4-dwuetyloamino-3-bromobenzofenon	1-metylo-2-fenyloindol	przyciemniony niebieski z silnym odcieniem zielonym
4-dwumetyloamino-2-metylobenzofenon	1-metylo-2-fenyloindol	zielony z odcieniem niebieskim
4-dwumetyloamino-2-metylobenzofenon	1,2-dwumetyloindol	matowy niebieski z odcieniem zielonym
4-dwumetyloamino-2-metylobenzofenon	1-etylo-2-fenyloindol	zielony z odcieniem niebieskim
4-dwuetyloamino-2'-bromobenzofenon	1,2-dwumetyloindol	niebieski z lekkim odcieniem zielonym
4-dwuetyloamino-2'-bromobenzofenon	1-metylo-2-fenyloindol	niebieski z odcieniem zielonym
4-dwumetyloamino-2'-bromobenzofenon	1-etylo-2-fenyloindol	niebieski z odcieniem zielonym
4-fenylometyloamino-2'-bromobenzofenon	1-metylo-2-fenyloindol	zielony z silnym odcieniem niebieskim
4-fenylometyloamino-2'-bromobenzofenon	1,2-dwumetyloindol	niebieski z odcieniem zielonym
4-fenylometyloamino-2'-bromobenzofenon	1-etylo-2-fenyloindol	zielony z odcieniem niebieskim
4-amino-2'-chlorobenzofenon	1,2-dwumetyloindol	czerwony z silnym odcieniem niebieskim
4-amino-2'-chlorobenzofenon	1-metylo-2-fenyloindol	fioletowy z odcieniem niebieskim
4-dwumetyloamino-2-metylo-2'-bromobenzofenon	1,2-dwumetyloindol	niebieski z odcieniem zielonym
4-dwumetyloamino-2-metylo-2'-bromobenzofenon	1-metylo-2-fenyloindol	niebieski z silnym odcieniem zielonym
4-dwumetyloamino-2-metylo-2'-chlorobenzofenon	1,2-dwumetyloindol	niebieski z odcieniem fioletowym
4-dwumetyloamino-2-metylo-2'-chlorobenzofenon	1-metylo-2-fenyloindol	niebieski z silnym odcieniem zielonym
4-N- β -chloroetylo-N-metyloamino-2-metylobenzofenon	1,2-dwumetyloindol	niebieski z odcieniem czerwonym
4-N- β -chloroetylo-N-metyloamino-2-metylobenzofenon	1-metylo-2-fenyloindol	zielony z odcieniem niebieskim
4-dwumetyloamino-2-metylo-4'-metoksybenzofenon	1-metylo-2-fenyloindol	szaro-zielony
4-dwumetyloamino-2-metylo-4'-metoksybenzofenon	1,2-dwumetyloindol	czarno-szary z odcieniem fioletowym
4-benzylo-etyloamino-2-metylobenzofenon	1-metylo-2-fenyloindol	zielony z odcieniem niebieskim
4-benzylo-etyloamino-2-metylobenzofenon	1,2-dwumetyloindol	niebieski z odcieniem zielonym
4-dwuetyloamino-2-etoksybenzofenon	1-metylo-2-fenyloindol	niebieski
4-dwuetyloamino-2-etoksybenzofenon	1,2-dwumetyloindol	niebieski z odcieniem czerwonym
4-N-(4'-etoksyfenilo)-N-metyloamino-2'-chlorobenzofenon	2-metyloindol	niebieski
2-chloro-4'-dwubenzyloaminobenzofenon	1-metylo-2-fenyloindol	niebieski z odcieniem zielonym
2-chloro-4'-dwubenzyloaminobenzofenon	1,2-dwumetyloindol	niebieski z odcieniem czerwonym
2-chloro-4'-dwubenzyloaminobenzofenon	2-fenyloindol	niebiesko-zielony
4-metylo-4'-etylobenzyloaminobenzofenon	1-metylo-2-fenyloindol	zielony z odcieniem niebieskim
4-metylo-4'-etylobenzyloaminobenzofenon	1,2-dwumetyloindol	bordo z silnym odcieniem niebieskim
2-chloro-4'-etylobenzyloaminobenzofenon	1,2-dwumetyloindol	niebieski z odcieniem zielonym
2-chloro-4'-etylobenzyloaminobenzofenon	1-metylo-2-fenyloindol	niebieski z silnym odcieniem zielonym
4-etylobenzyloaminobenzofenon	1-metylo-2-fenyloindol	niebiesko-zielony
4-etylobenzyloaminobenzofenon	1,2-dwumetyloindol	niebieski z odcieniem czerwonym
2-chloro-4'-metylobenzyloaminobenzofenon	1-metylo-2-fenyloindol	niebieski z odcieniem zielonym
2-chloro-4'-metylobenzyloaminobenzofenon	2-fenyloindol	zielony z odcieniem niebieskim

