



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

233744

(11) (B2)

(51) Int. Cl.³

C 09 B 45/28

- (22) Přihlášeno 21 01 83
(21) (PV 432-83)
(32) (31)(33) Právo přednosti od 23 01 82
(P 32 02 120.8) Německá spolková republika
(40) Zveřejněno 17 07 84
(45) Vydáno 15 08 86

(72) Autor vynálezu

MEININGER FRITZ dr., FRANKFURT/M., HOYER ERNST dr., FRANKFURT/M.
PASS RUDOLF, KELKHEIM (TAUNUS) (NSR)

(73) Majitel patentu

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, FRANKFURT/M., (NSR)

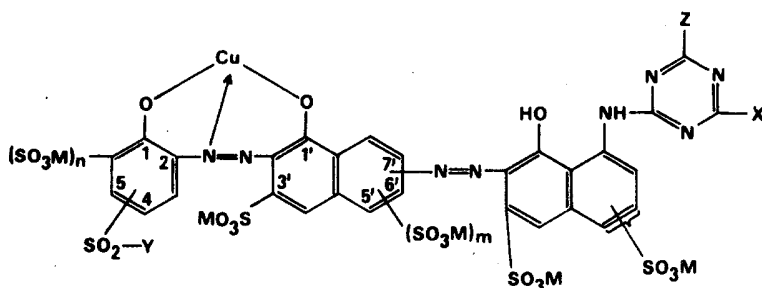
(54) Způsob výroby ve vodě rozpustných komplexů mědi s disazosloučeninami

1

Vynález se týká způsobu výroby ve vodě rozpustných komplexů mědi s disazosloučeninami, tj. technické oblasti komplexů mědi s disazobarvivy, které jsou reaktivní vůči vláknům.

Z evropského zveřejňovacího spisu 0 040 806 jsou známy komplexy mědi s disazosloučeninami, které jsou reaktivní vůči vláknům, s jednou beta-sulfatoethylsulfonylovou skupinou a s jednou sulfofenylaminofluortriazinylaminoskupinou.

Nyní byly nalezeny nové, cenné a výhodné ve vodě rozpustné komplexy mědi s disazosloučeninami, které odpovídají obecnému vzorci 1



(1)

v němž

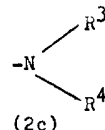
- m znamená číslo 0 nebo 1, přičemž v případě že $m = 0$, znamená tato skupina vodík,
- n znamená číslo 0 nebo 1, přičemž v případě, že $n = 0$, znamená tato skupina vodík, skupina $-SO_2-Y$ je vázána na benzenové jádro v poloze 5, jestliže n znamená nulu, nebo je vázána na benzenové jádro v poloze 4, jestliže n znamená nulu nebo 1, volná azoskupina může být vázána na střední naftalenové jádro v poloze 6' nebo v poloze 7';
- pokud m znamená číslo 1, je tato sulfoskupina vázána v poloze 5', jestliže azoskupina je v poloze 6', a je vázána v poloze 7';
- X znamená atom chloru nebo atom bromu nebo skupinu vzorce 2a, 2b nebo 2c



(2a)



(2b)



(2c)

ve kterých

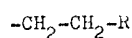
- R^1 znamená atom vodíku nebo přímou nebo rozvětvenou alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, která je popřípadě substituována jedním nebo dvěma substituenty zvolenými ze skupiny tvořené acetylaminoskupinou, hydroxyskupinou, sulfatoskupinou, beta-sulfatoethylsulfonylovou skupinou, vinylsulfonylovou skupinou, beta-tiosulfatoethylsulfonylovou skupinou, alkoxykupinou s 1 až 4 atomy uhlíku, sulfoskupinou, karboxyskupinou, fenylovou skupinou, naftyllovou skupinou, dále fenylovou skupinou, která je sama substituována sulfoskupinou, karboxyskupinou, beta-sulfatoethylsulfonylovou skupinou, vinylsulfonylovou skupinou, beta-tiosulfatoethylsulfonylovou skupinou, alkylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku, alkoxykupinou s 1 až 4 atomy uhlíku, chlorem, sulfamoylovou skupinou nebo/a karbamoylovou skupinou a dále naftyllovou skupinou, která je sama substituována sulfoskupinou, karboxyskupinou, beta-sulfatoethylsulfonylovou skupinou, vinylsulfonylovou skupinou, beta-tiosulfatoethylsulfonylovou skupinou, alkoxykupinou s 1 až 4 atomy uhlíku, alkylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku, chlorem, sulfamoylovou skupinou nebo/a karbamoylovou skupinou, nebo znamená dále fenylovou nebo naftyllovou skupinu, které jsou popřípadě substituovány substituentem zvoleným ze skupiny, která je tvořena karboxyskupinou, sulfoskupinou, alkylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku, alkoxykupinou s 1 až 4 atomy uhlíku, hydroxyskupinou, chlorem, beta-sulfatoethylsulfonylovou skupinou, vinylsulfonylovou skupinou, beta-tiosulfatoethylsulfonylovou skupinou, alkanoylaminoskupinou s 1 až 4 atomy uhlíku v alkylovém zbytku a alkoxykarbonylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku v alkylové části,
- R^2 má význam uvedený pro symbol R^1 s výjimkou, že neznámá atom vodíku,
- R^3 a R^4 mají vzájemně stejné nebo navzájem rozdílné významy a
- R^3 znamená atom vodíku nebo alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, která je popřípadě substituována jedním nebo dvěma substituenty zvolenými ze skupiny, která je tvořena acetylaminoskupinou, hydroxyskupinou, sulfatoskupinou, beta-sulfatoethylsulfonylovou skupinou, vinylsulfonylovou skupinou, beta-tiosulfatoethylsulfonylovou skupinou, alkoxykupinou s 1 až 4 atomy uhlíku, sulfoskupinou, karboxyskupinou, fenylovou skupinou, naftyllovou skupinou, dále fenylovou skupinou, která je sama substituována sulfoskupinou, karboxyskupinou, beta-sulfatoethylsulfonylovou skupinou, vinylsulfonylovou skupinou, beta-tiosulfatoethylsulfonylovou skupinou, alkylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku, alkoxykupinou s 1 až 4 atomy uhlíku, chlorem, sulfamoylovou skupinou nebo/a karbamoylovou skupinou, dále naftyllovou skupinou, která je sama substituována sulfoskupinou, karboxyskupinou, beta-sulfatoethylsulfonylovou skupinou,

vinylsulfonylovou skupinou, beta-tiosulfatoethylsulfonylovou skupinou, alkoxy skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku, alkylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku, chlorem, sulfamoylovou skupinou nebo/a karmamoylovou skupinou, a

R^4 znamená atom vodíku nebo cyklopentylovou skupinu nebo cyklohexylovou skupinu, které jsou popřípadě substituovány 1 až 3 metylovými skupinami, nebo znamená alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, která je popřípadě substituována jedním nebo dvěma substituenty zvolenými ze skupiny, která je tvořena acetylaminoskupinou, hydroxyskupinou, sulfatoskupinou, beta-sulfatoethylsulfonylovou skupinou, vinylsulfonylovou skupinou, beta-tiosulfatoethylsulfonylovou skupinou, alkoxy skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku, sulfoskupinou, karboxyskupinou, fenylovou skupinou, naftylovou skupinou, dále fenylovou skupinou, která je sama substituována sulfoskupinou, karboxyskupinou, beta-sulfatoethylsulfonylovou skupinou, vinylsulfonylovou skupinou, beta-tiosulfatoethylsulfonylovou skupinou, alkylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku, alkoxy skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku, chlorem, sulfamoylovou skupinou nebo/a karmamoylovou skupinou, dále naftylovou skupinou, která je sama substituována sulfoskupinou, karboxyskupinou, beta-sulfatoethylsulfonylovou skupinou, vinylsulfonylovou skupinou, beta-tiosulfatoethylsulfonylovou skupinou, alkoxy skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku, alkylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku, chlorem, sulfamoylovou skupinou nebo/a karmamoylovou skupinou, nebo znamená fenylovou skupinu nebo naftylovou skupinu, které mohou být substituovány substituenty zvolenými ze skupiny, která je tvořena karboxyskupinou, sulfoskupinou, alkylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku, alkoxy skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku, hydroxyskupinou, chlorem, beta-sulfatoethylsulfonylovou skupinou, vinylsulfonylovou skupinou, beta-tiosulfatoethylsulfonylovou skupinou, alkanoylaminoskupinou s 1 až 4 atomy uhlíku a alkylové části a alkoxykarbonylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku v alkylové části, nebo

R^3 a R^4 znamenají společně s atomem dusíku morfolinoskupinu, tiomorfolinoskupinu, piperidinoskupinu nebo piperidinoskupinu, a

Y znamená vinylovou skupinu nebo skupinu obecného vzorce 2d



(2d)

ve kterém

R znamená alkalicky eliminovatelný, anorganický nebo organický zbytek,

Z znamená atom chloru nebo atom bromu (příčemž Z a X mohou mít stejné nebo vzájemně různé významy),

M znamená atom vodíku nebo ekvivalent kovu, výhodně jednomocného nebo dvojmocného kovu, jako alkalického kovu nebo kovu alkalické zeminy, zejména sodíku, draslíku nebo vápníku.

Alkylovými skupinami s 1 až 4 atomy uhlíku jsou výhodně metylová skupina a etylová skupina. Alkoxy skupinami s 1 až 4 atomy uhlíku jsou výhodně metoxy skupiny a etoxy skupiny.

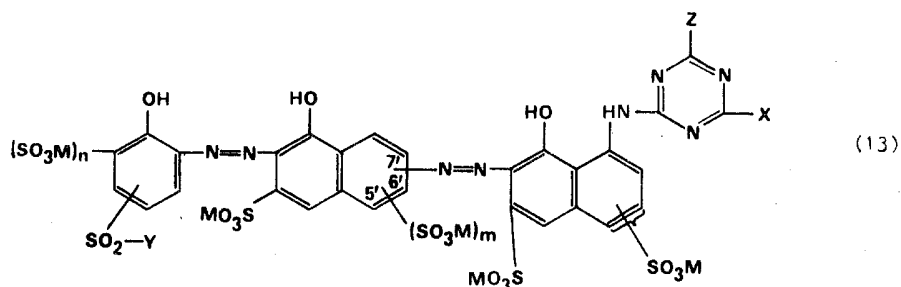
Alkalicky eliminovatelnou skupinou R je výhodně atom chloru, acetoxy skupina, fosfatoskupina (odpovídající obecnému vzorci $-\text{OPO}_3\text{M}$, kde M má shora definovaný význam), tiosulfatoskupina (odpovídající obecnému vzorci $-\text{S}-\text{SO}_3\text{M}$, kde M má shora uvedený význam) a výhodně sulfatoskupinu (odpovídající obecnému vzorci $-\text{OSO}_3\text{M}$, kde M má shora uvedený význam).

Komplexy mědi s disazosloučeninami podle vynálezu se mohou vyskytovat ve formě své volné kyseliny a výhodně se vyskytující ve formě svých solí, zejména neutrálních solí. Jako soli lze jmenovat zejména soli s alkalickými kovy a soli s kovy alkalických zemin, jako například soli sodné, soli draselné a soli vápenaté. Nové sloučeniny nacházejí ve formě těchto solí své použití k barvení (rozumí se v obecném smyslu a včetně potiskování)

materiálu obsahujícího hydroxyskupiny nebo/a karboxamid skupiny. Výhodnými zbytky R^1 a R^2 jsou například skupina metylová, etylová, propylová, isopropylová, beta-hydroxyetylová, beta-metoxetylová a beta-etoxetylová, skupina fenylová, 4-chlorfenylová, 4-metoxyfenylová a 4-sulfofenylová.

Aminoskupinou obecného vzorce 2c je například aminoskupina, metyleminoskupina, etylaminoskupina, propyleminoskupina, isopropyleminoskupina, butyleminoskupina, beta-metoxetylamynoskupina, dimetylamynoskupina, dietylamynoskupina, N-beta-sulfatoetyl-N-metylamynoskupina, beta-hydroxyetylamynoskupina, beta-sulfatoetylamynoskupina, cyklohexyleminoskupina, morfolinoskupina, piperidinoskupina a piperazinoskupina, především však aminoskupiny s případně substituovanou arylovou skupinou, jako například fenylaminoskupina, N-metyl-N-fenylaminoskupina, toluidinoskupina, xylidinoskupina, chloranilinoskupina, anisidinoskupina, fenetidinoskupina, sulfoanilinoskupina, 3-(beta-sulfatoethylsulfonyl)-anilinoskupina, 4-(beta-sulfatoethylsulfonyl)anilinoskupina, disulfoanilinoskupina, sulfo-metylanilinoskupina, N-sulfometylanilinoskupina, N-metylsulfoanilinoskupina, karboxy-fenylaminoskupina, 2-karboxy-5-sulfofenylaminoskupina, 2-karboxy-4-sulfofenylaminoskupina a sulfonafylaminoskupina, jako 4-sulfonaf-1-yl-aminoskupina, 3,6-disulfonaf-1-ylaminoskupina a 3,6,8-trisulfonaf-1-ylaminoskupina.

Podle vynálezu se sloučeniny obecného vzorce 1 vyrábějí tím, že se na kovuprostou o,o'-dihydroxy-disazosloučeninu obecného vzorce 13



v němž

M, m, n, Y, X a Z mají shora uvedené významy, působí činidlem poskytujícím měď při teplotě mezi 10 a 60 °C a při pH mezi 4 a 5,5.

