

POLSKA  
RZECZPOSPOLITA  
LUDOWA



URZĄD  
PATENTOWY  
PRL

Egz. SŁUŻBOWY

# OPIS PATENTOWY

66754

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

Kl. 22a,29/20

Zgłoszono: 21.XI.1967 (P 123 669)

Pierwszeństwo: 23.XI.1966 Szwajcaria

MKP C09b 29/20

Opublikowano: 16.IV.1973

UKD

Właściciel patentu: CIBA Société Anonyme, Bazylea (Szwajcaria)

## Sposób wytwarzania monoazowych barwników pigmentowych

1

Niniejszy wynalazek dotyczy nowych wartościowych barwników pigmentowych, monoazowych o wzorze 1, w którym  $R_1$  i  $R_2$  stanowią reszty benzenowe ewentualnie podstawione,  $R_3$  oznacza resztę naftalenową, w której w pozycji 1, 2, 3 — znajdują się grupy azowa, hydroksylowa i karbo-

namidowa,  $R_4$  oznacza resztę fenylenową ewentualnie podstawioną. Szczególnie interesujące są barwniki o wzorze 2, w którym X oznacza atom wodoru lub chlorowca albo grupę alkoksylową,  $X_1$  oznacza atom chlorowca, grupę alkilową, alkoksylową, nitrową lub karbalkoksylową,  $X_2$  i  $Z_1$  oznaczają atom wodoru lub chlorowca,  $Z_2$  i  $Z_3$  atom wodoru lub chlorowca, grupę alkilową, alkoksylową, cyjanową, karbalkoksylową lub trójfluorometylową,  $Y_1$  i  $Y_2$  oznaczają atom wodoru lub chlorowca, grupę trójfluorometylową, alkilową lub alkoksylową.

Ponieważ według wynalazku wytwarza się barwniki pigmentowe, obecność grup nadających rozpuszczalność w wodzie, zwłaszcza grup kwasowych, jak sulfonowe lub karboksylowe, naturalnie jest wykluczona.

Nowe barwniki otrzymuje się, jeśli halogenek kwasowy o wzorze 3, w którym  $R_1$ ,  $R_2$  i  $R_3$  mają podane znaczenie kondensuje się z aminą o wzorze 4, w którym  $R_4$  ma wyżej podane znaczenie bądź też zdwuazowaną aminę o wzorze 5 sprzęga się z naftolem o wzorze 6, bądź też związek dwu-

2

ogrzewa się w organicznym rozpuszczalniku, ewentualnie w organicznym rozpuszczalniku zawierającym wodę, korzystnie w obecności kwasu, z naftolem o wzorze 6, przy czym w wymienionych wzorach wszystkie symbole mają wyżej podane 5 znaczenie.

Do szczególnie cennych barwników dochodzi się, jeśli chlorek kwasowy o wzorze 7, kondensuje się z aminą o wzorze 8, przy czym w tych wzorach X,  $X_1$ ,  $X_2$ ,  $Y_1$ ,  $Y_2$ ,  $Z_1$ ,  $Z_2$ ,  $Z_3$  mają znaczenia wyżej 10 podane.

Kwasy karboksylowe których pochodnymi są wspomniane halogenki, otrzymuje się przez sprzęganie związku dwuazowego aminobenzenu, zwłaszcza o takim wzorze jak wzór 9, z kwasem 15 2,3-hydroksynaftoesowym, zwłaszcza o wzorze 10, przy czym we wspomnianych wzorach X,  $X_1$ ,  $X_2$ ,  $Z_1$ ,  $Z_2$  i  $Z_3$  mają podane znaczenie.

Jako przykłady aminobenzenów o wzorze 9 można wymienić następujące:

aryloamidy kwasu 3-aminobenzoowego:  
2'-chloro-5'-trójfluorometyloanilid kwasu 4-metylo-3-aminobenzoowego, 2',5'-dwuchloroanilid kwasu 4-chloro-3-aminobenzoowego, 2'-chloro-5'-karbometoksyanilid kwasu 4-chloro-3-aminobenzoowego, 3'-chloroanilid kwasu 4-chloro-3-aminobenzo- 25 esowego, 2'-chloro-5'-trójfluorometyloanilid kwasu 4-chloro-3-aminobenzoowego, 3'-trójfluorometyloanilid kwasu 4-chloro-3-aminobenzoowego, 3',5'-trójfluorometyloanilid kwasu 4-chloro-3-aminoben- 30