Aminobenzofenon	Indol	Barwa poliakrylonitrylu
2-chloro-4'-metylobenzyloaminobenzofenon	2-metyloindol	niebiesko-szary
4-etylobenzyloaminobenzofenon	2-metyloindol	niebieski z odcieniem czerwonym
4-etylobenzyloaminobenzofenon	2-fenylindol	niebiesko-zielony
4-fenylometyloamino-3'-bromobenzofenon	1-metylo-2-fenylindol	niebiesko-szary z odcieniem zielonym
4-fenylometyloamino-3'-bromobenzofenon	1,2-dwumetyloindol	bordo z silnym odcieniem niebieskim
4-etylo-benzyloamino-2-metylo-2'-bromobenzofenon	1-metylo-2-fenylindol	niebieski z odcieniem zielonym
4-etylo-benzyloamino-2-metylo-2'-bromobenzofenon	1,2-metyloindol	niebieski z lekkim odcieniem zielonym
4-amino-2',5'-dwuchlorobenzofenon	1-metylo-2-fenylindol	czerwono-fioletowy
4-amino-2',5'-dwuchlorobenzofenon	1,2-dwumetyloindol	czerwony z odcieniem żółtym
4-dwuetyloamino-2-etylo-4'-metoksybenzofenon	1,2-dwumetyloindol	szaro-koryntowy
4-dwuetyloamino-2-etylo-4'-metoksybenzofenon	1-metylo-2-fenylindol	przyciemniony szaro-zielony
4-etylobenzyloamino-2'-metylo-4'-metoksybenzofenon	1-metylo-2-fenylindol	przyciemniony zielony z odcieniem niebieskim
4-etylobenzyloamino-2'-metylo-4'-metoksybenzofenon	1,2-dwumetyloindol	szaro-zielony
4-dwuetyloamino-2-etoksy-2'-chlorobenzofenon	1-metylo-2-fenylindol	przyciemniony niebieski z lekkim odcieniem zielonym
4-dwuetyloamino-2-etoksy-2'-chlorobenzofenon	1,2-dwumetyloindol	przyciemniony fiolet z odcieniem niebieskim
4-chloroetylo-n-butyloaminobenzofenon	1,2-dwumetyloindol	przyciemniony niebieski z lekkim odcieniem czerwonym
4-chloroetylo-n-butyloaminobenzofenon	1-metylo-2-fenylindol	niebieski z odcieniem zielonym
4-chloroetylo-metyloaminobenzofenon	1,2-dwumetyloindol	przyciemniony niebieski z silnym odcieniem czerwonym
4-chloroetylo-metyloaminobenzofenon	1-metylo-2-fenylindol	niebieski z odcieniem zielonym
4-dwu-n-propyloaminobenzofenon	1-n-butylo-2-fenyl-6-metyloindol	niebiesko-zielony
4-dwu-n-propyloaminobenzofenon	1-n-butylo-2-fenylindol	przyciemniony niebieski z odcieniem zielonym
4- α -naftylo-metyloamino-4'-metoksybenzofenon	1-metylo-2-fenylindol	szary z odcieniem zielonym
4- α -naftylo-metyloamino-4'-metoksybenzofenon	1,2-dwumetyloindol	fioletowy z odcieniem niebieskim
4- α -naftylo-metyloaminobenzofenon	1,2-dwumetyloindol	niebieski z lekkim odcieniem zielonym
4- α -naftylo-metyloaminobenzofenon	1-metylo-2-fenylindol	zielony z odcieniem niebieskim
4- α -naftylo-metyloamino-2'-chlorobenzofenon	1-metylo-2-fenylindol	czysty niebiesko-zielony
4- α -naftylo-metyloamino-2'-chlorobenzofenon	1,2-dwumetyloindol	niebieski z odcieniem lekkim zielonym
4-etylo-benzylo-amino-2'-bromobenzofenon	1-metylo-2-fenylindol	czysty niebieski z silnym odcieniem zielonym
4-etylo-benzylo-amino-2'-bromobenzofenon	1,2-dwumetyloindol	czysty niebieski
4-dwuetyloamino-2'-metoksy-benzofenon	1-metylo-2-fenylindol	niebieski przyciemniony z silnym odcieniem zielonym
4-dwuetyloamino-2'-metoksy-benzofenon	1,2-dwumetyloindol	przyciemniony niebieski z lekkim odcieniem zielonym
4- α -naftylo-metyloamino-2'-bromobenzofenon	1-metylo-2-fenylindol	niebiesko-zielony
4- α -naftylo-metyloamino-2'-bromobenzofenon	1,2-dwumetyloindol	niebieski z lekkim odcieniem zielonym

