

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

226432
(11) (B2)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

(22) Přihlášeno 03 07 81

(21) (PV 5157-81)

(32) (31) (33) Právo přednosti od 05 07 80
(P 30 25 572.2)

Německá spolková republika

(40) Zveřejněno 29 07 83

(45) Vydáno 15 05 86

(51) Int. Cl.³

C 09 B 35/06

C 09 B 62/09

(72)

Autor vynálezu

HOYER ERNST dr., FRANKFURT/M., KOHLHAAS FOLKER dr.,
HOCHHEIM/M., MEININGER FRITZ dr., FRANKFURT/M. (NSR)

(73)

Majitel patentu

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, FRANKFURT am MAIN
(NSR)

(54) Způsob výroby disazosloučenin

1

Vynález se týká způsobu výroby disazosloučenin, které jakožto ve vodě rozpustná kyselá textilní barviva se používají zejména jako barviva reaktivní vůči vláknům.

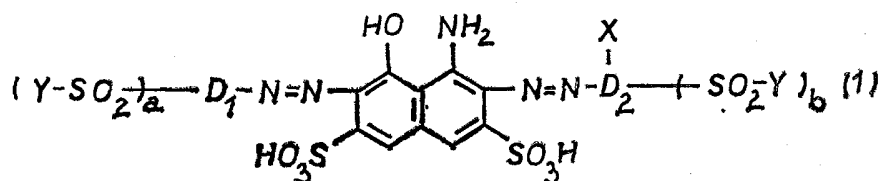
Z německého patentního spisu 2 417 253 je známé disazobarvivo reaktivní vůči vláknům, které je vystavěno z 1-amino-8-naftol-3,6-disulfonové kyseliny jako dvojvazné kopulační složky a z 2 mol 4-(β -sulfatoethylsulfonyl)anilinu jako diazosložky. Jiná podobná disazobarviva reaktivní vůči vláknům s jednou disulfo-1,8-aminonaftholovou kopulační složkou jsou známá z německého vykládacího spisu 1 644 198. Zejména zprvu uvedené barvivo vykazuje sice dobré stálosti při upotřebení a kromě toho vykazuje velmi dobré aplikačně-technické vlastnosti, avšak toto barvivo má, jako také další zmíněná známá disazobarviva, vedle všech předností tu nevýhodu, že v přítomnosti iontů mědi dochází ke změně barevných odstínů.

2

Necitlivost barviv vůči iontům mědi je však pro praktické upotřebení velmi významná, vzhledem k tomu, že takováto barviva (prostá kovu) musí být kombinovatelná také s dalšími barvivy reaktivními vůči vláknům, která obsahují měď vázanou ve formě komplexu.

Dále mohou měděné ionty při použití poměděných nádob, jako například skříně fuláru nebo poměděných tlakových válců přecházet do barvicích lázní, klocovacích lázní nebo tiskacích past, které pak nežádoucím způsobem ovlivňují barevný odstín barviv citlivých vůči mědi, jako například zprvu zmíněného známého disazobarviva.

Nyní byly nalezeny nové disazosloučeniny, které mají dobrou stálost vůči měděným iontům při jinak podobně dobrých barvářských vlastnostech a stálostech. Tyto nové disazosloučeniny mají, znázorněny ve formě volné kyseliny, obecný vzorec 1



v němž

D_1 znamená benzenové nebo naftalenové jádro, kterážto jádra jsou kromě skupinou $Y-SO_2-$ ještě popřípadě substituována jedním nebo dvěma substituenty vybranými ze skupiny tvořené fluorem, chlorem, bromem, karboxyskupinou, alkylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku, alkokyskupinou s 1 až 4 atomy uhlíku a nitroskupinou, nebo/a jsou popřípadě substituována jednou, dvěma nebo třemi sulfoskupinami,

D_2 znamená benzenové nebo naftalenové jádro, kterážto jádra jsou substituována dále definovanými substituenty X a kromě skupinou $-SO_2-Y$ jsou popřípadě ještě substituována jedním nebo dvěma substituenty vybranými ze skupiny tvořené karboxyskupinou, alkylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku a alkokyskupinou s 1 až 4 atomy uhlíku nebo/a jsou popřípadě substituována jedním substituentem ze skupiny tvořené fluorem, chlorem, bromem a nitroskupinou nebo/a jsou popřípadě substituována jednou, dvěma nebo třemi sulfoskupinami, přičemž symboly D_1 a D_2 mohou být stejné nebo vzájemně rozdílné,

X znamená atom fluoru, chloru nebo bromu, který je vázán nezbytně v ortho-poloze ku azoskupině na zbytek D_2 ,

Y znamená vinylovou skupinu, β -sulfatoethylovou skupinu, β -chloroethylovou skupinu, β -thiosulfatoethylovou skupinu nebo β -acyloxyethylovou skupinu s acylovým zbytkem alkankarboxylové kyseliny se 2 až 5 atomy uhlíku, nebo popřípadě karboxyskupinou, sulfoskupinou nebo/a alkylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku substituované benzoové kyseliny nebo popřípadě karboxyskupinou, sulfoskupinou nebo/a alkylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku substituované benzensulfonové kyseliny,

n znamená číslo 0 nebo 1 a

b znamená číslo 0 nebo 1, přičemž součet $(a + b)$ znamená číslo 1 nebo 2.

Sloučeniny podle vynálezu se mohou vyskytovat jak ve formě volné kyseliny, tak i ve formě svých solí. Výhodně se tyto sloučeniny vyskytují ve formě solí, zejména ve formě solí s alkalickými kovy nebo ve formě solí s kovy alkalických zemin, z nichž pak zejména ve formě sodné soli, draselné soli a také vápenaté soli. Nové sloučeniny se používají výhodně ve formě solí s alkalickými kovy k barvení a potiskování vláknitých materiálů z přírodní nebo regenerované celulózy nebo také přírodních, regenerovaných nebo syntetických polyamidů jakož i kůže.