zoesowego, 2',4',5'-trójchloroanilid kwasu 4-chloro-3-aminobenzoesowego, 2',5'-dwuchloroanilid kwasu 2,4-dwuchloro-5-aminobenzoesowego, 2',4'-dwuchloroanilid kwasu 2,4-dwuchloro-5-aminobenzoesowego, 3'-trójfluorometyloanilid kwasu 2,4-dwuchloro-5-aminobenzoesowego, 3'-chloroanilid kwasu 2,4-dwuchloro-5-aminobenzoesowego, 3'-trójfluorometyloanilid kwasu 5-amino-4-metoksy-2-chlorobenzoesowego, 2',5'-dwuchloroanilid kwasu 4-metylo-3-aminobenzoesowego, 3'-trójfluorometyloanilid kwasu 4-metylo-3-aminobenzoesowego, 3'-chloroanilid kwasu 4-metoksy-3-aminobenzoesowego, 2',5'-dwuchloroanilid kwasu 4-metoksy-3-aminobenzoesowego, 2',4',5'-trójchloroanilid kwasu 4-metoksy-3-aminobenzoesowego, 3'-trójfluorometyloanilid kwasu 4-metoksy-3-aminobenzoesowego, 3',5'-dwa-trójfluorometyloanilid kwasu 4-metoksy-3-aminobenzoesowego, 2'-chloro-trójfluorometyloanilid kwasu 4-metoksy-3-aminobenzoesowego, anilid kwasu 4-karbometoksy-3-aminobenzoesowego, 2',5'-dwuchloroanilid kwasu 4-karbometoksy-3-aminobenzoesowego, ponadto: aryloamidy kwasu 4-aminobenzoesowego: 2',4'-dwuchlorofenyloamid kwasu 4-aminobenzoesowego, 2'-chloro-5'-trójfluorometyloamid kwasu 4-aminobenzoesowego, 3'-trójfluorometyloamid kwasu 4-amino-3-metylobenzoesowego, 2'-chloro-5'-trójfluorometylofenyloamid kwasu 4-amino-3-metylobenzoesowego, 4'-chlorofenyloamid kwasu 4-amino-3-metylobenzoesowego, 2',4'-dwuchlorofenyloamid kwasu 4-amino-3-metylobenzoesowego, 2',5'-dwuchlorofenyloamid kwasu 4-amino-3-nitrobenzoesowego.

Otrzymane kwasy karboksylowe barwników azowych traktuje się środkami, które są potrzebne do przeprowadzenia tych kwasów w ich halogenki na przykład chlorki lub bromki, a więc zwłaszcza halogenkami fosforowymi, jak pięciobromek fosforu lub pięciochlorek albo trójchlorek fosforu, tlenohalogenkami fosforowymi, a korzystnie chlorkiem tionylu.

Traktowanie takimi środkami halogenującymi kwasy prowadzi się korzystnie w obojętnym rozpuszczalniku organicznym jak dwumetyloformamid, chlorobenzen, na przykład jedno- lub dwuchlorobenzen, toluen, ksylen lub nitrobenzen, przy tych pięciu ostatnich z dodatkiem dwumetyloformamidu. Przy wytwarzaniu halogenków kwasowych, z reguły jest korzystnie związki azowe otrzymane w środowisku wodnym najpierw osuszyć lub usunąć azeotropowo wodę przez gotowanie w organicznym rozpuszczalniku. Takie suszenie azeotropowe można przedsięwziąć jeśli to jest pożądane bezpośrednio przed traktowaniem środkiem tworzącym halogenki kwasowe.

Otrzymane barwniki azowe w postaci chlorków kwasowych kondensuje się z monoaminami o wzorze 5. Przykładowo można wymienić następujące aminy:

4-aminofenylo-mocznik, 4-amino-2,5-dwumetylofenylo-mocznik, 4-amino-2,5-dwuchlorofenylo-mocznik, 4-amino-2-metylofenylo-mocznik, 4-amino-2-chlorofenylo-mocznik, 4-amino-2-metoksyfenylo-mocznik, 4-amino-2-chloro-5-metoksyfenylo-mocznik, 4-amino-2-metoksy-5-chlorofenylo-mocznik, 4-amino-2-metylo-5-chlorofenylo-mocznik, 4-amino-2-chloro-5-mety-

lofenylo-mocznik, 4-amino-2-trójfluorometylofenylo-mocznik, 4-amino-2,5-dwumetoksyfenylo-mocznik, 4-amino-2,5-dwuetylofenylo-mocznik, 4-amino-2-bromofenylo-mocznik.

Kondensację pomiędzy halogenkami kwasów karboksylowych wymienionego wyżej rodzaju i aminami prowadzi się w środowisku wodnym. W tych warunkach kondensacja zachodzi na ogół nieoczekiwanie łatwo już w temperaturach leżących w zakresie temperatury wrzenia zwykłych rozpuszczalników organicznych jak toluen, mono-chlorobenzen, dwuchlorobenzen, trójchlorobenzen, nitrobenzen i tym podobne. W celu przyspieszenia procesu zaleca się na ogół stosować środek wiążący kwas, jak bezwodny octan sodu lub pirydyna. Otrzymane barwniki są częściowo krystaliczne, a częściowo bezpostaciowe i otrzymuje się je w większości z bardzo dobrą wydajnością i czystym stanie. Jest korzystnie początkowo oddzielać chlorki kwasowe otrzymane z kwasów karboksylowych. W niektórych przypadkach można jednak bez szkody zrezygnować z wydzielania chlorku kwasowego i kondensację prowadzić bezpośrednio po wytworzeniu chlorku kwasu karboksylowego.

