

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWAURZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

62 990

Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 21.I.1967 (P 118 621)

Pierwszeństwo: 24.I.1966 Szwajcaria

Opublikowano: 5.VII.1971

Kl. 22 a, 43/00

MKP C 09 b, 43/00

UKD

Właściciel patentu: CIBA Société Anonyme, Bazylea (Szwajcaria)

Sposób wytwarzania zasadowych barwników

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania rozpuszczalnych w wodzie zasadowych barwników.

Stwierdzono, że można otrzymać cenne rozpuszczalne w wodzie, zasadowe, wolne od kwaśnych grup powodujących rozpuszczalność w wodzie, zwłaszcza grup kwasu sulfonowego i karboksylowego, barwniki o wzorze ogólnym 1, w którym A oznacza rodnik barwnika azowego, antrachinonowego, nitrowego lub styrylowego, R oznacza grupę alkilową lub aryloalkilową, R₁ oznacza atom wodoru lub grupę alkilową i X oznacza anion, i w którym mostek —CH₂—CH₂— jest związany w pozycji α, β lub γ rodnika pirydynowego, a n oznacza 1 i 2, jeżeli produkt pośredni barwnika o wzorze ogólnym 2, w którym A' oznacza rodnik produktu pośredniego barwnika dającego się przeprowadzić w rodnik A na drodze kondensacji lub sprzęgania, a pozostałe symbole mają wyżej podane znaczenie, poddaje się kondensacji lub sprzęganiu z produktem pośrednim barwnika A", który daje się przeprowadzić przez kondensację lub sprzęganie z A' w rodnik A, albo w przypadku wytwarzania barwników o wzorze ogólnym 1, w którym n oznacza 2, a pozostałe symbole mają wyżej podane znaczenie, jeżeli barwnik o wzorze ogólnym 1, w którym n oznacza 1, a pozostałe symbole mają wyżej podane znaczenie, poddaje się działaniu środka alkilującego o wzorze RX, w którym R i X mają wyżej podane znaczenie.

Jako substancje wyjściowe stosuje się korzy-

2

stnie barwniki lub produkty pośrednie barwników szeregu azowego. Można także stosować barwniki antrachinonowe, nitrowe lub styrylowe.

Szczególnie korzystne jako substancje wyjściowe w przypadku alkilowania są barwniki azowe, otrzymane przez ogrzewanie związku dwuazowego aminy aromatycznej lub heterocyklicznej z aminobenzenem albo z aminonaftalenem, którego grupa aminowa zawiera rodnik o wzorze 3, w którym R₁ oznacza atom wodoru albo grupę alkilową.

Stosowane sposobem według wynalazku barwniki azowe można przykładowo wyprowadzić z następujących składników czynnych: 1-amino-4-chlorobenzen, 1-amino-4-bromobenzen, 1-amino-4-metylobenzen, 1-amino-4-nitrobenzen, 1-amino-4-cyjanobenzen, 1-amino-2,5-dwucyjanobenzen, 1-amino-4-karbalkoksybenzen, 1-amino-2,4-dwuchlorobenzen, 1-amino-2,4-dwubromobenzen, 1-amino-2-metylo-4-chlorobenzen, 1-amino-2-trójkfluorometylo-4-chlorobenzen, 1-amino-2-cyano-4-chlorobenzen, 1-amino-2-cyano-4-nitrobenzen, 1-amino-2-karbometoksy-4-chlorobenzen, 1-amino-2-karbometoksy-4-nitrobenzen, 1-amino-2-chloro-4-cyjanobenzen, 1-amino-2-chloro-4-nitrobenzen, 1-amino-2-chloro-4-karboetoksybenzen, 1-amino-2,4-dwunitrobenzen, 1-amino-2,4-dwucyjanobenzen, 1-amino-2,6-dwuchloro-4-cyjanobenzen, 1-amino-2,6-dwuchloro-4-nitrobenzen, 1-amino-2,4-dwucyano-6-chlorobenzen, 1-amino-2,4-dwunitro-6-chlorobenzen, 4-aminoazobenzen, 4-amino-2'-chloroazobenzen, 4-amino-2',4'-dwuchloroazobenzen, 4-amino-3'-chloroazobenzen,

4-amino-2'-nitroazobenzen, 4-amino-3-nitroazobenzen, 4-amino-3'-nitroazobenzen, 4-amino-2-metyloazobenzen, 4-amino-4'-metoksyazobenzen, 4-amino-3-nitro-2'-chloroazobenzen, 4-amino-3-nitro-2',4'-dwuchloroazobenzen, 4-amino-3-nitro-4'-metoksyazobenzen.

Z szeregu heterocyklicznych składników dwuazowych można wymienić przykładowo 2-aminotiazole albo zwłaszcza 2-aminobenzotiazole, np. 2-aminotiazol, 2-amino-5-nitrotiazol, 2-amino-5-cyjanotiazol, 2-amino-4-metylo-5-nitrotiazol, 2-amino-4-metylotiazol, 2-amino-4-fenylotiazol, 2-amino-4-/4'-chloro-/fenylotiazol, 2-amino-4-/4'-nitro-/fenylotiazol, 2-aminobenzotiazol, 2-amino-6-metylobenzotiazol, 2-amino-6-metoksybenzotiazol, 2-amino-6-chlorobenzotiazol, 2-amino-6-nitrobenzotiazol, dalej 2-amino-1,3,4-tiadiazol, 2-amino-1,3,5-tiadiazol, 2-amino-4-fenyl-1,3,5-tiadiazol.

Wymienione aminy po dwuazowaniu można na przykład sprzęgać ze składnikami azowymi, przedstawionymi wzorami 4—28, przy czym P_y oznacza rodnik α , β albo γ -pirydylowy.

Barwniki według wynalazku wytwarza się korzystnie, jeśli barwnik azowy, którego składnik bierny stanowi pochodną aminobenzenu lub aminonaftalenu, podstawiony przy grupie aminowej rodnikiem o wzorze 131, w którym R_1 ma znaczenie podane w zastrz. 1, i w którym mostek $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ jest związany w pozycji α , β lub γ rodnika pirydynowego, poddaje się działaniu środków alkilujących, albo barwnik azowy o wzorze 132, w którym X_1 oznacza atom wodoru, atom chlorowca, grupę cyjanową, karbalkoksyłową, alkilosulfonyłową, fenyloazową lub nitrową, X oznacza atom wodoru, atom chlorowca, grupę nitrową, alkilową, alkoksylową, trójfluorometyłową, karbalkoksyłową lub cyjanową i Z oznacza atom wodoru lub atom chlorowca, przy czym co najmniej jeden z rodników X_1 i Y oznacza grupę nitrową, karbalkoksyłową, cyjanową, alkilosulfonyłową lub fenyloazową, V oznacza atom wodoru, atom chlorowca, grupę alkilową, alkoksylową lub acyloaminową, W oznacza atom wodoru, grupę alkilową lub alkoksylową, R_1 oznacza atom wodoru lub grupę alkilową i R_2 oznacza grupę alkilową, aryloalkilową, cyanoalkilową, hydroksyalkilową, alkoksyalkilową, acyloksyalkilową i karbalkoksyalkilową, i w którym mostek $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ jest związany w pozycji α , β lub γ rodnika pirydynowego, poddaje się działaniu środków alkilujących o wzorze RX , w którym R oznacza grupę alkilową lub aryloalkilową, a X oznacza anion, lub też dwuazowy związek aminy o wzorze 133 sprzęga się ze składnikiem azowym o wzorze 134, przy czym symbole X , X_1 , Y , Z , V , W , R , R_1 i R_2 mają znaczenie podane w zastrz. 4, a n oznacza 1 lub 2.

Z szeregu barwników antrachinonowych można wymienić substancje wyjściowe określone wzorami 29—34, z szeregu barwników nitrowych substancje wyjściowe określone wzorami 35, 36 i 37. Jako przykłady barwników styrylowych można wymienić barwniki, określone wzorami 38—42.

Takie i podobne barwniki można otrzymać przez wymianę odpowiedniego barwnika zawierającego grupy aminowe lub hydroksylowe z 2- lub 4-wi-

nylopirydyną, 2-winylo-5-metylopirydyną albo 2-metylo-5-winylopirydyną.