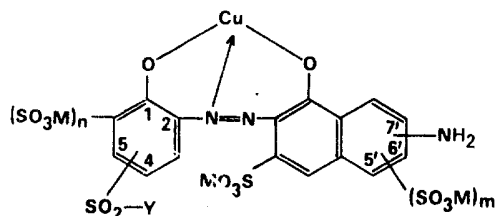
Měďnění postupem podle vynálezu se provádí ve vodném prostředí.

Výhodně se pracuje při teplotách 15 až 40 °C a výhodně při hodnotách pH 4,5 až 5.

Činidly poskytujícími měď jsou například soli dvojmocné mědi, jako síran měďnatý, chlorid měďnatý, octan měďnatý a uhličitán měďnatý.

Dále je možné sloučeniny obecného vzorce 1 připravovat tím, že se

a) diazotuje komplex mědi s monosazosloučeninou obecného vzorce 3



v němž

m, n, Y a M mají shora uvedené významy,

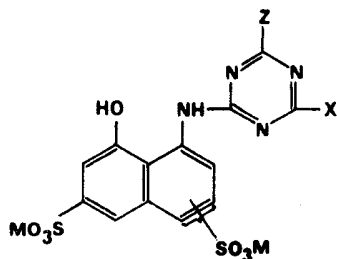
volná aminoskupina je vázána na naftalenové jádro v poloze 6' nebo v poloze 7',

příčímž v případě, že $m = 1$, je sulfoskupina vázána na naftalenové jádro v poloze 5',

je-li aminoskupina v poloze 6',

a sulfoskupina je vázána na naftalenové jádro v poloze 6', jestliže aminoskupina je v poloze 7',

a poté se kopuluje se sloučeninou obecného vzorce 4



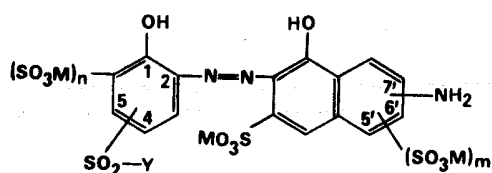
(4)

v němž

M, X a Z mají shora uvedené významy,

nebo se

b) diazotuje o,o'-dihydroxyazosloučenina obecného vzorce 5



(5)

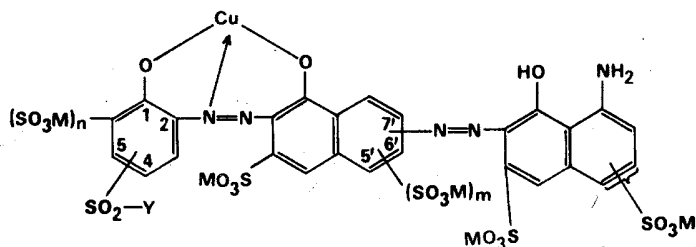
v němž

M, Y, m a n mají významy uvedené pro vzorec 1 popřípadě pro vzorec 3,

a poté se kopuluje se sloučeninou shora uvedeného a definovaného obecného vzorce 4, načež se na získanou kovuprostou disazosloučeninu působí činidlem poskytujícím měď,

nebo se

c) na disazosloučeninu obecného vzorce 6

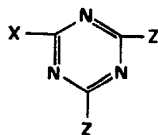


(6)

v němž

M, Y, m a n mají shora uvedené významy,

působí derivátem dihalogen-s-triazinu obecného vzorce 7



(7)

v němž

X znamená skupinu shora uvedeného a definovaného vzorce 2a, 2b nebo 2c, a

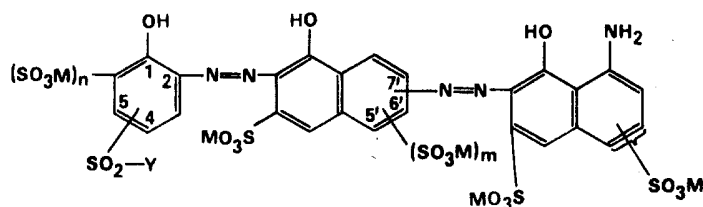
oba zbytky Z mají stejný, shora uvedený význam,

například při teplotě mezi 25 a 60 °C, výhodně mezi 30 a 50 °C, a při hodnotě pH mezi 4,5 a 6,5, výhodně mezi 5 a 6,

nebo kyanurchloridem nebo kyanurbromidem, například při teplotě mezi -10 °C a +25 °C, výhodně mezi 0 a 15 °C, a při pH mezi 1 a 3,5, výhodně mezi 2 a 3, ve vodně-organickém, výhodně ve vodném prostředí,

nebo se

d) na kovů prostou disazosloučeninu obecného vzorce 8



(8)

v němž

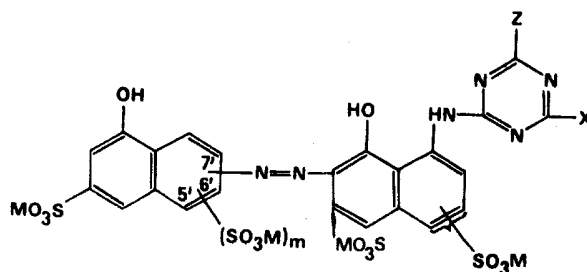
M, Y, m a n mají shora uvedené významy,

působí derivátem dihalogen-s-triazinu shora uvedeného a definovaného obecného vzorce 7, například při teplotě mezi 25 a 60 °C, výhodně mezi 30 a 50 °C, a při hodnotě pH mezi 4,5 a 6,5, výhodně mezi 5 a 6,

nebo kyanurchloridem nebo kyanurbromidem, například při teplotě mezi -10 °C a +25 °C, výhodně mezi 0 °C a 15 °C, při hodnotě pH mezi 1 a 3,5, výhodně mezi 2 a 3, ve vodně-organickém, výhodně ve vodném prostředí, než se na získanou sloučeninu působí činností poskytujícím měď,

nebo se

e) azosloučeninu obecného vzorce 9

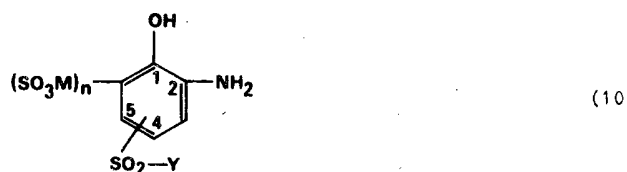


(9)

v němž

M, m, X a Z mají shora uvedené významy,

kopuluje se diazoniovou sloučeninou aminofenolu obecného vzorce 10



v němž

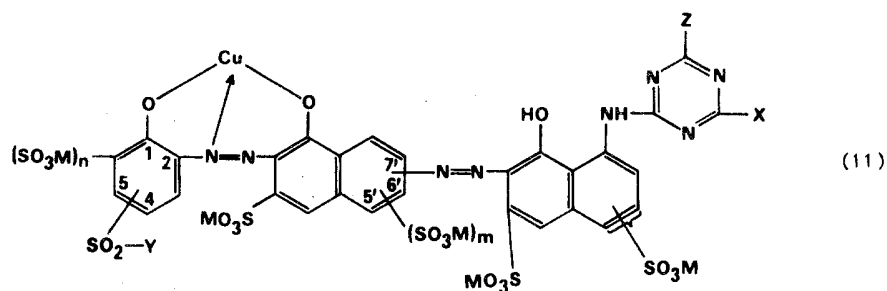
Y a n mají shora uvedené významy,

a skupina $-\text{SO}_2\text{Y}$ se nachází v poloze 4 nebo v poloze 5, jestliže $n = 0$, a nachází se v poloze 4, jestliže $n = 1$,

a na získanou disazosloučeninu se působí činidlem poskytujícím měď,

nebo se

f) na komplex mědi s disazosloučeninou obecného vzorce 11



v němž

M, m, n, Y a Z mají shora uvedené významy a

X znamená atom chloru nebo atom bromu,

připravený například podle shora popsaných variant a) až e) nebo podle dále popsané varianty g) postupu podle vynálezu, působí sloučeninou obecného vzorce 12



(12)

v němž

X znamená skupinu shora uvedeného vzorce 2a, 2b nebo 2c,

například při teplotě mezi 25 a 60 °C, výhodně mezi 30 a 50 °C, a při hodnotě pH mezi 4,5 a 6,5, výhodně mezi 5 a 6.

Tyto reakce se mohou provádět pokud jde o reakční podmínky analogicky podle známých způsobů výroby. Takovéto způsoby diazotace a kopulace a reakce aminosloučenin s deriváty halogentriazinu jsou obecně známé. Pokud jde o posléze uvedenou kondenzační reakci pak

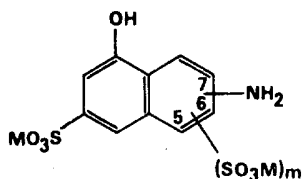
lze upozornit například zejména na evropské zveřejněné spisy č. 00 32 187 a 00 36 133. Rovněž tak se tvorba komplexu kovuprostých o,o'-dihydroxyazosloučenin s mědí provádí reakcí s činidlem poskytujícím měď o sobě známými způsoby; tyto způsoby se popisují například v německých vykládacích spisech č. 1 544 541 a 1 644 155.

Tak se mohou například shora zmíněné diazotační reakce provádět například ve vodném roztoku při teplotě mezi -5°C a $+10^{\circ}\text{C}$, zejména mezi 0 a 5°C , působením dusitanu sodného a minerální kyseliny. Shora zmíněné kopulační reakce se mohou rovněž provádět ve vodném roztoku, přičemž se udržuje výhodně hodnota pH mezi 4,5 a 6,8, zejména mezi 5,5 a 6,5 a teplota mezi 0 a 20°C , výhodně mezi 5 a 10°C .

Činidla poskytující měď jsou například soli dvojmocné mědi, jako síran měďnatý, chlorid měďnatý, octan měďnatý a uhličitán měďnatý.

Výchozí sloučeniny obecného vzorce 4 se mohou vyrábět například analogicky podle způsobů popsaných v německém patentním spise 485 185 nebo ve shora citovaných evropských zveřejněných spisech. Výchozí sloučeniny obecného vzorce 6 se dají syntetizovat například podle způsobů popsaných v německém zveřejňovacím spisu 1 544 541. Kovuprosté disazosloučeniny obecného vzorce 13 se mohou vyrábět z kovuprostých disazosloučenin obecného vzorce 8 reakcí s derivátem dihelogentriazinu shora uvedeného obecného vzorce 7 nebo reakcí kovuprosté disazosloučeniny shora uvedeného obecného vzorce 8 s kyanurchloridem nebo s kyanurbromidem a následující druhou kondenzační reakcí se sloučeninou shora uvedeného obecného vzorce 12, nebo se mohou získat přes variantu b) postupu podle vynálezu.

Monoazosloučenina obecného vzorce 9, která slouží jako výchozí látka, se může vyrobit například kopulací diazoniové sloučeniny aminonaftolsulfonové kyseliny obecného vzorce 14



(14)

v němž

m a n mají shora uvedené významy, a poloha sulfoskupiny a aminoskupiny je stejná jako je definováno v obecném vzorci 5,

se sloučeninou shora uvedeného a definovaného obecného vzorce 4.

Aminofenoly obecného vzorce 10, které mohou sloužit jako výchozí látky k výrobě komplexů mědi s disazosloučeninami podle vynálezu, jsou například:

- 4-(beta-sulfatoethylsulfonyl)-2-aminofenol,
- 4-(beta-tiosulfatoethylsulfonyl)-2-aminofenol,
- 4-vinylsulfonyl-2-aminofenol,
- 4-(beta-chlorethylsulfonyl)-2-aminofenol,
- 4-(beta-fosfatoethylsulfonyl)-2-aminofenol,
- 5-(beta-sulfatoethylsulfonyl)-2-aminofenol,
- 5-vinylsulfonyl-2-aminofenol,
- 5-(beta-tiosulfatoethylsulfonyl)-2-aminofenol,
- 5-(beta-chlorethylsulfonyl)-2-aminofenol,
- 5-(beta-fosfatoethylsulfonyl)-2-aminofenol,
- 4-(beta-sulfatoethylsulfonyl)-2-aminofenol-6-sulfonová kyselina
- 4-(beta-tiosulfatoethylsulfonyl)-2-aminofenol-6-sulfonová kyselina a
- 4-vinylsulfonyl-2-aminofenol-6-sulfonová kyselina.

Jako příklady derivátů aminonaftolsulfonové kyseliny obecného vzorce 14, které mohou sloužit jako výchozí sloučeniny k výrobě sloučenin podle vynálezu, lze uvést:

6-amino-1-naftol-3-sulfonovou kyselinu,
 7-amino-1-naftol-3-sulfonovou kyselinu,
 6-amino-1-naftol-2,5-disulfonovou kyselinu a
 7-amino-1-naftol-3,6-disulfonovou kyselinu.