Według odmiany sposobu według wynalazku nowe barwniki uzyskuje się jeśli zdwuazowany aminobenzen, zwłaszcza o wzorze 9 sprzęga się z naftolem o wzorze 6, zwłaszcza z takim o wzorze 11, w którym X, Y<sub>1</sub>, Y<sub>2</sub> mają wyżej podane znaczenie. Sprzęganie zachodzi przez stopniowe dodawanie wodno-alkalicznego roztworu składnika biernego do kwaśnego roztworu soli dwuazoniowej. Ilość wodorotlenku metalu alkalicznego stosowana do roztworu składnika biernego oblicza się korzystnie tak, aby ilość ta powodowała zobojętnienie kwasu mineralnego wywiązującego się przy sprzęganiu z solą dwuazoniową.

Sprzęganie prowadzi się korzystnie przy wartości pH = 4—6. Wartość pH ustala się korzystnie za pomocą dodania buforu. Jako bufony wchodzi w grę na przykład sole zwłaszcza sole metali alkalicznych kwasu mrówkowego, fosforowego lub szczególnie octowego. Alkaliczny roztwór składnika biernego środek zwilżający, dyspergujący lub emulgujący, przykładowo sulfonian aralkilowy jak dodecylobenzylsulfonian lub sól sodową kwasu 1,1'-naftylometanosulfonowego, produkty polikondensacji tlenu etylenu, jak produkt działania tlenu etylenu na p-III-rzęd-oktyfenol, ponadto estry alkilowe sulfonowego oleju rycynowego, przykładowo sulforycynooleinian n-butyłowy. Zawiesina składnika biernego może również korzystnie zawierać koloidy ochronne, przykładowo metylocelulozę lub małe ilości obojętnego rozpuszczalnika trudno rozpuszczającego się w wodzie lub wcale nierozpuszczalnego przykładowo aromatyczne węglowodory ewentualnie chlorowcowane lub nitrowane jak benzen, toluen, ksylen, chlorobenzen, dwuchlorobenzen lub nitrobenzen, jak też alifatyczne chlorowcowe węglowodory, jak na przykład czterochlorowęglowodór lub trójchloroetylen, poza tym organiczne rozpuszczalniki mieszające się w wodzie, jak aceton, metyloetyloketon, metanol, etanol lub izopropanol.

Sprzęganie można również korzystnie prowadzić w taki sposób, że miesza się w sposób ciągły w dyszy mieszającej kwaśny roztwór soli dwuazoniowej z alkalicznym roztworem składnika biernego, przy czym następuje natychmiastowe sprzęganie tych składników. Powstałą zawiesinę barwnika szybko usuwa się z dyszy, a barwnik oddziela się przez sączenie.

Według następnego wariantu sposobu według wynalazku stosowane aryłodwuazoamidy otrzymuje się znanymi sposobami przez sprzęganie soli aryłodwuazoniowej z aminą pierwszorzędową lub korzystnie drugorzędową. Do tego celu nadają się najrozmaitsze aminy przykładowo aminy alifatyczne, jak metyloamina, etyloamina, etanoloamina, propyloamina, butyloamina, heksyloamina, a zwłaszcza dwumetyloamina, dwuetyloamina, dwuetanoloamina, metyloetanoloamina, dwupropyloamina lub dwubutyloamina, kwas aminomrówkowy, metyloaminooctowy, butyloaminooctowy, aminoetanosulfonowy, metyloaminoetanosulfonowy, guanyloetanosulfonowy,  $\beta$ -aminoetylosiarkowy, aminy alicykliczne, jak cykloheksyloamina, N-metylocykloheksyloamina, dwucykloheksyloamina, aminy aromatyczne, jak kwas 4-aminobenzoowy, kwas sulfanilowy, 4-sulfo-2-aminobenzoowy, 4-sulfofenyl-/guanidyna, kwas 4-N-metyloaminobenzoowy, 4-etyloaminobenzoowy, 1-aminonafte-2,4-dwusulfonowy, aminy heterocykliczne, jak piperidyna, morfolina, pirrolidyna, dwuwodorindol i wreszcie cyjanoamid sodowy lub dwucyjanodwuamid.

Otrzymane związki dwuazoaminowe z reguły są trudno rozpuszczalne w zimnej wodzie i można je wydzielić z mieszaniny reakcyjnej w postaci krystalicznej przez wysolenie. W wielu przypadkach wilgotne placki filtracyjne mogą być stosowane do dalszego procesu. W niektórych przypadkach może się okazać korzystnym przed przekształceniem dwuazoamidy odwodnić przez suszenie w próżni lub po rozproszaniu wilgotnego placka filtracyjnego w rozpuszczalniku usunąć wodę przez destylację azeotropową.