Jako środki alkilujące w sposobie według wynalazku stosuje się korzystnie halogenki alkilu lub aralkilu albo estry alkilowe lub aralkilowe kwasu siarkowego lub organicznych kwasów sulfonowych. Jako przykłady środków alkilujących można wymienić chlorek metylu, bromek albo jodek metylu, chlorek benzylu, ester metylowy kwasu chlorooctowego, ester metylowy kwasu β -chloropropionowego, amid kwasu β -chloropropionowego, fluorek borotrójmetylooksoniowy, dwumetylo-, dwuetylosiarczan, ester metylowy kwasu benzenosulfonowego, ester etylowy albo butylowy kwasu p-toluenosulfonowego. Alkilowanie następuje korzystnie przez ogrzewanie w obojętnym rozpuszczalniku przykładowo w węglowodorach, jak benzen, toluen albo ksylen, halogenowęglowodory, jak czterochlorek węgla, czterochloroetan, chlorobenzen, o-dwuchlorobenzen, albo nitrowęglowodory jak nitrometan, nitrobenzen albo nitronaftalen.

Jako produkty pośrednie barwnika, poddawane w sposobie według wynalazku kondensacji lub sprzęganiu, stosuje się korzystnie dwuazowane aminy i składniki bierny, które zostają ze sobą sprzężone, przy czym albo składnik czynny albo składnik bierny zawiera rodnik o wzorze 43, w którym R , X , R_1 i n mają podane znaczenie. Jako składniki czynne stosuje się korzystnie aminobenzen albo heterocykliczne dające się dwuazować aminy, zwłaszcza aminobenzeny o wzorze 44, w którym X_1 oznacza atom wodoru lub chlorowca, grupę cyjanową, karbalkoksyłową, alkilosulfonyłową, fenyloazową albo nitrową, Y oznacza atom wodoru albo chlorowca, grupę nitrową, alkilową, alkoksylową, trójfluorometyłową, karbalkoksyłową albo cyjanową, a Z oznacza atom wodoru albo chlorowca.

Jako składniki bierny stosuje się najlepiej aminobenzeny, których grupy aminowe zawierają rodnik o wzorze 43, w którym n , R , R_1 i X mają podane znaczenie. Dwuazowanie wymienionych składników czynnych prowadzi się znanymi metodami, np. za pomocą kwasu mineralnego, zwłaszcza kwasu solnego i azotynu sodowego.

Sprzęganie prowadzi się także w znany sposób np. w środku kwaśnym do alkalicznego, w tym przypadku w obecności octanu sodowego lub podobnego, wpływających na prędkość sprzęgania substancji buforowych albo katalizatorów, jak na przykład pirydyny, względnie jej soli.

Oczyszczanie soli barwnikowych przeprowadza się korzystnie przez rozpuszczanie ich w wodzie, przy czym nie wymieniony barwnik wyjściowy oddaje się jako nierozpuszczalna pozostałość. Z wodnego roztworu wydziela się ponownie barwnik przez dodanie soli rozpuszczalnych w wodzie, np. chlorku sodu.

Otrzymane sposobem według wynalazku barwniki, jeśli są czwartorzędowane ($n=2$), zawierają jako anion najkorzystniej rodnik silnego kwasu, np. kwasu siarkowego, albo jego półestru lub kwasu arylosulfonowego albo jon chlorowca. Wymienione aniony wprowadzone według sposobu do cząsteczek barwnika można zastąpić anionami innych niż

organicznych kwasów, np. kwasu fosforowego, kwasu siarkowego albo kwasów organicznych, jak na przykład kwasu mrówkowego lub kwasu octowego, kwasu chloro-octowego, kwasu szczawowego, kwasu mlekowego albo kwasu winowego. W niektórych przypadkach można również stosować wolne zasady. Sole barwnikowe można stosować również w postaci soli podwójnych, przykładowo z halogenkami pierwiastków drugiej grupy układu okresowego w szczególności chlorku cynku albo kadmu.

Otrzymane według wynalazku sole barwnikowe nadają się do barwienia i drukowania różnych materiałów, przykładowo zaprawionych taniną włókien celulozy, jedwabiu, włosów, skóry albo pełnosynetycznych włókien, zwłaszcza poliakrylonitrylu lub cyjanku poliwinylidenu (Darvan). Otrzymane na tych włóknach barwy odznaczają się wysoką odpornością na działanie światła. Barwniki odznaczają się dobrą ochroną wełny, przez co szczególnie nadają się do barwienia tkaniny mieszanej z poliakrylonitrylu. Godną uwagi zaletą jest odporność uzyskanych barw na karbonizację.

W następujących przykładach, jeżeli nie zostanie podane inaczej, części oznaczają części wagowe, procenty oznaczają procenty wagowe, a temperatury podane są w stopniach Celsjusza.

Przykład I. 17,3 części 2-chloro-4-nitroaniliny, poddaje się dwuazowaniu i sprzęganiu z roztworem 21,2 części 2-(2-N-metyloanilinoetylo)-pirydyny w 1 n kwasie solnym w temperaturze 0–5°. Po zakończeniu sprzęgania doprowadza się mieszaninę reakcyjną do odczynu słabo alkalicznego za pomocą roztworu wodorotlenku sodowego. Uzyskany barwnik odsącza się, przemycza wodą i wysusza.

7,91 części uzyskanego w ten sposób barwnika rozpuszcza się na gorąco w 80 częściach chlorobenzenu i wkrapla się w temperaturze około 100° mieszając 3,8 części siarczanu metylu w 15 częściach chlorobenzenu. Potem miesza się jeszcze w ciągu 2 godzin w temperaturze około 100°. Po ochłodzeniu strącony produkt odsącza się. Placek pozostały na nuczy rozpuszcza się na gorąco w wodzie, klaruje się przesączając, a przesącz wysala się. Strącony barwnik odsącza się i suszy. Barwi on włókna poliakrylonitrylu w czerwonych odcieniach o pierwszorzędnej trwałości.

Przepis barwienia: 1 część otrzymanego barwnika rozpuszcza się w 5000 części wody z dodatkiem 2 części 40%-owego kwasu octowego. Do tej kąpieli barwnikowej w temperaturze 60° wprowadza się 100 części osuszonej przędzy z włókien ciętych poliakrylonitrylowych, podwyższa się temperaturę w ciągu pół godziny do 100° i barwi przez jedną godzinę w temperaturze wrzenia. Następnie barwioną przędę płucze się dobrze i suszy. Otrzymuje się czerwone zabarwienie o dużej odporności na działanie światła, sublimacji i pranie.

Przykład II. 16,3 części 2-cyano-4-nitroaniliny poddaje się dwuazowaniu i sprzęganiu z roztworem 21,2 części 4-(2-N-metyloanilinoetylo)-pirydyny w 1 n — kwasie siarkowym w temperaturze 5–10°. Po zakończeniu procesu sprzęgania doprowadza się mieszaninę reakcyjną do odczynu słabo alkalicznego za pomocą roztworu wodorotlen-

ku sodowego. Uzyskany barwnik odsącza się, przemycza wodą i wysusza.

9,65 części otrzymanego barwnika rozpuszcza się na gorąco w 70 częściach nitrobenzenu i wkrapla się mieszając 4,7 części siarczanu metylu w 20 częściach nitrobenzenu. Potem miesza się jeszcze w ciągu dwóch godzin w temperaturze około 95°. Po ochłodzeniu odsącza się wytrącony produkt. Placek pozostały na nuczy rozpuszcza się na gorąco w wodzie, klaruje się przesączając, a przesącz soli się. Strącony barwnik odsącza się i suszy. Barwi on włókna poliakrylonitrylu w czerwono-fioletowych odcieniach o bardzo dobrej trwałości.

Przykład III. 7,3 części N-8-cyanoetyloaniliny rozpuszcza się w 7,2 częściach kwasu octowego lodowatego i w temperaturze 80° wkrapla się 10,5 części 2-winylopirydyny. Miesza się mieszaninę w ciągu około 20 godzin w temperaturze 80–90°.

8,62 części 2-chloro-4-nitroaniliny poddaje się dwuazowaniu i sprzęganiu z wyżej wymienionym uzyskanym roztworem N-β-cyanoetylo-n-2,2'-pyridyloetyloaniliny w temperaturze od 0–5°. Sprzęganą mieszaninę neutralizuje się wobec wskaźnika Kongo roztworem octanu sodu. Po upływie pewnego czasu, strącony barwnik odciąga się. Placek filtracyjny w postaci zawiesiny w wodzie, doprowadza się do odczynu słabo alkalicznego za pomocą roztworu węglanu sodu, miesza się, ponownie odsącza, przemycza wodą i wysusza.