Kopulační složky obecného vzorce 4, které mohou sloužit jako výchozí látky k syntéze komplexů mědi s disazosloučeninami podle vynálezu, jsou představovány N-acylderiváty z 1-amino-8-naftol-3,6- nebo -4,8-disulfonové kyseliny s kyanurchloridem nebo kyanurbromidem nebo s deriváty dihalogen-s-triazinu odpovídající obecnému vzorci 7, jako je například:

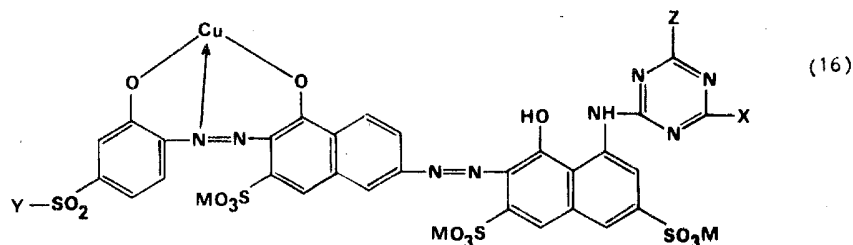
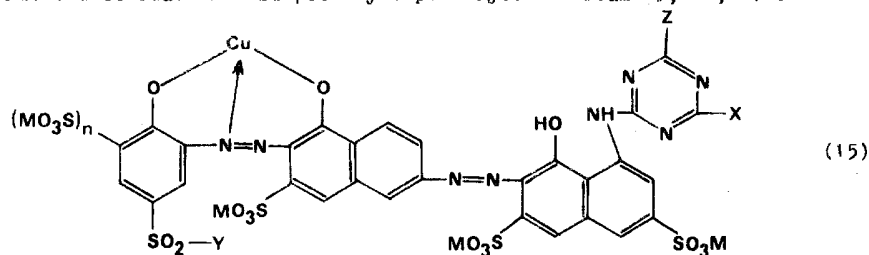
2,4-dichlor-6-(4'-sulfoanilino)-1,3,5-triazin,
 2,4-dichlor-6-(3'-sulfoanilino)-1,3,5-triazin,
 2,4-dichlor-6-amino-1,3,5-triazin,
 2,4-dichlor-6-methylamino-1,3,5-triazin,
 2,4-dichlor-6-ethylamino-1,3,5-triazin,
 2,4-dichlor-6-propylamino-1,3,5-triazin,
 2,4-dichlor-6-isopropylamino-1,3,5-triazin,
 2,4-dichlor-6-n-butylamino-1,3,5-triazin,
 2,4-dichlor-6-beta-metoxyletylamino-1,3,5-triazin,
 2,4-dichlor-6-dimethylamino-1,3,5-triazin,
 2,4-dichlor-6-diethylemno-1,3,5-triazin,
 2,4-dichlor-6-(N-beta-sulfoetyl-N-methylamino)-1,3,5-triazin,
 2,4-dichlor-6-beta-hydroxyethylamino-1,3,5-triazin,
 2,4-dichlor-6-beta-sulfatoethylamino-1,3,5-triazin,
 2,4-dichlor-6-cyklohexylemno-1,3,5-triazin,
 2,4-dichlor-6-morfolino-1,3,5-triazin,
 2,4-dichlor-6-piperidino-1,3,5-triazin,
 2,4-dichlor-6-piperidino-1,3,5-triazin,
 2,2-dichlor-6-(N,N-di-beta-hydroxyetyl)amino-1,3,5-triazin,
 2,4-dichlor-6-fenylemno-1,3,5-triazin,
 2,4-dichlor-6-(N-metyl-N-fenylemno)-1,3,5-triazin,
 2,4-dichlor-6-p-toluidino-1,3,5-triazin,
 2,4-dichlor-6-o-toluidino- nebo -m-toluidino-1,3,5-triazin,
 2,4-dichlor-6-xyloidino-1,3,5-triazin,
 2,4-dichlor-6-p-chloranilino-1,3,5-triazin,
 2,4-dichlor-6-o-chloranilino- nebo -m-chloranilino-1,3,5-triazin,
 2,4-dichlor-6-o-anisidino- nebo -m-anisidino-1,3,5-triazin,
 2,4-dichlor-6-o-fenetidino- nebo m-fenetidino-1,3,5-triazin,
 2,4-dichlor-6-o-karboxyanilino- nebo -m-karboxyanilino-1,3,5-triazin,
 2,4-dichlor-6-o-metox- nebo -m-metoxifenoxy-1,3,5-triazin,
 2,4-dichlor-6-p-anisidino-1,3,5-triazin,
 2,4-dichlor-6-p-fenetidino-1,3,5-triazin,
 2,4-dichlor-6-m- nebo -p-(beta-sulfatoethylsulfonyl)anilino-1,3,5-triazin,
 2,4-dichlor-6-(2',4'-nebo -2'-5'-disulfoanilino)-1,3,5-triazin,
 2,4-dichlor-6-N-sulfometylanilino-1,3,5-triazin,
 2,4-dichlor-6-(4'-metyl-2'-sulfoanilino)-1,3,5-triazin,
 2,4-dichlor-6-p-karboxyanilino-1,3,5-triazin,
 2,4-dichlor-6-(2'-karboxy-4'-nebo -5'-sulfo)anilino-1,3,5-triazin,
 2,4-dichlor-6-(4'-sulfoneftyl-1'-amino)-1,3,5-triazin,
 2,4-dichlor-6-(3',6'-disulfoneft-1'-ylemno)-1,3,5-triazin,
 2,4-dichlor-6-(3',6',8'-trisulfoneft-1'-ylemno)-1,3,5-triazin,
 2,4-dichlor-6-metox-1,3,5-triazin,
 2,4-dichlor-6-etox-1,3,5-triazin,

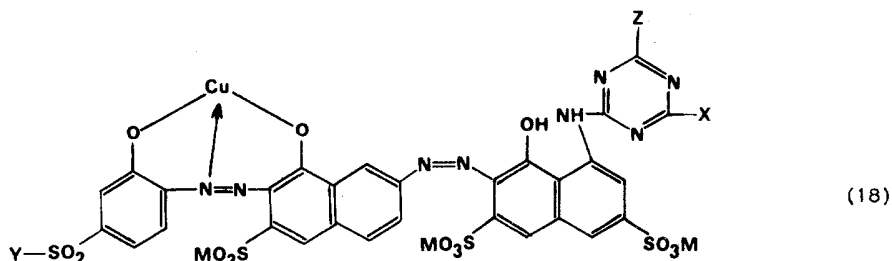
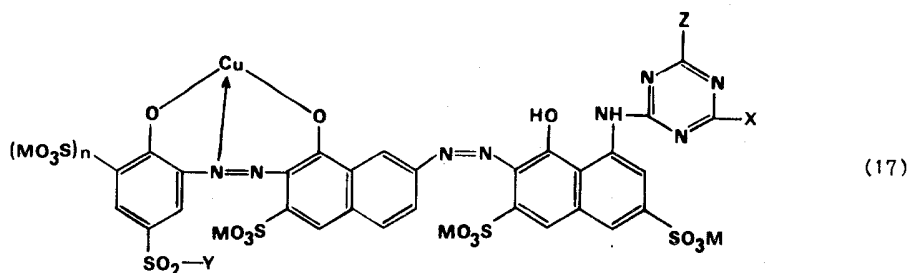
2,4-dichlor-6-propoxy-1,3,5-triazin,
 2,4-dichlor-6-isopropoxy-1,3,5-triazin,
 2,4-dichlor-6-(beta-metoxyetoxy)-1,3,5-triazin,
 2,4-dichlor-6-(beta-etoxyetoxy)-1,3,5-triazin,
 2,4-dichlor-6-fenoxy-1,3,5-triazin,
 2,4-dichlor-6-m- nebo -p-chlorfenoxy-1,3,5-triazin,
 2,4-dichlor-6-p-metoxyfenoxy-1,3,5-triazin,
 2,4-dichlor-6-m- nebo -p-sulfofenoxy-1,3,5-triazin,
 2,4-dichlor-6-metylmerkpto-1,3,5-triazin,
 2,4-dichlor-6-beta-hydroxyetylmerkpto-1,3,5-triazin,
 2,4-dichlor-6-fenylmerkpto-1,3,5-triazin a
 odpovídající 2,4-dibromtriazin-deriváty.

Z komplexů mědi s disazosloučeninami obecného vzorce 1, které se vyrábějí postupem podle vynálezu, jsou výhodné ty, ve kterých Y znamená beta-tiosulfatoetylou skupinu a zejména vinylsulfonylovou skupinu nebo beta-sulfatoethylsulfonylovou skupinu, dále pak ty, ve kterých n znamená číslo 1, a rovněž ty, ve kterých Z znamená atom chloru a dále ty, ve kterých v koncové složce triazinylaminonaftholsulfonové kyseliny je vázána sulfoskupina v meta-poloze k acylované aminoskupině.

Dále jsou výhodné ty sloučeniny obecného vzorce 1, ve kterém X znamená skupinu obecného vzorce 2c, ve kterém R^3 znamená atom vodíku nebo alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, která je popřípadě substituována hydroxyskupinou nebo sulfoskupinou, a ve které R^4 je vůči R^3 stejná nebo má oproti R^3 jiný význam, a znamená atom vodíku nebo alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, která je popřípadě substituována hydroxyskupinou, sulfoskupinou, sulfatoskupinou, metoxyskupinou nebo etoxyskupinou, nebo znamená fenylou skupinu, která je popřípadě substituována jedním nebo dvěma substituenty zvolenými ze skupiny, která je tvořena sulfoskupinou, metylovou skupinou, etylovou skupinou, metoxyskupinou, etoxyskupinou, chlorem a karboxyskupinou nebo může být substituována beta-sulfatoethylsulfonylovou skupinou, nebo znamená naftylou skupinu, která je popřípadě substituována jednou, dvěma nebo třemi sulfoskupinami, jako je například toluidinoskupina, xyloidinoskupina, chlorfenylaminoskupina, metoxy-a dimetoxi-fenylaminoskupina, etoxyfenylaminoskupina, sulfofenylaminoskupina, 3-(beta-sulfatoethylsulfonyl)fenylaminoskupina, 4-(beta-sulfatoethylsulfonyl)fenylaminoskupina, disulfofenylaminoskupina, karboxyfenylaminoskupina, 2-karboxy-5-fenylaminoskupina, 2-karboxy-4-sulfofenylaminoskupina, 4-sulfonafthylaminoskupina, 3,6-disulfonafthylaminoskupina a 3,6,8-trisulfonafthylaminoskupina, jakož i morfolinoskupina.

Z komplexů mědi s disazosloučeninami, které se vyrábějí postupem podle tohoto vynálezu, nutno dále zdůraznit sloučeniny odpovídající vzorcům 15, 16, 17 a 18





V těchto vzorcích mají obecné symboly M, Y, n, Z a X shora uvedené, zejména výhodné významy.

Jako jednotlivé sloučeniny je možno z komplexů mědi s disazosloučeninami, které se vyrábějí postupem podle vynálezu, zdůraznit zejména sloučeniny popsané v příkladech 14 a 23.

Oddělování a izolace sloučeniny obecného vzorce 1, které byly vyrobeny postupem podle vynálezu, z reakčních roztoků se může provádět obecně známými metodami, jako například vysrážením z reakčního prostředí pomocí elektrolytů, jako například chloridu sodného nebo chloridu draselného, nebo odpařením reakčního roztoku, například sušením ze rozprašování, přičemž se k tomuto reakčnímu roztoku může přidávat pufr, jako například směs mono- a dinatriumfosfátu. Popřípadě se tyto reakční roztoky mohou také, případně po přídavku pufru a případném zahuštění, přímo používat jako kapalné přípravky pro barvářské použití.

Komplexy mědi s disazosloučeninami, které se vyrábějí podle tohoto vynálezu, mají jako barviva cenné vlastnosti, a v důsledku přítomnosti zbytků vinylsulfonového typu a halogentriezinylového zbytku jsou reaktivní vůči vláknu. Nové sloučeniny se používají výhodně k barvení (v obecném smyslu, včetně potiskování) materiálů obsahujících hydroxyskupiny nebo/a karboxamid skupiny, například ve formě plošných útvarů, jako papíru a usní nebo fólií z polyamidu, nebo k barvení ve hmotě, jako například k barvení polyamidu a polyuretanu, zejména však k barvení těchto materiálů ve formě vláken.

Předložený vynález se tudíž týká také použití sloučenin obecného vzorce 1 k barvení (ve shora uvedeném smyslu) těchto materiálů popřípadě způsobu barvení takovýchto materiálů o sobě obvyklými postupy, při nichž se jako barviva používá sloučeniny obecného vzorce 1. Výhodně přicházejí tyto materiály k barvení ve formě vláknitých materiálů, zejména ve formě textilních vláken, jako přízí, návinů, tkanin a pleteného zboží.

Materiály, které obsahují hydroxylové skupiny jsou představovány přírodními, regenerovanými nebo syntetickými materiály, které obsahují hydroxylové skupiny, jako například celulóзовými vláknitými materiály nebo materiály z regenerované celulózy a polyvinylalkoholy. Celulóзовými vláknitými materiály jsou výhodně bavlna, avšak také jiná rostlinná vlákna, jako len, konopí, juta a vlákna rámie. Regenerovanými celulóзовými vlákny jsou například buničinnová stříž a viskóзовé hedvábí.

Materiály obsahujícími karboxemidoskupiny jsou například syntetické polyamidy, jako polyamid-6,6, polyamid-6, polyamid-11 a polyamid-4, a polyuretany, zejména ve formě vláken, nebo přírodní polyamidy, například vlna a další živočišná vlákna, hedvábí a usně.

Komplexy mědi s disazosloučeninami vyráběné podle vynálezu se aplikují a fixují na uvedené substráty, zejména na uvedené vláknité materiály způsoby aplikace, které jsou známé pro barviva rozpustná ve vodě, zejména pro barviva reaktivní vůči vlákně.

Tak se dosáhne pomocí těchto barviv na celulóзовých vláknech vytehovacím postupem za použití nejrozličnějších činidel vázajících kyseliny a popřípadě za přídavku neutrálních solí, jako chloridu sodného nebo sírenu sodného, velmi dobrých výtěžností barviva jakož i výtečné barevné skladby. Barvení se provádí při teplotách mezi 40 a 105 °C, popřípadě při teplotách až do 120 °C za tlaku, popřípadě v přítomnosti obvyklých pomocných prostředků používaných při barvení, ve vodné lázni.