Sprzęganie związku dwuazoaminowego z naftalem następuje w rozpuszczalniku organicznym, przykładowo chlorobenzenie, o-dwuchlorobenzenie, nitrobenzenie, pirydynie, glikolu etylenowym, eterze jednometylowym lub jednoetylowym glikolu etylenowego, dwumetyloformamidzie, kwasie mrówkowym lub octowym. Przy stosowaniu rozpuszczalników mieszających się z wodą nie jest konieczne stosować związki dwuazoaminowe w postaci bezwodnej. Mogą być stosowane przykładowo wilgotne zawierające wodę placki filtracyjne. Rozpad związku dwuazoaminowego poprzedzający sprzęganie następuje w środowisku kwaśnym. Jeśli stosuje się rozpuszczalnik obojętny, to korzystne jest dodanie kwasu, przykładowo chlorowodoru, kwasu siarkowego, mrówkowego lub octowego. Sprzęganie prowadzi się korzystnie na gorąco, zwłaszcza w temperaturze 80–180°C i proces ten przebiega na ogół bardzo szybko i całkowicie.

Otrzymane pigmenty dzięki ich nierozpuszczalności wyodrębnia się z mieszaniny reakcyjnej przez odsączenie. Dodatkowe traktowanie rozpuszczalnikami organicznymi jak to jest konieczne przy

pigmentach otrzymywanych na drodze sprzęgania w środowisku wodnym jest tutaj w większości wypadków niepotrzebne.

Nowe barwniki stanowią cenne pigmenty, które mogą być używane w najrozmaitszych zastosowaniach pigmentów na przykład w postaci doskonale rozdrobnionej w masie jedwabiu sztucznego i wiskozy lub eterów i estrów celulozy lub superpoliamidów względnie superpoliuretanów albo poliestrów, jak też do wytwarzania barwnych lakierów lub farb malarskich, roztworów lub produktów z acetylocelulozy, nitrocelulozy, żywicy naturalnych lub sztucznych, jak żywice polimerizacyjne lub kondensacyjne, na przykład aminoplasty, żywice alkidowe, fenoplasty, poliolefiny, jak polistyrol, polichlorek winylu, polietylen, polipropylen, poliakrylonitryl, guma, kazeina, silikon i żywice silikonowe. Poza tym nadają się z powodzeniem do wytwarzania kredek, preparatów kosmetycznych lub płyt laminowanych.

W następujących przykładach części oznaczają części wagowe, o ile nie podano inaczej, procenty oznaczają procenty wagowe, a temperatury są w stopniach Celsjusza.

Przykład I. 55 części barwnika otrzymanego przez sprzęganie z kwasem 2,3-hydroksynaftoesowym zdwuazowanego w kwasie octowym, wodnym roztworze kwasu solnego i azotynu sodu 2',4'-dwuchloroanilidu kwasu 2,4-dwuchloro-5-aminobenzoowego, ogrzewano w mieszaninie z 1950 częściami o-dwuchlorobenzenu, 16,6 częściami chlorku tionylu i 2 częściami dwumetyloformamidu podczas mieszania w ciągu dwu godzin w temperaturze 130–140°, przy czym wszystko przeszło do roztworu.

Po ochłodzeniu mieszaniny reakcyjnej wyodrębniono jednorodnie krystaliczny chlorek kwasu monokarboksylowego barwnika przez odsączenie, przemyto zimnym benzenem i wysuszono pod próżnią w temperaturze 50–60°. Po wysuszeniu otrzymano 41 części chlorku kwasowego barwnika w postaci czerwonego proszku krystalicznego. 5,7 części tego chlorku wymieszano w 50 częściach o-dwuchlorobenzenu i ogrzewano do temperatury 85°. Następnie dodano do tego gorący roztwór 1,8 części 4-amino-2-metylofenylomocznika w 400 częściach o-dwuchlorobenzenu i ogrzewano w ciągu 12 godzin w temperaturze 140–145°. Następnie odsączono na gorąco drobnokrystaliczny pigment trudno rozpuszczalny i przemyto na gorąco o-dwuchlorobenzenem, aż uchodził przesącz bezbarwny, potem zimnym metanolem i wreszcie gorącą wodą. Po wysuszeniu w temperaturze 60–80° otrzymano 5,8 części miękkiego proszku trudno rozpuszczalnego lub wcale w zwykłych rozpuszczalnikach i który barwi folię polichlorowinyłową jak też lakiery na czerwone odcienie o dobrej odporności na światło, migrację i ponowne barwienie. Pigment odpowiada wzorowi 12.

W następującej tablicy opisano inne pigmenty monoazowe, które otrzymuje się, jeśli według sposobu opisanego w ustępie I sprzęga się 1 mol związku dwuazowego aminy wymienionej w kolumnie I z 1 molem kwasu 2,3 hydroksynaftoesowego kolumny II, otrzymany barwnik azowy w postaci kwasu przeprowadza się w chlorek kwasowy

i kondensuje się z 1 molem aminy wymienionej w kolumnie III. W kolumnie IV podane są odcienie

folii polichlorowinyłowej zabarwionej otrzymanym pigmentem.