13 części wysuszonego produktu rozpuszcza się w 50 częściach ciepłego chlorobenzenu, i w temperaturze 100° wkrapla się 5,6 części siarczanu metylu w 20 częściach chlorobenzenu. Miesza się w ciągu dwóch godzin w temperaturze 100°, a potem chłodzi się. Strącony produkt odsącza się, rozpuszcza na gorąco w wodzie, klaruje się przez odsączenie i soli się przesącz. Barwnik o wzorze 45 odsącza się i wysusza. Barwi on włókna poliakrylonitrylowe w mocnych szkarłatnoczerwonych odcieniach o nadzwyczaj dobrej trwałości.

W następującej tabeli zestawiono szereg dalszych barwników, które uzyskuje się, jeżeli jak podano wyżej, podda się reakcji wymiany barwnik azowy według wzoru w kolumnie I-szej ze środkami alkilującymi według wzoru w kolumnie II. Uzyskane barwniki barwią włókna poliakrylonitrylowe w odcieniach podanych w kolumnie III.

	I	II	III
1	Wzór 46	$/CH_3/2SO_4$	rubinowy
2	Wzór 47	$/CH_3/2SO_4$	czerwony
3	Wzór 48	$/CH_3/2SO_4$	czerwony
4	Wzór 49	$/CH_3/2SO_4$	rubinowy
5	Wzór 50	$/CH_3/2SO_4$	czerwony
6	Wzór 51	C_2H_5I	pomarańczowy
7	Wzór 52	Wzór 53	bordo
8	Wzór 54	C_4H_9Br	bordo
9	Wzór 55	$/CH_3/2SO_4$	fioletowy
10	Wzór 56	$/CH_3/2SO_4$	fioletowy
11	Wzór 57	$/CH_3/2SO_4$	czerwony
12	Wzór 58	Wzór 59	niebieski
13	Wzór 60	$/CH_3/2SO_4$	pomarańczowy
14	Wzór 61	$/CH_3/2SO_4$	pomarańczowy
15	Wzór 62	$/CH_3/2SO_4$	pomarańczowy

		I	III
16	Wzór 63	$/CH_3/2SO_4$	pomarańczowy
17	Wzór 64	$/CH_3/2SO_4$	czerwony
18	Wzór 65	$/CH_3/2SO_4$	pomarańczowy
19	Wzór 66	$/CH_3/2SO_4$	żółty
20	Wzór 67	$/CH_3/2SO_4$	żółty
21	Wzór 68	$/CH_3/2SO_4$	żółty
22	Wzór 69	$/CH_3/2SO_4$	żółty

Otrzymany według tego przykładu nie czwartorzędowany barwnik o wzorze 70 krystalizuje z alkoholu i ma temperaturę topnienia 133°. Barwi włókna poliakrylonitrylowe, jedwabiu octanowego, trójoctanowe i poliestrowe z wodnej zawiesiny w szkarłatnoczerwonych odcieniach z doskonałą trwałością.

W następującej tabeli podano szereg dalszych barwników, które otrzymuje się poddając sprzęganiu według danych tego przykładu składniki czynne wymienione w kolumnie I ze składnikami biernymi wymienionymi w kolumnie II. W kolumnie III podano odcienie barwionych włókien poliestrowych.

	I	II	III
1	Wzór 71	Wzór 72	żółto-brunatny
2	Wzór 73	Wzór 74	czerwony
3	Wzór 75	Wzór 76	pomarańczowy
4	Wzór 77	Wzór 76	czerwony
5	Wzór 78	Wzór 76	rubinowy
6	Wzór 79	Wzór 76	pomarańczowy
7	Wzór 80	Wzór 76	czerwony
8	Wzór 81	Wzór 76	czerwony
9	Wzór 82	Wzór 76	czerwony
10	Wzór 83	Wzór 76	czerwony
11	Wzór 71	Wzór 76	brązowy
12	Wzór 84	Wzór 76	pomarańczowy
13	Wzór 85	Wzór 76	pomarańczowy
14	Wzór 86	Wzór 76	pomarańczowy
15	Wzór 87	Wzór 88	czerwony
16	Wzór 89	Wzór 90	czerwono-fioletowy
17	Wzór 91	Wzór 92	czerwono-fioletowy
18	Wzór 93	Wzór 94	czerwonawo-niebieski
19	Wzór 95	Wzór 96	czerwony
20	Wzór 89	Wzór 97	czerwono-fioletowy
21	Wzór 98	Wzór 99	fioletowy
22	Wzór 100	Wzór 101	szkarłatny
23	Wzór 102	Wzór 103	rubinowy
24	Wzór 104	Wzór 105	czerwony
25	Wzór 106	Wzór 107	czerwono-fioletowy
26	Wzór 108	Wzór 109	czerwonawo-niebieski
27	Wzór 110	Wzór 111	czerwony
28	Wzór 112	Wzór 113	czerwony
29	Wzór 87	Wzór 114	czerwony
30	Wzór 100	Wzór 115	czerwonawo-pomarańczowy
31	Wzór 89	Wzór 116	rubinowy
32	Wzór 89	Wzór 117	bordo

Przepis barwienia: 1 część otrzymanego barwnika poddaje się zmieleniu na moko z 2 częściami 50% wodnego roztworu soli sodowej kwasu 1,1'-dwunaftylometano-2,2'-dwusulfonowego i suszy.

Ten preparat barwnika miesza się z 40 częściami 10% wodnego roztworu soli sodowej kwasu N-benzylu-μ-heptadecylobenzimidazolodwusulfonowego. Przez rozcieńczenie wodą sporządza się z tej mieszaniny kąpiel farbiarską w ilości 4000 części. pH kąpeli nastawia się za pomocą kwasu octowego na wartość 4—5.

W kąpeli tej w temperaturze 80° umieszcza się 100 części oczyszczonego materiału włókna poliakrylonitrylowego, ogrzewa w ciągu godziny do temperatury 100° i barwi się w ciągu 1 godziny w temperaturze wrzenia. Po ubarwieniu oziębia się powoli do temperatury 60°, materiał włókna płucze się dokładnie i suszy. Uzyskuje się silne szkarłatnoczerwone zabarwienie o doskonałej odporności.

Przykład IV. 7,6 części azotynu sodowego wtryskuje się do 90 części stężonego kwasu siarkowego, następnie mieszaninę ogrzewa się do temperatury 65° dotąd, aż całość zostanie rozpuszczona, potem oziębia się do temperatury 0° i wkrapla 100 części objętościowych mieszaniny kwasu octowego lodowatego i kwasu propionowego o stosunku 6:1. Do otrzymanego roztworu wkrapla się 14,5 części 5-nitro-2-aminotiazolu, rozpuszczonego w 100 częściach objętościowych mieszaniny kwasu octowego lodowatego i kwasu propionowego (6:1) i mieszaninę reakcyjną miesza się dalej w ciągu 3 godzin w temperaturze 5—10°.

Do tego roztworu dwuazowego dodaje się porcjami 7,5 części mocznika. Otrzymany w ten sposób roztwór diazowy wkrapla się do roztworu 29,8 części N-karboetoksyetylo-N-2/4'-pirydylo/etyloaniliny w 20 częściach kwasu octowego lodowatego w temperaturze około 5°. Mieszaninę sprężającą neutralizuje się wobec czerwieni Kongo za pomocą roztworu octanu sodowego. Po wytrąceniu barwnik odsąca się, placek filtracyjny przeprowadza się w wodną zawiesinę, alkalizuje słabo za pomocą roztworu węglanu sodowego, ponownie sący, przemywa wodą i suszy. Otrzymany barwnik barwi włókna poliestrowe, poliakrylonitrylowe i jedwabiu octanowego w odcieniach fioletowych z bardzo dobrą odpornością.

Przykład V. Do roztworu 82,5 części p-krezydiny i 35,7 części 5-wirylo-2-metylopirydydy dodaje się porcjami w temperaturze około 40° 1,41 części sodu metalicznego. Mieszaninę reakcyjną miesza się w ciągu 3 godzin w temperaturze 95—100°, mieszaninę oziębia się i dodaje 20 części alkoholu. Następnie mieszaninę rozcieńcza się chloroformem i przemywa wodą do uzyskania przesączu wolnego od alkaliów. Roztwór chloroformowy odparowuje się i pozostałość oddestylowuje się w wysokiej próżni. 2-metoksy-5-metylo-N-2'-/6"-metylo-3"-pirydylo/-etyloanilinę uzyskuje się w temperaturze 158—161°/0,04 mm Hg.

13,8 części opisanego produktu, 15,9 części acyilonitrylu i 2,5 części kwasu octowego lodowatego ogrzewa się w ciągu 18 godzin w temperaturze 150—155°. Produkt reakcji traktuje się 10 częściami bezwodnika kwasu octowego i miesza w ciągu 1 godziny w temperaturze 120°.