Substituentem X je výhodně atom chloru nebo atom bromu a D_2 znamená výhodně benzenové jádro, které je substituováno zbytkem X jak uvedeno shora, nebo je popřípadě substituováno dále uvedenými substituenty.

Z azosloučenin shora definovaného obecného vzorce 1 podle vynálezu lze jako výhodné jmenovat zejména sloučeniny, ve

kterých b znamená číslo 1, D_2 znamená benzenové jádro, na které je v ortho-poloze k azoskupině vázán substituent X, který má shora uvedený význam, výhodně však znamená atom chloru nebo atom bromu, a na které může být vázán ještě navíc jeden substituent ze skupiny tvořené alkylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku, alkokyskupinou s 1 až 4 atomy uhlíku, chlorem, bromem a sulfoskupinou.

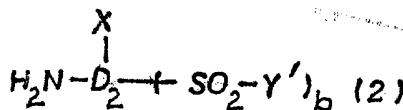
Z těchto sloučenin lze dále jako výhodné jmenovat sloučeniny, ve kterých a znamená číslo 1 a D_1 znamená benzenové jádro, které je popřípadě ještě navíc substituováno jedním nebo dvěma substituenty vybranými ze skupiny tvořené alkylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku, alkokyskupinou s 1 až 4 atomy uhlíku, chlorem, fluorem, karboxyskupinou, sulfoskupinou a nitroskupinou, přičemž skupina $-SO_2-Y$ je vázána na benzenové jádro v m- nebo p-poloze k azoskupině, přičemž zbytky $Y-SO_2-D_1-$ a $-D_2(-X)-SO_2Y$ mohou být stejné nebo vzájemně rozdílné.

Dále jsou ze shora uvedených výhodných azosloučenin s $b = 1$ výhodné také sloučeniny, ve kterých a znamená číslo 1 a D_1 znamená naftalenové jádro, které je navíc popřípadě substituováno jednou nebo dvěma sulfoskupinami, a dále ty sloučeniny, ve kterých a znamená číslo 0 a D_1 znamená monosulfo-, disulfo- a trisulfonaftalylový zbytek nebo fenylový zbytek, který je nesubstituován, výhodně však je substituován jedním nebo dvěma substituenty vybranými ze skupiny tvořené sulfoskupinou, karboxyskupinou, alkylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku, alkokyskupinou s 1 až 4 atomy uhlíku, chlorem, bromem a nitroskupinou.

Dále jsou výhodné azosloučeniny podle vynálezu, ve kterých b znamená 0 a a znamená číslo 1, D_1 , Y a X mají shora uvedené, zejména výhodné významy a D_2 znamená naftalenové jádro, výhodně benzenové jádro, která jsou kromě substituentem X substituována ještě alespoň jednou sulfoskupinou a navíc jsou popřípadě substituována jedním dalším substituentem ze skupiny tvořené alkylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku, alkokyskupinou s 1 až 4 atomy uhlíku, nitroskupinou a chlorem.

Dále lze zdůraznit disazosloučeniny podle vynálezu popsané v dále uvedených příkladech 1, 3, 6, 27, 31, 42, 43 a 48.

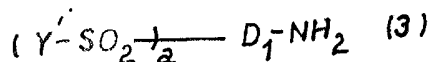
Předmětem vynálezu je způsob výroby sloučenin obecného vzorce 1, který spočívá v tom, že se diazoniová sůl aminosloučeniny obecného vzorce 2



v němž

Y' má význam symbolu Y nebo znamená β -hydroxyethylovou skupinu, a

D_2 , X a b mají shora uvedený význam, kopuluje s 1-amino-8-hydroxynaftalen-3,6-disulfonovou kyselinou při pH v rozmezí od 0,5 do 3 a potom se vyrobená monoazosloučenina kopuluje při pH 4 až 8 s diazoniovou solí aminosloučeniny obecného vzorce 3



v němž

D_1 a a mají shora uvedené významy, a

Y' má význam symbolu Y nebo znamená β -hydroxyethylovou skupinu, přičemž se aminosloučeniny vzorců 2 a 3 volí tak, aby alespoň jedna obsahovala navázanou skupinu vzorce $-SO_2-Y'$, kde Y' má shora uvedený význam, načež se v případě, že jeden z obou symbolů Y' nebo oba symboly Y' znamenají β -hydroxyethylovou skupinu, převede takto vyrobená disazosloučenina s jednou nebo dvěma β -hydroxyethylovými skupinami působením sulfatačního činidla na sulfatoderivát odpovídající obecnému vzorci 1.

Diazotace aromatických aminů 2 a 3 se může provádět obvyklým, známým způsobem, například v kyselém, vodném prostředí působením dusitanu sodného při teplotě mezi -5°C a $+15^\circ\text{C}$. Rovněž se obě kopulační reakce provádějí o sobě známým způsobem. Kopulační reakce v 1. stupni se provádí v kyselém rozmezí, jako při hodnotě pH mezi 0,5 a 3, a výhodně při teplotě mezi 5°C až 30°C . Kopulační reakce ve druhém stupni se provádí výhodně při hodnotě pH mezi 4 a 8, zejména mezi 5 a 7, a rovněž výhodně při teplotě mezi 5°C a 30°C . V prvním kopulačním stupni, prováděném za kyselých podmínek, probíhá kopulace v ortho-poloze k aminoskupině aminonaftholové kopulační složky. Jako činidla k úpravě hodnoty pH při druhém stupni kopulace se používají výhodně soli slabých anorganických nebo organických kyselin s alkalickými kovy nebo s kovy alkalických zemin, jako soli uhličitě kyseliny, octové kyseliny, borité kyseliny, šťavelové kyseliny nebo kyselé soli fosforečné kyseliny s alkalickými kovy nebo s kovy alkalických zemin. Pro tento účel se hodí zejména uhličitán sodný a uhličitán draselný, octan sodný, boritan sodný a zejména výhodně hydrogenuhličitán sodný.