Aminobenzofenon	Indol	Barwa poliakrylonitrylu
4-dwumetyloamino-2'-metylobenzofenon	1-metylo-2-fenyloindol	przyciemniony niebieski z lek- kim odcieniem zielonym
4-dwumetyloamino-2'-metylobenzofenon	1,2-dwumetyloindol	fioletowy z odcieniem niebie- skim
4-fenylometyloamino-2'-metoksybenzofenon	1-metylo-2-fenyloindol	przyciemniony niebieski z od- cieniem zielonym
4-fenylometyloamino-2'-metoksybenzofenon	1,2-dwumetyloindol	przyciemniony niebieski z od- cieniem zielonym
4-β-chloroetylo-etyloamino-2-metylo-2'- chlorobenzofenon	1-metylo-2-fenyloindol	przyciemniony niebiesko-zie- lony
4-β-chloroetylo-etyloamino-2-metylo-2'- chlorobenzofenon	1,2-dwumetyloindol	niebieski z odcieniem zielo- nym
4-fenylometyloamino-2'-metylobenzofenon	1-metylo-2-fenyloindol	niebiesko-zielony
4-fenylometyloamino-2'-metylobenzofenon	1,2-dwumetyloindol	niebieski
4-dwuetyloamino-3'-metoksybenzofenon	1-metylo-2-fenyloindol	niebieski z odcieniem zielo- nym
4-dwuetyloamino-3'-metoksybenzofenon	1,2-dwumetyloindol	niebieski z odcieniem czerw- nym
4-etylo-benzyloamino-4'-metoksybenzofenon	1-metylo-2-fenyloindol	szary z odcieniem zielonym
4-etylo-benzyloamino-4'-metoksybenzofenon	1,2-dwumetyloindol	korynt
4-fenylometyloamino-3'-metoksybenzofenon	1-metylo-2-fenyloindol	zielony
4-fenylometyloamino-3'-metoksybenzofenon	1,2-dwumetyloindol	przyciemniony niebieski z od- cieniem zielonym
4-etylobenzyloamino-2'-metylobenzofenon	1-metylo-2-fenyloindol	mocno niebieski z odcieniem zielonym
4-etylobenzyloamino-2'-metylobenzofenon	1,2-dwumetyloindol	niebieski z odcieniem czerw- nym
4-etylobenzyloamino-2'-metoksybenzofenon	1-metylo-2-fenyloindol	niebieski z odcieniem zielo- nym
4-etylobenzyloamino-2'-metoksybenzofenon	1,2-dwumetyloindol	niebieski z odcieniem fioleto- wym
4-etylobenzylo-amino-4'-chlorobenzofenon	1-metylo-2-fenyloindol	zielono-niebieski
4-etylobenzylo-amino-4'-chlorobenzofenon	1,2-dwumetyloindol	przyciemniony niebieski
4-fenylometyloamino-4'-fenylobenzofenon	1-metylo-2-fenyloindol	zielony
4-fenylometyloamino-4'-fenylobenzofenon	1,2-dwumetyloindol	szary
4-dwuetyloamino-4'-fenylobenzofenon	1-metylo-2-fenyloindol	przyciemniony zielony
4-dwuetyloamino-4'-fenylobenzofenon	1,2-dwumetyloindol	niebiesko-szary
4-β-chloroetylo-etylo-amino-4'-metoksy- benzofenon	1-metylo-2-fenyloindol	szaro-zielony
4-β-chloroetylo-etylo-amino-4'-metoksy- benzofenon	1,2-dwumetyloindol	koryntowo-szary