6,15 części 1-amino-2-cyjano-4-nitrobenzenu poddaje się dwuazowaniu, jak opisano w przykładzie II. Roztwór dwuazowy wkrapla się w temperaturze 0—5° do otrzymanej w sposób wyżej opisany 2-metoksy-5-metylo-N-cyjanoacetylo-N-2'-/6-metylo-3"-pirydylo/-etyloaniliny. Mieszaninę sprzęgającą neutralizuje się wobec czerwieni Kongo za pomocą roztworu octanu sodowego. Po zakończonym sprzęganiu odsąca się wytrącony barwnik. Placek filtracyjny przeprowadza się w wodną zawiesinę, alkalizuje słabo za pomocą roztworu węglanu sodowego, miesza, sączy ponownie, przemycwa wodą i suszy. Barwnik barwi włókna poliestrowe, poliakrylonitrylowe, trójoctanowe i jedwabiu octanowego w odcieniach fioletowych o doskonałej trwałości.

Przepis barwienia: 1 część barwnika otrzymanego według niniejszego przykładu poddaje się zmieleniu na mokro z 2 częściami 50% wodnego roztworu soli sodowej kwasu 1,1'-dwunaftylometano-2,2'-dwusulfonowego i suszy.

Ten preparat barwnika miesza się z 40 częściami 10% roztworu wodnego soli sodowej kwasu N-benzyl-μ-heptadecylobenzimidazolodwusulfonowego i dodaje się 8 części siarczanu amonowego. Rozcieńczając wodą przygotowuje się z tego 4000 części kąpieli farbiarskiej. pH kąpieli nastawia się za pomocą kwasu mrówkowego na wartość 5—6.

W tej kąpieli w temperaturze 50° umieszcza się 100 części oczyszczonego materiału z włókna poliestrowego, ogrzewa w ciągu pół godziny do temperatury 130° i barwi w ciągu godziny w tej temperaturze w zamkniętym naczyniu. Następnie płucze się dokładnie. Uzyskuje się silne fioletowe zabarwienie o doskonałej trwałości.

Przykład VI. 7 części azotynu sodowego rozpuszcza się w 136 częściach stężonego kwasu siarkowego. Następnie dodaje się 20,5 części 4-amino-3-chlorofenylometylosulfonu i miesza dokładnie. Potem roztwór miesza się z 600 częściami lodu i wody i otrzymany w ten sposób roztwór dwuazowy dodaje się do roztworu 25,6 części N-hydroksyetylo-N-2,2'-pirydyloetylo-m-toluidyny w 20 częściach kwasu octowego lodowatego. Następnie mieszaninę sprzęgającą neutralizuje się za pomocą roztworu wodorotlenku sodowego. Po zakończonym sprzęganiu odsąca się wytrącony barwnik, przemycwa wodą i suszy.

23,6 części wysuszonego produktu, 25 części bezwodnika kwasu octowego i 25 części kwasu octowego lodowatego miesza się w ciągu 7 godzin w temperaturze około 120°. Mieszaninę reakcyjną oziębia się, umieszcza w lodzie z wodą i neutralizuje się za pomocą wodorotlenku sodowego. Wytrącony barwnik odsąca się, przemycwa wodą i suszy. Barwi on włókna poliakrylonitrylowe, poliestrowe, jedwabiu octanowego z dyspersji wodnej w odcieniach czerwono-pomarańczowych o bardzo dobrej trwałości.

Przykład VII. Rozpuszcza się 21,2 części 2-/2-N-metyloanilinoetylo/-pirydyny w 80 częściach ciepłego chlorobenzenu i dodaje się roztworu 16,4 części siarczanu metylu w 100 częściach chlorobenzenu. Miesza się mieszaninę w ciągu 3 godzin w temperaturze 90—95°, a potem ochładza. Oddziela się warstwę chlorobenzenu i produkt prze-

mywa się eterem naftowym a potem suszy się. Czwartorzędową sól rozpuszcza się całkowicie w wodzie.

Do roztworu dwuazowego składającego się z 2,66 części 5-amino-3-fenyl-1,2,4-triaduazolu wprowadza się 5,06 części wyżej omawianego uzyskanego N-metylo-2-/2-N'-metyloanilinoetylo/-pirydynowo-metosiarczanu i miesza się w ciągu pół godziny w temperaturze 0—5°. Potem mieszaninę przelewa się do 100 części lodu i wody, dobrze miesza się a następnie neutralizuje roztworem octanu sodu wobec wskaźnika Kongo. Po ukończonym procesie sprzęgania, wysala się mieszaninę. Oddziela się produkt, rozpuszcza się na gorąco w wodzie, klaruje, odsączając i jeszcze wysala. Strącony barwnik o wzorze 118 odsąca się i suszy. Barwi on włókna poliakrylonitrylu w czerwonych odcieniach o pierwszorzędnej trwałości.

W następującej tabeli zestawiono szereg dalszych barwników, które uzyskuje się, jeżeli jak przytoczono wyżej, sprzęga się składniki dwuazowe podane w kolumnie I ze składnikami sprzęgania, podanymi w kolumnie II.

	I składniki dwuazowe	II składniki sprzęgania	III odcienie
1	Wzór 119	Wzór 120	niebieski
2	Wzór 121	Wzór 122	czerwony
3	Wzór 123	Wzór 122	czerwony
4	Wzór 124	Wzór 125	czerwony
5	Wzór 126	Wzór 127	pomarańczowy

Przykład VIII. 16,5 części 1-hydroksy-4-/p-aminofenyl/-aminoantrachinonu rozpuszcza się w 250 częściach sulfonalu i dodaje się 7,2 części kwasu octowego lodowatego. W temperaturze 80° wkrapla się 10,5 części 2-winylopirydyny i miesza pozostałą mieszaninę w temperaturze 80—90°. Wymiana następuje metodą cienkowarstwowej chromatografii. Po upływie około 30 godzin rozlewa się mieszaninę na 3.000 części lodu i wody, strącony produkt odsąca się, przemycwa wodą i suszy. Produkt o wzorze 128 można przekrystalizować z N-butanolu.

8,7 części wysuszonego produktu rozpuszcza się w 300 częściach ciepłego nitrobenzenu i w temperaturze około 100° wkrapla się 3,7 części siarczanu metylu w 20 częściach nitrobenzenu. Mieszaninę miesza się przez czas około dwóch godzin w temperaturze 100°, a potem ochładza się. Strącony produkt odsąca się, rozpuszcza się w gorącej wodzie, klaruje się przez odsączenie i barwnik z przesączu wysala się. Barwnik odsąca się i wysusza. Barwi on włókna poliakrylonitrylowe w niebieskich odcieniach o bardzo dobrej trwałości.

Przykład IX. 25,6 części 4-chloro-3-nitrobenzeno-sulfochloru rozpuszcza się w 10 częściach acetonu. Roztwór wkrapla się w temperaturze 0—10° do 13,4 części 4-/β-aminoetylo/-pirydyny i miesza się mieszaninę w ciągu 4 godzin w temperaturze 35°. Mieszaninę wlewa się do 200 części lodu i wody, zubożetnia i produkt oddziela się przez sączenie. Produkt gotuje się pod chłodnicą

zwrotną razem z 20 częściami octanu sodu i 10,3 częściami aniliny w 200 częściach wody w ciągu 8 godzin. Barwnik oddziela się, suszy, rozpuszcza w ciepłym nitrobenzenie i czwartorzędzie się z 23,4 częściami jodku etylu. Otrzymany barwnik o wzorze 129 barwi włókna poliakrylonitrylowe w żółtych odcieniach o pierwszorzędnej trwałości.

Przykład X. 12,7 części 2-/2-N-metyloanilinoetylo/-pirydyny dodaje się w temperaturze 0—5° do mieszaniny składającej się z 10,5 części amidu dwumetylowego kwasu mrówkowego i 15,1 części tlenochloru fosforu, a następnie ogrzewa się mieszaninę przez pewien czas w temperaturze około 60°. Po ukończeniu reakcji, masę reakcyjną mieszając dobrze, wlewa się do mieszaniny składającej się z 200 części lodu i 200 części wody i przez dodanie roztworu wodorotlenku sodowego doprowadza się do pH 8—9. Po pewnym czasie strącony oleisty aldehyd wytrząsa się z chloroformem, a roztwór chloroformowy odparowuje się. Otrzymany w ten sposób aldehyd ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną do stanu wrzenia wraz z 4,35 częściami dwunitrylu kwasu malonowego, 0,6 częściami piperydyny i 60 częściami alkoholu metyloвого. Masa ulega zabarwieniu na odcień głęboko żółty. Po upływie około 4 godzin ochładza się mieszaninę i wlewa się do 500 części wody. Strącony produkt odsącza się, przemywa wodą i suszy.

