



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

205140
(11) (B2)

(22) Přihlášeno 15 02 79
(21) (PV 1034-79)
(32) (31) (33) Právo přednosti od 16 02 78
(1697/78-8) Švýcarsko
(40) Zveřejněno 31 07 80
(45) Vydáno 15 01 84

(51) Int. Cl.³
C 09 B 47/32

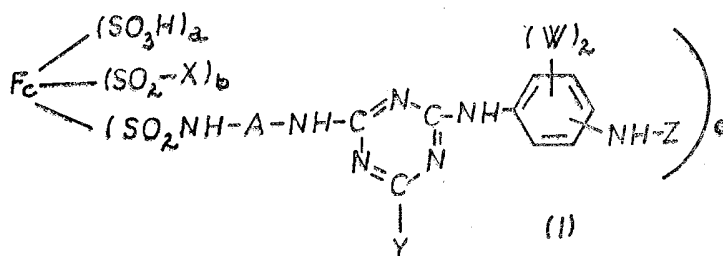
(72) Autor vynálezu GATI SANDOR dr., BIRSFELDEN a HÖLZLE GERD dr., LIESTAL
(Švýcarsko)
(73) Majitel patentu CIBA-GEIGY AG, BASILEJ (Švýcarsko)

(54) Způsob přípravy reaktivních barviv

1

2

Vynález se týká reaktivních barviv obecného vzorce I,



kde

Fc je zbytek ftalocyaninu mědi nebo niklu,

X je -NH₂ skupina, alkylaminoskupina nebo N,N-dialkylaminoskupina s 1 až 4 atomy uhlíku v každém z alkylů, popřípadě substituované sulfoskupinou, karboxyskupinou, sulfátoskupinou, halogenem, hydroxyskupinou, kyanoskupinou, fenylem, alkoxykupinou s 1 až 4 atomy uhlíku, alkylaminoskupinou s 1 až 4 atomy uhlíku nebo hydroxyalkylaminoskupinou s 1 až 4 atomy uhlíku v alkylu, fenylaminoskupina, popřípadě substituovaná sulfoskupinou, karboxyskupinou, halogenem, alkylem s 1 až 4 atomy uhlíku a alkoxykupinou s 1 až 4 atomy

uhlíku, cyklohexylaminoskupina, morfolinoskupina, piperidinoskupina nebo piperazinoskupina,

A je alkylen s 2 až 6 atomy uhlíku nebo fenylem, popřípadě substituované sulfoskupinou, karboxyskupinou, alkylem s 1 až 4 atomy uhlíku, alkoxykupinou s 1 až 4 atomy uhlíku, halogenem a nitroskupinou, nebo cyklohexylem,

Y je halogen, -NH₂ skupina, hydroxyaminoskupina, hydrazinoskupina, fenylhydrazinoskupina, sulfofenylhydrazinoskupina, alkylaminoskupina nebo N,N-dialkylaminoskupina s 1 až 6 atomy uhlíku v každém z alkylů, popřípadě substituované halogenem, hydroxyskupinou, alkoxykupinou s 1 až 4 atomy uhlíku, sulfoskupinou a sulfátosku-

pinou, cyklohexylaminoskupina, benzylaminoskupina, N-alkyl-N-fenylaminoskupina s 1 až 4 atomy uhlíku v alkylu. N-sulfomethyl-N-fenylaminoskupina, fenylaminoskupina, popřípadě substituovaná alkylem s 1 až 4 atomy uhlíku, alkoxykupinou s 1 až 4 atomy uhlíku, halogenem, acetylaminoskupinou, ureidoskupinou, nitroskupinou, hydroxyskupinou, karboxyskupinou, sulfoskupinou a sulfomethylem, naftylaminoskupina, popřípadě substituovaná sulfoskupinou, pyridylaminoskupina, benzthiazolylaminoskupina, chinolylaminoskupina, pyrimidylaminoskupina, morfolinoskupina, piperidinoskupina, piperazinoskupina, hydroxyskupina, alkoxykupina s 1 až 6 atomy uhlíku, popřípadě substituovaná karboxyskupinou, alkoxyalkoxykupina s 1 až 6 atomy uhlíku v alkoxy, alkoxyalkoxyalkoxykupina s 1 až 6 atomy uhlíku v alkoxy, cyklohexyloxykupina, fenoxyskupina, popřípadě substituovaná alkylem s 1 až 4 atomy uhlíku, halogenem, nitroskupinou, hydroxyskupinou, karboxyskupinou a sulfoskupinou, naftylloxyskupina, popřípadě substituovaná alkylem s 1 až 4 atomy uhlíku, karboxyskupinou a sulfoskupinou, alkylthioskupina s 1 až 4 atomy uhlíku, popřípadě substituovaná karboxyskupinou, thioureidoskupina, fenylthioskupina nebo naftylthioskupina,

W je sulfoskupina nebo karboxyskupina, Z je reaktivní zbytek a

a, b, c jsou celá nebo lomená čísla, přičemž a je 1,0 až 3,0, b je 0 až 2,0, c je 1,0 až 2,0, $a + b + c = 4,0$.

Zbytek Fe je především zbytek 3- nebo 4-ftalocyaninu mědi nebo niklu.

Výhodný význam symbolu A je fenylenevý zbytek. Jako reaktivní zbytek Z přichází v úvahu zbytek acylačního činidla reaktivního s vlákny, který se zavede kondensací s aminoskupinou, například chloracetylamo-, α,β -dibrompropionylamo-, 2,3-dichlorchinoxalin-6-karbonylamino-, 2,6-dichlorpyrimidylamo-, 2,6-difluor-5-chlorpyrimidylamo-, 2,5,6-trichlorpyrimidylamo-, 2,4-dichlorpyrimidin-6-karbonylamino-, 2,4-dichlor(brom nebo fluor)-s-triazinyl-6-amino- nebo 2-chlor(brom nebo fluor)-4-amino(alkoxy, aryloxy, alkylthio, nebo arylthio)-s-triazin-6-ylový zbytek. Pro posledně uvedené reaktivní zbytky, obsahující aminoskupiny, alkoxykupiny, aryloxykupiny, alkylthioskupiny nebo arylthioskupiny, přicházejí v úvahu nejen nesubstituované skupiny, jako $-NH_2$, ethoxyl, fenylaminoskupina nebo fenoxyskupina, ale také substituované skupiny, jako methylaminoskupina, methoxyethoxyskupina, sulfofenylaminoskupina, chlorfenoxyskupina a podobné, viz dále níže pro Y. Adicí vhodné kvarternizační komponenty na terciární atom dusíku lze atom halogenu Y převést na zbytek kvarternizační amoniové soli. Jako příklady kvarternizačních komponent lze uvést: trimethylamin, pyridin, pyridin-4-karboxylovou kyselinu, piperazin, N,N-dimethylhydrazin,

N-methyl-N-ethylhydrazin, N,N-dimethyldimethylhydrazon, N,N-dimethyl-N',N'-dimethyltetrazen a 1,4-diazabicyclo[2,2,2]oktan.

Jestliže Y je aminoskupina, alkoxykupina, aryloxykupina, alkylthioskupina nebo arylthioskupina, popřípadě Z je monohalogen-s-triazinový zbytek, který má jako substituenty aminoskupinu, alkoxykupinu, aryloxykupinu, alkylthioskupinu nebo arylthioskupinu, pak jako tyto uvedené skupiny přicházejí například v úvahu: jako aminoskupiny NH_2 , hydroxyaminoskupina, hydrazinoskupina, fenylhydrazinoskupina, sulfofenylhydrazinoskupina, methylaminoskupina, ethylaminoskupina, propylaminoskupina, isopropylaminoskupina, butylaminoskupina, β -methoxyethylaminoskupina, γ -methoxypropylaminoskupina, N,N-dimethylaminoskupina, N,N-diethylaminoskupina, N-methyl-N-fenylaminoskupina, N-ethyl-N-fenylaminoskupina, β -chlorethylaminoskupina, β -hydroxyethylaminoskupina, γ -hydroxypropylaminoskupina, benzylaminoskupina, cyklohexylaminoskupina, morfolinoskupina, piperidinoskupina, piperazinoskupina a především aromatické aminoskupiny, jako fenylaminoskupina, toluidinoskupina, xylidinoskupina, chloranilinoskupina, anisidinoskupina, fenetidinoskupina, 2-, 3- nebo 4-sulfoanilinoskupina, 2,5-disulfoanilinoskupina, sulfomethylanilinoskupina, N-sulfomethylanilinoskupina, 3- a 4-karboxyfenylaminoskupina, 2-karboxy-5-sulfofenylaminoskupina, 2-karboxy-4-sulfofenylaminoskupina, 4-sulfo-1-naftylaminoskupina, 3,6-disulfo-1-naftylaminoskupina, 3,6,8-trisulfo-1-naftylaminoskupina a 4,6,8-trisulfo-1-naftylaminoskupina; jako alkoxykupiny: methoxyskupina, ethoxyskupina, propyloxyskupina, isopropyloxyskupina, butyloxyskupina, β -methoxyethoxyskupina, β -ethoxyskupina, γ -methoxypropoxyskupina, γ -ethoxypropoxyskupina, γ -propoxypropoxyskupina, γ -isopropoxypropoxyskupina; jako aryloxykupiny: fenoxyskupina, 4-methylfenoxyskupina, 3-hydroxyfenoxyskupina, 2-karboxyfenoxyskupina, 4-karboxyfenoxyskupina, 2-, 3- a 4-sulfofenoxyskupina, 1-naftyloxyskupina, 2-naftyloxyskupina, 4-sulfo-1-naftyloxyskupina, 1-methyl-2-naftyloxyskupina, 3-karboxy-2-naftyloxyskupina, 6-sulfo-2-naftyloxyskupina, 3,6-disulfo-2-naftyloxyskupina; jako alkylthioskupiny: methylthioskupina a ethylthioskupina; jako arylthioskupiny: fenylthioskupina, 1-naftylthioskupina a 2-naftylthioskupina.