Sloučeniny obecného vzorce 1 podle vynálezu se dají izolovat z reakční směsi metodami obecně známými pro sloučeniny rozpustné ve vodě, jako například vysrážením z reakční směsi pomocí elektrolytu, jako například chloridu sodného nebo chloridu

draselného, nebo také odpařením samotného reakčního roztoku, například sušením za rozpřašování. Pokud se zvolí posléze uvedený způsob izolace sloučenin podle vynálezu, pak se v případech, kdy v reakčním roztoku je obsaženo větší množství sulfátu, doporučuje přes odpařením odstranit sulfát přítomný v roztocích vysrážením síranem vápenatým a oddělením filtrací. V mnoha případech může být také žádoucí přivádět roztok barviva, popřípadě po zahuštění nebo/a po přidavku pufrů přímo jako kapalný přípravek pro barvářské použití.

Nové sloučeniny podle vynálezu se vynikajícím způsobem hodí jako barviva, zejména jako barviva reaktivní vůči vláknům, k vybarvování nebo potiskování vláknitých materiálů z nativní nebo regenerované celulózy nebo z přírodních, regenerovaných nebo syntetických polyamidů nebo polyurethanů, jako například z bavlny, konopí, lnu, juty, umělého viskózného hedvábí, vlny, hedvábí, polyamidu (6), polyamidu (6, 6), polyamidu (11), polyamidu (4) nebo z kůže.

Zvláště vhodné jsou nové sloučeniny k vybarvování a potiskování vláknitých materiálů z celulózy.

Nové sloučeniny se na uvedené substráty aplikují a fixují postupy analogickými jako jsou obvyklé a známé postupy barvení a tisku pro barviva rozpustná ve vodě, zejména pro barviva reaktivní vůči vláknům. Tato barviva mají dobrou až velmi dobrou rozpustnost a stálost v tiskacích pastách a v barvicích lázních a poskytují za vysokých stupňů fixace zelenavě až červenavě modré [námořnická modř], popřípadě zelenavě až modravě černé vybarvení a tisky, které se zejména v případě vybarvení a tisků na celulózových vláknech vyznačují dobrými až velmi dobrými stálostmi při nošení a výrobě, jako například dobrou až velmi dobrou stálostí na světle, stálostí v prádle, stálostí v potu, stálostí v mořské vodě, stálostí v chlorované vodě, stálostí proti kyselinám a stálostí při přebarvování, jakož i dobrými až velmi dobrými stálostmi při žehlení, plisování, dekaturě, čištění za sucha a stálostmi při otěru.

Nefixované podíly barviva se dají dobře vymývat.

Vynález se tudíž týká dále použití sloučenin podle vynálezu k vybarvování nebo potiskování shora uvedených vláknitých materiálů, popřípadě způsobu barvení nebo potiskování shora uvedených vláknitých materiálů, při nichž se sloučeniny podle vynálezu aplikují analogicky podle známých a obvyklých způsobů na vláknitý materiál běžných v barvářském a tiskařském průmyslu a poté se fixují. Tak například se tyto postupy provádějí tak, že se vláknité materiály z celulózy upravují ve vodné vybarvovací lázni, která popřípadě obsahuje obvyklé pomocné barvářské prostředky, vytahovacím způsobem barvení z dlouhé lázně za po-

užití alkalicky působících činidel, zejména při teplotách mezi 60 a 105 °C, přičemž se vláknitý materiál vybarvuje za velmi dobrých výtěžků barviva.

Pomocí klocovacích postupů, které jsou známé a obvyklé v technice, se na materiálech z celulózových vláken získají rovněž vybarvení s výtečnými výtěžnostmi barviva. Tento postup lze provádět jednofázově nebo dvoufázově, tak, že se fixace provádí pomocí alkalicky účinného činidla, které se aplikuje současně nebo po aplikaci barviva na vláknitý materiál, nebo setrváním klocovaného vláknitého materiálu po dobu 5 minut až 20 hodin při teplotě místnosti nebo při teplotách až do 60 °C nebo pařením nebo působením suchého tepla. Nefixované podíly barviva se dají snadno vymýt.

Použití sloučenin podle vynálezu při tiskařských postupech se provádí analogicky podle známých a obvyklých metod tisku a fixování při barvení celulózových vláken. Lze přitom výhodně postupovat tak, že se pracuje jednofázově v přítomnosti hydrogenuhlčitanu sodného nebo jiných činidel vázajících kyselinu, jako hydrogenuhlčitanu draselného, uhličitanu sodného nebo uhličitanu draselného, hydroxidu sodného, hydroxidu draselného nebo natriumtrichloracetátu, v tiskací pastě a následujícím působením páry při teplotě 101 až 103 °C nebo dvoufázově za potiskování neutrální nebo slabě kyselou tiskací pastou a poté fixací za použití horké alkalické lázně, obsahující elektrolyt, nebo překlocováním za použití alkalické lázně obsahující elektrolyt, a poté prodlením, působením páry nebo působením suchého tepla. Získají se barevně intenzivní tisky s dobrým stavem kontur a s jasným bílým fondem. Tyto tisky vykazují nezávisle na podmínkách fixace vysokou stálost odstínu.