14,4 części wysuszonego produktu rozpuszcza się w 50 częściach ciepłego chlorobenzenu, w temperaturze około 80° wkrapla się roztwór składający się z 14 części estru metylowego kwasu p-toluenosulfonowego w 20 częściach chlorobenzenu. Następnie miesza się w ciągu 2 godzin w temperaturze około 100°. Po ochłodzeniu odsącza się strącony produkt. Placpek pozostający na nuczcy rozpuszcza się na gorąco w wodzie, roztwór wyklarowuje przez sączenie i wysala się strącony barwnik o wzorze 130, odsącza się i suszy. Barwi on włókna poliwinylonitrylowe w żółtych odcieniach o bardzo dobrej trwałości.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania zasadowych barwników rozpuszczalnych w wodzie, wolnych od kwaśnych grup powodujących rozpuszczalność w wodzie, o wzorze ogólnym 1, w którym A oznacza rodnik barwnika azowego antrachinonowego, nitrowego lub styrylowego, R oznacza grupę alkilową lub aryloalkilową, R₁ oznacza atom wodoru lub grupę alkilową i X oznacza anion, i w którym mostek —CH₂—CH₂— jest związany w pozycji α, β lub γ rodnika pirydynowego, a n oznacza 1 lub 2, znamieny tym, że produkt pośredni barwnika o wzorze ogólnym 2, w którym A' oznacza rodnik produktu pośredniego barwnika dającego się przeprowadzić w rodnik A na drodze kondensacji lub

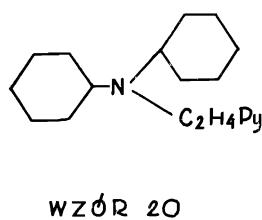
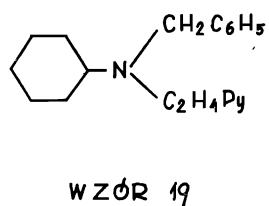
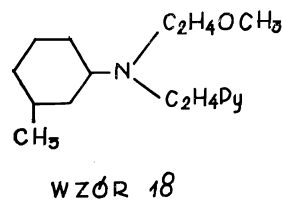
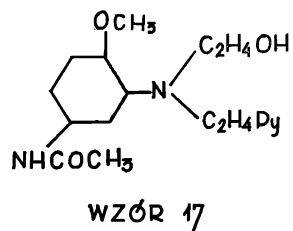
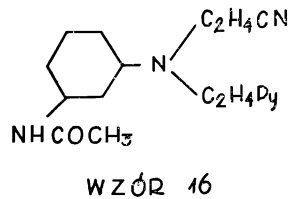
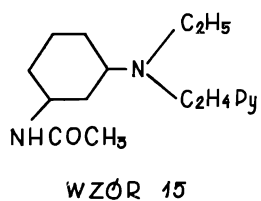
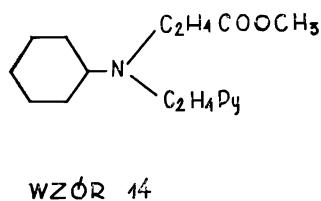
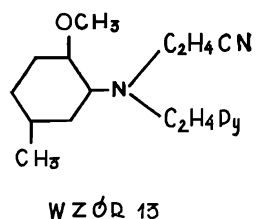
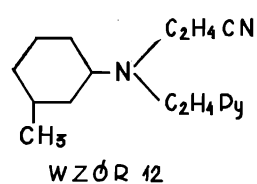
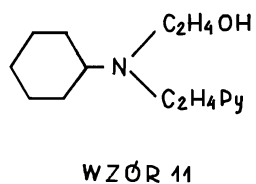
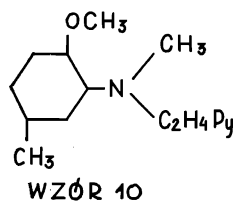
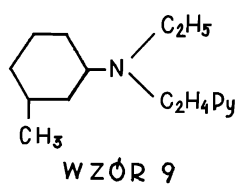
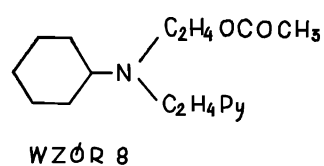
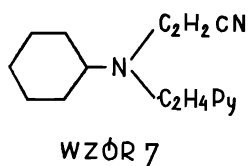
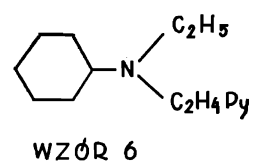
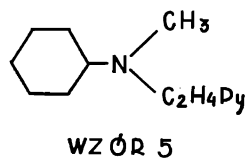
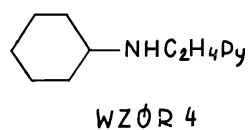
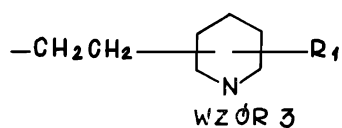
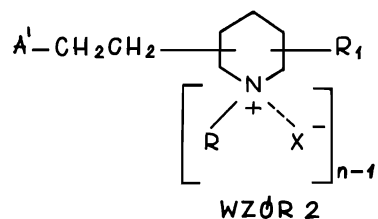
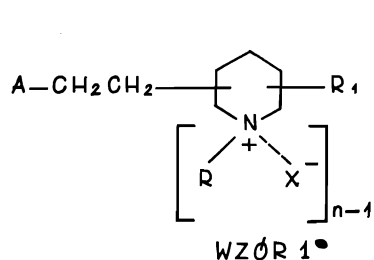
sprzęgania, a pozostałe symbole mają wyżej podane znaczenie, poddaje się kondensacji lub sprzęganiu z produktem pośrednim barwnika A', który daje się przeprowadzić przez kondensację lub sprzęganie z A' w rodnik A albo w przypadku wytwarzania barwników o wzorze ogólnym 1, w którym n oznacza 2, a pozostałe symbole mają wyżej podane znaczenie, barwnik o wzorze ogólnym 1, w którym n oznacza 1, a pozostałe symbole mają wyżej podane znaczenie, poddaje się działaniu środków alkilujących o wzorze RX, w którym R i X mają wyżej podane znaczenie.

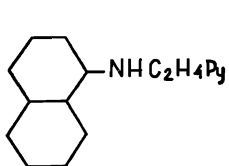
2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że dwuazowaną aminę aromatyczną lub heterocykliczną poddaje się sprzęganiu z aminobenzenem, którego grupa aminowa jest podstawiona rodnikiem o wzorze 43, w którym R, R₁, X i n mają znaczenie podane w zastrz. 1 i w którym mostek —CH₂—CH₂— jest związany w pozycji α, β lub γ rodnika pirydynowego.

3. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że barwnik azowy, którego składnik bierny stanowi pochodną aminobenzenu lub aminonaftalenu, podstawiony przy grupie aminowej rodnikiem o wzorze 131, w którym R₁ ma znaczenie podane w zastrz. 1, i w którym mostek —CH₂—CH₂— jest związany w pozycji α, β lub γ rodnika pirydynowego, poddaje się działaniu środków alkilujących.

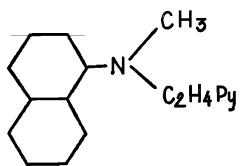
4. Sposób według zastrz. 3, znamieny tym, że barwnik azowy o wzorze 132, w którym X₁ oznacza atom wodoru, atom chlorowca, grupę cyjanową, karbalkoksyłową, alkilosulfonyłową, fenyloazową lub nitrową, X oznacza atom wodoru, atom chlorowca, grupę nitrową, alkilową, alkoksylową, trójfluorometyłową, karbalkoksyłową lub cyjanową i Z oznacza atom wodoru lub atom chlorowca, przy czym co najmniej jeden z rodników X₁ i Y oznacza grupę nitrową, karbalkoksyłową, cyjanową, alkilosulfonyłową lub fenyloazową, V oznacza atom wodoru, atom chlorowca, grupę alkilową, alkoksylową lub acyloaminową, W oznacza atom wodoru, grupę alkilową lub alkoksylową, R₁ oznacza atom wodoru lub grupę alkilową i R₂ oznacza grupę alkilową, aryloalkilową, cyjanoalkilową, hydroksyalkilową, alkoksyalkilową, acyloksyalkilową i karbalkoksyalkilową, i w którym mostek —CH₂—CH₂— jest związany w pozycji α, β lub γ rodnika pirydynowego, poddaje się działaniu środków alkilujących o wzorze RX, w którym R oznacza grupę alkilową lub aryloalkilową, a X oznacza anion.