Tablica

|    | I                                                                     | II                                     | III                                     | IV                  |
|----|-----------------------------------------------------------------------|----------------------------------------|-----------------------------------------|---------------------|
| 1  | 2',4'-dwuchloroanilid kwasu 2,4-dwuchloro-5-aminobenzoowego           | kwas 2,3-hydroksynaftoesowy            | 4-aminofenylomocznik                    | czerwony            |
| 2  | 2',4'-dwuchloroanilid kwasu 2,4-dwuchloro-5-aminobenzoowego           | kwas 2,3-hydroksynaftoesowy            | 4-amino-2-chloro-5-metoksyfenylomocznik | brązowy             |
| 3  | 2',4'-dwuchloroanilid kwasu 2,4-dwuchloro-5-aminobenzoowego           | kwas 2,3-hydroksynaftoesowy            | 4-amino-2,5-dwumetylofenylomocznik      | czerwony            |
| 4  | 2',4'-dwuchloroanilid kwasu 2,4-dwuchloro-5-aminobenzoowego           | kwas 2,3-hydroksynaftoesowy            | 4-amino-2,5-dwuchlorofenylomocznik      | czerwony            |
| 5  | 2'-chloro-5'-trójfluorometyloanilid kwasu 4-chloro-3-aminobenzoowego  | kwas 2,3-hydroksynaftoesowy            | 4-aminofenylomocznik                    | czerwony            |
| 6  | 2'-chloro-5'-trójfluorometyloanilid kwasu 4-chloro-3-aminobenzoowego  | kwas 2,3-hydroksynaftoesowy            | 4-amino-2,5-dwumetylofenylomocznik      | czerwony            |
| 7  | 3'-trójfluorometyloanilid kwasu 4-metylo-3-aminobenzoowego            | kwas 2,3-hydroksynaftoesowy            | 4-amino-2-metoksy-5-chlorofenylomocznik | czerwony            |
| 8  | 2'-chloro-5'-trójfluorometyloanilid kwasu 4-metylo-3-aminobenzoowego  | kwas 2,3-hydroksynaftoesowy            | 4-aminofenylomocznik                    | czerwony            |
| 9  | 2'-chloro-5'-trójfluorometyloanilid kwasu 4-metylo-3-aminobenzoowego  | kwas 2,3-hydroksynaftoesowy            | 4-amino-2,5-dwumetylofenylomocznik      | czerwony            |
| 10 | 2'-chloro-5'-trójfluorometyloanilid kwasu 4-metylo-3-aminobenzoowego  | kwas 2,3-hydroksynaftoesowy            | 4-amino-2,5-dwuchlorofenylomocznik      | czerwony            |
| 11 | 2'-chloro-5'-trójfluorometyloanilid kwasu 4-metoksy-3-aminobenzoowego | kwas 2,3-hydroksynaftoesowy            | 4-amino-2-metoksy-5-chlorofenylomocznik | niebieskawoczerwony |
| 12 | 2'-metylo-3'-chloroanilid kwasu 4-chloroaminobenzoowego               | kwas 2,3-hydroksynaftoesowy            | 4-amino-2,5-dwumetylofenylomocznik      | czerwony            |
| 13 | 3'-karbometoksyanilid kwasu 4-chloro-3-aminobenzoowego                | kwas 2,3-hydroksynaftoesowy            | 4-amino-2-metylofenylomocznik           | czerwony            |
| 14 | 2'-metoksy-5-chloroanilid kwasu 4-metylo-3-aminobenzoowego            | kwas 2,3-hydroksynaftoesowy            | 4-amino-2,5-dwuchlorofenylomocznik      | czerwony            |
| 15 | 2',5'-dwuchloroanilid kwasu 3-nitro-4-aminobenzoowego                 | kwas 2,3-hydroksynaftoesowy            | 4-aminofenylomocznik                    | czerwony            |
| 16 | 3'-trójfluorometyloanilid kwasu 4-karbometoksy-3-aminobenzoowego      | kwas 2,3-hydroksynaftoesowy            | 4-amino-2,5-dwumetylofenylomocznik      | czerwony            |
| 17 | 3'-trójfluorometyloanilid kwasu 4-metoksy-3-aminobenzoowego           | kwas 7-bromo-3-hydroksy-2-naftoesowy   | 4-amino-2,5-dwumetylofenylomocznik      | niebieskawoczerwony |
| 18 | 2'-chloro-5'-trójfluorometyloanilid kwasu 4-chloro-3-aminobenzoowego  | kwas 7-metoksy-3-hydroksy-2-naftoesowy | 4-aminofenylomocznik                    | czerwony            |

Przykład II. 14 części 2'-chloro-5'-trójfluorometyloanilidu kwasu 4-chloro-3-aminobenzoesowego zdwuazowano w znany sposób kwasem octowym, wodnym roztworem kwasu solnego, lodem i azotynem sodowym. Rozpuszczono na zimno 12,85 części 4-/2'-hydroksy-3'-naftoilamino/-fenyloamocznika w mieszaninie 120 części eteru monoetylowego glikolu etylenowego i 10 części 30% ługu sodowego. Do roztworu tego dodano 1 część produktu kondensacji 8 moli tlenku etylenu i 1 mola p-III-rzęd-aktylofenolu i następnie wytrącono naftol 30% kwasem octowym podczas dobrego mieszania, przy wartości pH = 4,5—5. Sprzęgano przez dodanie wyżej opisanego roztworu składnika czynnego przy utrzymywaniu wartości pH = 5—6 przy pomocy roztworu sodu i w temperaturze 15—20°.