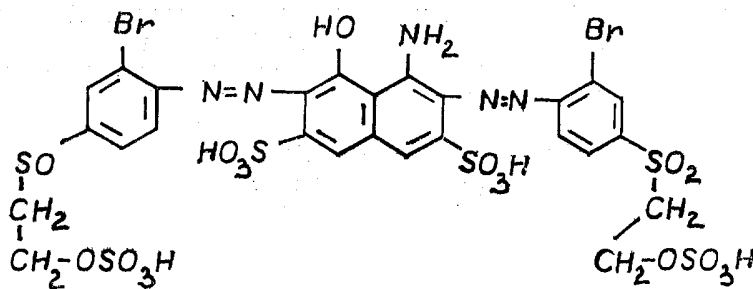
Barvení polyamidových vláken nebo poly-

uretanových vláken se provádí obvykle z kyselého prostředí. Tak lze například přidávat k barvicí lázni octovou kyselinu nebo pufr z octové kyseliny a octanu amoného, aby se dosáhlo požadované hodnoty pH. Za účelem dosažení upotřebitelné rovnoměrnosti vybarvení se doporučuje přidávek obvyklých pomocných egalizačních prostředků, například na bázi reakčního produktu kyanurchloridu s trojnásobným molárním množstvím aminobenzen-sulfonové kyseliny nebo/a aminonaftalensulfonové kyseliny nebo/a na bázi reakčního produktu stearylaminu s ethylenoxidem. Vybarvování lze provádět jak při teplotě varu, tak i při teplotě 110 až 120 °C.

Následující příklady slouží k objasnění vynálezu. Díly a procenta jsou míněny hmotnostně, pokud není uvedeno jinak. Díly objemové jsou ku dílům hmotnostním v poměru jako litr ku kilogramu.

Příklad 1

K neutrálnímu roztoku 360 dílů 2-brom-4-(β-sulfatoethylsulfonyl)anilinu v 1000 dílech vody se přidá 800 dílů ledu a 263 dílů 31% vodného roztoku chlorovodíkové kyseliny. Potom se provede diazotace pomocí 178 dílů 40% vodného roztoku dusitanu sodného. Po rozložení nadbytku dusitanu amidosulfonovou kyselinou se přisype 159,5 dílu 1-amino-8-naftol-3,6-disulfonové kyseliny. Po nějaké době se hydrogenuhlčitanem sodným upraví hodnota pH na 5 až 6 a reakční směs se míchá ještě asi 2 hodiny. Takto vyrobená diazosloučenina se izoluje sušením kopulačního roztoku za rozprašování, popřípadě po filtraci na čirý roztok. Získá se asi 785 dílů černého prášku obsahujícího elektrolyt, který obsahuje 545 dílů sodné soli sloučeniny vzorce



Tato disazosloučenina má velmi dobré vlastnosti barviva reaktivního vůči vláknům a vybarvuje například vláknité materiály z celulózy, jako bavlnu, podle vybarvovacích a tiskařských metod známých a obvyklých v technice a podle fixačních metod použitelných pro barviva reaktivní vůči vláknům v zelenavě modře (námořnická modř) až zelenavě černých odstínech.

Vybarvení a tisky získané za použití této

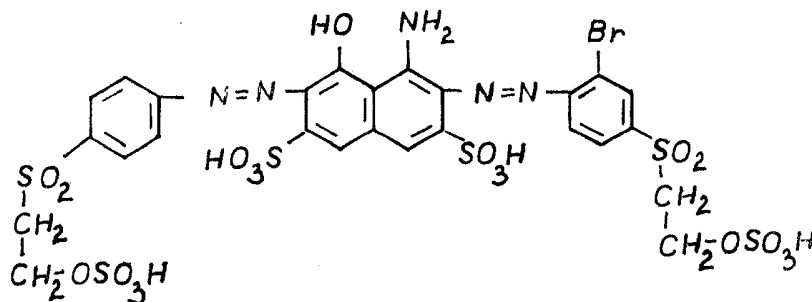
sloučeniny se vyznačují dobrými až velmi dobrými stálostmi, jako například stálostí v prádle, stálostí v potu, stálostí při otěru, stálostí při žehlení, stálostí vůči rozpouštědlům, stálostí při přebarvování a stálostí vůči kyselinám, jakož i dobrou stálostí na světle.

Jak v nepřítomnosti, tak i v přítomnosti měděných iontů skýtá toto barvivo vybarvení, které je stále v odstínu.

Příklad 2

36 dílů 2-brom-4-(β -sulfatoethylsulfonyl)-anilinu se diazotuje analogickým způsobem, jako je uveden v příkladu 1 a potom se kopuluje s 31,9 dílu 1-amino-8-naftol-3,6-disulfonové kyseliny za vzniku monoazobarviva. Po 2hodinovém míchání se pak reakční směs upraví uhličitánem sodným na hodnotu pH

6,5 a potom se přidá suspenze diazoniové soli z 28,1 dílu 4-(β -sulfatoethylsulfonyl)-anilinu. Asi po dvouhodinovém míchání je reakce ukončena. Vzniklá disazosloučenina se izoluje odpařením nebo sušením kopulační směsi za rozprašování. Získá se černý prášek obsahující elektrolyt, který obsahuje sodnou sůl sloučeniny vzorce



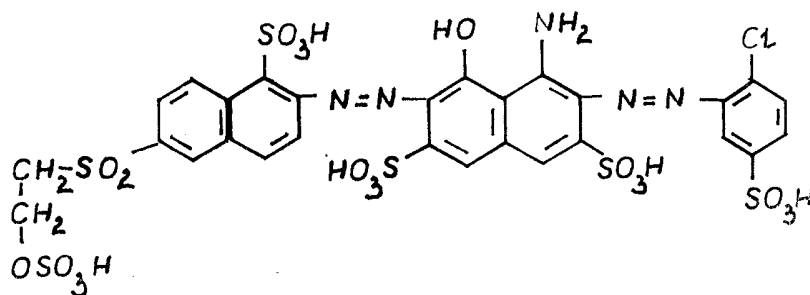
Tato sloučenina má velmi dobré aplikačně technické vlastnosti a vybarvuje například vláknité materiály z celulózy aplikačními metodami a fixačními metodami obvyklými pro barviva reaktivní vůči vláknům v modrých (námořnická modř) až černých barevných odstínech. Tato vybarvení vykazují dobré stálosti a barvivo skýtá i v přítomnosti iontů mědi stále barevné odstíny.

sulfonovou kyselinou a potom se přidá 31,9 dílu 3,6-disulfo-1,8-aminonaftolu. Až k dokončení kopulační reakce se reakční směs míchá ještě asi 15 hodin, načež se uhličitánem sodným reakční směs upraví na pH 6,5.