Jak sulfoskupiny, tak karboxyskupiny W mohou být libovolně umístěny. Tak lze tyto fenylenevé zbytky číst zleva doprava, například 2,6- nebo 3,5-disulfo-1,4-fenylene, 2,5-disulfo-1,4-fenylene nebo 4,6-disulfo-1,3-fenylene.

Výhodná jsou reaktivní barviva obecného vzorce I, kde Fc je zbytek 3- nebo 4-ftalocyaninu mědi nebo niklu, X je $-NH_2$, alkylaminoskupina s 1 až 4 atomy uhlíku v

alkylu, N,N-dialkylaminoskupina s 1 až 4 atomy uhlíku v každém z alkylů, popřípadě substituované sulfoskupinou, karboxyskupinou, sulfátoskupinou, halogeny, hydroxyskupinou, kyanoskupinou, fenylem, alkoxykupinou s 1 až 4 atomy uhlíku, alkylaminoskupinou s 1 až 4 atomy uhlíku v alkylu nebo hydroxyalkylaminoskupinou s 1 až 4 atomy uhlíku, dále fenylaminoskupina, popřípadě substituovaná sulfoskupinou, karboxyskupinou, halogeny, alkylem s 1 až 4 atomy uhlíku a alkoxykem s 1 až 4 atomy uhlíku, dále cyklohexylaminoskupina, morfolinoskupina, piperidinoskupina nebo piperazinoskupina, A je alkyl s 2 až 6 atomy uhlíku nebo fenylem, popřípadě substituované sulfoskupinou, karboxyskupinou, chlorem, methylem, methoxykem a ethoxykem, Y je halogen, aminoskupina, alkoxykupina, aryloxykupina, alkylthioskupina nebo arylthioskupina, W je sulfoskupina nebo karboxyskupina, a Z je 2,4-dihalogen-s-triazin-6-ylový zbytek nebo 2-halogen-4-amino[alkoxy, aryloxy, alkylthio nebo arylthio]-s-triazin-6-ylový zbytek, a, b, c jsou celá nebo lomená čísla, přičemž a, c je vždy alespoň 1,0, b je mezi 0 a 2,0, $a + b + c = 4,0$.

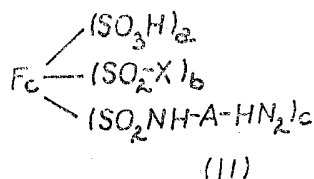
Výhodná jsou zejména reaktivní barviva obecného vzorce I, kde Fc je zbytek 3- nebo 4-ftalocyaninu mědi nebo niklu, X je $-NH_2$, β -hydroxyethylaminoskupina nebo β -[(β -hydroxyethylamino)ethylaminoskupina, A je ethylen, fenylem nebo sulfofenylem, Y je chlor, W je sulfoskupina a Z je 2-isopropoxy-4-chlor-s-triazin-6-ylový zbytek, a, b, c jsou celá nebo lomená čísla, přičemž a, c je vždy alespoň 1,0, b je mezi 0 a 2,0, $a + b + c = 4,0$.

Obzvláště cenné reaktivní barvivo z výše uvedených skupiny je reaktivní barvivo podle příkladu 2.

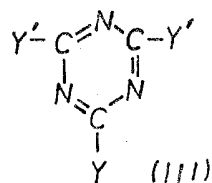
Barviva obecného vzorce I jsou reaktivní s vlákny, protože obsahují reaktivní zbytek Z a popřípadě kromě toho odštěpitelný substituent Y.

Pod pojmem sloučeniny reaktivní s vlákny se rozumí takové sloučeniny, které mohou s hydroxyskupinami celulózy nebo s aminoskupinami přírodních nebo syntetických polyamidů reagovat za vzniku kovalentních chemických vazeb.

Předmětem vynálezu je tedy způsob přípravy reaktivních barviv obecného vzorce I, který se vyznačuje tím, že se v libovolném pořadí spolu kondensují ftalocyanin obecného vzorce II,

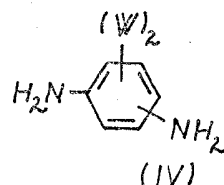


halogen-s-triazin obecného vzorce III,



kde

Y' je halogen, fenylendiamin obecného vzorce IV



a acylační činidlo obecného vzorce V,



kde

Z' je halogen, přičemž ve vzorcích II až V symboly Fc, X, A, Y, W, Z, a, b, c mají význam uvedený u obecného vzorce I.

Výhodný způsob provedení se vyznačuje tím, že se v libovolném pořadí kondensují ftalocyanin obecného vzorce II, kde Fc je zbytek 3- nebo 4-ftalocyaninu mědi nebo niklu, X je $-NH_2$, alkylaminoskupina s 1 až 4 atomy uhlíku v alkylu nebo N,N-dialkylaminoskupina s 1 až 4 atomy uhlíku v každém z alkylů, popřípadě substituované sulfoskupinou, karboxyskupinou, sulfátoskupinou, halogenem, hydroxyskupinou, kyanoskupinou, fenylem, alkoxykem s 1 až 4 atomy uhlíku, alkylaminoskupinou s 1 až 4 atomy uhlíku v alkylu, dále fenylaminoskupina, popřípadě substituovaná sulfoskupinou, karboxyskupinou, halogenem, alkylem s 1 až 4 atomy uhlíku a alkoxykem s 1 až 4 atomy uhlíku, dále cyklohexylaminoskupina, morfolinoskupina, piperidinoskupina nebo piperazinoskupina, A je alkyl s 2 až 6 atomy uhlíku nebo fenylem, popřípadě substituované sulfoskupinou, karboxyskupinou, chlorem, methylem, methoxykem a ethoxykem, a, b, c jsou celá nebo lomená čísla, přičemž a, c je vždy alespoň 1,0, b je mezi 0 a 2,0, $a + b + c = 4,0$, halogen-s-triazin obecného vzorce III, kde Y' a Y jsou stejné atomy halogenu, přičemž se v libovolném stupni postupu jedno Y kondensací s aminem, alkoholem, arylhydroxykem, alkylthiolem nebo arylthiolem vymění za aminoskupinu, alkoxykupinu, aryloxykupinu, alkylthioskupinu nebo arylthioskupinu, fenylendiamin obecného vzorce IV, kde W je sulfoskupina nebo karboxyskupina, a acylační činidlo obecného vzorce V, kde Z' je halogen a Z je dihalogen-s-triazin-6-ylový

zbytek, přičemž se v libovolném stupni postupu jeden atom halogenu vymění za aminoskupinu, alkoxykupinu, aryloxyskupinu, alkylthioskupinu nebo arylthioskupinu kondensací s aminem, alkoholem, arylhydroxylem, alkylthiolem nebo arylthiolem.

Především se jako výchozí sloučeniny používají ftalocyanin obecného vzorce II, kde Fc je zbytek 3- nebo 4-ftalocyaninu mědi nebo niklu, X je $-NH_2$, β -hydroxyethylamínoskupina nebo β -(β -hydroxyethylamino)-ethylamínoskupina, A je ethylen, fenylen nebo sulfofenylen, a, b, c jsou celá nebo lomená čísla, přičemž a, c jsou vždy alespoň 1,0, b je mezi 0 a 2,0, $a + b + c = 4,0$, halogen-s-triazin obecného vzorce III, kde Y' a Y je chlor, fenylendiamin obecného vzorce IV, kde W je sulfoskupina, a acylační činidlo obecného vzorce V, kde Z' je chlor a Z je 2-isopropoxy-4-chlor-s-triazin-6-yl zbytek.

Protože se jednotlivé reakční stupně postupu mohou provádět v libovolném pořadí, popřípadě částečně také současně, jsou možné různé varianty postupu. Výchozí sloučeniny používané pro všechny částečné reakce se odvozují ze vzorce I. Obvykle se reakce provádějí ve stupních po sobě, přičemž pořadí jednotlivých reakcí mezi jednotlivými reakčními komponentami vzorců II až V, jakož i popřípadě kvarternizačními komponentami a/nebo aminy, alkoholy, arylhydroxyly, alkylthioly nebo arylthioly, lze libovolně volit.