W celu zakończenia sprzęgania mieszano całość w ciągu 2 godzin w tej samej temperaturze, powstającą zawiesinę pigmentu zakwaszono kwasem solnym wobec kongo i odsączono. Przemyci gorącą wodą aż przesącz pozbawiony był jonów chlorowych. Po wysuszeniu w temperaturze 80—90° w próżni otrzymano z dobrą wydajnością czerwony barwnik pigmentowy o wzorze 13. Jest on w zwykłych rozpuszczalnikach słabo lub wcale rozpuszczalny i barwi folię polichlorowinyłową i lakiery na czerwone odcienie o dobrej odporności na migrację, ponowne lakierowanie i światło.

Przykład III. 22 części związku dwuazoaminowego o wzorze 14 otrzymanego przez sprzęganie zdwuazowanego 3'-trójfluorometyloanilidu kwasu 4-metylo-3-aminobenzoesowego z piperydyną w środowisku alkalicznym i 19,3 części 4-/2'-hydroksy-3'-naftoilamino/-2-metoksy-5-chlorofenyloamocznika zawieszono w 350 częściach o-dwuchlorobenzenu, ogrzano do temperatury 60—70° i zadano 35 częściami lodowatego kwasu octowego.

Następnie mieszano w ciągu 2 godzin w temperaturze 120—130°, po upływie tego czasu odszczerpienie związku dwuazoaminowego i sprzęganie do pigmentu jest zakończone w środowisku czysto organicznym. Czerwony pigment odsączono na gorąco, przemyci gorącym o-dwuchlorobenzenem, potem zimnym metanolem i wreszcie gorącą wodą. Po wysuszeniu w próżni w temperaturze 80° otrzymuje się z dobrą wydajnością pigment o wzorze 15, który jest trudno rozpuszczalny w zwykłych rozpuszczalnikach lub nierozpuszczalny i barwi polichlorek winylu na niebieskawoczerwone odcienie o dobrej odporności na światło, ponowne barwienie i migrację.

Przykład IV. 65 części stabilizowanego polichloroku winylu, 35 części ftalanianu dwuoktylowego i 0,2 części barwnika otrzymanego według przykładu I wymieszano razem a następnie rozwalcowano na dwuwalcowym kalandrze w ciągu 7 minut w temperaturze 140°. Otrzymano szkarłatnie zabarwioną folię o bardzo dobrej odporności na światło i migrację.

#### Zastrzeżenia patentowe

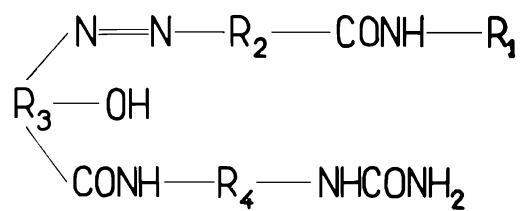
1. Sposób wytwarzania monoazowych barwników pigmentowych o wzorze 1, w którym R<sub>1</sub> i R<sub>2</sub> oznaczają resztę benzenową ewentualnie podstawioną, R<sub>3</sub> oznacza resztę naftalenową, w której grupa azowa, hydroksylowa i karbonamidowa stoją w pozycjach 1, 2, 3, R<sub>4</sub> oznacza resztę fenylenową ewentualnie podstawioną, **znamienny tym**, że halogenek kwasowy o wzorze 3, w którym R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> i R<sub>3</sub> mają podane znaczenie kondensuje się z monoaminą o wzorze 4, w którym R<sub>4</sub> ma wyżej podane znaczenie, albo zdwuazowaną aminę o wzorze 5 sprzęga się z naftolem o wzorze 6, albo związek dwuazoaminowy zawierający resztę R<sub>2</sub>—CONH—R<sub>1</sub> ogrzewa się z naftolem o wzorze 6 w rozpuszczalniku organicznym, ewentualnie wodno-organicznym rozpuszczalniku w obecności kwasu, przy czym w wymienionych wzorach wszystkie symbole mają wyżej podane znaczenie.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się chlorek kwasu karboksylowego o wzorze 7, w którym X oznacza atom wodoru lub chlorowca lub grupę alkoksylową, X<sub>1</sub> oznacza atom chlorowca, grupę alkilową, alkoksylową, nitrową, lub karbalkoksylową, X<sub>2</sub> i Z<sub>1</sub> oznaczają atom wodoru lub chlorowca, Z<sub>2</sub> i Z<sub>3</sub> atom wodoru lub chlorowca, grupę alkilową, alkoksylową, cyjanową, karbalkoksylową lub trójfluorometylową.