Přitom lze postupovat také tak, že se materiál vnese do teplé lázně a tato lázeň se pozvolna zahřívá na požadovanou teplotu barvení a barvicí proces se dokončí při této teplotě. Neutrální soli urychlující vytahování barviva se mohou do lázně přidávat popřípadě také teprve po dosažení vlastní teploty barvení.

Klocovacím postupem se na celulóзовých vláknech dosáhne rovněž výtečných výtěžností barviva, přičemž fixování barviva se může provádět prodlevou při teplotě místnosti nebo při zvýšené teplotě, například při teplotě až do 60 °C, peřením nebo suchým teplem obvyklým způsobem.

Rovněž obvyklými způsoby tisku pro celulóзовá vlákna, které se mohou provádět jednofázově - například potiskováním tiskací pastou obsahující hydrogenuhličitelný sodný nebo jiné činidlo vázající kyselinu, a následujícím peřením při teplotě 100 až 103 °C, nebo dvofázově - například potiskováním neutrální nebo slabě kyselé tiskací barvou, následující fixací buď zavedením do horké alkalické lázně obsahující elektrolyt nebo překlácováním alkalickou klocovací lázní obsahující elektrolyt a následující prodlevou nebo peřením nebo působením suchého tepla na potištěný materiál, se získají barevně intenzivní tisky s dobrým stavem kontur a s jasným bílým fondem. Kvalita tisků je jen málo závislá na podmínkách fixace. Stupně fixace dosahované jak při barvení tak i při potiskování jsou při použití sloučenin podle vynálezu velmi vysoké.

Vedle obvyklé vodní páry o teplotě 100 až 103 °C je možno používat také přehřáté páry a tlakové páry o teplotě až do 160 °C. Při fixaci pomocí suchého tepla se při obvyklých způsobech termofixace používá horkého vzduchu o teplotě 120 až 200 °C.

Činidly vázajícími kyselinu a činidly umožňujícími fixaci sloučenin vyrobených podle vynálezu na celulóзовá vlákna, jsou například ve vodě rozpustné bazické soli alkalických kovů a rovněž kovů alkalických zemin s anorganickými a organickými kyselinami nebo sloučeninami, které ze tepla uvolňují alkálii. Uvést nutno zejména hydroxidy alkalických kovů a soli alkalických kovů se slabými až středně silnými anorganickými nebo organickými kyselinami, přičemž sloučeninami alkalických kovů jsou méně výhodně sloučeniny sodné a sloučeniny draselné. Takovými činidly vázajícími kyselinu jsou např. hydroxid sodný, hydroxid draselný, uhličitelný sodný, hydrogenuhličitelný sodný, uhličitelný draselný, mravenčen sodný, primární fosforečnan sodný, sekundární fosforečnan sodný, natriumtrichloracetát, vodní sklo a terciární fosforečnan sodný.

Působením činidel vázajících kyseliny na sloučeniny vyráběné podle tohoto vynálezu, popřípadě za tepla, se sloučeniny podle vynálezu chemicky váží na celulóзовá vlákna. Zejména vybarvení na celulóзовých vláknech vykazují po obvyklé dodatečné úpravě vymáchním k odstranění nefixovaných podílů výtečné mokré stálosti.

Pokud jde o barevné chování sloučenin vyráběných podle tohoto vynálezu pak nutno zejména zdůraznit, že se vyznačují dobrou stabilitou v tiskacích pastách a v klocovacích lázních, i za přítomnosti alkálie, velmi dobrými vyťahovacími schopnostmi z dlouhé lázně, dobrou barevnou skladbou za použití obvyklých způsobů barvení a tisku, stejnou sytostí barvy při barvení bavlny a vláken z regenerované celulózy, rovnoměrným vzhledem vybarveného zboží, které bylo vybarveno nebo potištěno pomocí sloučenin podle tohoto vynálezu a rovněž stejnou kvalitou vybarvení z dlouhé lázně při přidávání různých množství elektrolytů. Nefixované podíly barviva se dají snadno vymýt.

Vybarvování polyuretanových vláken a polyamidových vláken se provádí obvykle z kyselého prostředí. Tak lze přidat do barvicí lázně například kyselinu octovou nebo/a síran amonný nebo kyselinu octovou a octan amonný nebo octan sodný k dosažení požadovaného pH. K dosažení dobré rovnoměrnosti vybarvení se doporučuje přidávek obvyklých egalizačních pomocných prostředků, jako například prostředků na bázi reakčního produktu kyanurchloridu s trojnásobkem molárního množství aminobenzensulfonové kyseliny nebo/a aminonafthalensulfonové kyseliny nebo/a na bázi reakčního produktu například stearyleminu s etylenoxidem. Zpravidla se vybarvovaný materiál vnese při teplotě asi 40 °C do slabě alkalické lázně, nějaký čas se v této lázni uvádí do pohybu, potom se barvicí lázeň upraví na slabě kyselou hodnotu pH, výhodně pomocí kyseliny octové, a vlastní barvení se provádí při teplotě mezi 60 a 100 °C. Barvení se může provádět také při teplotách až do 120 °C za tlaku.

Komplexy mědi s disazosloučeninami podle vynálezu se vyznačují vysokým stupněm fixace při barvení a potiskování vláknitých materiálů. Tato skutečnost je z praktického hlediska velmi užitečná z důvodů ekonomických, energetických a ekologických, protože lepší využití používaného barviva je stejně významné jako energeticky méně náročnější, snazší zachycování sníženého nefixovaného podílu barviva a menší zatížení odpadních vod.

Vybarvení a tisky dosahované za použití komplexů mědi s disazosloučeninami vyrobenými podle tohoto vynálezu, se vyznačují jasnými odstíny. Zejména vybarvení a tisky na celulóзовých vláknitých materiálech mají, jak již bylo uvedeno, vysokou barevnou intenzitu, a kromě toho mají dobrou až velmi dobrou stálost na světle a velmi dobré mokré stálosti, jako je stálost v prádle, ve valše, ve vodě, v mořské vodě a v potu, dále dobrou stálost plisování, při žehlení a v otěru.

Následující příklady slouží k objasnění tohoto vynálezu. Díly a procenta jsou měněny hmotnostně, pokud není uvedeno jinak. Díly hmotnostní jsou k dílům objemovým v poměru jako kilogram ku litru.

Sloučeniny uváděné v následujících příkladech formou vzorců jsou znázorněny ve formě volných kyselin. Obecně se tyto sloučeniny vyrábějí a izolují ve formě svých sodných nebo draselných solí a ve formě svých solí se rovněž používají při barvení. Rovněž tak se mohou výchozí sloučeniny a složky uváděné v následujících příkladech, zejména v příkladech shrnutých v tabulce, ve formě volné kyseliny používat při syntéze jako takové nebo ve formě svých solí, výhodně ve formě solí s alkalickými kovy, jako ve formě solí sodných nebo draselných.

P ř í k l a d 1

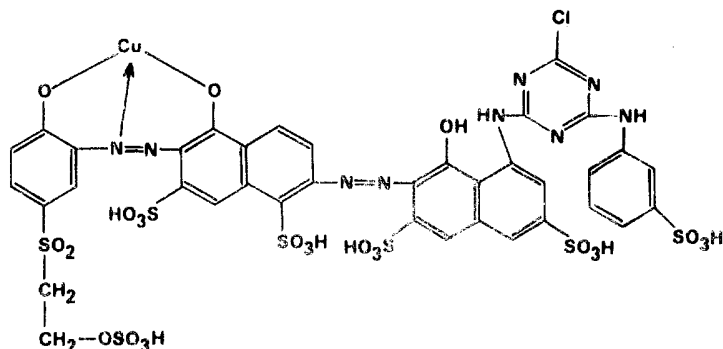
a) 14,9 dílu 4-beta-sulfatoethylsulfonyl-2-amino fenolu se suspenduje ve směsi 50 dílů vody a 25 dílů ledu a suspenze se rozpustí přidáním 3,3 dílu uhličitane sodného. Potom se přidá 10,3 objemového dílu vodného 5N roztoku dusitanu sodného, a vše se nechá přitékat ke směsi 13 dílů objemových 31% vodné chlorovodíkové kyseliny a 100 dílů ledu za neustálého míchání, přičemž se teplota udržuje na 0 až 5 °C. Reakční směs se dále míchá 30 minut při této teplotě. Potom se přidáním hydrogenuhličitane sodného

upraví hodnota pH na 5,8 až 6,2. Potom se přidá 16 dílů 6-amino-1-naftol-3,5-disulfonové kyseliny za míchání, hodnota pH se upraví na 6,8 a kopulační reakce se dále provádí při teplotě mezi 5 a 10 °C a za dodržování uvedeného pH za míchání po dobu několika hodin a dokončí se. Potom se přidá 11,5 dílu objemového vodného 5N roztoku dusitanu sodného a směs se vmíchá do směsi sestávající z 15 dílů objemových 31% vodné chlorovodíkové kyseliny a 300 dílů ledu. Reakční směs se dále míchá ještě 60 minut při teplotě 0 až 5 °C, nadbytek kyseliny dusité se obvyklým způsobem rozloží přidávkem amidosulfonové kyseliny a pomocí hydrogenuhlíčitanu sodného se hodnota pH upraví na 6.

b) Odděleně se vyrobí následující reakční roztok:

16 dílů 1-amino-8-naftol-3,6-disulfonové kyseliny se za míchání suspenduje ve 150 dílech vody o teplotě asi 10 °C. Potom se při teplotě mezi 0 a 10 °C vmíchá 9,7 dílu 2,4,6-trichlor-s-triazinu, a reakční směs se dále míchá dvě hodiny při hodnotě pH mezi 2 až 2,5 (udržované přidáváním hydrogenuhlíčitanu sodného), potom se vyčeří a do roztoku se vlije 8,65 dílu snilin-3-sulfonové kyseliny v 75 dílech vody a 25 objemových dílech vodného 2N roztoku hydroxidu sodného. Reakční směs se míchá při teplotě mezi 35 a 40 °C 6 hodin při hodnotě pH mezi 4 a 4,5.

c) Roztok diazoniové soli aminozosloučeniny vyrobený podle odstavce a) a roztok dvojnásobného kondenzačního produktu vyrobený podle odstavce b) se spojí při teplotě asi 5 °C a reakční směs se při teplotě 8 až 10 °C a při pH 5,5 až 6,5 dále míchá několik hodin až do ukončení kopulační reakce. Potom se přidá 12,5 dílu krystalického síranu měďnatého a 8,5 dílu krystalického octanu sodného, směs se míchá při teplotě 25 až 35 °C asi 2 hodiny při hodnotě pH mezi 4,5 a 5,0. Roztok disazosloučeniny, který se získá, se vyčeří filtrací přes 5 dílů křemeliny a přidáním asi 380 dílů chloridu draselného do filtrátu se vysráží disazosloučeniny podle vynálezu. Po odfiltrování, vysušení a rozemletí se získá modročerný prášek, který obsahuje sůl alkalického kovu, převážně sůl draselnou, komplexu mědi s disazosloučeninou vzorce

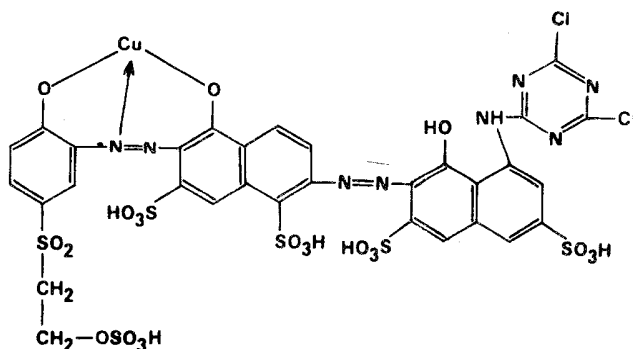


Získaný produkt vykazuje velmi dobré vlastnosti barvive reaktivního vůči vláknu a vybarvuje materiály uvedené v popise, jako například bavlnu, ze požití aplikačních metod obvyklých v technice, zejména za použití aplikačních a fixačních metod obvyklých při barvení a tisku pro barviva reaktivní vůči vláknům, v barevně intenzivních tmavomodrých odstínech s velmi dobrými stálostmi, z nichž nutno zdůraznit zejména stálost na světle, stálost v prádle, stálost ve vodě, stálost v potu jakož i stálost v chlorové vodě.

P ř í k l a d 2

Za účelem výroby komplexu mědi s disazosloučeninou podle vynálezu se postupuje podle způsobu, který je popsán v příkladu 1, avšak v příkladu 1b) popisovaný roztok se nahradí roztokem primárního kondenzačního produktu 2,4,6-trichlor-s-triazinu a 1-amino-8-naftol-3,6-disulfonové kyseliny v ekvivalentním množství.

Získá se odpovídající sůl sloučeniny dále uvedeného vzorce s alkalickým kovem



kteřá má rovněž velmi dobré vlastnosti barviva reaktivního vůči vláknům a za použití aplikačních a fixačních metod obvyklých v technice pro barviva reaktivní vůči vláknu skýtá například na bavlněných materiálech vybarvení a tisky v červenavých odstínech námořnické modři s velmi dobrými stálostmi při upotřebení a při výrobě, z nichž lze zdůraznit zejména stálost na světle, stálost ve vodě, stálost v prádle a stálost v potu.