Pro přípravu reaktivních barviv obecného vzorce I, kde Y je halogen, Z je 2-halogen-4-amino(alkoxy, aryloxy, alkylthio nebo arylthio)-s-triazin-6-ylový zbytek a Fc, X, A, W, a, b, c mají významy uvedené u vzorce I, jsou zde uvedeny nejdůležitější varianty postupu, které se vyznačují tím, že se

1) Ftalocyanin vzorce II kondensuje s kyanurhalogenidem vzorce III, monokondensační produkt se kondensuje s fenylendiaminem vzorce IV, získaný sekundární kondensační produkt se kondensuje s kyanurhalogenidem a jeden atom halogenu ve vnějším s-triazinovém zbytku se kondensací s aminem, arylhydroxidem, alkylthiolem nebo arylthiolem nahradí za aminoskupinu, aryloxyskupinu, alkylthioskupinu nebo arylthioskupinu.

Oba poslední uváděné reakční stupně lze též provést v obráceném pořadí, kdy se výše uvedený sekundární kondensační produkt v posledním stupni kondenzuje s monokondenzačním produktem vzniklým z kyanurhalogenidu a aminu, alkoholu, arylhydroxyly, alkylthiolu nebo arylthiolu.

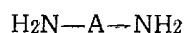
2) Ftalocyanin vzorce II se kondenzuje s kyanurhalogenidem, dále se kondenzují fenylendiamin vzorce IV, kyanurhalogenid a amin, alkohol, arylhydroxyl, alkylthiol nebo arylthiol a oba meziprodukty se spolu kondenzují.

3) Sekundární kondensační produkt vzniklý z kyanurhalogenidu, fenylendiaminu vzor-

ce IV a aminu, alkoholu, arylhydroxyly, alkylthiolu nebo arylthiolu se kondenzuje s kyanurhalogenidem a vzniklý meziprodukt se kondenzuje s ftalocyaninem vzorce II.

4) Fenylendiamin vzorce IV se kondenzuje s 2 moly kyanurhalogenidu, ve vzniklém kondenzačním produktu se jeden atom halogenu vymění kondenzací s aminem, arylhydroxyly, alkylthiolem nebo arylthiolem za aminoskupinu, aryloxyskupinu, alkylthioskupinu nebo arylthioskupinu a vzniklý meziprodukt se kondenzuje s ftalocyaninem vzorce II.

Ftalocyaniny vzorce II lze připravit známými metodami kondenzací odpovídajících ftalocyaninsulfochloridů s alkylendiaminy nebo arylendiaminy vzorce



v přítomnosti amoniaku nebo aminů.

Místo alkylendiaminů nebo arylendiaminů vzorce



lze s výhodou též použít jejich monoacyl-derivát, zejména monoacetylderivát, ze kterého se po kondenzaci s ftalocyaninsulfochloridem odštěpí acetylskupina zmýdelněním.

Ftalocyaninsulfohalogenidy, které se používají pro přípravu meziproduktů, lze připravit například reakcí ftalocyaninu mědi a niklu s chlorsulfonovou kyselinou, popřípadě s ftalocyanintetrasulfonových kyselin reakcí s činidly vytvářejícími halogenidy kyselin, jako jsou halogenidy fosforu, thionylchlorid nebo chlorsulfonová kyselina.

Vždy podle zvoleného způsobu přípravy jsou sulfoskupiny v molekule ftalocyaninu v poloze 4 a/nebo 3, což závisí na tom, zda se při jejich přípravě vychází z 4-sulfoftalové kyseliny, popřípadě ze směsi 4- a 3-sulfoftalové kyseliny nebo zda se připravují sulfonací, popřípadě přímou sulfochlorací ftalocyaninu, přičemž v posledně uvedeném případě jsou všechny čtyři sulfoskupiny, popřípadě sulfochloridové skupiny vázány v poloze 3.

Takto připravené ftalocyaninsulfochloridy se kondenzují s alkylendiaminy nebo arylendiaminy a sulfohalogenidové skupiny, které se nezúčastňují této reakce se současně nebo dodatečně částečně hydrolysují a nechají se reagovat s organickými aminy nebo zejména s amoniakem, přičemž poměry množství a reakční podmínky se zvolí tak, aby a, b, c měly dané hodnoty.

Jako organické aminy přicházejí přitom v úvahu aromatické aminy, jako například anilin, toluidin, metanilová kyselina, ortanilová kyselina nebo sulfanilová kyselina, arylalifatické aminy, jako například benzylamin, heterocyklické aminy, jako například piperidin nebo morfolin, nebo především

alifatické aminy, zejména aminy obsahující nejvýše 4 atomy uhlíku, jako například methylamin, ethylamin, β -hydroxyethylamin, β -sulfátoethylamin, taurin, methylaminooctan-2-sulfonová kyselina. Další aminy, které lze v tomto příkladu jmenovat, jsou obsaženy dále v níže uvedeném výčtu aminů, alkoholů, arylhydroxylů, alkylthiolů a arylthiolů.

Jako alkyldiaminy nebo aryldiaminy, které lze používat při výše popsané přípravě ftalocyaninů vzorce II, mohou být uvedeny:

ethylendiamin,
n-propylendiamin,
n-butylendiamin,
1-methyl-n-propylendiamin,
n-hexylendiamin,
1,3-diaminobenzen,
1,4-diaminobenzen,
1,3-diamino-4-chlorbenzen,
1,3-diamino-4-methylbenzen,
1,3-diamino-4-ethylbenzen,
1,3-diamino-4-methoxybenzen,
1,3-diamino-4-ethoxybenzen,
1,4-diamino-2-methylbenzen,
1,4-diamino-2-methoxybenzen,
1,4-diamino-2-ethoxybenzen,
1,4-diamino-2-chlorbenzen,
1,4-diamino-2,5-dimethylbenzen,
1,4-diamino-2,5-diethylbenzen,
1,4-diamino-2-methyl-5-methoxybenzen,
1,4-diamino-2,5-dimethoxybenzen,
1,4-diamino-2,5-diethoxybenzen,
2,6-diaminonaftalen,
1,3-diamino-2,4,6-trimethylbenzen,
1,4-diamino-2,3,5,6-tetramethylbenzen,
1,3-diamino-4-nitrobenzen,
4,4'-diaminostilben,
4,4'-diaminodifenylmethan,
4,4'-diaminodifenyl (benzidin),
3,3'-dimethylbenzidin,
3,3'-dimethoxybenzidin,
3,3'-dichlorbenzidin,
3,3'-dikarboxybenzidin,
3,3'-dikarboxymethoxybenzidin,
2,2'-dimethylbenzidin,
4,2'-diaminodifenyl (difenylin),
2,6-diaminonaftalen-4,8-disulfonová kyselina,
1,4-diaminobenzen-2-sulfonová kyselina,
1,4-diaminobenzen-2,5-disulfonová kyselina,
1,4-diaminobenzen-2,6-disulfonová kyselina,
1,3-diaminobenzen-4-sulfonová kyselina,
1,3-diaminobenzen-4,6-disulfonová kyselina,
1-amino-3-acetylaminobenzen (dodatečně
zmýdelnění),
1-amino-3-acetyl-amino-6-methylbenzen
(dodatečně zmýdelnění),
1-amino-3-acetylamin-6-methoxybenzen
(dodatečně zmýdelnění),
1,4-diamino-2-chlorbenzen-5-sulfonová kyselina,
1,4-diamino-2-methylbenzen-5-sulfonová kyselina,
3-(3'- popř. 4'-aminobenzoylamino)-1-aminobenzen-6-sulfonová kyselina,

1-(4'-aminobenzoylamino)-4-aminobenzen-2,5-disulfonová kyselina,
1,4-diaminobenzen-2-karboxylová kyselina,
1,3-diaminobenzen-4-karboxylová kyselina,
1,4-diamino-2-methylbenzen,
4,4'-diaminodifenyloxid,
4,4'-diaminodifenylureido-2,2'-disulfonová kyselina,
4,4'-diaminofenyloxyethan-2,2'-disulfonová kyselina,
4,4'-diaminostilben-2,2'-disulfonová kyselina,
4,4'-diaminodifenylethan-2,2'-disulfonová kyselina,
piperazin.