Příklad 3

K neutrálnímu roztoku 21 dílů 2-chloranilin-5-sulfonové kyseliny ve 300 dílech vody se přidá 200 dílů ledu a 27 dílů vodného 31% roztoku chlorovodíkové kyseliny a provede se diazotace pomocí 20,5 dílu objemového 5 N roztoku dusitanu sodného. Nadbytečný dusitan se poté rozloží amido-

V separátní části se 42 dílů 6-(β -sulfatoethylsulfonyl)-2-aminonaftalen-1-sulfonové kyseliny diazotuje analogickým postupem podle shora uvedených údajů. Získaná suspenze diazoniové soli se přidá k vyrobenému roztoku monoazosloučeniny. Hodnota pH se udržuje na 6 až 7 a reakční směs se míchá ještě 3 hodiny. Vyrobená disazosloučenina se izoluje odpařením reakční směsi popřípadě po filtraci. Získá se černý prášek, obsahující elektrolyt, který obsahuje natriumderivát vzorce



Tato sloučenina se velmi dobře hodí jako barvivo k vybarvování vláknitých materiálů z celulózy podle vybarvovacích a tiskařských metod známých a obvyklých v technice a podle dostupných fixačních metod pro barviva reaktivní vůči vláknům. Toto barvivo skýtá na těchto materiálech modré (námořnická modř) až modravě černé barevné odstíny s dobrými stálostmi. Získají se vybarvení, která mají konstantní barevný odstín i v přítomnosti iontů mědi.

Příklady 4 až 49

K výrobě disazosloučenin podle vynálezu, které jsou charakterizovány v následujících příkladech shrnutých v tabulce svým diazoslózkami a svou kopulační složkou se podle vynálezu postupuje například analogicky podle variant postupů popsanych ve shora uvedených příkladech, reakcí první diazosloučeniny uvedeného aminu odpovídajícího obecnému vzorci 2 s 3,6-disulfo-1,8-amino-

naftolem jako kopulační složkou v kyselém rozmezí pH a poté reakcí této monoazosloučeniny s druhou diazoniovou solí aromatického aminu odpovídajícího obecnému vzorci 3 ve slabě kyselém až neutrálním rozsahu pH. Tyto disazosloučeniny představují rovněž velmi dobrá barviva reaktivní vůči vláknům, která mají dobré až výtečné apli-

kačně-technické vlastnosti a skýtají vybarvení s dobrými stálostmi, jejichž odstín je stálý i v přítomnosti iontů mědi. Barevné odstíny vybarvení dosažené pomocí těchto disazosloučenin, které se mohou měnit v odstínu vždy podle sytosti vybarvení, jsou vždy pro příslušné disazobarvivo podle vynálezu uvedeny v tabulce.

příklad	1. diazosložka podle vzorce 2 — kopulace při pH 0,5 až 3	dvojvazná kopulační složka	2. diazosložka podle vzorce 3 — kopulace při pH 5 až 7	barevný odstín vybarvení
4	2-brom-4-(β -sulfatoethylsulfonyl)anilin	3,6-disulfo-1,8-aminonaftol	2-methoxy-5-methyl-4-(β -sulfatoethylsulfonyl)anilin	zelenavě modrý až černý
5	2-brom-4-(β -sulfatoethylsulfonyl)anilin	3,6-disulfo-1,8-aminonaftol	3-(β -sulfatoethylsulfonyl)anilin	modrý až černý
6	2-brom-4-(β -sulfatoethylsulfonyl)anilin	3,6-disulfo-1,8-aminonaftol	2-chlor-4-(β -sulfatoethylsulfonyl)anilin	modrý až černý
7	2-brom-4-(β -sulfatoethylsulfonyl)anilin	3,6-disulfo-1,8-aminonaftol	2-nitro-4-(β -sulfatoethylsulfonyl)anilin	zelenavě modrý až černý
8	2-brom-4-(β -sulfatoethylsulfonyl)anilin	3,6-disulfo-1,8-aminonaftol	2-sulfo-4-(β -sulfatoethylsulfonyl)anilin	zelenavě modrý až černý
9	2-brom-4-(β -sulfatoethylsulfonyl)anilin	3,6-disulfo-1,8-aminonaftol	4-vinylsulfonylanilin	modrý až černý
10	2-brom-4-(β -sulfatoethylsulfonyl)anilin	3,6-disulfo-1,8-aminonaftol	4-(β -chlorethylsulfonyl)anilin	modrý až černý
11	2-brom-4-(β -sulfatoethylsulfonyl)anilin	3,6-disulfo-1,8-aminonaftol	4-(β -thiosulfatoethylsulfonyl)anilin	modrý až černý
12	2-brom-4-(β -sulfatoethylsulfonyl)anilin	3,6-disulfo-1,8-aminonaftol	4-(β -acetoxyethylsulfonyl)anilin	modrý až černý
13	2-brom-4-(β -sulfatoethylsulfonyl)anilin	3,6-disulfo-1,8-aminonaftol	4-(β -benzoyloxyethylsulfonyl)anilin	modrý až černý
14	2-brom-4-(β -sulfatoethylsulfonyl)anilin	3,6-disulfo-1,8-aminonaftol	2-chloranilin	zelenavě modrý
15	2-brom-4-(β -sulfatoethylsulfonyl)anilin	3,6-disulfo-1,8-aminonaftol	2,4-dichloranilin	modrý až černý
16	2-brom-4-(β -sulfatoethylsulfonyl)anilin	3,6-disulfo-1,8-aminonaftol	4-aminobenzoová kyselina	modrý
17	2-brom-4-(β -sulfatoethylsulfonyl)anilin	3,6-disulfo-1,8-aminonaftol	3-sulfoanilin	modrý
18	2-brom-4-(β -sulfatoethylsulfonyl)anilin	3,6-disulfo-1,8-aminonaftol	2,4-disulfoanilin	zelenavě modrý
19	2-brom-4-(β -sulfatoethylsulfonyl)anilin	3,6-disulfo-1,8-aminonaftol	2,5-disulfoanilin	zelenavě modrý
20	2-brom-4-(β -sulfatoethylsulfonyl)anilin	3,6-disulfo-1,8-aminonaftol	1,5-disulfo-2-amino-naftalen	modrý až černý
21	2-brom-4-(β -sulfatoethylsulfonyl)anilin	3,6-disulfo-1,8-aminonaftol	2-chlor-5-sulfoanilin	zelenavě modrý
22	2-brom-4-vinylsulfonylanilin	3,6-disulfo-1,8-aminonaftol	4-(β -sulfatoethylsulfonyl)anilin	modrý až černý
23	2-chlor-4-(β -sulfatoethylsulfonyl)anilin	3,6-disulfo-1,8-aminonaftol	2-brom-4-(β -sulfatoethylsulfonyl)anilin	modrý až černý
24	2-chlor-4-(β -sulfatoethylsulfonyl)anilin	3,6-disulfo-1,8-aminonaftol	2-chlor-4-(β -sulfatoethylsulfonyl)anilin	modrý až černý
25	2-fluoranilin	3,6-disulfo-1,8-aminonaftol	4-(β -sulfatoethylsulfonyl)anilin	modrý až černý
26	2-bromanilin	3,6-disulfo-1,8-aminonaftol	4-(β -sulfatoethylsulfonyl)anilin	modrý až černý
27	2,3-dichloranilin	3,6-disulfo-1,8-aminonaftol	4-(β -sulfatoethylsulfonyl)anilin	modrý až černý
28	2-chlor-5-sulfoanilin	3,6-disulfo-1,8-aminonaftol	4-(β -sulfatoethylsulfonyl)anilin	zelenavě modrý až černý
29	2-methyl-4-sulfo-6-chloranilin	3,6-disulfo-1,8-aminonaftol	4-(β -sulfatoethylsulfonyl)anilin	červenavě modrý