P ř í k l a d y 3 až 66

Komplexy mědi s disazosloučeninami podle vynálezu charakterizované v následujících příkladech, které jsou shrnuty v tabulce, svými výchozími látkami (aminofenolem odpovídajícím obecnému vzorci 10 jako diazosložkou, aminonaftolsulfonovou kyselinou odpovídající obecnému vzorci 14 jako kopulačeschopnou a diazotovatelnou střední složkou a 1-(halogentriazinylamino)-8-naftol-3,6- nebo -4,6-disulfonovou kyselinou odpovídající obecnému vzorci 4 jako koncovou kopulační složkou) se vyrábějí rovněž způsobem podle vynálezu, například způsobem uvedeným v příkladu 1 reakcí těchto výchozích sloučenin a následujícím měděním pomocí sloučeniny poskytující měď.

Tyto komplexy mědi s disazosloučeninami, vyráběné postupem podle vynálezu, mají rovněž velmi dobré vlastnosti barviv reaktivních vůči vláknu a na vláknitých materiálech uvedených v popisované části, zejména na celulóзовých vláknitých materiálech, poskytují za použití aplikačních a fixačních metod obvyklých pro barviva reaktivní vůči vláknu, vybarvení a tisky s velmi dobrými aplikačně technickými vlastnostmi a stálostmi v odstínech, které jsou například pro bavlnu, uvedeny pro každý z příkladů shrnutých v tabulce.

Tyto výchozí látky jsou uváděny ve formě volné kyseliny; tyto látky se při syntéze mohou používat jako takové, stejně tak jako ve formě svých solí, výhodně ve formě solí s alkalickými kovy, jako jsou soli sodné nebo soli draselné.

Příklad číslo	Aminofenol odpoví- dající vzorci 10	Aminonaftolsulfonová kyselina odpovídající vzorci 14	Halogentriazinyl- aminonaftol odpo- vídající vzorci 4	Barevný odstín na bavlně
3	4-beta-sulfatoethyl- sulfonyl-2-amino- fenol	6-amino-1-naftol-3- sulfonová kyselina	1-(4'-6'-dichlor- -s-triazin-2'-yl)- amino-3,6-disulfo- -8-naftol	tmavomodrý
4	5-beta-sulfatoethyl- sulfonyl-2-amino- fenol	6-amino-1-naftol-3- sulfonová kyselina	1-(4'-6'-dichlor- -s-triazin-2'-yl)- amino-3,6-disulfo- -8-naftol	tmavomodrý
5	4-beta-sulfatoethyl- sulfonyl-2-aminofe- nol-6-sulfonová kyselina	6-amino-1-naftol-3- sulfonová kyselina	1-(4'-6'-dichlor- -s-triazin-2'-yl)- amino-3,6-disulfo- -8-naftol	tmavomodrý
6	4-vinylsulfonyl-2- -aminofenol	6-amino-1-naftol-3- sulfonová kyselina	1-(4'-6'-dichlor- -s-triazin-2'-yl)- amino-3,6-disulfo- -8-naftol	tmavomodrý
7	5-vinylsulfonyl-2- -aminofenol	6-amino-1-naftol-3- -sulfonová kyselina	1-(4'-6'-dichlor- -s-triazin-2'-yl)- amino-3,6-disulfo- -8-naftol	tmavomodrý
8	4-vinylsulfonyl-2- -aminofenol-6-sulfo- nová kyselina	6-amino-1-naftol-3- -sulfonová kyselina	1-(4'-6'-dichlor- -s-triazin-2'-yl)- amino-3,6-disulfo- -8-naftol	tmavomodrý
9	4-beta-tiosulfato- ethyl-sulfonyl-2- -aminofenol	6-amino-1-naftol-3- -sulfonová kyselina	1-(4'-6'-dichlor- -s-triazin-2'-yl)- amino-3,6-disulfo- -8-naftol	tmavomodrý
10	5-beta-tiosulfato- ethyl-sulfonyl-2- -aminofenol	6-amino-1-naftol-3- -sulfonová kyselina	1-(4'-6'-dichlor- -s-triazin-2'-yl)- amino-3,6-disulfo- -8-naftol	tmavomodrý
11	4-beta-tiosulfato- ethyl-sulfonyl-2- -aminofenol-6- -sulfonová kyselina	6-amino-1-naftol-3- -sulfonová kyselina	1-(4'-6'-dichlor- -s-triazin-2'-yl)- amino-3,6-disulfo- -8-naftol	tmavomodrý
12	4-beta-sulfatoethyl- sulfonyl-2-amino- fenol	6-amino-1-naftol-3- -sulfonová kyselina	1-[4'-chlor-6'-(3'- -sulfofenylamino)- -s-triazin-2'-yl]- amino-3,6-disulfo- -8-naftol	tmavomodrý
13	5-beta-sulfatoethyl- sulfonyl-2-amino- fenol	6-amino-1-naftol-3- -sulfonová kyselina	1-[4'-chlor-6'-(3'- sulfofenylamino)- -s-triazin-2'-yl]- amino-3,6-disulfo- -8-naftol	tmavomodrý
14	4-beta-sulfatoethyl- sulfonyl-2-amino- fenol-6-sulfono- vá kyselina	6-amino-1-naftol-3- -sulfonová kyselina	1-[4'-chlor-6'-(3'- sulfofenylamino)- -s-triazin-2'-yl]- amino-3,6-disulfo- -8-naftol	tmavomodrý
15	4-beta-sulfatoethyl- sulfonyl-2-amino- fenol	6-amino-1-naftol-3- -sulfonová kyselina	1-(4'-chlor-6'- -amino-s-triazin- -2'-yl)amino-3,6- -disulfo-8-naftol	tmavomodrý
16	5-beta-sulfatoethyl- sulfonyl-2-amino- fenol	6-amino-1-naftol-3- -sulfonová kyselina	1-(4'-chlor-6'- -amino-s-triazin- -2'-yl)amino-3,6- -disulfo-8-naftol	tmavomodrý
17	4-beta-sulfatoethyl- sulfonyl-2-amino- fenol-6-sulfonová kyselina	6-amino-1-naftol-3- -sulfonová kyselina	1-(4'-chlor-6'- -amino-s-triazin- -2'-yl)amino-3,6- -disulfo-8-naftol	tmavomodrý

Příklad číslo	Aminofenol odpovídající vzorci 10	Aminonáftolsulfonová kyselina odpovídající vzorci 14	Halogentriazinyl-aminonáftol odpovídající vzorci 4	Barevný odstín na bežně
18	4-beta-sulfatoethyl-sulfonyl-2-amino-fenol	6-amino-1-naftol-3-sulfonová kyselina	1-[4'-chlor-6'-(3'-beta-sulfatoethyl-sulfonylfenyl-amino)-s-triazin-2'-yl]-amino-3,6-disulfo-8-naftol	námořnická modř
19	5-beta-sulfatoethyl-sulfonyl-2-amino-fenol	6-amino-1-naftol-3-sulfonová kyselina	1-[4'-chlor-6'-(3'-beta-sulfatoethyl-sulfonyl-fenyl-amino)-s-triazin-2'-yl]-amino-3,6-disulfo-8-naftol	námořnická modř
20	4-beta-sulfatoethyl-sulfonyl-2-amino-fenol-6-sulfonová kyselina	6-amino-1-naftol-3-sulfonová kyselina	1-[4'-chlor-6'-(3'-beta-sulfatoethyl-sulfonylfenylamino)-s-triazin-2'-yl]-amino-3,6-disulfo-8-naftol	námořnická modř
21	4-beta-sulfatoethyl-sulfonyl-2-amino-fenol	6-amino-1-naftol-3-sulfonová kyselina	1-[4'-chlor-6'-(4'-beta-sulfatoethyl-sulfonylfenylamino)-s-triazin-2'-yl]-amino-3,6-disulfo-8-naftol	námořnická modř
22	5-beta-sulfatoethyl-sulfonyl-2-amino-fenol	6-amino-1-naftol-3-sulfonová kyselina	1-[4'-chlor-6'-(4'-beta-sulfatoethyl-sulfonylfenylamino)-s-triazin-2'-yl]-amino-3,6-disulfo-8-naftol	námořnická modř
23	4-beta-sulfatoethyl-sulfonyl-2-amino-fenol-6-sulfonová kyselina	6-amino-1-naftol-3-sulfonová kyselina	1-[4'-chlor-6'-(4'-beta-sulfatoethyl-sulfonylfenylamino)-s-triazin-2'-yl]-amino-3,6-disulfo-8-naftol	námořnická modř
24	4-beta-sulfatoethyl-sulfonyl-2-amino-fenol	6-amino-1-naftol-3-sulfonová kyselina	1-[4'-chlor-6'-(N-metyl-N-fenylamino)-s-triazin-2'-yl]-amino-3,6-disulfo-8-naftol	tmavomodrý
25	5-beta-sulfatoethyl-sulfonyl-2-amino-fenol	6-amino-1-naftol-3-sulfonová kyselina	1-[4'-chlor-6'-(N-metyl-N-fenylamino)-s-triazin-2'-yl]-amino-3,6-disulfo-8-naftol	tmavomodrý
26	4-beta-sulfatoethyl-sulfonyl-2-amino-fenol-6-sulfonová kyselina	6-amino-1-naftol-3-sulfonová kyselina	1-[4'-chlor-6'-(N-metyl-N-fenylamino)-s-triazin-2'-yl]-amino-3,6-disulfo-8-naftol	tmavomodrý
27	4-beta-sulfatoethyl-sulfonyl-2-amino-fenol	6-amino-1-naftol-3-sulfonová kyselina	1-[4'-chlor-6'-(4'-sulfofenylamino)-triazin-2'-yl]-amino-3,6-disulfo-8-naftol	tmavomodrý
28	5-beta-sulfatoethyl-sulfonyl-2-amino-fenol	6-amino-1-naftol-3-sulfonová kyselina	1-[4'-chlor-6'-(4'-sulfofenylamino)-triazin-2'-yl]-amino-3,6-disulfo-8-naftol	tmavomodrý
29	4-beta-sulfatoethyl-sulfonyl-2-amino-fenol-6-sulfonová kyselina	6-amino-1-naftol-3-sulfonová kyselina	1-[4'-chlor-6'-(4'-sulfofenylamino)-triazin-2'-yl]-amino-3,6-disulfo-8-naftol	tmavomodrý
30	4-beta-sulfatoethyl-sulfonyl-2-amino-fenol	6-amino-1-naftol-3-sulfonová kyselina	1-(4'-chlor-6'-etyl-aminotriazin-2'-yl)-amino-3,6-disulfo-8-naftol	tmavomodrý

Příklad číslo	Aminofenol odpovídající vzorci 10	Aminonaftolsulfonová kyselina odpovídající vzorci 14	Halogentriazinylaminonaftol odpovídající vzorci 4	Barevný odstín na bavlně
31	4-beta-sulfatoethylsulfonfyl-2-amino-fenol-6-sulfonová kyselina	6-amino-1-naftol-3-sulfonová kyselina	1-(4'-chlor-6'-etylaminotriazin-2-yl)amino-3,6-disulfo-8-naftol	tmavomodrý
32	4-beta-sulfatoethylsulfonfyl-2-amino-fenol	6-amino-1-naftol-3-sulfonová kyselina	1-[4'-chlor-6'-(N-metyl-N-beta-sulfatoethylamino)-triazin-2-yl]amino-3,6-disulfo-8-naftol	tmavomodrý
33	5-beta-sulfatoethylsulfonfyl-2-amino-fenol	6-amino-1-naftol-3-sulfonová kyselina	1-[4'-chlor-6'-(N-metyl-N-beta-sulfatoethylamino)-triazin-2-yl]amino-3,6-disulfo-8-naftol	tmavomodrý
34	4-beta-sulfatoethylsulfonfyl-2-amino-fenol-6-sulfonová kyselina	6-amino-1-naftol-3-sulfonová kyselina	1-[4'-chlor-6'-(N-metyl-N-beta-sulfatoethylamino)-triazin-2-yl]amino-3,6-disulfo-8-naftol	tmavomodrý
35	4-beta-sulfatoethylsulfonfyl-2-amino-fenol	6-amino-1-naftol-3-sulfonová kyselina	1-[4'-chlor-6'-(beta-sulfoethyl)amino-triazin-2-yl]amino-3,6-disulfo-8-naftol	tmavomodrý
36	5-beta-sulfatoethylsulfonfyl-2-amino-fenol	6-amino-1-naftol-3-sulfonová kyselina	1-[4'-chlor-6'-(beta-sulfoethyl)amino-triazin-2-yl]amino-3,6-disulfo-8-naftol	tmavomodrý
37	4-beta-sulfatoethylsulfonfyl-2-amino-fenol-6-sulfonová kyselina	6-amino-1-naftol-3-sulfonová kyselina	1-[4'-chlor-6'-(beta-sulfoethyl)amino-triazin-2-yl]amino-3,6-disulfo-8-naftol	tmavomodrý
38	4-beta-sulfatoethylsulfonfyl-2-amino-fenol	6-amino-1-naftol-3-sulfonová kyselina	1-(4',6'-dibromtriazin-2-yl)amino-3,6-disulfo-8-naftol	modrý
39	4-beta-sulfatoethylsulfonfyl-2-amino-fenol	6-amino-1-naftol-3-sulfonová kyselina	1-[4'-brom-6'-(N-metyl-N-beta-sulfoethylamino)-triazin-2-yl]-amino-3,6-disulfo-8-naftol	tmavomodrý
40	4-beta-sulfatoethylsulfonfyl-2-amino-fenol	6-amino-1-naftol-3-sulfonová kyselina	1-(4'-chlor-6'-beta-sulfatoethylamino-triazin-2-yl)-amino-3,6-disulfo-8-naftol	tmavomodrý
41	5-beta-sulfatoethylsulfonfyl-2-amino-fenol	6-amino-1-naftol-3-sulfonová kyselina	1-(4'-chlor-6'-beta-sulfatoethylamino-triazin-2-yl)-amino-3,6-disulfo-8-naftol	tmavomodrý
42	4-beta-sulfatoethylsulfonfyl-2-amino-fenol-6-sulfonová kyselina	6-amino-1-naftol-3-sulfonová kyselina	1-(4'-chlor-6'-beta-sulfatoethylamino-triazin-2-yl)-amino-3,6-disulfo-8-naftol	tmavomodrý
43	4-beta-sulfatoethylsulfonfyl-2-amino-fenol	6-amino-1-naftol-3-sulfonová kyselina	1-[4'-chlor-6'-(3'-metylfenylamino)-triazin-2-yl]amino-3,6-disulfo-8-naftol	tmavomodrý
44	5-beta-sulfatoethylsulfonfyl-2-amino-fenol	6-amino-1-naftol-3-sulfonová kyselina	1-[4'-chlor-6'-(3'-metylfenylamino)-triazin-2-yl]amino-3,6-disulfo-8-naftol	tmavomodrý