Jako příklady ftalocyaninů vzorce II mohou být uvedeny:

3-(3'-amino-4'-sulfofenyl)sulfamoyl-Cu-ftalocyanintrisulfonová kyselina,
di-4-(3'-amino 4'-sulfofenyl)sulfamoyl-Cu-ftalocyanindisulfonová kyselina,
disulfonová kyselina 3-(3'- nebo 4'-aminofenyl)sulfamoyl-Cu-ftalocyaninsulfonamidu,
disulfonová kyselina 3-(3'-amino-4'-sulfofenyl)sulfamoyl-Cu-ftalocyaninsulfonamidu,
disulfonová kyselina 3-(3'-amino-4'-sulfofenyl)sulfamoyl-Ni-ftalocyaninsulfonamidu,
3-(3'-amino-4'-sulfofenyl)sulfamoyl-Cu-ftalocyanin-di(β -hydroxyethylaminosulfonyl)sulfonová kyselina,
3-(4'-aminofenyl)-sulfamoyl-Cu-ftalocyaninmethylaminosulfonyldisulfonová kyselina,
3-(3'-aminofenyl)sulfamoyl-Cu-ftalocyanin- β -sulfátoethylaminosulfonyldisulfonová kyselina,
3-(3'-aminofenyl)-sulfamoyl-Ni-ftalocyanin-morfolylsulfonyldisulfonová kyselina,
3-(3'-amino-4'-sulfofenyl)-sulfamoyl-Cu-ftalocyaninfenylaminosulfonyldisulfonová kyselina,
disulfonová kyselina 3-(4'-amino-3'-sulfofenyl)sulfamoyl-Cu-ftalocyaninsulfonamidu,
sulfonová kyselina di-3-(4'-amino-3'-sulfofenyl)sulfamoyl-Cu-ftalocyaninsulfonamidu,
disulfonová kyselina 3,4',4'',4'''-(3'-amino-4'-sulfofenyl)sulfamoyl-Cu-ftalocyaninsulfonamidu,
3,4',4'',4'''-(4'-amino-3'-sulfofenyl)sulfamoyl-Cu-ftalocyanin-di(β -hydroxyethylaminosulfonyl)sulfonová kyselina,
disulfonová kyselina 3-(3'-aminofenyl)sulfamoyl-Ni-ftalocyaninsulfonamidu,
disulfonová kyselina 4-(3'-amino-4'-sulfofenyl)sulfamoyl-Cu-ftalocyaninsulfonamidu,
3-(β -aminoethyl)sulfamoyl-Cu-ftalocyanintrisulfonová kyselina,
3-[β -(β -hydroxyethylamino)ethyl]sulfamoyl-Cu-ftalocyanintrisulfonová kyselina,

di-3-[β -(β -hydroxyethylamino)ethyl]sulfamoyl-Cu-ftalocyanindisulfonová kyselina,
3-(3'-aminofenyl)sulfamoyl-Cu-ftalocyanin-trisulfonová kyselina,
3-(4'-aminofenyl)sulfamoyl-Cu-ftalocyanin- β -hydroxyethylaminosulfonyldisulfonová kyselina.

Jako další výchozí látky, které se používají při přípravě reaktivních barviv vzorce I, lze uvést:

halogen-s-triaziny vzorce III

2,4,6-trichlor-s-triazin (kyanurchlorid),
2,4,6-trifluor-s-triazin (kyanurfluorid),
2,4,6-tribrom-s-triazin (kyanurbromid),
2,4-dichlor-6-methyl-s-triazin,
2,4-dichlor-6-ethyl-s-triazin,
2,4-dichlor-6-fenyl-s-triazin,
2,4-dibrom-6-fenyl-s-triazin,
2,4-dichlor(brom nebo fluor)-6-amino(alkoxy, aryloxy, alkylthio nebo arylthio)-s-triaziny (viz dále při uvádění acylačních činidel vzorce V).

fenylendiaminy vzorce IV

1,4-diaminobenzen-2,5-disulfonovou kyselinu,
1,4-diaminobenzen-2,6-disulfonovou kyselinu,
1,3-diaminobenzen-4,6-disulfonovou kyselinu,
3,6-diaminoftalovou kyselinu,
2,5-diaminotereftalovou kyselinu,
4,6-diaminoftalovou kyselinu.

Reaktivní zbytek Z představuje zejména nízkomolekulární odštěpitelným atomem nebo odštěpitelnou skupinou substituovaný alkanoyl- nebo alkylsulfonylový zbytek, nízkomolekulární, popřípadě odštěpitelným atomem nebo odštěpitelnou skupinou substituovaný alkenoyl- nebo alkenysulfonylový zbytek, karbocyklický nebo heterocyklický 4, 5 nebo 6členný zbytek vázaný přes karbonylovou nebo sulfonylovou skupinu, substituovaný odštěpitelným atomem nebo odštěpitelnou skupinou, nebo triazinový nebo pyrimidinový zbytek vázaný přímo přes atom uhlíku, substituovaný odštěpitelným atomem nebo odštěpitelnou skupinou nebo zbytek Z takové zbytky obsahuje.

S výhodou znamená reaktivní zbytek halogentriazinový nebo halogenpyrimidinový zbytek vázaný přes aminoskupinu.

Reaktivní zbytek se kondenzací acylačního činidla vzorce V, kde Z' je halogen, ale také může zastupovat anhydridovou skupinu, s aminoskupinou fenylendiaminu vzorce IV převede na barvivo.

Jako acylační činidla, která kromě acylační části obsahují ještě reaktivní zbytek, přicházejí v úvahu zejména halogenidy nebo anhydridy organických kyselin, které obsahují snadno vyměnitelné atomy nebo skupiny atomů.

Jako příklady takových acylačních činidel lze uvést následující:

chlor- nebo bromacetylchlorid,
 β -chlor- nebo β -brompropionylchlorid,
 α , β -dichlor- nebo α , β -dibrompropionylchlorid,
chlormaleinanhydrid,
karbysulfát,
akrylchlorid,
 β -chlor- nebo β -bromakrylchlorid,
 α -chlor- nebo α -bromakrylchlorid,
 α , β -dichlor- nebo α , β -dibromakrylchlorid,
trichlorakrylchlorid,
chlorkrotonylchlorid,
propiolchlorid,
3,5-dinitro-4-chlorbenzensulfonylchlorid nebo karbonylchlorid,
3-nitro-4-chlorbenzensulfonylchlorid nebo karbonylchlorid,
2,2,3,3-tetrafluorcyklobutan-1-karbonylchlorid,
2,2,3,3-tetrafluorcyklobutylakrylchlorid,
 β -chlorethylsulfonylendomethylencyklohexankarbonylchlorid,
akrylsulfonylendomethylencyklohexankarbonylchlorid,
2-chlorbenzoxazolkarbonylchlorid,
4,5-dichlor-1-fenylpyridazonkarbonylchlorid nebo -sulfonylchlorid,
4,5-dichlorpyridazolpropionylchlorid,
1,4-dichlorftalazinkarbonylchlorid nebo -sulfonylchlorid,
2,3-dichlorchinoxalinkarbonylchlorid nebo -sulfonylchlorid,
2,4-dichlorchinazolinkarbonylchlorid nebo -sulfonylchlorid,
2-methansulfonyl-4-chlor-6-methylpyrimidin,
2,4-bis-methansulfonyl-6-methylpyrimidin,
2,4,6-tri- nebo 2,4,5,6-tetrachlorpyrimidin,
2,4,6-tri- nebo 2,4,5,6-tetrabrompyrimidin,
2-methansulfonyl-4,5-dichlor-6-methylpyrimidin,
2,4-dichlorpyrimidin-5-sulfonovou kyselinu,
5-nitro- nebo 5-kyano-2,4,6-trichlorpyrimidin,
2,6-bis-methansulfonylpyridin-4-karbonylchlorid,
2,4-dichlor-5-chlormethyl-6-methylpyrimidin,
2,4-dibrom-5-brommethyl-6-methylpyrimidin,
2,4-dichlor-5-chlormethylpyrimidin,
2,4-dibrom-5-brommethylpyrimidin,
2,5,6-trichlor-4-methylpyrimidin,
2,6-dichlor-4-trichlormethylpyrimidin,
2,4-bismethylsulfonyl-5-chlor-6-methylpyrimidin,
2,4,6-trimethylsulfonyl-1,3,5-triazin,
2,4-dichlorpyrimidin,
3,6-dichlorpyridazin,
3,6-dichlorpyridazin-5-karbonylchlorid,
2,6-dichlor- nebo 2,6-dibrom-4-ethoxykarbonylpyrimidin,
2,4,5-trichlorpyrimidin,
2,4-dichlorpyrimidin-6-karbonylchlorid,

2,4-dichlorpyrimidin-5-karbonylchlorid,
2,6-dichlor- nebo 2,6-dibrompyrimidin-4-
nebo -5-karbonylamid nebo -sulfonylamid,
popř. -4- nebo -5-sulfonylchlorid,
2,4,5,6-tetrachlorpyridazin,
5-brom-2,4,6-trichlorpyrimidin,
5-acetyl-2,4,6-trichlorpyrimidin,
5-nitro-6-methyl-2,4-dichlorpyrimidin,
2-chlorbenzthiazol-6-karbonylchlorid,
2-chlorbenzthiazol-6-sulfonylchlorid,
5-nitro-6-methyl-2,4-dichlorpyrimidin,
2,4,6-trichlor-5-brompyrimidin,
2,4,5,6-tetrafluorpyrimidin,
4,6-difluor-5-chlorpyrimidin,
2,4,6-trifluor-5-chlorpyrimidin,
2,4,5-trifluorpyrimidin,
2,4,6-trichlor- (-tribrom- nebo -trifluor)-
-s-triazin, jakož i 4,6-dichlor- (-dibrom-
nebo -difluor)-s-triaziny,

kteřé jsou substituovány v poloze 2 arylovým nebo alkylovým zbytkem, jako například fenylem, methylem nebo ethylem, nebo zbytkem alifatické nebo aromatické merkaptosloučeniny vázaným přes atom síry, popřípadě hydroxysloučeniny vázaný přes atom kyslíku, nebo zejména skupinou -NH₂ nebo zbytkem alifatické, heterocyklické nebo aromatické aminosloučeniny, vázaným přes atom dusíku.

