



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

214719
(11) (B2)

(51) Int. Cl.³
C 09 B 67/10

(22) Přihlášeno 22 08 80
(21) (PV 5761-80)
(32) (31) (33) Právo přednosti od 24 08 79
(P 29 34 247.0)
Německá spolková republika
(40) Zveřejněno 31 08 81
(45) Vydáno 15 09 84

(72) Autor vynálezu SPRINGER HARTMUT dr., KÖNIGSTEIN/TS. (NSR)
(73) Majitel patentu HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, FRANKFURT/M. (NSR)

(54) Způsob zušlechťování vláknitých materiálů všeho druhu

1

2

Způsob zušlechťování vláknitých materiálů všeho druhu, při kterém se na vláknité materiály nanáší barvivo obsahující jednu nebo několik vázaných skupin obecného vzorce I,



kde znamená

X sulfonylovou nebo karbonylovou skupinu a

A atom vodíku nebo ekvivalent jednomocného, dvoumocného nebo třímocného kovu nebo amoniovou skupinu, ve formě vodného nebo vodně organického roztoku nebo ve formě disperze, a pak se takto upravený vláknitý materiál popřípadě podrobuje tepelnému zpracování při teplotě 60 až 230 stupňů Celsia.

Výhodou způsobu je vysoký výtěžek barviva a hodnotná, silná vybarvení, která se vyznačují velmi dobrou stálostí za mokra a na světle.

Vynález se týká způsobu zušlechťování vláknitých materiálů.

Zjistilo se, že organické sloučeniny obsahující jeden nebo několik zbytků obecného vzorce I,



kde znamená

X sulfonylovou nebo karbonylovou skupinu a

A atom vodíku nebo ekvivalent jedno mocného, dvoumocného nebo třímocného kovu, s výhodou alkalického kovu jako sodíku a draslíku, nebo s výhodou amoniovou skupinu, se velmi dobře hodí ke zušlechťování vláknitých materiálů všeho druhu.

Při zušlechťování vláknitých materiálů všeho druhu (označovaných nadále jako vláknité materiály) se o sobě známým způsobem mohou na vláknité materiály nanášet organické sloučeniny s vlastnostmi zušlechťujícími vláknitý materiál, obsahující jednu nebo několik, například dvě nebo tři, vázané skupiny obecného vzorce I, kde X a A mají shora uvedený význam, ve formě vodného roztoku nebo ve formě vodné disperze nebo ve formě vodně organického roztoku nebo vodně organické disperze a pak se takto upravený vláknitý materiál popřípadě podrobí zpracování za tepla nebo za horka.

Zpracování za tepla nebo za horka se zpravidla provádí při teplotě 60 až 230 °C. Ovlivňuje dokonalejší fixaci sloučeniny na substrátu. Horní hranice možného tepelného zpracování se řídí povahou vláknitého materiálu a jeho tepelnou stálostí. Zpracování za tepla nebo za horka může obecně odpadnout tehdy, jestliže má vláknitý materiál hydroxyskupiny, aminoskupiny nebo karbonamidové skupiny, jako například u přírodních nebo syntetických polyamidových vláknitých materiálů nebo u vláknitých materiálů z celulózy a z jejich derivátů. Tepelné zpracování například až do teplot 100 °C je však výhodné.

Organickými sloučeninami, které mají jeden nebo několik zbytků obecného vzorce I a které jsou vhodné pro zušlechťování vláknitých materiálů, mohou být například účinné látky, které propůjčují vláknitým materiálům vodoodpudivé vlastnosti, měkký o-mak, bílé tónování (optické zjasnění), nemačkavost, zvýšenou barvitelnost nebo odolnost proti hoření. Obzvláště výhodné jako takové sloučeniny jsou však barviva, která obsahují jeden nebo několik zbytků obecného vzorce I, kde X a A mají shora uvedený význam.

Předmětem vynálezu je tudíž způsob zušlechťování vláknitých materiálů všeho druhu, který je vyznačen tím, že se na vláknité materiály nanáší barvivo obsahující jednu nebo několik vázaných skupin obecného vzorce I,



kde znamená

X sulfonylovou nebo karbonylovou skupinu a

A atom vodíku nebo ekvivalent jednomocného, dvoumocného nebo třímocného kovu nebo amoniovou skupinu, ve formě vodného nebo vodně organického roztoku nebo disperze, a pak se takto upravený vláknitý materiál popřípadě podrobí tepelnému zpracování při teplotě 60 až 230 °C.