5. Sposób według zastrz. 2, znamieny tym, że dwuazowy związek aminy o wzorze 133 sprzęga się ze składnikiem azowym o wzorze 134, przy czym symbole X, X₁, Y, Z, V, W, R, R₁ i R₂ mają znaczenie podane w zastrz. 4, a n oznacza 1 lub 2.

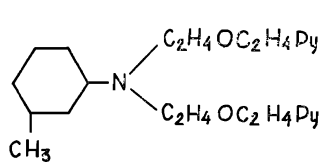




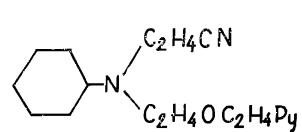
WZÓR 21



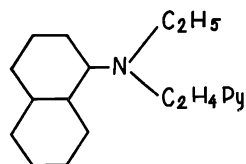
WZÓR 22



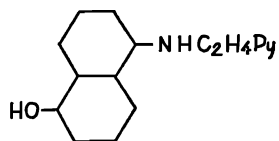
WZÓR 27



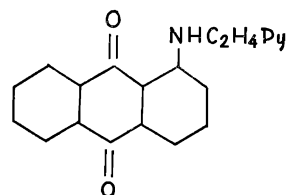
WZÓR 28



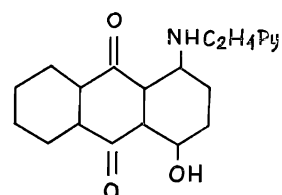
WZÓR 23



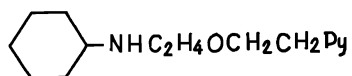
WZÓR 24



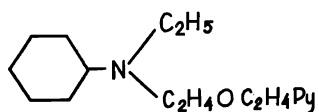
WZÓR 29



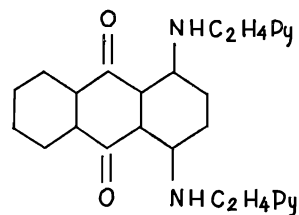
WZÓR 30



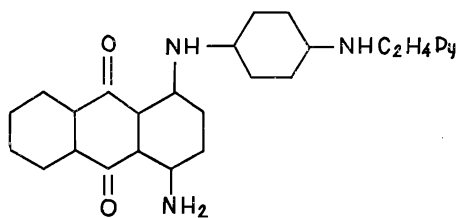
WZÓR 25



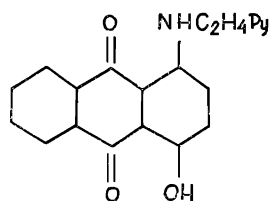
ZÓR 26



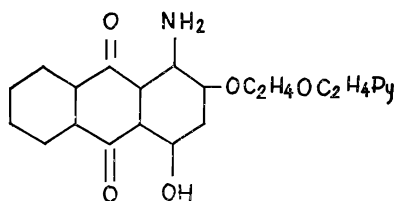
WZÓR 31



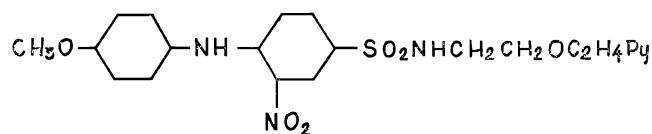
WZÓR 32



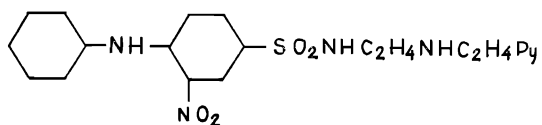
WZÓR 33



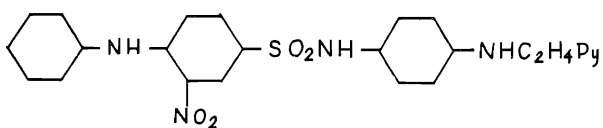
WZÓR 34



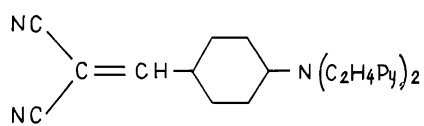
WZÓR 35



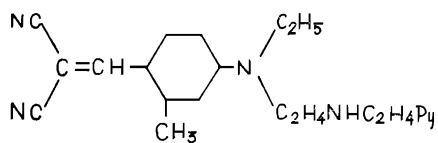
WZÓR 36



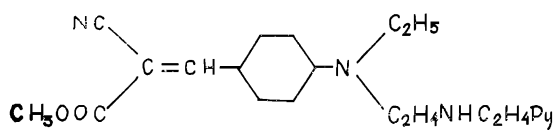
WZÓR 37



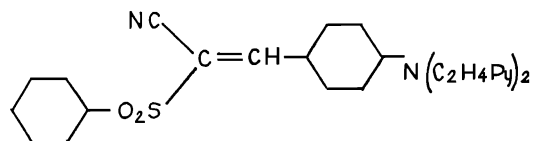
WZÓR 38



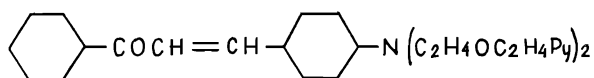
WZÓR 39



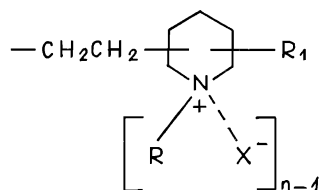
WZÓR 40



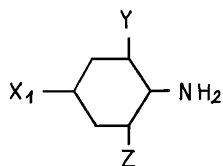
WZÓR 41



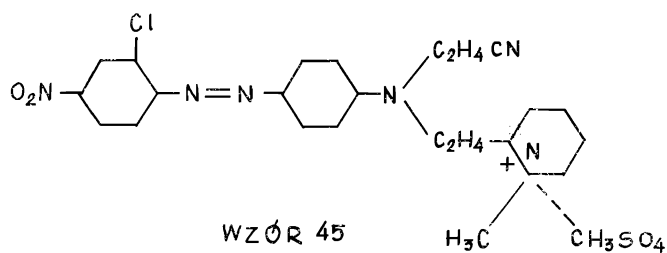
WZÓR 42



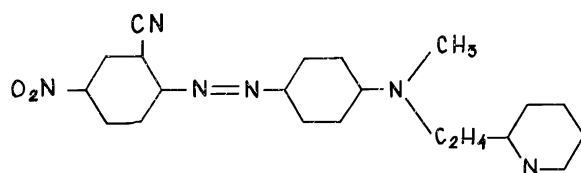
WZÓR 43



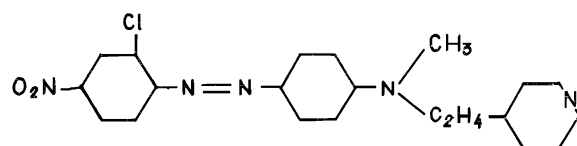
WZÓR 44



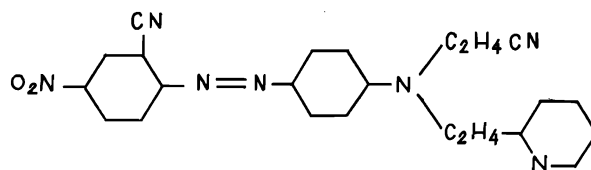
WZÓR 45



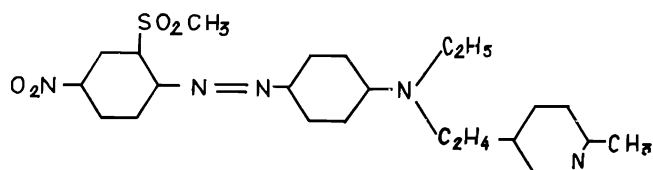
WZÓR 46



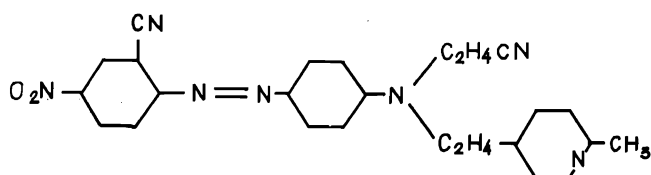
WZÓR 47



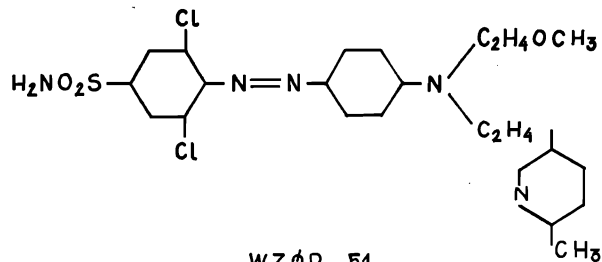
WZÓR 48



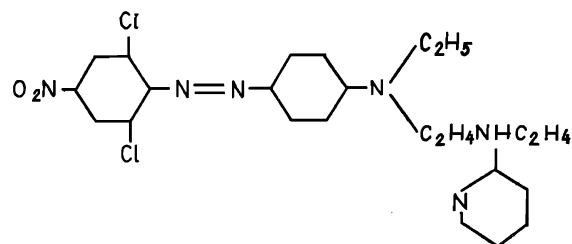
WZÓR 49