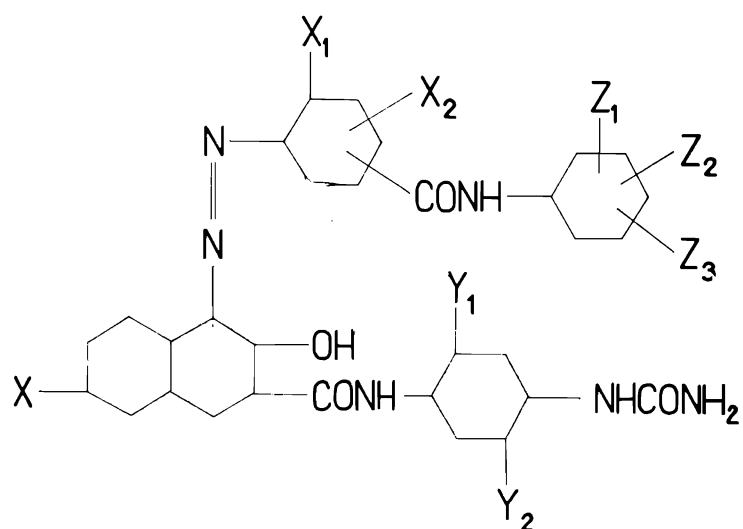
3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że stosuje się monoaminę o wzorze 8, w którym Y<sub>1</sub> i Y<sub>2</sub> oznaczają atom wodoru lub chlorowca, grupę trójfluorometylową, alkilową lub alkoksylową.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się związek dwuazowy lub dwuazoaminowy aminy o wzorze 9, w którym X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>, Z<sub>1</sub>, Z<sub>2</sub> i Z<sub>3</sub> mają podane znaczenie.

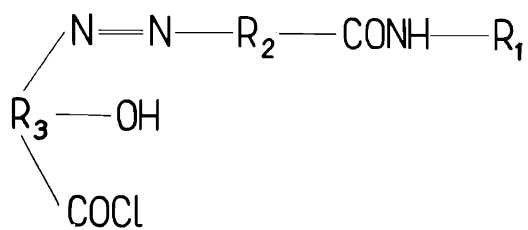
5. Sposób według zastrz. 1 i 5, **znamienny tym**, że jako składnik bierny stosuje się naftol o wzorze 11, w którym X<sub>1</sub>, Y<sub>1</sub> i Y<sub>2</sub> mają podane znaczenie.