4,6-Dihalogen-s-triaziny substituované v poloze 2 lze získat například reakcí trihalogen-s-triazinů s příslušnou amino-, hydroxy- nebo merkaptosloučeninou. Substituentem v poloze 2 4,6-dihalogen-s-triazinu může být například zbytek z následujících uvedených sloučenin:

Aminy, alkoholy, arylhydroxydy, alkylthioly a arylthioly: amoniak, methylamin, dimethylamin, ethylamin, diethylamin, propylamin, isopropylamin, butylamin, dibutylamin, isobutylamin, sek.butylamin, terc.butylamin, hexylamin, methoxyethylamin, ethoxyethylamin, methoxypropylamin, chlorethylamin, hydroxyethylamin, dihydroxyethylamin, hydroxypropylamin, aminoethansulfonová kyselina, β -sulfátoethylamin, benzylamin, cyklohexylamin, anilin, o-, m- a p-toluidin, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- a 3,5-dimethylanilin, o-, m-, a p-chloranilin, N-methylanilin, N-ethylanilin, 3- nebo 4-acetylaminoanilin, o-, m- a p-nitroanilin, o-, m- a p-aminofenol, 2-methyl-4-nitroanilin, 2-methyl-5-nitroanilin, 2,5-dimethoxyanilin, 3-methyl-4-nitroanilin, 3-nitro-4-methylanilin, o-, m- a p-fenylendiamin, 3-amino-4-methylanilin, 4-amino-3-methylanilin, 2-amino-4-methylanilin, o-, m- a p-anisidin, o-, m- a p-fenetidin, 1-naftylamin, 2-naftylamin, 1,4-diaminonafthalen, 1,5-diaminonafthalen, 2-amino-1-hydroxynafthalen, 1-amino-4-hydroxynafthalen, 1-amino-8-hydroxynafthalen, 1-amino-2-hydroxynafthalen, 1-amino-7-hydroxynafthalen, ortanilová kyselina, metanilová kyselina, sulfanilová kyselina, anilin-2,4-disulfonová kyselina, anilin-2,5-disulfonová kyselina, anthranilová kyselina,

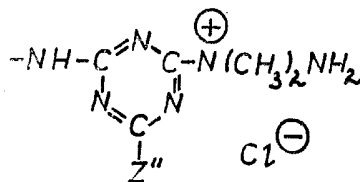
m- a p-aminobenzoová kyselina, 2-amino-toluen-4-sulfonová kyselina, 2-aminotoluen-5-sulfonová kyselina, p-aminosalicylová kyselina, 1-amino-4-karboxy-benzen-3-sulfonová kyselina, 1-amino-2-karboxybenzen-5-sulfonová kyselina, 1-amino-5-karboxybenzen-2-sulfonová kyselina, 1-naftylamin-2-, -3-, -4-, -5-, -6-, -7- a -8-sulfonová kyselina, 2-naftylamin-1-, -3-, -4-, -5-, -6-, -7- a -8-sulfonová kyselina, 1-naftylamin-2,4-, -2,5-, -2,7-, -2,8-, -3,5-, -3,6-, -3,7-, -3,8-, -4,6-, -4,7-, -4,8- a -5,8-disulfonová kyselina, 2-naftylamin-1,5-, -1,6-, -1,7-, -3,6-, -3,7-, -4,7-, -4,8-, -5,7- a -6,8-disulfonová kyselina, 1-naftylamin-2,4,6-, -2,4,7-, -2,5,7-, -3,5,7-, -3,6,8- a -4,6,8-trisulfonová kyselina, 2-naftylamin-1,3,7-, -1,5,7-, -3,5,7-, -3,6,7-, -3,6,8-, a -4,6,8-trisulfonová kyselina, 2-, 3- a 4-aminopyridin, 2-aminobenztiazol, 5-, 6- a 8-aminochinolin, 2-aminopyrimidin, morfolin, piperidin, piperazin, voda, methanol, ethanol, propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, sek.butanol, terc.butanol, hexanol, cyklohexanol, β -methoxyethanol, β -ethoxyethanol, γ -methoxypropanol, γ -ethoxypropanol, β -ethoxy- β -ethoxyethanol, glykolová kyselina, fenol, o-, m- a p-chlorfenol, o-, m- a p-nitrofenol, o-, m- a p-hydroxybenzoová kyselina, o-, m- a p-fenolsulfonová kyselina, fenol-2,4-disulfonová kyselina, α -naftol, β -naftol, 1-hydroxynafthalen-8-sulfonová kyselina, 2-hydroxynafthalen-1-sulfonová kyselina, 1-hydroxynafthalen-5-sulfonová kyselina, 1-hydroxynafthalen-4-sulfonová kyselina, 1-hydroxynafthalen-6- nebo -7-sulfonová kyselina, 2-hydroxynafthalen-6-, -7- nebo -8-sulfonová kyselina, 2-hydroxynafthalen-4-sulfonová kyselina, 2-hydroxynafthalen-4,8- nebo -6,8-disulfonová kyselina, 1-hydroxynafthalen-4,8-disulfonová kyselina, 2-hydroxynafthalen-3,6-disulfonová kyselina, methanthiol, ethanthiol, propanthiol, isopropanthiol, n-butanthiol, thioglykolová kyselina, thiomorčovina, thiofenol, α -thionaftol, β -thionaftol.

V úvahu přicházejí dále sloučeniny s charakterem barviva, například 4-nitro-4'-aminostilbendisulfonová kyselina, 2-nitro-4'-aminodifenylamino-4,3'-stilbendisulfonová kyselina, 2-nitro-4'-aminodifenylamino-4,3'-disulfonová kyselina, a zejména aminoazobarviva nebo aminoantrachinony nebo ftalocyaniny, které obsahují ještě alespoň jednu reaktivní aminoskupinu.

Zavedení substituentu do polohy 2 triazinového zbytku lze též provést dodatečně. Tak lze například výše uvedené amino-, hydroxy- nebo merkaptosloučeniny dodatečně kondenzovat s dihalogen-s-triazinovým zbytkem již vázaným na reaktivní barvivo obecného vzorce I. Tuto možnost je také třeba vzít v úvahu při výše uvedeném způsobu přípravy reaktivních barviv obecného vzorce I.

Acylace s acylačními činidly reaktivními s vlákny se účelně provádí za použití činidel, která váží kyseliny, jako je uhličitán

V reaktivních barvivech obecného vzorce I lze jeden atom halogenu Y a rovněž tak jeden atom halogenu v koncovém halogen-s-triazinovém zbytku Z nahradit reakcí s terciárním aminem (jako je trimethylamin) nebo s hydrazinem (jako je N,N-dimethylhydrazin), přičemž vzniknou reaktivní barviva, jejichž odštěpitelný substituent představuje kvartérní amoničvou nebo hydraziničvou skupinu vázanou na atom uhlíku, která nese pozitivní náboj na atomu dusíku přímo spojeném s s-triazinovým kruhem, tj., že například vnější s-triazinový zbytek je například skupina vzorce



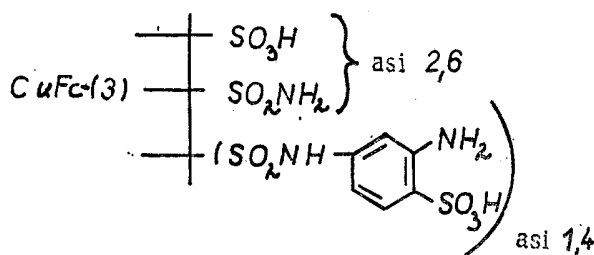
V následujících příkladech není ve všech

případech popsána příprava meziproduktů, lze ji však provádět bez dalšího vysvětlování z výše uvedeného popisu.

V příkladech znamenají díly díly hmotnostní a teploty jsou uvedeny ve stupních Celsia.