Przykład IV. Włókna poliakrylonitrylowe wprowadzono do kąpieli wodnej w temperaturze 40°C, przy stosunku kąpieli 1:40, przy czym kąpiel zawierała w litrze 0,75 g 30%-owego kwasu octowego, 0,38 g octanu sodu, 0,3 g barwnika aminodwufenyloindolimetanowego o wzorze 13, którego wytwarzanie opisano poniżej. Ogrzano w ciągu 20—30 minut do wrzenia i otrzymano kąpiel w tej temperaturze w ciągu 30—60 minut. Następnie włókna poliakrylonitrylowe wypłukano i wysuszono. Włókna wykazują wybarwienie czerwone z odcieniem niebieskim o bardzo dobrej trwałości na światło.

Barwnik otrzymano następującym sposobem: 19,7 części wagowych 4-aminobenzofenonu i 14,5 części wagowe 1,2-dwumetyloindolu wprowadzono

do 200 części wagowych alkoholu i mieszaninę reakcyjną zadano przy temperaturze 30°C 50 częściami wagowymi stężonego kwasu solnego $d = 1,19$. Po ogrzaniu całości do 80°C mieszano przez 3 godziny w tej temperaturze. Następnie oddestylowano 120 części objętościowych alkoholu i ciemno zabarwioną pozostałość wprowadzono do mieszaniny składającej się z 250 części objętościowych nasyconego roztworu soli kuchennej i 250 części wagowych lodu. Zawiesinę barwnika pozostawiono przy mieszanii przez noc, odsączono i oczyszczono barwnik przez krystalizację z wody i wytrącenie solą kuchenną.

Z równie dobrym wynikiem można stosować barwniki do barwienia poliakrylonitrylu otrzymane przez reakcję podanych w poniższej tablicy indoli z 4-aminobenzofenonem.

Indol	Kolor wybarwienia poliakrylonitrylu
2-metyloindol	czerwono-fioletowy
1-metylo-2-fenyloindol	niebiesko-fioletowy
1-etylo-2-metyloindol	rubinowy z odcieniem niebieskim
1-etylo-2-fenyloindol	fioletowy z lekkim odcieniem niebieskim
1,5-dwumetylo-2-fenyloindol	fioletowy odcień niebieski
1-etylo-2-fenylo-5-metyloindol	matowy fioletowy z lekkim odcieniem niebieskim
1-cyanoetylo-2-fenyloindol	fioletowy z odcieniem czerwonym

Przy zastąpieniu 4-aminobenzofenonu podstawionymi w pierścieniu 4-aminobenzofenonami, podaniu ich reakcji z indolami opisanym sposobem otrzymuje się wybarwienia poliakrylonitrylu o następujących kolorach:

Benzofenon	Indol	Kolor
4-amino-3,5-dwubromobenzofenon	1,2-dwumetyloindol	różowy z silnym odcieniem niebieskim
4-amino-3-bromobenzofenon	1,2-dwumetyloindol	bordo z odcieniem czerwonym
4-amino-3,5-dwubromobenzofenon	1-metylo-2-fenyloindol	matowy fiolet z odcieniem czerwonym
4-amino-3,5-dwubromobenzofenon	2-metyloindol	różowy z odcieniem niebieskim
4-amino-2'-chlorobenzofenon	1,2-dwumetyloindol	czerwony z odcieniem niebieskim
4-amino-4'-metoksybenzofenon	1,2-dwumetyloindol	przyciemniony czerwony
4-amino-4'-metoksybenzofenon	2-metyloindol	czerwony
4-amino-4'-metoksybenzofenon	1-metylo-2-fenyloindol	czerwono-bordowy
4-amino-2',5'-dwumetylobenzofenon	1-metylo-2-fenyloindol	przyciemniony fiolet z odcieniem czerwonym
4-amino-2',5'-dwumetylobenzofenon	2-metyloindol	rubin z odcieniem niebieskim
4-amino-2',5'-dwumetylobenzofenon	1,2-dwumetyloindol	rubin z odcieniem niebieskim

Przykład V. Roztwór podstawowy składający się z 15 części wagowych barwnika podanego w przykładzie II, 15 części wagowych poliakrylonitrylu i 70 części wagowych dwumetyloformamidu dodano do zwykłego roztworu przędzalniczego akrylonitrylu i wyprzędzono znanym sposobem. Otrzymano zielone wybarwienie z odcieniem niebieskim o bardzo dobrej trwałości.