Příklad číslo	Aminofenol odpovídající vzorci 10	Aminonaftolsulfonová kyselina odpovídající vzorci 14	Halogentriazinyl-aminonaftol odpovídající vzorci 4	Barevný odstín na bevlně
45	4-beta-sulfatoethyl-sulfonyl-2-amino-fenol-6-sulfonová kyselina	6-amino-1-naftol-3-sulfonová kyselina	1-[4'-chlor-6'- -(3'-metylfenyl- amino)triazin-2'- -yl]amino-3,6-di- sulfo-8-naftol	tmavomodrý
46	4-beta-sulfatoethyl-sulfonyl-2-amino-fenol-6-sulfonová kyselina	7-amino-1-naftol-3-sulfonová kyselina	1-[4'-chlor-6'- -(3'-metylfenyl- amino)triazin-2'- -yl]amino-3,6-di- sulfo-8-naftol	tmavomodrý
47	4-beta-sulfatoethyl-sulfonyl-2-amino-fenol-6-sulfonová kyselina	7-amino-1-naftol-3-sulfonová kyselina	1-[4'-chlor-6'- -(3'-sulfofenyl- amino)triazin-2'- -yl]amino-3,6-di- sulfo-8-naftol	červenavě modrý
48	4-beta-sulfatoethyl-sulfonyl-2-amino-fenol	7-amino-1-naftol-3-sulfonová kyselina	1-[4'-chlor-6'- -(3'-sulfofenyl- amino)triazin-2'- -yl]amino-3,6-di- sulfo-8-naftol	červenavě modrý
49	5-beta-sulfatoethyl-sulfonyl-2-amino-fenol	7-amino-1-naftol-3-sulfonová kyselina	1-[4'-chlor-6'- -(3'-sulfofenyl- amino)triazin-2'- -yl]amino-3,6-di- sulfo-8-naftol	červenavě modrý
50	5-beta-sulfatoethyl-sulfonyl-2-amino-fenol	7-amino-1-naftol-3,6-disulfonová kyselina	1-[4'-chlor-6'- -(3'-sulfofenyl- amino)triazin-2'- -yl]amino-3,6-di- sulfo-8-naftol	modrý
51	4-beta-sulfatoethyl-sulfonyl-2-amino-fenol	7-amino-1-naftol-3,6-disulfonová kyselina	1-[4'-chlor-6'- -(3'-sulfofenyl- amino)triazin-2'- -yl]amino-3,6-di- sulfo-8-naftol	modrý
52	4-beta-sulfatoethyl-sulfonyl-2-amino-fenol-6-sulfonová kyselina	7-amino-1-naftol-3,6-disulfonová kyselina	1-[4'-chlor-6'- -(3'-sulfofenyl- amino)triazin-2'- -yl]amino-3,6-di- sulfo-8-naftol	modrý
53	5-beta-sulfatoethyl-sulfonyl-2-amino-fenol	6-amino-1-naftol-3,5-disulfonová kyselina	1-[4'-chlor-6'- -(3'-sulfofenyl- amino)triazin-2'- -yl]amino-3,6-di- sulfo-8-naftol	tmavomodrý
54	4-beta-sulfatoethyl-sulfonyl-2-amino-fenol-6-sulfonová kyselina	6-amino-1-naftol-3,5-disulfonová kyselina	1-[4'-chlor-6'- -(3'-sulfofenyl- amino)triazin-2'- -yl]amino-3,6-di- sulfo-8-naftol	tmavomodrý
55	4-beta-sulfatoethyl-sulfonyl-2-amino-fenol-6-sulfonová kyselina	6-amino-1-naftol-3,5-disulfonová kyselina	1-[4'-chlor-6'- -(N-metyl-N-fenyl- amino)triazin-2'- -yl]amino-3,6-di- sulfo-8-naftol	tmavomodrý
56	5-beta-sulfatoethyl-sulfonyl-2-amino-fenol	6-amino-1-naftol-3,5-disulfonová kyselina	1-[4'-chlor-6'- -(N-metyl-N-fenyl- amino)triazin-2'- -yl]amino-3,6-di- sulfo-8-naftol	tmavomodrý
57	4-beta-sulfatoethyl-sulfonyl-2-amino-fenol	6-amino-1-naftol-3,5-disulfonová kyselina	1-[4'-chlor-6'- -(N-metyl-N-fenyl- amino)triazin-2'- -yl]amino-3,6-di- sulfo-8-naftol	tmavomodrý

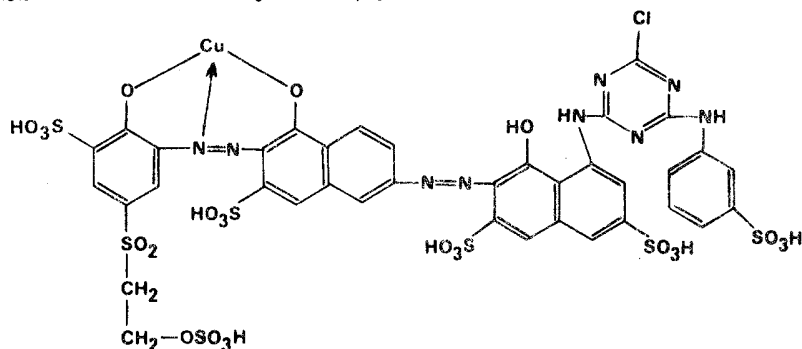
Příklad číslo	Aminofenol odpovídající vzorci 10	Aminonaftolsulfonová kyselina odpovídající vzorci 14	Halogentriazinyl-aminonaftol odpovídající vzorci 4	Barevný odstín na bavlně
58	4-beta-sulfatoethyl-sulfonyl-2-amino-fenol	6-amino-1-naftol-3,5-disulfonová kyselina	1-(4'-chlor-6'-amino-triazin-2'-yl)amino-3,6-disulfo-8-naftol	tmavomodrý
59	5-beta-sulfatoethyl-sulfonyl-2-amino-fenol	6-amino-1-naftol-3,5-disulfonová kyselina	1-(4'-chlor-6'-aminotriazin-2'-yl)amino-3,6-disulfo-3-naftol	tmavomodrý
60	4-beta-sulfatoethyl-sulfonyl-2-amino-fenol-6-sulfonová kyselina	6-amino-1-naftol-3,5-disulfonová kyselina	1-(4'-chlor-6'-aminotriazin-2'-yl)amino-3,6-disulfo-8-naftol	tmavomodrý
61	4-beta-sulfatoethyl-sulfonyl-2-amino-fenol-6-sulfonová kyselina	6-amino-1-naftol-3-sulfonová kyselina	1-[4'-chlor-6'-3'-sulfofenyl-amino]triazin-2'-yl]-amino-4,6-disulfo-8-naftol	tmavomodrý
62	5-beta-sulfatoethyl-sulfonyl-2-amino-fenol	6-amino-1-naftol-3-sulfonová kyselina	1-[4'-chlor-6'-3'-sulfofenyl-amino]triazin-2'-yl]-amino-4,6-disulfo-8-naftol	tmavomodrý
63	4-beta-sulfatoethyl-sulfonyl-2-amino-fenol	6-amino-1-naftol-3-sulfonová kyselina	1-[4'-chlor-6'-3'-sulfofenyl-amino]triazin-2'-yl]amino-4,6-disulfo-8-naftol	tmavomodrý
64	4-beta-sulfatoethyl-sulfonyl-2-amino-fenol	6-amino-1-naftol-3-sulfonová kyselina	1-(4'-chlor-6'-aminotriazin-2'-yl)amino-4,6-disulfo-8-naftol	tmavomodrý
65	5-beta-sulfatoethyl-sulfonyl-2-amino-fenol	6-amino-1-naftol-3-sulfonová kyselina	1-(4'-chlor-6'-aminotriazin-2'-yl)amino-4,6-disulfo-8-naftol	tmavomodrý
66	4-beta-sulfatoethyl-sulfonyl-2-amino-fenol-6-sulfonová kyselina	6-amino-1-naftol-3-sulfonová kyselina	1-(4'-chlor-6'-aminotriazin-2'-yl)amino-4,6-disulfo-8-naftol	tmavomodrý

P ř í k l a d 67

a) Směs sestávající z roztoku 68,9 dílu komplexní sloučeniny mědi s 1-hydroxy-6-amino-2- [(2'-hydroxy-5'-beta-sulfatoethylsulfonyl)azo]naftalen-3,3'-disulfonovou kyselinou ve 350 dílech vody a z 22 dílů objemových vodného 5N roztoku dusitanu sodného se nechá přitékat při teplotě 5 až 10 °C za míchání do směsi 30 dílů objemových 31% chlorovodíkové kyseliny a 500 dílů ledu. Přitom se teplota udržuje při 5 až 10 °C. Reakční směs se ještě 60 minut dále míchá při této teplotě a potom se nadbytečná kyselina dusitá rozloží, jako obvykle, přidáním malého množství amidosulfonové kyseliny. Pomocí hydrogenuhlíkatu sodného se hodnota pH upraví na 5,9 až 6,1.

b) Odděleně od toho se připraví v příkladu 1b) popsany roztok sekundárního kondenzačního produktu z 1-amino-3-naftol-3,6-disulfonové kyseliny, kyanurchloridu a anilin-3-sulfonové kyseliny v dvojnásobném množství.

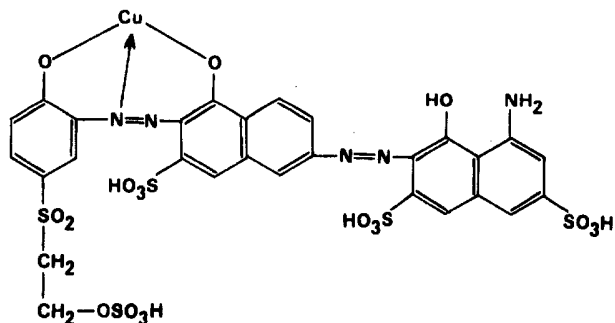
c) Roztok diazoniové soli komplexu mědi s azosloučeninou, vyrobený zde v odstavci a), se spojí při teplotě od 5 do 10 °C s roztokem sekundárního kondenzačního produktu, který byl připraven podle odstavce b). Reakční směs se míchá při pH 5,8 až 6,3 a při teplotě mezi 8 a 10 °C ještě několik hodin až do ukončení kopulační reakce. Potom se přidá 10 dílů křemeliny, roztok se zfiltruje při teplotě 35 až 40 °C a z filtrátu se chloridem draselným vysráží sloučenina podle vynálezu, odfiltruje se, vysuší se a roztřepe se. Získá se černý prášek, který vedle solí elektrolytu obsahuje sůl sloučeniny dále uvedeného vzorce s alkalickým kovem, převážně sůl draselnou sloučeniny vzorce



Tento produkt vykazuje jako barvivo velmi dobré vlastnosti a skýtá pomocí aplikačních a fixačních metod obvyklých v technice zejména pro barviva, které jsou reaktivní vůči vláknům, na materiálech uvedených v popise, zejména na vláknitých celulósových materiálech, jako je bavlna, barevně intenzivní tmavomodré vybarvení a tisky s velmi dobrými stálostmi, z nichž lze zdůraznit zejména stálost na světle, stálost v prádle, stálost ve vodě, stálost v potu, stálost v otěru, při žehlení a stálost v rozpouštědlech.