příklad	1. diazosložka podle vzorce 2 — kopulace při pH 0,5 až 3	dvojvazná kopulační složka	2. diazosložka podle vzorce 3 — kopulace při pH 5 až 7	barevný odstín vybarvení
30	2-chlor-5-sulfoanilin	3,6-disulfo-1,8-aminonaftol	3-(β -sulfatoethylsulfonyl)-4-methoxyanilin	zelenavě modrý až černý
31	2-chlor-5-sulfoanilin	3,6-disulfo-1,8-aminonaftol	3-(β -sulfatoethylsulfonyl)anilin	modrý až černý
32	2-chlor-5-sulfoanilin	3,6-disulfo-1,8-aminonaftol	2-methoxy-5-methyl-4-(β -sulfatoethylsulfonyl)anilin	zelenavě modrý až černý
33	2-chlor-5-sulfoanilin	3,6-disulfo-1,8-aminonaftol	2,5-dimethoxy-4-(β -sulfatoethylsulfonyl)anilin	zelenavě modrý
34	2-chlor-5-sulfoanilin	3,6-disulfo-1,8-aminonaftol	2-methoxy-5-(β -sulfatoethylsulfonyl)anilin	zelenavě modrý až černý
35	2-chlor-5-sulfoanilin	3,6-disulfo-1,8-aminonaftol	4-(β -sulfatoethylsulfonyl)-1-aminonaftalen	zelenavě modrý
36	2-chlor-5-sulfoanilin	3,6-disulfo-1,8-aminonaftol	8-(β -sulfatoethylsulfonyl)-2-aminonaftalen	modrý až černý
37	2-chlor-5-sulfoanilin	3,6-disulfo-1,8-aminonaftol	6-sulfo-8-(β -sulfatoethylsulfonyl)-2-aminonaftalen	zelenavě modrý
38	2-chlor-5-sulfoanilin	3,6-disulfo-1,8-aminonaftol	6-(β -sulfatoethylsulfonyl)-2-aminonaftalen	modrý až černý
39	2-chlor-5-sulfoanilin	3,6-disulfo-1,8-aminonaftol	2-brom-(β -sulfatoethylsulfonyl)anilin	zelenavě modrý až černý
40	2,4-dichloranilin	3,6-disulfo-1,8-aminonaftol	2-brom-(β -sulfatoethylsulfonyl)anilin	zelenavě modrý až černý
41	2-chloranilin	3,6-disulfo-1,8-aminonaftol	2-brom-(β -sulfatoethylsulfonyl)anilin	zelenavě modrý
42	2-chlor-5-(β -sulfatoethylsulfonyl)anilin	3,6-disulfo-1,8-aminonaftol	2-chloranilin	modrý až černý
43	2-chlor-5-(β -sulfatoethylsulfonyl)anilin	3,6-disulfo-1,8-aminonaftol	2,3-dichloranilin	modrý až černý
44	2,5-dichlor-4-sulfoanilin	3,6-disulfo-1,8-aminonaftol	2,5-dimethoxy-4-(β -sulfatoethylsulfonyl)anilin	zelenavě modrý
45	2-bromanilin	3,6-disulfo-1,8-aminonaftol	6-(β -sulfatoethylsulfonyl)-1-sulfo-2-aminonaftalen	červenavě modrý až černý
46	2-chlor-5-sulfoanilin	3,6-disulfo-1,8-aminonaftol	2-sulfo-4-(β -sulfatoethylsulfonyl)anilin	modrý až černý
47	2-chlor-5-(β -sulfatoethylsulfonyl)anilin	3,6-disulfo-1,8-aminonaftol	2-chlor-5-(β -sulfatoethylsulfonyl)anilin	zelenavě černý
48	2-chloranilin	3,6-disulfo-1,8-aminonaftol	4-(β -sulfatoethylsulfonyl)anilin	zelenavě černý
49	1-chlor-2-aminonaftalen	3,6-disulfo-1,8-aminonaftol	4-(β -sulfatoethylsulfonyl)anilin	zelenavě černý