Příklad 1

10 dílů 1,4-fenyldiamin-2,5-disulfonové kyseliny se rozpustí ve 100 dílech vody na neutrální roztok. Za chlazení ledem se potom přidá 7,63 dílu 2-isopropoxy-4,6-dichlor-s-triazinu. Uvolňující se chlorovodík se neutralizuje zpočátku při 0 až 5°, později při 20° hydroxidem sodným. Po 4 hodinách



asi ve 200 dílech vody. Uvolňující se chlorovodík se nyní stále neutralizuje hydroxidem sodným při 35 až 40°. Asi po 24 hodinách se spotřeba hydroxidu sodného za-

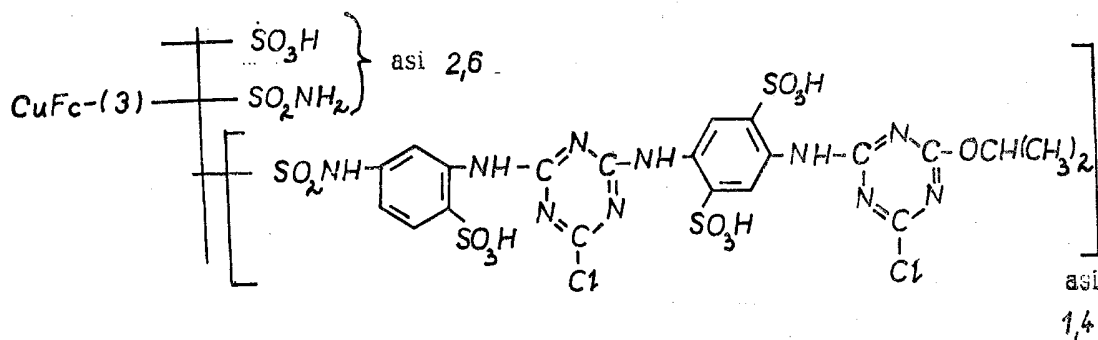
reakční doby již nedochází k žádné změně hodnoty pH a vytvoří se prakticky čirý roztok.

Tento roztok se nechá přitéci k jemně rozptýlené suspensi 7 dílů kyanurchloridu v 55 dílech ledové vody. Uvolňující se chlorovodík se opět stále neutralizuje hydroxidem sodným, přičemž teplota se nechá pomalu vystoupit asi na 20°. Asi po 3 hodinách nedochází již prakticky k žádné spotřebě hydroxidu sodného a vzniklá suspenze se úplně rozpustí již zředěním vodou.

K této suspensi se nechá nyní přitéci neutrální roztok 34,3 dílu sloučeniny vzorce

staví a vzniklé reaktivní barvivo se z roztoku po filtraci vysolí přidáním chloridu sodného a odfiltruje se.

Získá se 48,7 dílu produktu vzorce

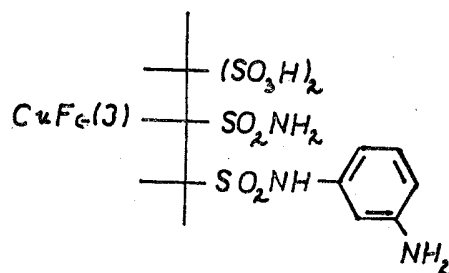


Toto barvivo barví materiály na bázi celulózy v přítomnosti alkálií na stálé tyrkysové modré odstíny s vysokou stálostí vůči světlu a s vynikající stálostí vůči vlhkosti. Vybarvení vykazuje překvapivě nepatrný podíl nefixovaného barviva, přičemž tento nefixovaný podíl se vyznačuje překvapivě dobrou vypratelností.

Výše uvedený ftalocyaninový meziprodukt se obvyklým způsobem připraví kondenzací Cu-ftalocyanin-3,3',3'',3'''-tetrasulfochloridu s 1,3-fenyldiamin-4-sulfonovou kyselinou v přítomnosti amoniaku.

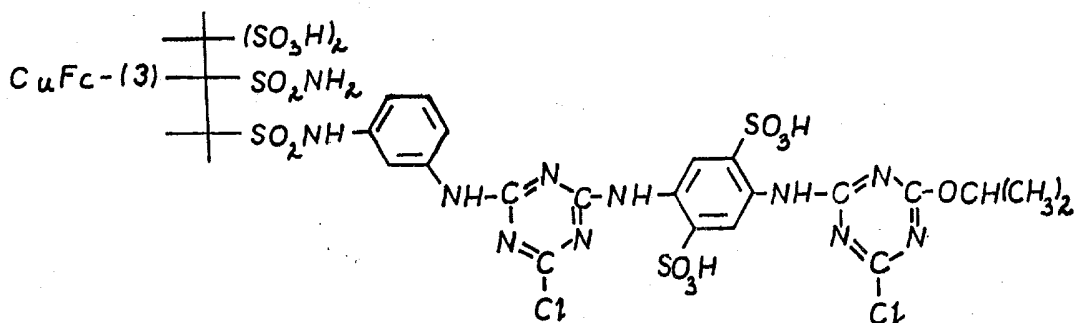
Příklad 2

V 1000 ml vody se rozpustí 0,1 mol sloučeniny obsahující 0,1 mol acylovatelných aminoskupin vzorce



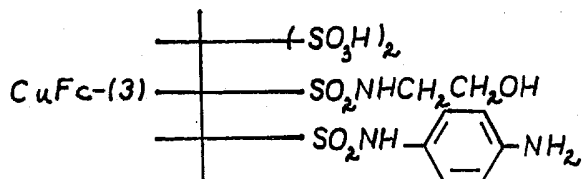
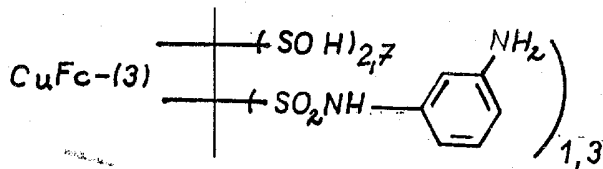
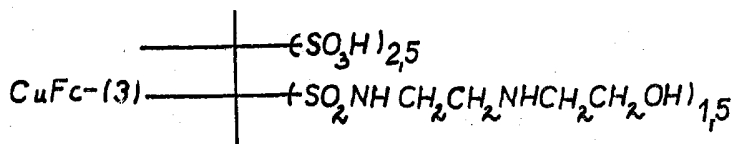
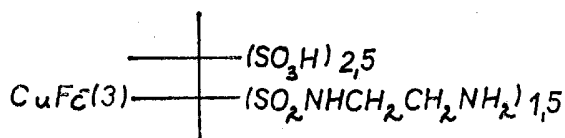
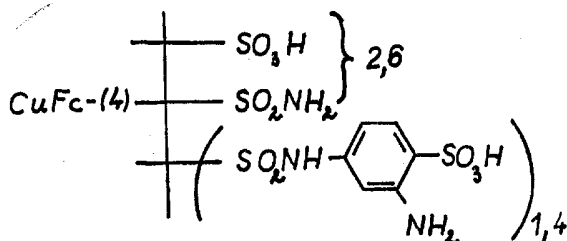
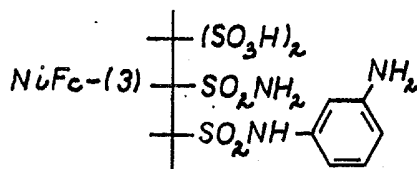
na neutrální roztok a smísí se s 0,11 mol vodného roztoku reaktivního meziproduktu popsaného v příkladu 1. Za dobrého míchání se teplota během 1 hodiny zvýší na 45° a pak se nechá asi 12 hodin. Přikapáváním zředěného hydroxidu sodného se pH reakční směsi udržuje na 6,5 až 7,5.

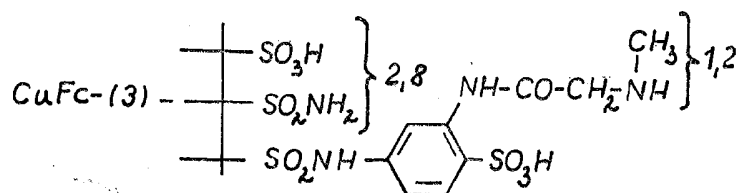
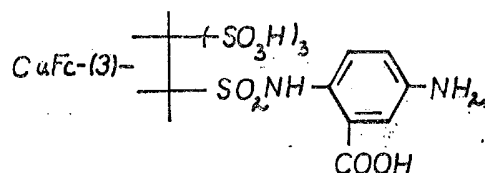
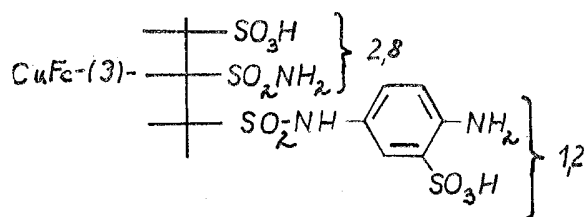
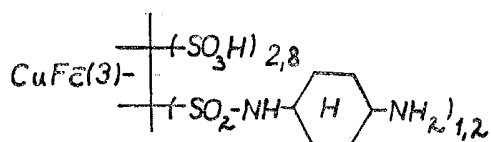
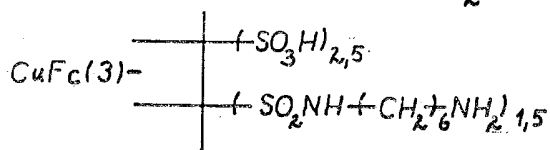
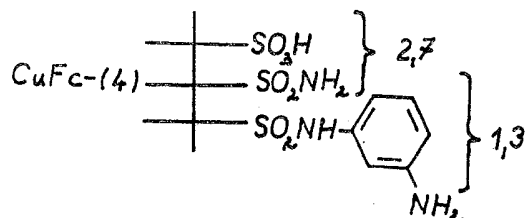
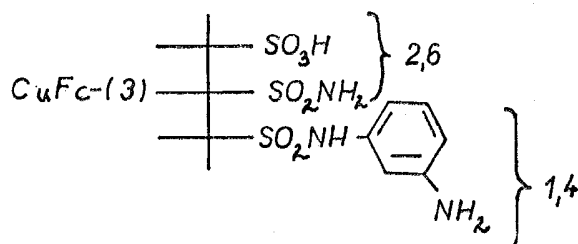
Barvivo vzorce



se vysráží chloridem sodným, odfiltruje se a vysuší. Takto získané barvivo má obdobné dobré barvířské vlastnosti jako barvivo popsané v příkladu 1 a hodí se obzvláště dobře pro barvení vytahovacím způsobem.