Při způsobu podle vynálezu se barviva nanášejí na vláknitý materiál o sobě známým způsobem, jako například klocováním, jednostranným nanášením brodicím válcem, potiskování nebo v lázni a při kterém se barviva fixují prodlevou při teplotě místnosti nebo při zvýšené teplotě (např. při teplotě 15 až 60 °C) nebo zpracováním za tepla nebo za horka. Získají se tak stálá vybarvení těmito barvivy na vláknitých materiálech.

Barviva, která mají jednu nebo několik skupin obecného vzorce I, mohou patřit do různých tříd barviv; mohou to být například barviva řady triarylmethanové, azinové, di-oxazinové, fenazinové, fenoxazinové, řady nitrobarviv, stilbenových barviv, kypových barviv, řady monoazobarviv, disazobarviv nebo polyazobarviv a zvláště řady ftalocyaninových barviv. S výhodou se používá podle vynálezu použitelných barviv se skupinou obecného vzorce I, která jsou rozpustná ve vodě. Dostatečné rozpustnosti ve vodě se může dosáhnout přítomností dostatečného množství skupin způsobujících rozpustnost ve vodě obecného vzorce I a/nebo přídatně skupin způsobujících rozpustnost ve vodě všeho druhu, jako jsou například skupiny sulfonové kyseliny a karboxylové skupiny, které molekula barviva obsahuje ve vázané formě.

Způsobu podle vynálezu se může používat ke zušlechťování vláknitých materiálů všeho druhu, jako jsou například textilní vlákna přírodního nebo syntetického původu, jako jsou vlna a jiné živočišné vlasy, hedvábí, syntetická bílkovinová vlákna, syntetická polyamidová vlákna, jako polyamid-6, polyamid-66, polyamid-11, polyuretanová vlákna, celulózová vlákna, jako je bavlna, konopí, len, regenerovaná nebo acetylovaná celulózová vlákna, polyesterová vlákna, jako jsou například vlákna z tereftalové kyseliny a ethylenglykolu, polyakrylonitrilová vlákna nebo polyolefinová vlákna, jako jsou polyethylenová vlákna nebo polypropylenová vlákna. Obzvláště se způsobu podle vynálezu může používat pro vzájemné směsi dvou nebo několika takových vláken. Vláknitý materiál může být přitom v nejrůznějším stupni zpracování, může to být rozvolněný materiál, příze nebo tkanina. Kromě toho se způsob podle vynálezu také hodí k zušlechťování kůže a jiných materiálů vlákn-

nitě struktury, jako je papír, lepenka, koženka a podobné materiály.

Způsob podle vynálezu se zpravidla provádí tak, že se sloučenina obsahující jeden nebo několik zbytků obecného vzorce I v praxi o sobě známými způsoby, například obdobnými způsoby, jaké jsou běžné při barvení a potiskování, nanáší na vláknitý materiál z vodného nebo vodně organického prostředí. Toto nanášení je možné z neutrálního, alkalického nebo ze slabě kyselého prostředí při teplotě místnosti nebo při zvýšené teplotě, například při teplotě 10 až 135 stupňů Celsia. V případě vodně organických roztoků nebo disperzí organických sloučenin obsahujících zbytek obecného vzorce I je organickým podílem prostředí s výhodou s vodou mísitelné rozpouštědlo, jako je například nižší alkanol, jako methanol nebo ethanol, nebo alifatický karbonamid, jako je N-methylpyrrolidon nebo dimethylformamid. Obvyklými aplikačními způsoby na vláknitý materiál nanášené roztoky nebo disperze mohou vedle organických sloučenin se skupinou obecného vzorce I obsahovat přídatně běžné pomocné a dokončovací prostředky, jako jsou neutrální elektrolyty, egalizační pomocné prostředky, dispergační pomocné prostředky, migrační pomocné prostředky, tenzidy, močovina, zahušťovadla, anorganické a organické kyseliny a zásady, anorganické nebo organické kyselé nebo báze soli.

Ve formě roztoků nebo disperzí (jako také tiskových past, to znamená roztoků nebo disperzí se zahušťovacími prostředky) na vláknitý materiál nanášené sloučeniny se skupinou obecného vzorce I se posléze, popřípadě po sušení, podrobují s výhodou zpracování za tepla nebo za horka. Toto zpracování za horka se například může provádět pářením přehřátou nebo tlakovou párou vodní, například vodní párou o teplotě 100 až 160 °C, nebo zpracováním horkým vzduchem v souhlase se známým způsobem tepelné fixace při teplotě asi 150 až 230 °C. Sušení, které se může předradit zpracování za horka, se může provádět při teplotě 30 až 100 °C.