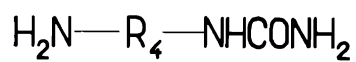
Wzór 1



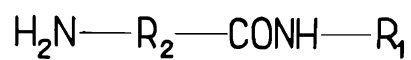
Wzór 2



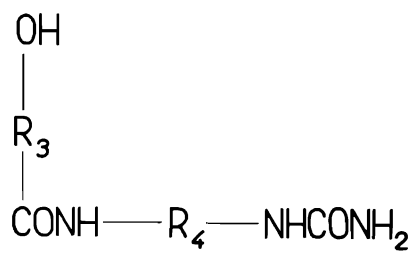
Wzór 3



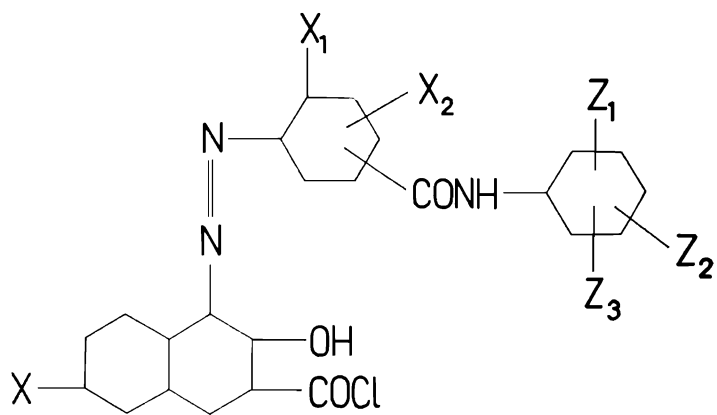
Wzór 4



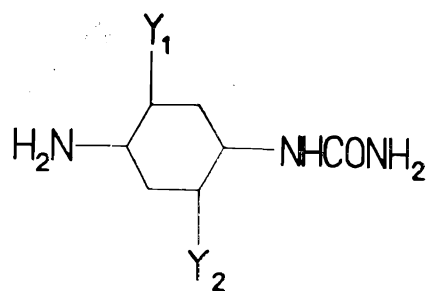
Wzór 5



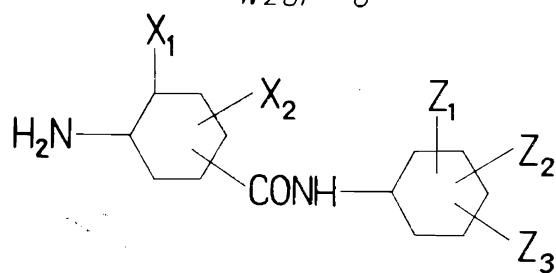
Wzór 6



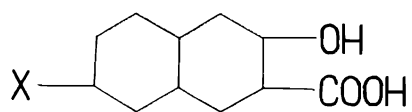
Wzór 7



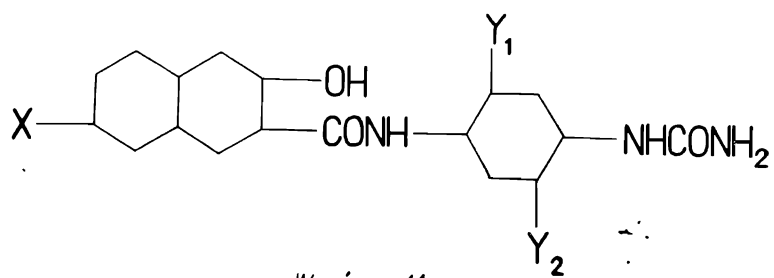
Wzór 8



Wzór 9

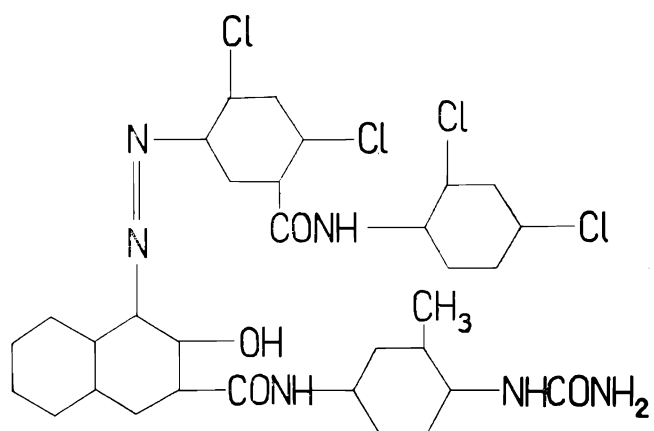


Wzór 10

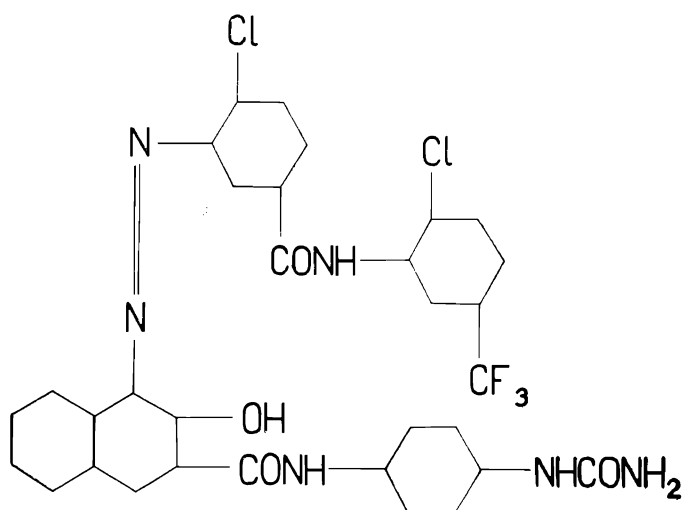


Wzór 11

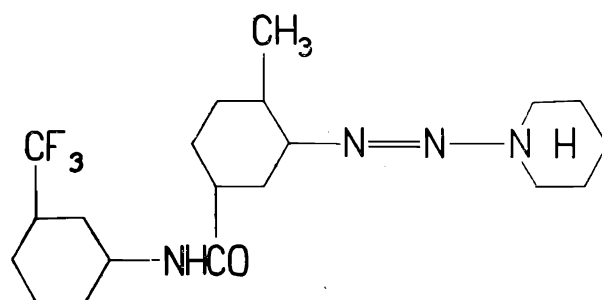




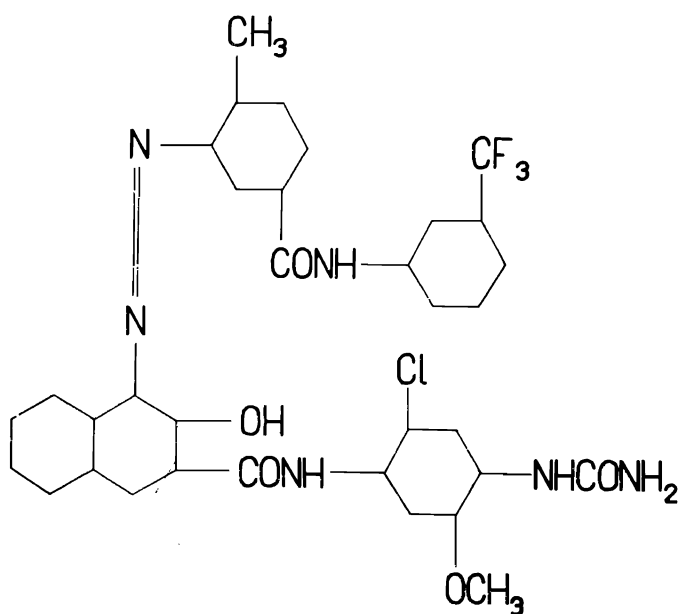
Wzór 12



Wzór 13



Wzór 14



Wzór 15