Použijí-li se místo ftalocyaninového meziproductu uvedeného v příkladu 2 následující sloučeniny a postupuje-li se stejně, jak je výše uvedeno, získají se barviva s obdobnými dobrými vlastnostmi:





Použijí-li se při přípravě reaktivního meziproductu popsaného v příkladu 1 místo 2-isopropoxy-4,6-dichlor-s-triazinu následující reaktivní acylační činidla a postupuje-li se stejně podle příkladu 2, získají se barviva s obdobnými dobrými vlastnostmi.

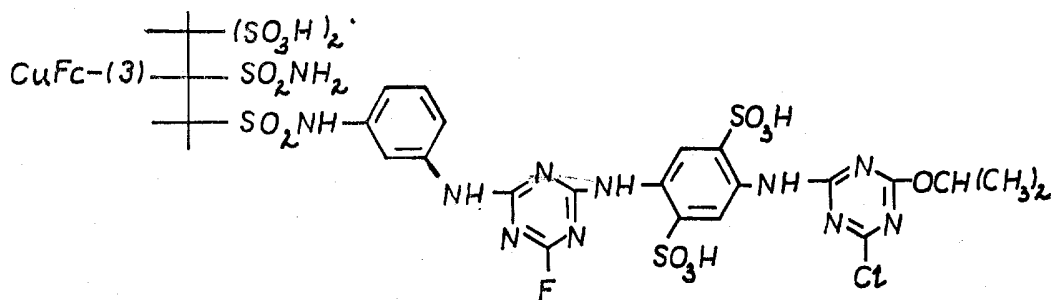
2-methoxy-4,6-dichlor-s-triazin,
2-propoxy-4,6-dichlor-s-triazin,
2- β -ethoxyethoxy-4,6-dichlor-s-triazin,
2-amino-4,6-dichlor-s-triazin,
2-aminofenyl-(6'-sulfo)-4,6-dichlor-s-triazin,

2-amino-4,6-difluor-s-triazin,
2-aminofenyl-(6'-sulfo)-4,6-difluor-s-triazin,
2,4-dichlor-6-methyl-s-triazin,
2,4-dichlor-6-fenyl-s-triazin,
 β -brompropionylchlorid,
 α,β -dibrompropionylchlorid,
2,2,3,3-tetrafluorcyklobutan-1-karbonylchlorid,
2,3-dichlorchinoxalinkarbonylchlorid,
2,4-difluor-6-[4'- β -sulfátoethylsulfonfylfenylamino]-s-triazin.

Příklad 3

0,1 ml 1,4-fenylendiamin-2,5-disulfonové kyseliny se rozpustí v 2000 ml vody na neutrální roztok. Za chlazení ledem se potom přidá 0,1 mol 2-isopropyl-4,6-dichlor-s-triazinu. Uvolňující se chlorovodík se neutralizuje zpočátku při 0 až 5°, později při 20° hydroxidem sodným. Asi po 4 hodinách reakční doby již nedochází ke změnám hodnoty pH.

Vzniklý roztok se pak znovu ochladí na



se vysráží chloridem sodným, odfiltruje se a vysuší.

Získané barvivo má obdobně dobré vlastnosti jako barvivo podle příkladu 1 a hodí se zejména pro barvení vytahovacím způsobem.

Předpis pro barvení 1

2 díly barviva podle příkladu 1 se za přídavku 5 až 20 dílů močoviny a 2 dílů kalcinované sody při 20 až 50 °C rozpustí ve 100 dílech vody. Získaným roztokem se impregnuje bavlněná tkanina tak, že přijme 60 až 80 % své hmotnosti a pak se vysuší. Potom se 0,5 až 5 minut termofixuje při 140 až 210 °C a pak se 1/4 hodiny mydlí v 0,1% vroucím roztoku neionogenního pracího prostředku, propláchne se a vysuší.

Předpis pro barvení 2

2 díly barviva připraveného podle příkladu 1 se rozpustí při 75 °C v 100 dílech vody za přídavku 2 až 10 dílů chloridu sodného nebo kalcinované Glauberovy soli. Do této barvicí lázně se vnesou 2 až 3 díly bavlněné tkaniny.

Barvicí lázeň se udržuje 30 až 60 minut při konstantní teplotě. Potom se přidají 2 díly kalcinované sody a 0,3 dílu hydroxidu

sodného (36 °Bé). Teplota se dalších 45 až 60 minut udržuje při 75 až 80 °C a pak se 15 minut mydlí v 0,1% vroucím roztoku neionogenního pracího prostředku, propláchne se a vysuší.

Předpis pro barvení 3

2 díly barviva připraveného podle pří-

kladu 1 se rozpustí v 100 dílech vody za přídavku 0,5 dílu m-nitrobenzensulfonátu sodného. Získaným roztokem se impregnuje bavlněná tkanina tak, že přijme 75 % své hmotnosti, a pak se vysuší.

Potom se impregnuje tkanina 20 °C tep-

lým roztokem, který na 1 liter obsahuje 5 g hydroxidu sodného a 300 g chloridu sodného, odmačká se na 75% přírůstek své hmotnosti a paří se 30 sekund při 100 až 101 °C, propláchne se, mydlí 1/4 hodiny v 0,3% vroucím roztoku neionogenního pracího prostředku, propláchne se a vysuší.

Předpis pro barvení 4

2 díly barviva připraveného podle příkladu 1 se rozpustí v 100 dílech vody. Roztok se přidá k 1900 dílům studené vody a přidá se 60 dílů chloridu sodného. Do této barvicí lázně se vnese 100 dílů bavlněné tkaniny.

Teplota se zvýší na 40 °C a po 30 minutách se přidá 40 dílů kalcinované sody a ještě 60 dílů chloridu sodného. Teplota se 30 minut udržuje na 40 °C, propláchne se a vybarvení se mydlí 15 minut v 0,3% vroucím roztoku neionogenního pracího prostředku, propláchne se a vysuší.

Předpis pro potiskování

2 díly barviva připravené podle příkladu 1 se vnesou za rychlého míchání do 100 dílů základní záhustky, obsahující 45 dílů 5% záhustky alginátu sodného, 32 dílů vody, 20 dílů močoviny, 1 díl m-nitrobenzensulfonátu sodného a 2 díly uhličitany sodného.

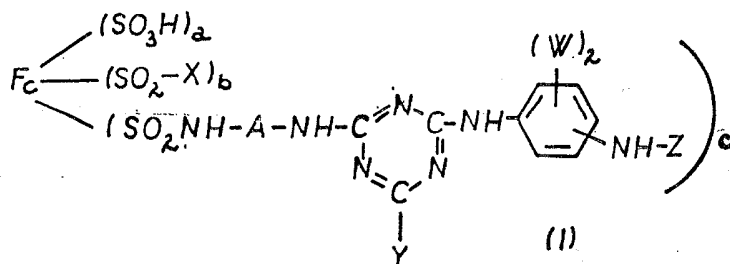
Takto získanou potiskovací pastou se potiskuje bavlněná tkanina na potiskovacím

stroji a potištěná látka se paří 4 až 8 minut při 100 °C nasycenou párou. Potištěná tkanina se potom důkladně propláchne studenou a horkou vodou, přičemž se chemické

ky nefixované podíly barviva z vláken velmi lehce odstraní a potom se tkanina vysuší.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob přípravy reaktivních barviv obecného vzorce I,



kde

Fc je zbytek ftalocyaninu mědi nebo niklu,

X je -NH₂ skupina, alkylaminoskupina nebo N,N-dialkylaminoskupina s 1 až 4 atomy uhlíku v každém z alkylů, popřípadě substituované sulfoskupinou, karboxyskupinou, sulfátoskupinou, halogenem, hydroxyskupinou, kyanoskupinou, fenylem, alkoxykupinou s 1 až 4 atomy uhlíku, alkylaminoskupinou s 1 až 4 atomy uhlíku nebo hydroxyalkylaminoskupinou s 1 až 4 atomy uhlíku v alkylu, fenylaminoskupina, popřípadě substituovaná sulfoskupinou, karboxyskupinou, halogenem, alkylem s 1 až 4 atomy uhlíku a alkoxykupinou s 1 až 4 atomy uhlíku, cyklohexylaminoskupina, morfolinoskupina, piperidinoskupina nebo piperazinoskupina,