Poznámka: modrým odstínem uváděným v tabulce se ve všech případech rozumí odstín námořnické modři

Aplikační příklad 1

Bavlněná tkanina se impregnuje vodnou barvicí lázní (klocováním nebo jednostranným impregnováním), která obsahuje v 1 litru 28 g sodné soli disazosloučeniny, jejíž vzorec je uveden v příkladu 1, podle vynálezu [což odpovídá 40 g práškového barviva získaného podle příkladu 1), 30 g bezvodého síranu sodného a 16 ml 32,5% hydroxidu sodného. Impregnovaná tkanina se nabalí do role, vloží se fólie z plastické hmoty a ponechá se odležet 8 hodin při teplotě místnosti. Potom se tkanina obvyklým způsobem vypere a vymáchá. Získá se zelenavě černé vybarvení, které má dobrou až velmi dobrou stálost při nošení jakož i stá-

lost při zpracování, jako například stálost v prádle, stálost v potu, stálost vůči otěru, stálost při žehlení, stálost v rozpouštědlech, stálost při přebarvování a stálost vůči kyselínám, jakož i dobrou stálost na světle.

Aplikační příklad 2

20 dílů disazosloučeniny podle vynálezu, která je popsána v příkladu 1, se smísí s 80 díly močoviny a směs se rozpustí ve 250 dílech vody při teplotě asi 80 °C. Po ochlazení roztoku na 40 °C se vmíchá 400 dílů neutrální, 4% vodné alginátové záhustky a 15 dílů hydrogenuhličitanu sodného. Vše se pak přidáním další alginátové záhustky do-

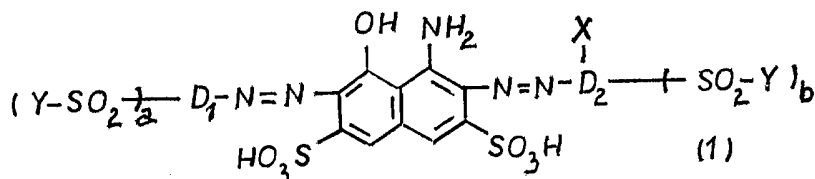
plní na 100 dílů a směs se dobře promísí. Takto vyrobenou tiskací pastou se potiskuje bavlněná tkanina, která se vysuší při 60 stupních Celsia a potom se za účelem fixace barviva podrobuje po dobu 10 minut působení vodné páry o teplotě 101 až 103 °C. Takto získaný tisk se obvyklým způsobem dokončí vypráním v roztoku mýdla a vymáčkáním. Získá se zelenavě-modrý (ná-

mořnická modř) vzorek tisku s velmi dobrými stálostmi při nošení a při zpracování (výrobě) zmíněnými v aplikačním příkladu 1.

Stejným nebo podobným způsobem se dají používat například také další disazobarviva popsaná ve shora uvedených příkladech, přičemž se získají cenná vybarvení a cenné tisky.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby disazosloučenin obecného vzorce I



v němž

D_1 znamená benzenové nebo naftalenové jádro, kterážto jádra jsou kromě skupinou $Y-SO_2-$ ještě popřípadě substituována jedním nebo dvěma substituenty vybranými ze skupiny tvořené fluorem, chlorem, bromem, karboxyskupinou, alkylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku alkokyskupinou s 1 až 4 atomy uhlíku a nitroskupinou, nebo/a jsou popřípadě substituována jednou, dvěma nebo třemi sulfoskupinami,

D_2 znamená benzenové nebo naftalenové jádro, kterážto jádra jsou substituována dále definovanými substituenty X a kromě skupinou $-SO_2-Y$ jsou popřípadě ještě substituována jedním nebo dvěma substituenty vybranými ze skupiny tvořené karboxyskupinou, alkylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku a alkokyskupinou s 1 až 4 atomy uhlíku nebo/a jsou popřípadě substituována jedním substituentem ze skupiny tvořené fluorem, chlorem, bromem a nitroskupinou nebo/a jsou popřípadě substituována jednou, dvěma nebo třemi sulfoskupinami, přičemž symboly D_1 a D_2 mohou být stejné nebo vzájemně rozdílné,

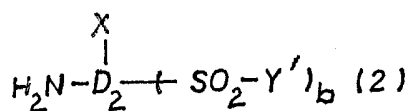
X znamená atom fluoru, chloru nebo bromu, který je vázán nezbytně v ortho-poloze ku azoskupině na zbytku D_2 ,

Y znamená vinylovou skupinu, β -sulfatoethylovou skupinu, β -chlorethylovou skupinu, β -thiosulfatoethylovou skupinu nebo β -acyloxyethylovou skupinu s acylovým zbytkem alkankarboxylové kyseliny se 2 až 5 atomy uhlíku, nebo popřípadě karboxyskupinou, sulfoskupinou nebo/a alkylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku substituované benzoové kyseliny nebo popřípadě karboxyskupinou, sulfoskupinou nebo/a alkylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku substituované benzensulfonové kyseliny,

a znamená číslo 0 nebo 1 a

b znamená číslo 0 nebo 1, přičemž součet

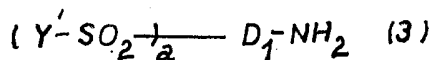
$(a + b)$ znamená číslo 1 nebo 2, a jejich soli, vyznačující se tím, že se diazoniová sůl aminosloučeniny obecného vzorce 2