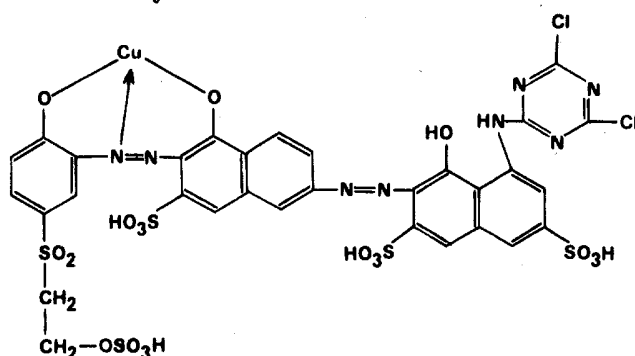
Tato komplexní sloučenina mědi s diazosloučeninou podle vynálezu je shodná se sloučeninou podle vynálezu, která je popsána v příkladu 14. Komplex mědi s monoazosloučeninou, který slouží jako výchozí látka, a který byl zmíněn na začátku od a), se může vyrobit postupem v německém patentním spise 2 049 664.

a) 93,8 dílu komplexu mědi s disazosloučeninou vzorce



(který lze vyrobit analogickým postupem podle příkladu 1 německého vykládacího spisu 1 644 155, přičemž se místo 39,7 dílu 1-acetylamino-8-naftol-3,6-disulfonové kyseliny použije 31,9 dílu 1-amino-8-naftol-3,6-disulfonové kyseliny), ve formě sodné nebo draselné soli, se rozpustí v 1 000 dílech vody při teplotě 50 °C. Roztok se upraví na hodnotu pH 3,0 až 3,5 a potom se ochladí na 5 až 10 °C. Potom se pozvolna přidá roztok 19,5 dílu kyanurchloridu ve 100 dílech objemových acetonu za udržování pH na konstantní hodnotě pomocí hydrogenuhlitanu sodného.

b) Po ukončení kondenzační reakce se roztok příděvkem hydrogenfosforečnenu sodného upraví na hodnotu pH 5,5 a potom se suší za rozprašování. Získá se černý prášek, který vedle solí elektrolytu obsahuje sůl sloučeniny dále uvedeného vzorce s alkalickým kovem, jako sůl sodnou sloučeniny vzorce



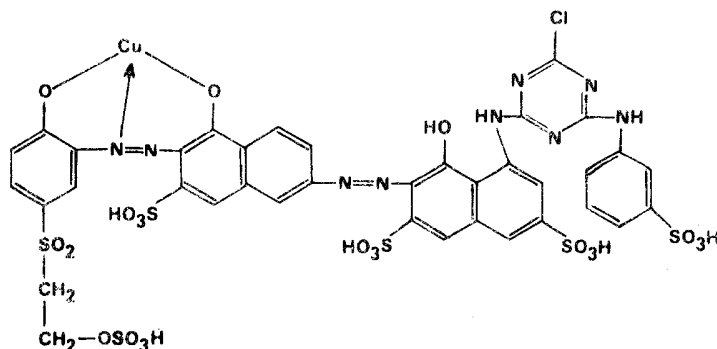
Získaný produkt má velmi dobré vlastnosti jako barvivo reaktivní vůči vláknu a poskytuje na vláknitých materiálech uvedených v popise, zejména na celulósových vláknitých materiálech, za použití způsobů barvení a tisku používaných v technice pro barviva, která jsou reaktivní vůči vláknu, barevně intenzivní, tmavomodré vybarvení a tisky, které mají velmi dobré stálosti, jako je zejména stálost na světle, stálost v prádle, stálost ve vodě, stálost v rozpouštědlech, stálost v otěru a stálost při žehlení.

Tento komplex mědi s disazosloučeninou podle vynálezu je shodný se sloučeninou podle vynálezu z příkladu 3.

Příklad 69

Za účelem výroby komplexu mědi s disazosloučeninou podle vynálezu se postupuje postupem popsaným v příkladu 68a) a po ukončení kondenzační reakce se přidá 17,3 dílu anilin-3-sulfonové kyseliny a druhá kondenzační reakce se provádí při teplotě 50 °C a při hodnotě pH 5,5 a 6,0 po dobu několika hodin. Potom se sloučenina podle vynálezu izoluje sušením za rozprašování.

Získá se černý prášek, který vedle solí elektrolytu obsahuje sůl sloučeniny dále uvedeného vzorce s alkalickým kovem, jako sůl sodnou sloučeniny vzorce

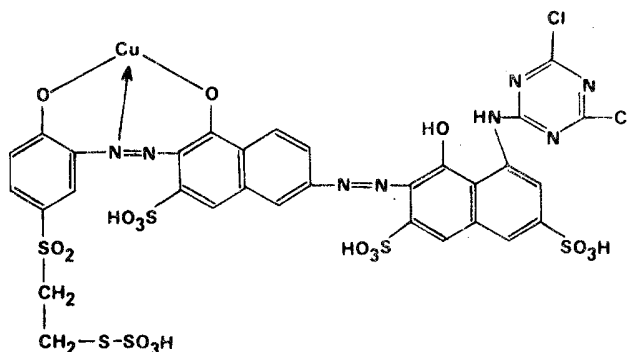


Tato sloučenina podle vynálezu vykazuje rovněž velmi dobré vlastnosti barviva reaktivního vůči vláknu a poskytuje na materiálech uvedených v popise, jako zejména na celulóзовých vláknitých materiálech, za použití způsobu barvení a tisku obvyklých v technice pro reaktivní barviva, barevně intenzivní vybarvení a tisky v tmavomodrém odstínu s velmi dobrými stálostmi, jako zejména s velmi dobrou stálostí na světle, v prádle, ve vodě, v rozpouštědlech a v otěru.

Tento komplex mědi s disazosloučeninou podle vynálezu je shodný se sloučeninou podle vynálezu z příkladu 12.

Příklad 70

Za účelem výroby komplexu mědi s disazosloučeninou podle vynálezu se postupuje podle postupu, který je popsán v příkladu 68, použije se však místo tam použitého komplexu mědi s disazosloučeninou obsahující beta-sulfatoethylsulfonylovou skupinu jako výchozí látky 9b, 4 dílu odpovídající sloučeniny obsahující beta-tiosulfatoethylovou skupinu, kterou lze připravit podle příkladu 8 německého zveřejněného spisu 1 544 541. Získá se sůl sloučeniny dále uvedeného vzorce s alkalickým kovem, jako sůl sodná sloučeniny vzorce

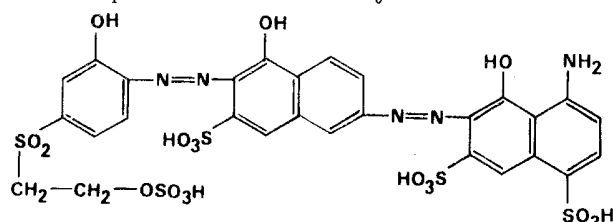


která má rovněž velmi dobré vlastnosti barviva reaktivního vůči vláknu a za použití způsobů barvení obvyklých v technice, poskytuje barevně intenzivní tmavomodré vybarvení a tisky s dobrými stálostmi, které jsou uvedeny pro barvivo z příkladu 68.

Tento tiosulfatoethylsulfonylderivát podle vynálezu je shodný se sloučeninou podle vynálezu z příkladu 9.

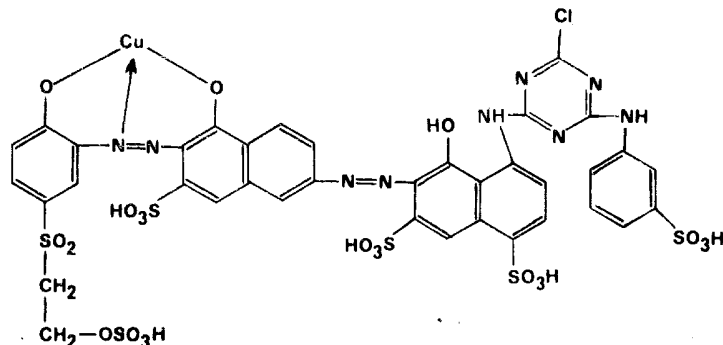
Příklad 71

Roztok 87,7 dílu kovuprosté disazosloučeniny vzorce



(která se může vyrobit analogicky podle způsobu, který je popsán v příkladu 1a) až 1c) v německém vykládacím spisu 1 344 241, přičemž se místo 50 dílů 1-amino-8-naftol-2,4-disulfonové kyseliny použije 50 dílů 1-amino-8-naftol-4,6-disulfonové kyseliny) v 900 dílech vody se při hodnotě pH 6 až 6,5 a při teplotě mezi 50 a 55 °C smísí s přidávkou primárního kondenzačního produktu z 18,4 dílu kyanurchloridu a 17,3 dílu anilin-3-sulfonové kyseliny.

Tato reakce se provádí při uvedené hodnotě pH a při uvedené teplotě až do dokončení kondenzace. Potom se přidá 25 dílů krystalického síranu měďnatého a 20 dílů krystalického octanu sodného a hodnota pH se udržuje ještě jednu hodinu na 5,5 až 6,5. Komplex mědi s disazosloučeninou podle vynálezu se pak vysolí přidáním chloridu sodného. Tento komplex - znázorněno ve formě volné kyseliny - má vzorec

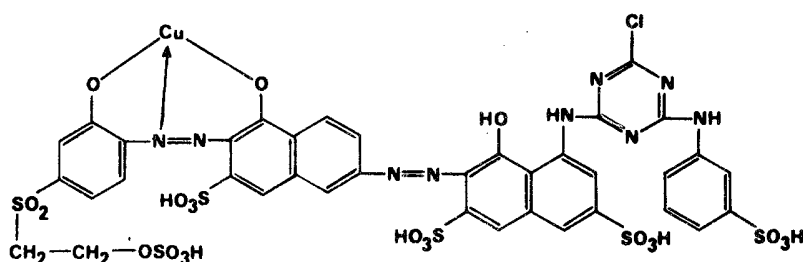


a skýtá pro své velmi dobré vlastnosti barviva reaktivního vůči vláknu na vláknitých materiálech uvedených v popise, jako zejména na celulóзовých vláknitých materiálech, za použití aplikačních metod obvyklých v technice, barevně intenzivní, tmavomodré vybarvení a tisky s velmi dobrými stálostmi.

Tato sloučenina je shodná se sloučeninou podle vynálezu z příkladu 63.

Příklad 72

80,2 dílu monoozasloučeniny, která byla získána alkalickou kopulací diazotované 6-amino-1-naftol-3-sulfonové kyseliny s 1-amino-8-naftol-3,6-disulfonovou kyselinou, se jako trojsodná sůl rozpustí v 900 dílech vody při teplotě 50 až 60 °C. Tento roztok se upraví na hodnotu pH 5,5 až 6,0. Potom se přidá primární kondenzační produkt z 18,4 dílu kyanurchloridu a 17,3 dílu anilin-3-sulfonové kyseliny a v reakci se pokračuje až k dosažení sekundárního kondenzačního produktu při této hodnotě pH (za přídavku hydrogenuhličitanu sodného) a při této teplotě. Po ukončení reakce se k získané reakční směsi přidá led až k dosažení teploty 15 až 20 °C. Potom se přidá roztok diazoniové soli, který byl získán diazotací 29,7 dílu 5-beta-sulfatoetyl-sulfonyl-2-aminofenolu obvyklým způsobem v kyselém roztoku a následující neutralizací, a provede se kopulační reakce při hodnotě pH 6,0 až 6,5 a při asi 20 °C. Po ukončení kopulace se přidáním malého množství kyseliny octové upraví hodnota pH na 5,1. Potom se přidá 25 dílů krystalického síranu měďnatého a 25 dílů krystalického octanu sodného. Reakční směs se dále míchá asi 4 hodiny při teplotě 35 až 40 °C, komplex mědi s disazosloučeninou podle vynálezu se vysráží chloridem sodným, odfiltruje se, vysuší a roztřepe se. Získá se černý prášek, který vedle elektrolytu obsahuje sodnou sůl sloučeniny vzorce

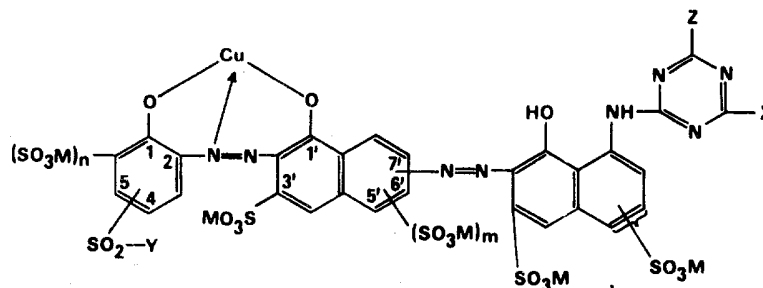


který má jako barvivo rovněž velmi dobré vlastnosti barviva reaktivního vůči vláknu a za použití aplikačních a fixačních metod uvedených v popise, poskytuje barevně intenzivní, tmavomodré vybarvení a tisky s dobrými stálostmi.