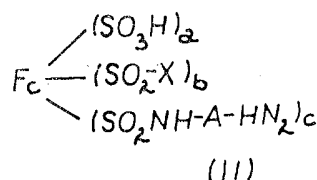
A je alkylen s 2 až 6 atomy uhlíku nebo fenylem, popřípadě substituované sulfoskupinou, karboxyskupinou, alkylem s 1 až 4 atomy uhlíku, alkoxykupinou s 1 až 4 atomy uhlíku, halogenem a nitroskupinou, nebo cyklohexylen,

Y je halogen, -NH₂ skupina, hydroxylaminoskupina, hydrazinoskupina, fenylhydrazinoskupina, sulfofenylhydrazinoskupina, alkylaminoskupina nebo N,N-dialkylaminoskupina s 1 až 6 atomy uhlíku v každém z alkylů, popřípadě substituované halogenem, hydroxyskupinou, alkoxykupinou s 1 až 4 atomy uhlíku, sulfoskupinou a sulfátoskupinou, cyklohexylaminoskupina, benzylaminoskupina, N-alkyl-N-fenylaminoskupina s 1 až 4 atomy uhlíku v alkylu, N-sulfomethyl-N-fenylaminoskupina, fenylaminoskupina, popřípadě substituovaná alkylem s 1 až 4 atomy uhlíku, alkoxykupinou s 1 až 4 atomy uhlíku, halogenem, acetylaminoskupinou, ureidoskupinou, nitroskupinou, hydroxyskupinou, karboxyskupinou, sulfoskupinou a sulfomethylem, naftylaminoskupina, popřípadě substituovaná sulfoskupinou, py-

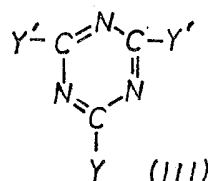
ridylaminoskupina, benzylthiazolylaminoskupina, chinolylaminoskupina, pyrimidylaminoskupina, morfolinoskupina, piperidinoskupina, piperazinoskupina, hydroxyskupina, alkoxykupina s 1 až 6 atomy uhlíku, popřípadě substituovaná karboxyskupinou, alkoxyalkoxykupina s 1 až 6 atomy uhlíku v alkoxyly, alkoxyalkoxyalkoxykupina s 1 až 6 atomy uhlíku v alkoxyly, cyklohexylalkoxykupina, fenoxyskupina, popřípadě substituovaná alkylem s 1 až 4 atomy uhlíku, halogenem, nitroskupinou, hydroxyskupinou, karboxyskupinou a sulfoskupinou, naftylalkoxykupina, popřípadě substituovaná alkylem s 1 až 4 atomy uhlíku, karboxyskupinou a sulfoskupinou, alkylthioskupina s 1 až 4 atomy uhlíku, popřípadě substituovaná karboxyskupinou, thioureidoskupina, fenylthioskupina nebo naftylthioskupina,

W je sulfoskupina nebo karboxyskupina, Z je reaktivní zbytek a

a, b, c jsou celá nebo lomená čísla, přičemž a je 1,0 až 3,0, b je 0 až 2,0, c je 1,0 až 2,0, a + b + c = 4,0, vyznačený tím, že se v libovolném pořadí kondenzují ftalocyanin obecného vzorce II,

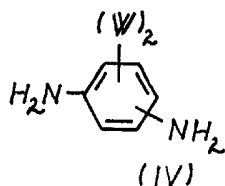


halogen-s-triazin obecného vzorce III



kde

Y' je halogen, fenylendiamin obecného vzorce IV



a acylační činidlo obecného vzorce V,



kde

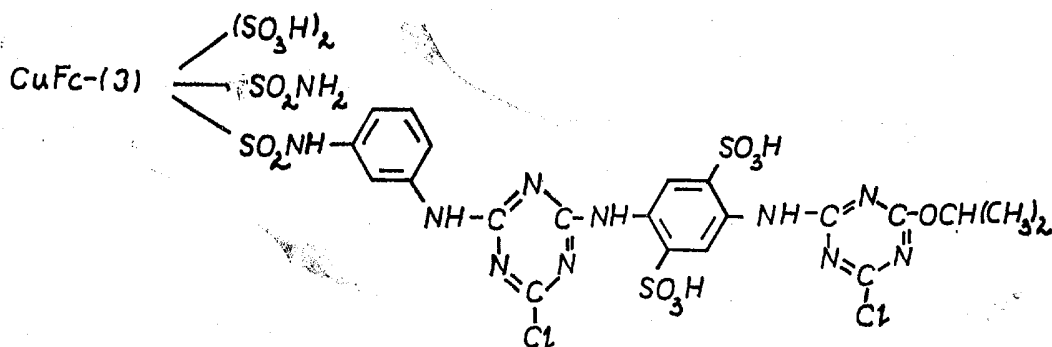
Z' je halogen, přičemž ve vzorcích II až V mají symboly Fc, X, A, Y, W, Z, a, b, c výše uvedený význam.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se v libovolném pořadí kondenzují ftalocyanin obecného vzorce II, kde Fc je zbytek 3- nebo 4-ftalocyaninu mědi nebo niklu, X je -NH₂, alkylaminoskupina s 1 až 4 atomy uhlíku v alkylu nebo N,N-dialkylaminoskupina s 1 až 4 atomy uhlíku v alkylech, popřípadě substituované sulfoskupinou, karboxyskupinou, sulfátoskupinou, halogenem, hydroxyskupinou, kyanoskupinou, fenylem, alkoxykupinou s 1 až 4 atomy uhlíku, alkylaminoskupinou s 1 až 4 atomy uhlíku, dále fenylaminoskupina, popřípadě substituovaná sulfoskupinou, karboxyskupinou, halogenem, alkylem s 1 až 4 atomy uhlíku a alkoylem s 1 až 4 atomy uhlíku, dále cyklohexylaminoskupina, morfolinoskupina, piperidinoskupina nebo piperazinoskupina, A je alkylen s 2 až 6 atomy uhlíku nebo fenylen, popřípadě substituované sulfoskupinou,

karboxyskupinou, chlorem, methylem, methoxyem a ethoxyem, a, b, c jsou celá nebo lomená čísla, přičemž a je 1,0 až 3,0, b je 0 až 2,0, c je 1,0 až 2,0 a + b + c = 4,0, halogen-s-triazin obecného vzorce III, kde Y' a Y jsou stejné atomy halogenu, přičemž se v libovolném stupni postupu popřípadě jedno Y kondenzací s aminem, alkoholem, arylhydroxyem, alkylthiolem nebo arylthiolem nahradí za aminoskupinu, alkoxykupinu, aryloxykupinu, alkylthioskupinu nebo arylthioskupinu, fenylendiamin obecného vzorce IV, kde W je sulfoskupina nebo karboxyskupina, a acylační činidlo obecného vzorce V, kde Z' je halogen a Z je dihalogen-s-triazin-6-ylzbytek, přičemž se v libovolném stupni postupu popřípadě jeden atom halogenu kondenzací s aminem, alkoholem, arylhydroxyem, alkylthiolem nebo arylthiolem nahradí za aminoskupinu, alkoxykupinu, aryloxykupinu, alkylthioskupinu nebo arylthioskupinu, přičemž aminoskupiny, alkoxykupiny, aryloxykupiny, alkylthioskupiny a arylthioskupiny mají význam uvedený u Y v bodě 1.

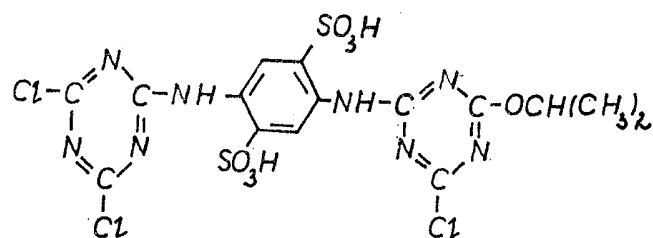
3. Způsob podle bodu 2, vyznačený tím, že se jako výchozí sloučeniny použijí ftalocyanin obecného vzorce II, kde Fc je zbytek 3- nebo 4-ftalocyaninu mědi nebo niklu, X je -NH₂, β-hydroxyethylaminoskupina nebo β-(β-hydroxyethylamino)ethylaminoskupina, A je ethylen, fenylen nebo sulfofenylen, a, b, c jsou celá nebo lomená čísla, přičemž a je 1,0 až 3,0, b je 0 až 2,0, c je 1,0 až 2,0, a + b + c = 4,0, halogen-s-triazin obecného vzorce III, kde Y' a Y je chlor, fenylendiamin obecného vzorce IV, kde W je sulfoskupina a acylační činidlo obecného vzorce V, kde Z' je chlor a Z je 2-isopropoxy-4-chlor-s-triazin-6-yl-zbytek.

4. Způsob podle bodu 3 pro přípravu reaktivního barviva vzorce



vyznačený tím, že se kyanurchlorid kondenzuje s isopropylalkoholem, získaný primární kondenzační produkt se kondenzuje s 1,4-fenylendiamin-2,5-disulfonovou kyseli-

nou, získaný sekundární kondenzační produkt se kondenzuje s kyanurchlorem a vzniklý meziprodukt vzorce



se kondenzuje s ftalocyaninem vzorce