v němž

Y' má význam symbolu Y nebo znamená β -hydroxyethylovou skupinu, a

D_2 , X a b mají shora uvedený význam, kopuluje s 1-amino-8-hydroxynaftalen-3,6-disulfonovou kyselinou při pH v rozmezí od 0,5 do 3 a potom se vyrobená monoazosloučenina kopuluje při pH 4 až 8 s diazoniovou solí aminosloučeniny obecného vzorce 3



v němž

D_1 a a mají shora uvedené významy, a

Y' má význam symbolu Y nebo znamená β -hydroxyethylovou skupinu, přičemž se aminosloučeniny vzorců 2 a 3 volí tak, aby alespoň jedna obsahovala navázanou skupinu vzorce $-SO_2-Y'$, kde Y' má shora uvedený význam, mačej se v případě, že jeden z obou symbolů Y' nebo oba symboly Y' znamenají β -hydroxyethylovou skupinu, převede takto vyrobená disazosloučenina s jednou nebo dvěma β -hydroxyethylovými skupinami působením sulfatačního činidla na sulfatoderivát odpovídající obecnému vzorci 1.

2. Způsob podle bodu 1, k výrobě sloučenin obecného vzorce 1, v němž b znamená číslo 1, a D_2 znamená benzenový kruh, na který je v ortho-poloze k azoskupině vázán substituent X, a na který je navíc popřípadě vázán jeden substituent ze skupiny tvořené alkylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku, alkoxy skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku, chlorem, bromem a sulfoskupinou, a D_1 , Y, X a a mají významy uvedené v bodě 1, vyznačující se tím, že se jako výchozích látek používá sloučenin obecných vzorců 2 a 3, v nichž b a D_2 mají shora uvedený význam a D_1 , Y', a a mají významy uvedené v bodě 1.

3. Způsob podle bodu 1, k výrobě sloučenin obecného vzorce 1, v němž D_2 a b, jakož i X a Y mají významy uvedené v bodě 2 a a znamená číslo 1, a D_1 znamená benzenové jádro, které navíc popřípadě obsahuje jeden nebo dva substituenty ze skupiny tvořené alkylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku, alkoxy skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku, chlorem, fluorem, karboxy skupinou, sulfoskupinou a nitroskupinou, přičemž skupina vzorce $-SO_2-Y$ je vázána na benzenové jádro v m- nebo v p-poloze k azoskupině a přičemž zbytky vzorců $Y-SO_2-D_1-$ a $-D_2(X)-SO_2-Y$ mohou být stejné nebo vzájemně rozdílné, vyznačující se tím, že se jako výchozích látek používá sloučenin obecných vzorců 2 a 3, v nichž D_2 a b, jakož i X a Y' mají významy uvedené v bodě 2 a a a D_1 mají shora uvedené významy.

4. Způsob podle bodů 1 a 2, k výrobě sloučenin obecného vzorce 1, v němž D_2 a b, jakož i X a Y mají významy uvedené v bodě 2 a a znamená číslo 1 a D_1 znamená naftalenové jádro, které je navíc popřípadě substituováno jednou nebo dvěma sulfoskupinami, vyznačující se tím, že se jako výchozích látek používá sloučenin obecných vzorců 2 a 3, v nichž D_2 , b, X a Y' mají významy uvedené v bodě 2 a a a D_1 mají shora uvedené významy.

5. Způsob podle bodů 1 a 2, k výrobě sloučenin obecného vzorce 1, v němž D_2 , b, X a Y mají významy uvedené v bodě 2 a a

znamená 0 a D_1 znamená monosulfo-, disulfo- nebo trisulfonafylový zbytek, vyznačující se tím, že se jako výchozích látek používá sloučenin obecných vzorců 2 a 3, v nichž D_2 , b, X a Y' mají významy uvedené v bodě 2 a a a D_1 mají shora uvedené významy.

6. Způsob podle bodů 1 a 2, k výrobě sloučenin obecného vzorce 1, v němž D_2 , b, X a Y mají významy uvedené v bodě 2 a a znamená 0 a D_1 znamená fenylový zbytek, který je mesubstituován, nebo který je substituován jedním nebo dvěma substituenty vybranými ze skupiny tvořené sulfoskupinou, karboxy skupinou, alkylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku, alkoxy skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku, chlorem, bromem a nitroskupinou, vyznačující se tím, že se jako výchozích látek používá sloučenin obecných vzorců 2 a 3, v nichž D_2 , b, X a Y' mají významy uvedené v bodě 2 a a a D_1 mají shora uvedené významy.

7. Způsob podle bodu 1, k výrobě sloučenin obecného vzorce 1, v němž a znamená číslo 1 a b znamená číslo 0, D_1 , Y a X mají významy uvedené v bodě 1, a D_2 znamená benzenové jádro, které je kromě zbytkem X substituováno ještě alespoň jednou sulfoskupinou a navíc je popřípadě ještě substituováno jedním dalším substituentem vybraným ze skupiny tvořené alkylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku, alkoxy skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku, nitroskupinou a chlorem, vyznačující se tím, že se jako výchozích látek používá sloučenin obecných vzorců 2 a 3, v nichž D_1 a Y' a X mají významy uvedené v bodě 1 a a, b a D_2 mají shora uvedené významy.

8. Způsob podle bodů 1 a 7, k výrobě sloučenin obecného vzorce 1, v němž D_1 , Y, X, a a b mají významy uvedené v bodě 7 a D_2 znamená naftalenové jádro, které je kromě zbytkem X substituováno ještě alespoň jednou sulfoskupinou, vyznačující se tím, že se jako výchozích látek používá sloučenin obecných vzorců 2 a 3, v nichž D_1 , Y', X, a a b mají významy uvedené v bodě 7 a D_2 má shora uvedený význam.