Tento komplex mědi s disazosloučeninou podle vynálezu je shodný se sloučeninou podle vynálezu z příkladu 13.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby ve vodě rozpustných, komplexů mědi s disazosloučeninami obecného vzorce 1



v němž

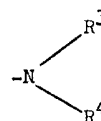
- m znamená číslo 0 nebo 1, přičemž v případě že $m = 0$, znamená tato skupina vodík,
 n znamená číslo 0 nebo 1, přičemž v případě, že $n = 0$, znamená tato skupina vodík,
 skupina $-SO_2-Y$ je vázána na benzenové jádro v poloze 5, jestliže n znamená nulu,
 nebo je vázána na benzenové jádro v poloze 4, jestliže n znamená nulu nebo 1,
 volná azoskupina může být vázána na střední naftalenové jádro v poloze 6' nebo v poloze 7';
 pokud m znamená číslo 1, je tato sulfoskupina vázána v poloze 5', jestliže azoskupina
 je v poloze 6', a je vázána v poloze 6', jestliže azoskupina je v poloze 7';
 X znamená atom chloru nebo atom bromu nebo skupinu vzorce 2a, 2b nebo 2c



(2a)



(2b)

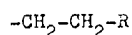


(2c)

ve kterých

- R^1 znamená atom vodíku nebo přímou nebo rozvětvenou alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, která je popřípadě substituována jedním nebo dvěma substituenty zvolenými ze skupiny tvořené acetylaminoskupinou, hydroxyskupinou, sulfatoskupinou, beta-sulfatoethylsulfonylovou skupinou, vinylsulfonylovou skupinou, beta-tiosulfatoethylsulfonylovou skupinou, alkoxykupinou s 1 až 4 atomy uhlíku, sulfoskupinou, kyselou skupinou, fenylovou skupinou, naftyllovou skupinou, dále fenylovou skupinou, která je sama substituována sulfoskupinou, karboxyskupinou, beta-sulfatoethylsulfonylovou skupinou, vinylsulfonylovou skupinou, beta-tiosulfatoethylsulfonylovou skupinou, alkylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku, alkoxykupinou s 1 až 4 atomy uhlíku, chlorem, sulfamoylovou skupinou nebo/a karbamoylovou skupinou a dále naftyllovou skupinou, která je sama substituována sulfoskupinou, karboxyskupinou, beta-sulfatoethylsulfonylovou skupinou, vinylsulfonylovou skupinou, beta-tiosulfatoethylsulfonylovou skupinou, alkoxykupinou s 1 až 4 atomy uhlíku, alkylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku, chlorem, sulfamoylovou skupinou nebo/a karbamoylovou skupinou, nebo znamená dále fenylovou nebo naftyllovou skupinu, která jsou popřípadě substituovány substituentem zvoleným ze skupiny, která je tvořena karboxyskupinou, sulfoskupinou, alkylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku, alkoxykupinou s 1 až 4 atomy uhlíku, hydroxyskupinou, chlorem, beta-sulfatoethylsulfonylovou skupinou, vinylsulfonylovou skupinou, beta-tiosulfatoethylsulfonylovou skupinou, alkanoylamino skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku v alkylovém zbytku a alkoxykarbonylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku v alkylové části,

- R^2 má význam uvedený pro symbol R^1 s výjimkou, že neznamená atom vodíku,
- R^3 a R^4 mají vzájemně stejné nebo navzájem rozdílné významy a
- R^3 znamená atom vodíku nebo alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, která je popřípadě substituována jedním nebo dvěma substituenty zvolenými ze skupiny, která je tvořena acetylaminoskupinou, hydroxyskupinou, sulfatoskupinou, beta-sulfatoethylsulfonylovou skupinou, vinylsulfonylovou skupinou, beta-tiosulfatoethylsulfonylovou skupinou, alkoxy skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku, sulfoskupinou, karboxyskupinou, fenylovou skupinou, naftyllovou skupinou, dále fenylovou skupinou, která je sama substituována sulfoskupinou, karboxyskupinou, beta-sulfatoethylsulfonylovou skupinou, vinylsulfonylovou skupinou, beta-tiosulfatoethylsulfonylovou skupinou, alkylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku, alkoxy skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku, chlorem, sulfamoylovou skupinou nebo/a karbamoylovou skupinou, dále naftyllovou skupinou, která je sama substituována sulfoskupinou, karboxyskupinou, beta-sulfatoethylsulfonylovou skupinou, vinylsulfonylovou skupinou, beta-tiosulfatoethylsulfonylovou skupinou, alkoxy skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku, alkylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku, chlorem, sulfamoylovou skupinou nebo/a karbamoylovou skupinou, a
- R^4 znamená atom vodíku nebo cyklopentyllovou skupinu nebo cyklohexyllovou skupinu, které jsou popřípadě substituovány 1 až 3 metyllovými skupinami, nebo znamená alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, která je popřípadě substituována jedním nebo dvěma substituenty zvolenými ze skupiny, která je tvořena acetylaminoskupinou, hydroxyskupinou, sulfatoskupinou, beta-sulfatoethylsulfonylovou skupinou, vinylsulfonylovou skupinou, beta-tiosulfatoethylsulfonylovou skupinou, alkoxy skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku, sulfoskupinou, karboxyskupinou, fenylovou skupinou, naftyllovou skupinou, dále fenylovou skupinou, která je sama substituována sulfoskupinou, karboxyskupinou, beta-sulfatoethylsulfonylovou skupinou, vinylsulfonylovou skupinou, beta-tiosulfatoethylsulfonylovou skupinou, alkylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku, alkoxy skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku, chlorem, sulfamoylovou skupinou nebo/a karbamoylovou skupinou, dále naftyllovou skupinou, která je sama substituována sulfoskupinou, karboxyskupinou, beta-sulfatoethylsulfonylovou skupinou, vinylsulfonylovou skupinou, beta-tiosulfatoethylsulfonylovou skupinou, alkoxy skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku, alkylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku, chlorem, sulfamoylovou skupinou nebo/a karbamoylovou skupinou, nebo znamená fenylovou skupinu nebo naftyllovou skupinu, které mohou být substituovány substituenty zvolenými ze skupiny, která je tvořena karboxyskupinou, sulfoskupinou, alkylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku, alkoxy skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku, hydroxyskupinou, chlorem, beta-sulfatoethylsulfonylovou skupinou, vinylsulfonylovou skupinou, beta-tiosulfatoethylsulfonylovou skupinou, alkenoylaminoskupinou s 1 až 4 atomy uhlíku v alkylové části a alkoxykarbonylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku v alkylové části, nebo
- R^3 a R^4 znamenají společně s atomem dusíku morfolinoskupinu, tiomorfolinoskupinu, piperazinoskupinu nebo piperidinoskupinu, a
- Y znamená vinyllovou skupinu nebo skupinu obecného vzorce 2d

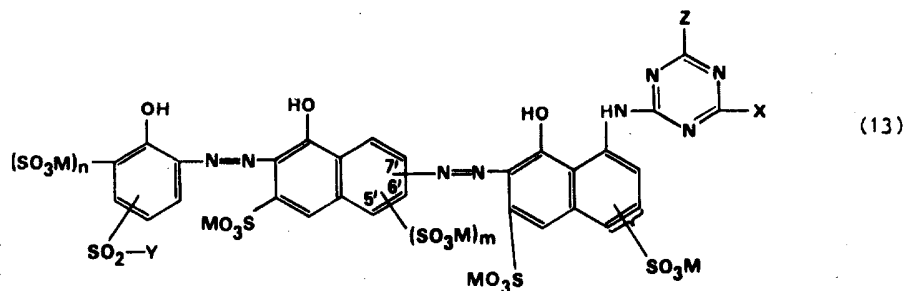


(2d)

ve kterém

- R znamená alkalický eliminovatelný, anorganický nebo organický zbytek;
- Z znamená atom chloru nebo atom bromu, přičemž Z a X mohou mít stejné nebo vzájemně různé významy,
- M znamená atom vodíku nebo ekvivalent kovu,

vyznačující se tím, že se ne kovů prostou o,o'-dihydroxy-disazosloučeninu obecného vzorce 13

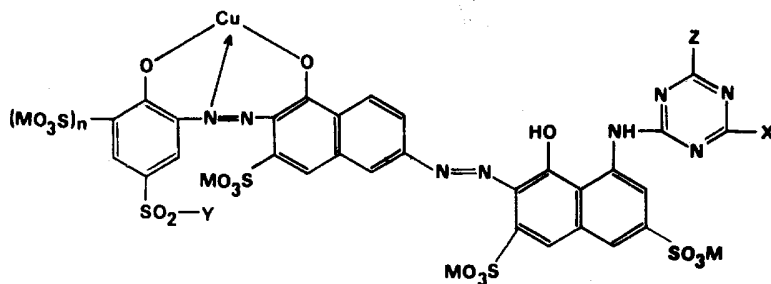


v němž

M, m, n, Y, X a Z mají shora uvedené významy,

působí činidlem poskytujícím měď při teplotě mezi 10 a 60 °C a při pH mezi 4 a 5,5.

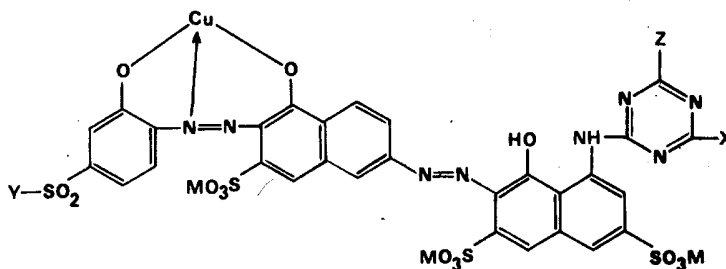
2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se jako výchozí látky použije odpovídající sloučeniny obecného vzorce 13, za vzniku sloučenin obecného vzorce



v němž

n, M, X, Y a Z mají významy uvedené v bodě 1.

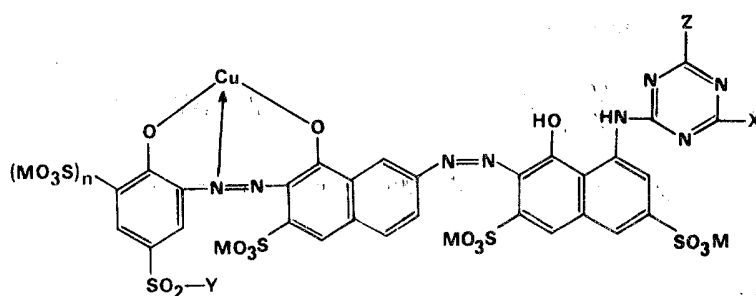
3. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se jako výchozí látky použije odpovídající sloučeniny obecného vzorce 13, za vzniku sloučenin obecného vzorce



v němž

M, X, Y a Z mají význam uvedený v bodě 1.

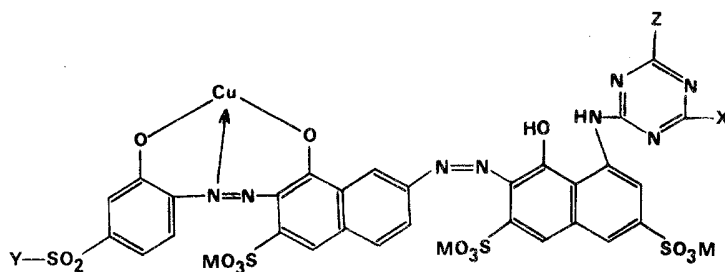
4. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se jako výchozí látky použije odpovídající sloučeniny obecného vzorce 13, za vzniku sloučenin obecného vzorce



v němž

n, M, X, Y a Z mají významy uvedené v bodě 1.

5. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se jako výchozí látky použije odpovídající sloučeniny obecného vzorce 13, za vzniku sloučenin obecného vzorce



v němž

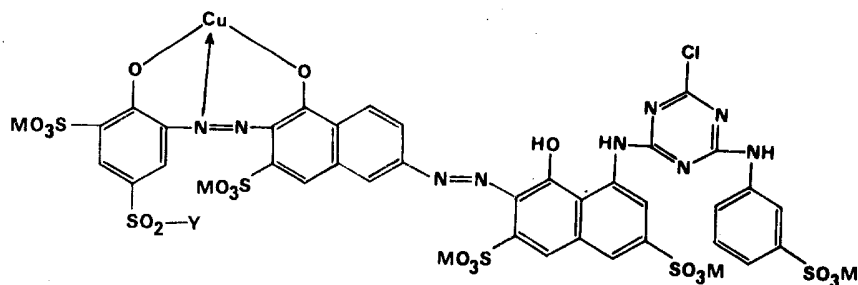
M, X, Y a Z mají významy uvedené v bodě 1.

6. Způsob podle jednoho z bodů 1 až 5, vyznačující se tím, že se jako výchozí látky použije odpovídající sloučeniny obecného vzorce 13, za vzniku sloučenin obecného vzorce 1, v němž X znamená chlor a ostatní obecné symboly mají významy uvedené v bodech 1 až 5,

7. Způsob podle jednoho z bodů 1 až 6, vyznačující se tím, že se jako výchozí látky použije odpovídající sloučeniny obecného vzorce 13, za vzniku sloučenin obecného vzorce 1, v němž Y znamená beta-sulfatoetylovou skupinu nebo vinylovou skupinu a ostatní substituenty mají významy uvedené v bodech 1 až 6.

8. Způsob podle jednoho z bodů 1 až 7, vyznačující se tím, že se jako výchozí látky použije odpovídající sloučeniny obecného vzorce 13, za vzniku sloučenin obecného vzorce 1, v němž n znamená číslo 1 a ostatní substituenty mají významy uvedené v bodech 1 až 7.

9. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se jako výchozí látky použije odpovídající sloučeniny obecného vzorce 13, za vzniku sloučeniny obecného vzorce

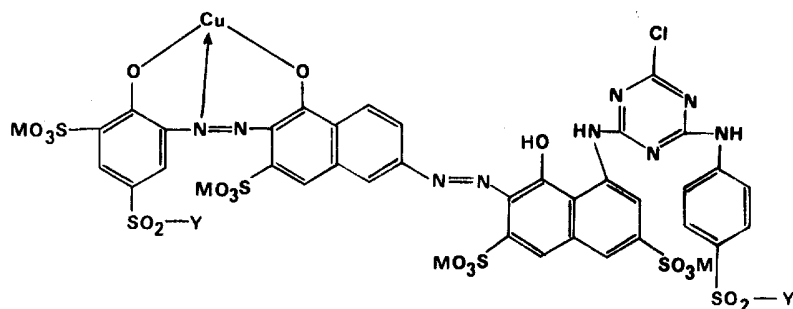


v němž

Y znamená beta-sulfatoetylovou skupinu nebo vinylovou skupinu a

M má význam uvedený v bodě 1.

10. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se jako výchozí látky použijí odpovídající sloučeniny obecného vzorce 13, za vzniku sloučenin obecného vzorce



v němž

Y znamená beta-sulfatoetylovou skupinu nebo vinylovou skupinu a

M má význam uvedený v bodě 1.

11. Způsob podle jednoho z bodů 1 až 11, vyznačující se tím, že se jako výchozí látky použijí odpovídající sloučeniny obecného vzorce 13, za vzniku sloučenin obecného vzorce 1, v němž M znamená sodík nebo dreslík a ostatní substituenty mají významy uvedené v bodech 1 až 10.