Przykład VI. Włókna z poliakrylonitrylu wprowadzono w temperaturze 40°C, przy stosunku kąpieli 1:40, do wodnej kąpieli zawierającej w litrze 0,75 g 30%-owego kwasu octowego, 0,38 g octanu i sodu i 0,3 g barwnika aminodwufenyloindolimetanowego, którego wytwarzanie podano poniżej. Ogrzewano w ciągu 20—30 minut do wrzenia i utrzymano kąpiel w tej temperaturze w ciągu 30—60 minut. Następnie włókna poliakrylonitrylowe wypłukano i wysuszono. Włókna są wybarwione na kolor bordo o bardzo dobrej trwałości.

Barwnik otrzymano następującym sposobem: 10 części wagowych 4-dwumetyloamino-4'-metoksybenzofenonu i 5,7 części wagowe 1,2-dwumetyloindolu mieszano w temperaturze 100°C w ciągu 2 godzin z 15 częściami wagowymi tlenochloru fosforu. Gorący stop domieszano do 500 części objętościowych wody. Następnie wysolono barwnik za pomocą 20 części wagowych soli kuchennej. Wodny roztwór oddzielono od barwnej żywicy, barwnik rozpuszczono we wrzącej wodzie, strącono 10 częściami chloru cynku i 20 częściami soli kuchennej jako podwójną sól cynku.

Przykład VII. Włókna z politereftalenu glikolu, typ DACRON 64 (Du Pont) lub takie jakie opisano w belgijskim opisie patentowym nr 549 179 i opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2 893 816 wprowadzono w temperaturze 20°C, przy stosunku kąpieli 1:40, zawierającej w litrze 3 g siarczku sodu, 0,5—2 g oleilopoliglikoloeteru (50 moli tlenu etylenu), 2,5—5 g dwufenyłu i 0,3 g barwnika o wzorze z przykładu I i doprowadzono pH do wartości 4,5—5,5 za pomocą kwasu octowego. Ogrzano w ciągu 30 minut do 98°C i utrzymano kąpiel przez 60 minut

w tej temperaturze. Następnie włókna wypłukano i wysuszono. Otrzymano zielone wybarwienie z odcieniem niebieskim o bardzo dobrej trwałości.

Przykład VIII. Włókna z politereftalenu glikolu, jak w przykładzie VII, wprowadzono w temperaturze 20°C, przy stosunku kąpieli 1:40, do wodnej kąpieli zawierającej w litrze 6—10 g siarczku sodu, 0,5—1 g eteru olejowopoliglikolowego (50 moli tlenu etylenu), 0—15 g chloru dwumetylobenzylododecyloamoniowego i 0,3 g barwnika o wzorze z przykładu I i doprowadzono pH do wartości 4—5 za pomocą kwasu octowego. Ogrzewano w ciągu 30 minut do 120°C i utrzymano kąpiel w tej temperaturze w ciągu 60 minut.

Następnie włókna wypłukano i wysuszono. Otrzymano zielone zabarwienie z odcieniem niebieskim o bardzo dobrej trwałości.

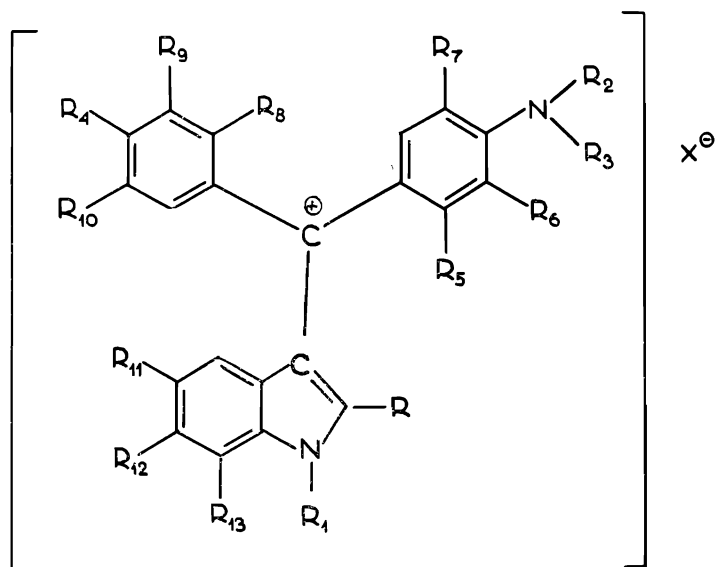
Według przykładów VII i VIII można barwić