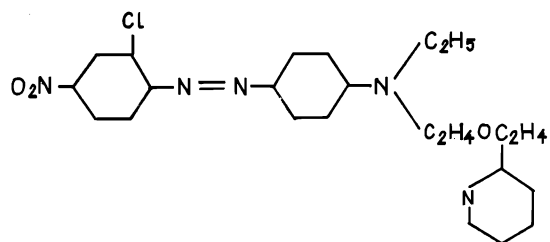
WZÓR 50



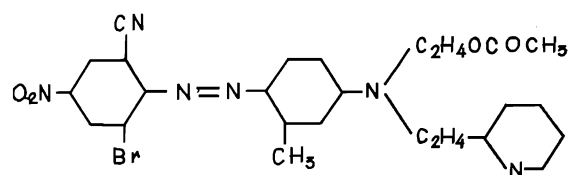
WZÓR 51



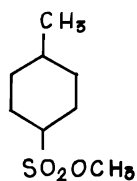
WZÓR 54



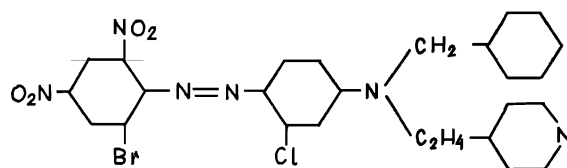
WZÓR 52



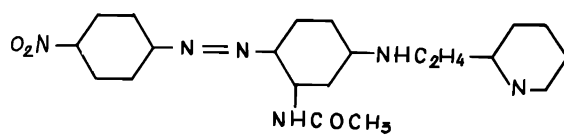
WZÓR 53



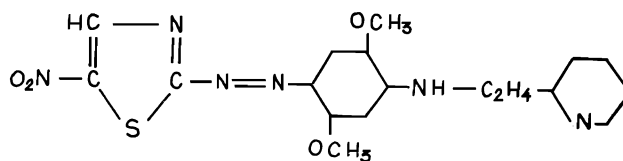
WZÓR 55



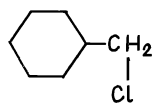
WZÓR 56



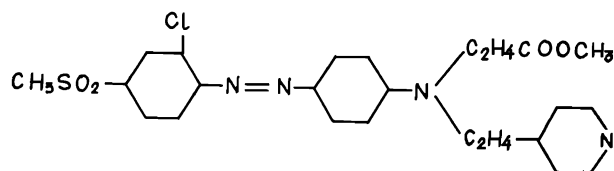
WZÓR 57



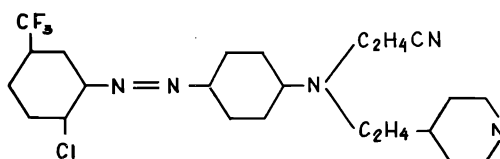
WZÓR 58



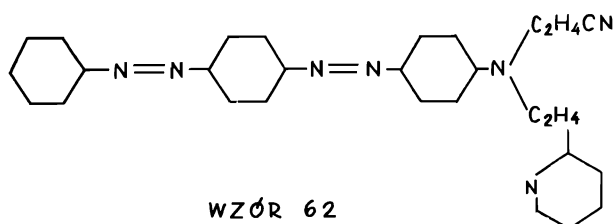
WZÓR 59



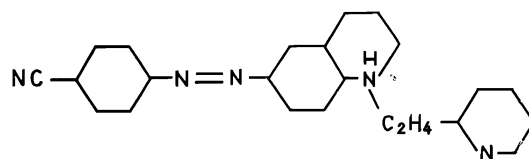
WZÓR 60



WZÓR 61



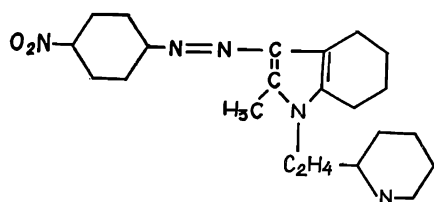
WZÓR 62



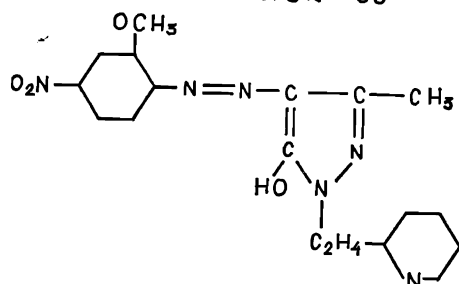
WZÓR 63



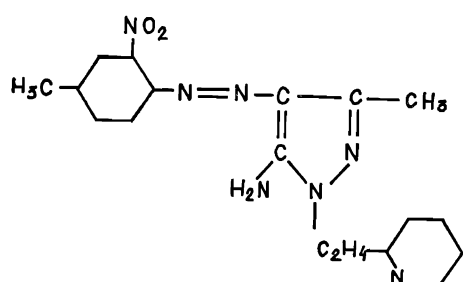
WZÓR 64



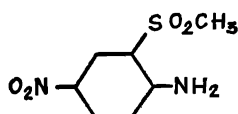
WZÓR 65



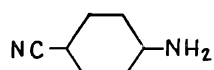
WZÓR 66



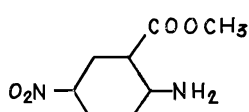
WZÓR 67



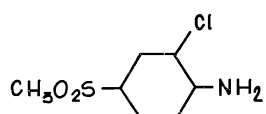
WZÓR 73



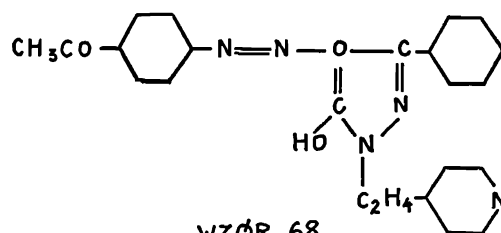
WZÓR 75



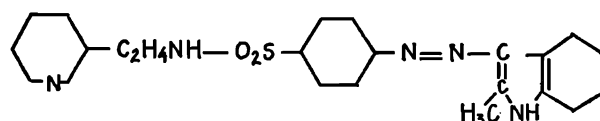
WZÓR 77



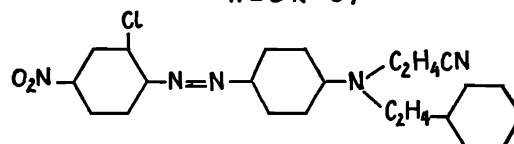
WZÓR 79



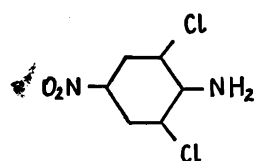
WZÓR 68



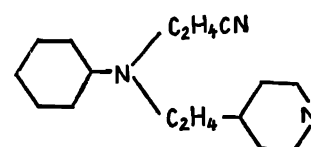
WZÓR 69



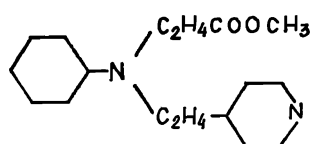
WZÓR 70



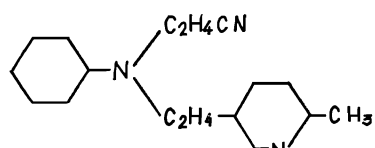
WZÓR 71



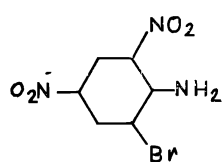
WZÓR 72



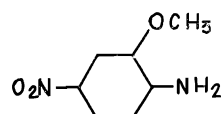
WZÓR 74



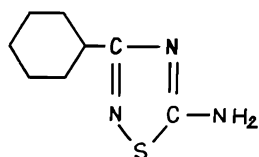
WZÓR 76



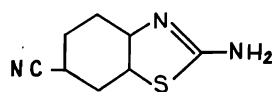
WZÓR 78



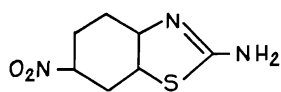
WZÓR 80



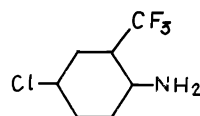
WZÓR 81



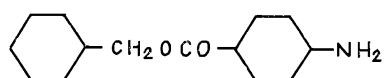
WZÓR 82



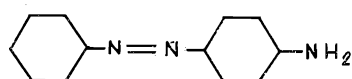
WZÓR 83



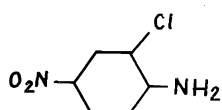
WZÓR 84



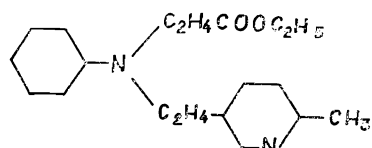