włókna z aromatycznych poliestrów zawierające w swej budowie grupy kwasowe przy zastosowaniu wszystkich innych barwników podanych w poprzednich przykładach, przy czym uzyskuje się kolory takie same lub podobne do uzyskanych w przypadku barwienia poliakrylonitrylu.

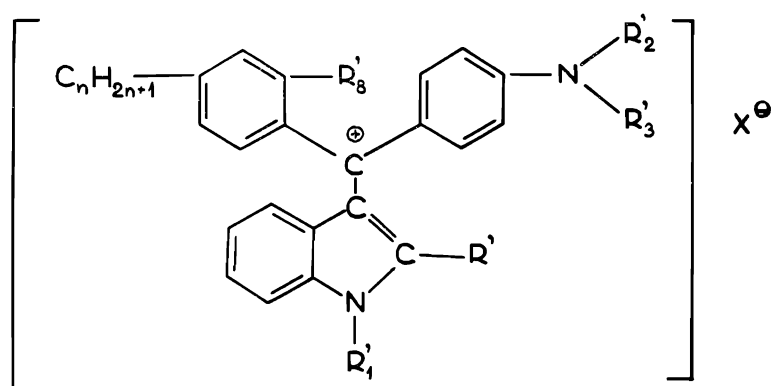
Zastrzeżenie patentowe

Sposób barwienia i drukowania wyrobów z polimerów lub kopolimerów akrylonitrylu, asymetrycznego dwucyanoetyleny lub z aromatycznych poliestrów zawierających w swej budowie grupy kwasowe, **znamienny tym**, że stosuje się barwniki nie zawierające grup sulfonowych i karboksylowych o wzorze ogólnym 1, w którym R oznacza niższy rodnik alkilowy, zwłaszcza metylowy, albo rodnik fenyłowy, R₁ oznacza atom wodoru lub niższy rodnik alkilowy, ewentualnie podstawiony grupą cyjanową, lub rodnik benzyłowy, albo fenyłowy, R₂ oznacza atom wodoru, rodnik alkilowy, benzyłowy lub fenyłowy, który może być podstawiony niższym rodnikiem alkilowym, ewentualnie podstawionym atomem chlorowca, zwłaszcza atomem fluoru, lub może być podstawiony rodnikiem cykloheksylowym, atomem chlorowca, zwłaszcza chloru, niższą grupę alkoksylową ewentualnie podstawioną grupą hydroksylową, lub może być podstawiony grupą acetyloaminową, lub oznacza rodnik naftyłowy, R₃ oznacza atom wo-

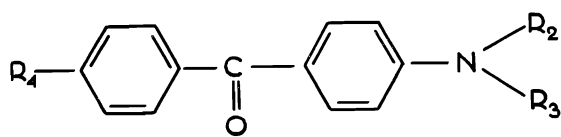
doru, niższy rodnik alkilowy ewentualnie podstawiony grupą cyjanową lub rodnik benzyłowy, R₄ oznacza atom wodoru, chlorowca zwłaszcza chloru, niższą grupę alkoksylową zwłaszcza metoksylową, niższy rodnik alkilowy, zwłaszcza metylowy, lub rodnik fenyłowy, lub grupę nitrową, R₅ oznacza atom wodoru, niższy rodnik alkilowy, zwłaszcza metylowy, lub niższą grupę alkoksylową, R₆ oznacza atom wodoru lub chlorowca, zwłaszcza bromu, R₇ oznacza atom wodoru lub chlorowca, zwłaszcza bromu, R₈ oznacza atom wodoru, chlorowca zwłaszcza chloru lub bromu, niższy rodnik alkilowy, zwłaszcza metylowy lub niższą grupę alkoksylową, zwłaszcza metoksylową, R₉ oznacza atom wodoru, chlorowca, zwłaszcza chloru lub bromu, niższy rodnik alkilowy, zwłaszcza metylowy, niższą grupę alkoksylową, zwłaszcza metoksylową, lub grupę nitrową, R₁₀ oznacza atom wodoru, chlorowca, zwłaszcza chloru, lub niższy rodnik alkilowy, zwłaszcza metylowy, R₁₁ oznacza atom wodoru, niższy rodnik alkilowy, zwłaszcza metylowy, lub niższą grupę alkoksylową, zwłaszcza metoksylową, R₁₂ oznacza atom wodoru lub niższy rodnik alkilowy, zwłaszcza metylowy, R₁₃ oznacza atom wodoru lub chlorowca, zwłaszcza chloru, lub R₁₂ i R₁₃ są połączone w 4-członowy układ karbocykliczny, który tworzy z pierścieniem benzenowym indolu pierścień naftylenowy, i X⁻ oznacza anion.



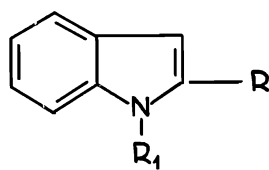
WZÓR 1



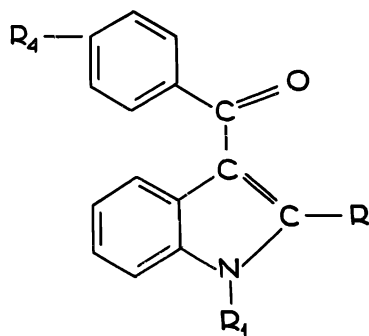
WZÓR 2



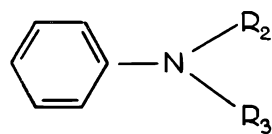
WZÓR 3



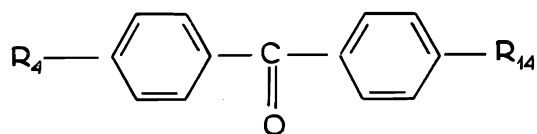
WZÓR 4



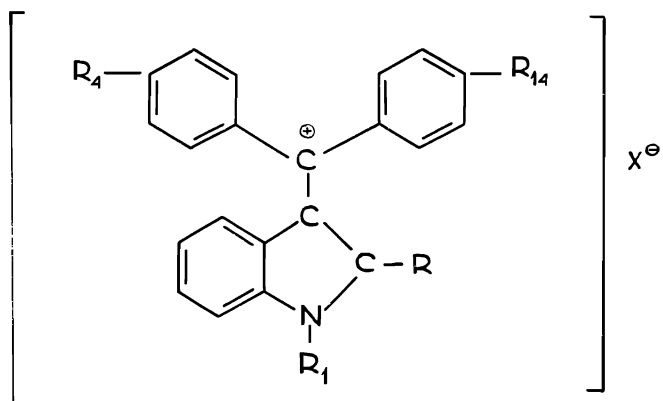
WZÓR 5



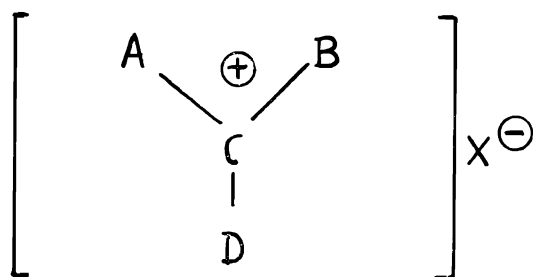
WZÓR 6



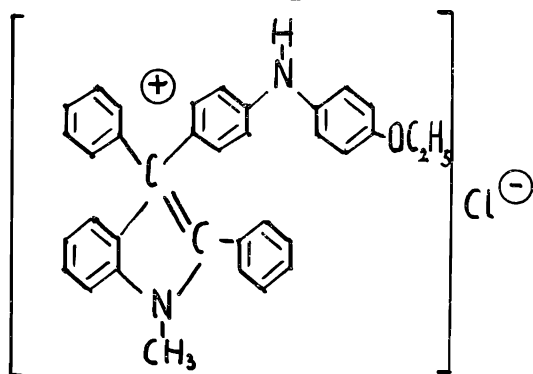
WZÓR 7



WZÓR 8



Wzór 9



Wzór 10