WZÓR 85



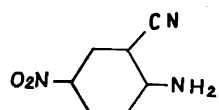
WZÓR 86



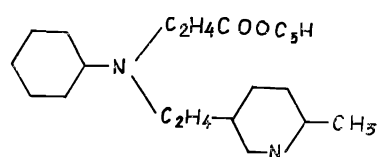
WZÓR 87



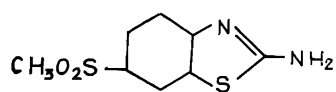
WZÓR 88



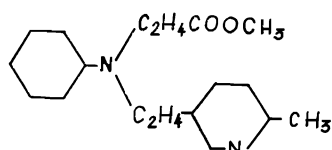
WZÓR 89



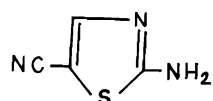
WZÓR 90



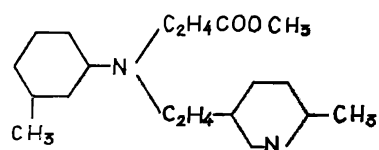
WZÓR 91



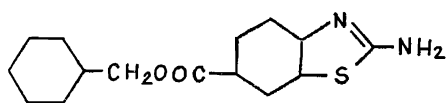
WZÓR 92



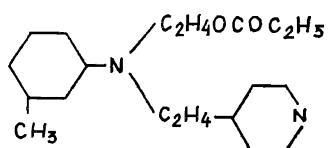
WZÓR 93



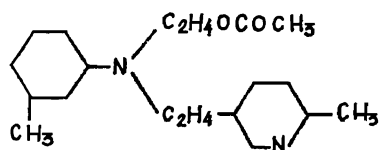
WZÓR 94



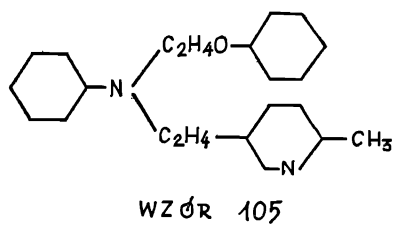
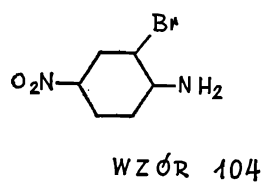
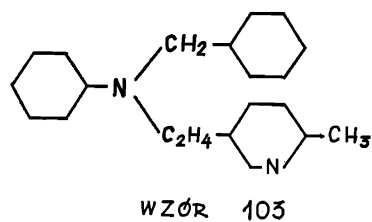
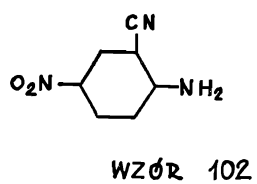
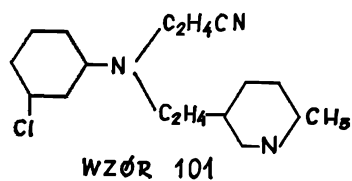
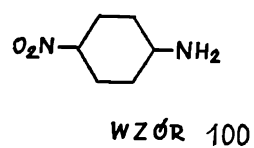
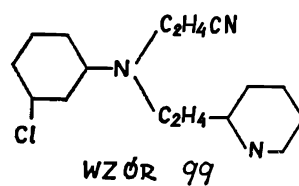
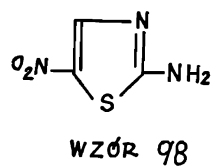
WZÓR 95

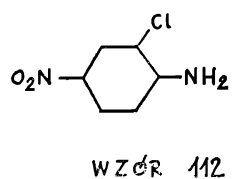
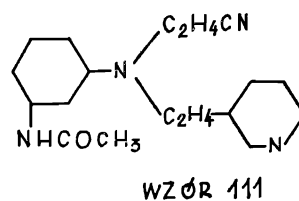
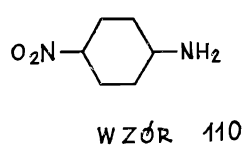
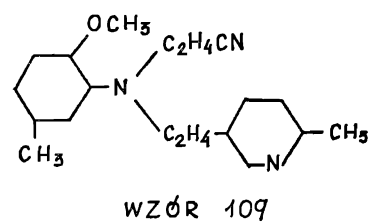
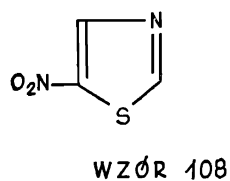
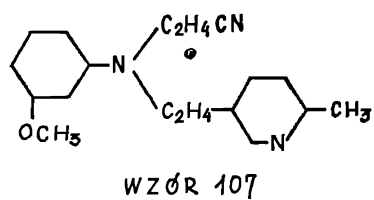
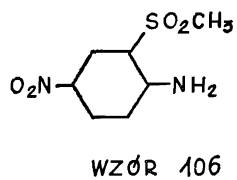


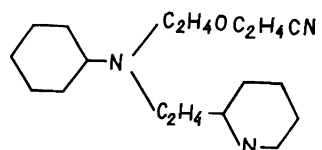
WZÓR 96



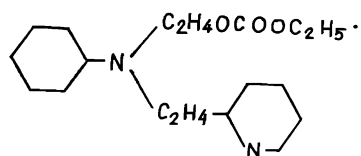
WZÓR 97



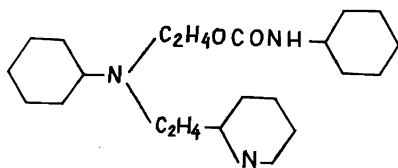




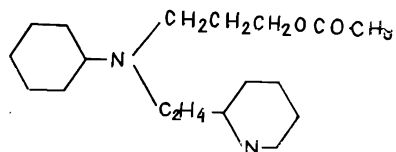
WZ Ø R 113



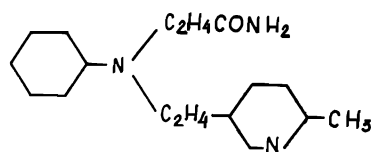
WZ Ø R 114



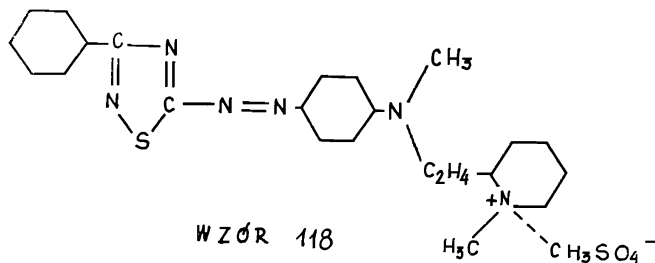
WZ Ø R 115



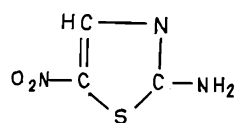
WZ Ø R 116



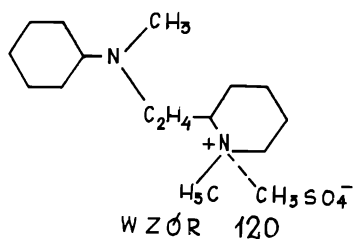
WZOR 117



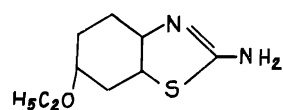
WZOR 118



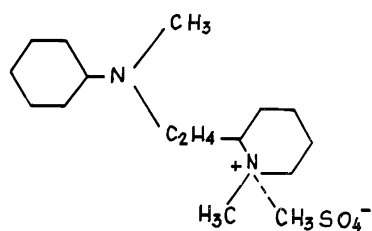
WZOR 119



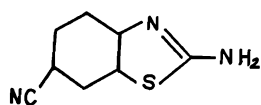
WZOR 120



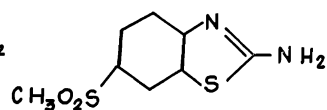
WZOR 121



WZOR 122



WZOR 123



WZOR 124