Variantou spadající do rozsahu způsobu podle vynálezu je například zušlechťování vláknitých materiálů přímým zpracováním vláknitých materiálů z lázně, která obsahuje organickou sloučeninu se zbytkem obecného vzorce I v rozpuštěné nebo dispergované formě a popřípadě pomocný prostředek a jiné přísady obdobně jako při procesech barvení přímým způsobem (vytahovacím způsobem). Toto přímé zpracování, je možné při teplotě místnosti nebo při zvýšené teplotě, například při 20 až 110 °C. Na toto přímé zpracování může s výhodou po zasušení navazovat zpracování za horka zahřátou vodní párou nebo horkým vzduchem.

Jinou variantou způsobu podle vynálezu, zvláště výhodně použitelnou pro organické sloučeniny s jednou skupinou obecného

vzorce I, která má jen nepatrnou afinitu k vlákně, je aplikace roztoku nebo disperze organické sloučeniny se skupinou obecného vzorce I na vláknitý materiál klocováním nebo jednostranným nanášením brodicím válcem nebo nastříkáním; také v tomto případě může roztok nebo disperze organické sloučeniny obsahovat pomocné prostředky nebo přísady shora uvedené, tak například neutrální anorganické soli; může se nanášet při teplotě místnosti nebo při zvýšené teplotě, například se na vláknitý materiál může nanášet při teplotě 10 až 60 °C. Po této impregnaci se nadbytečný roztok nebo disperze organické sloučeniny odmačkne a takto předběžně zpracovaný materiál se pak k fixaci této organické sloučeniny ponechá při teplotě místnosti nebo při zvýšené teplotě a/nebo s výhodou po mezisusušení se podrobuje zpracování za tepla nebo horka.

Jestliže se organická sloučenina se skupinou obecného vzorce I nanáší na vláknitý materiál natištěním, používá se pro výrobu odpovídající pasty, která obsahuje organickou sloučeninu se skupinou obecného vzorce I, ještě pro tento účel běžných přísad, jako jsou například močovina nebo dispergační prostředky nebo zahušťovací prostředky, jako jsou například methylcelulóza nebo alginátové záhustky. Těmito tiskovými pastami se vláknitý materiál o sobě známým způsobem potiskne a pak se popřípadě po zahuštění podrobuje zpracování za horka, například vodní párou nebo horkým vzduchem.

Způsob podle vynálezu poskytuje zušlechťené vláknité materiály, které obsahují účinnou látku ve vysokém výtěžku (za vysokého stupně fixace) a s dobrou stálostí. Obzvláště při použití barviv jakožto organické sloučeniny se skupinou obecného vzorce I se získají velmi hodnotná, silná vybarvení a tisky, které se vyznačují velmi dobrou stálostí za mokra a velmi dobrou stálostí na světle.

Způsobem podle vynálezu používané organické sloučeniny se skupinou obecného vzorce I jsou, pokud známo, nové. Mohou se například vyrábět tak, že se organická sloučenina, která již má vlastnosti účinné látky (vlastnosti pro zušlechťování vláken) a která má jednu nebo několik skupin sulfochloridových nebo chloridu karboxylové kyseliny, nechá reagovat s kyanamidem nebo s jeho solemi, jako je natriumkyanamid. Tato reakce se může provádět ve vodném nebo ve vodně organickém prostředí, přičemž taková přísada s vodou mísitelného organického rozpouštědla může být výhodná; reakce se však také může provádět v bezvodém organickém roztouštědle, jako například v nižším alkanolu, jako v methanolu, v N-methylpyrrolidonu nebo v dimethylformamidu.

Při reakci účinných látek obsahujících sulfochloridové skupiny nebo skupiny chloridu karboxylové kyseliny s kyanamidem

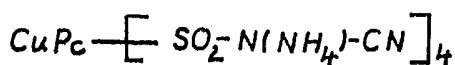
nebo s jeho solemi je výhodná přísada prostředků vázících kyselinu, jako je například octan sodný, hydrogenuhličitan sodný nebo draselný, uhlíčitán sodný nebo draselný, pyridin, nebo jako jsou jiné organické terciární zásady.

Organické sloučeniny obsahující skupinu obecného vzorce I se mohou vyrábět také tak, že se vychází z odpovídajících předproduktů, které již obsahují skupinu obecného vzorce I, a z těchto předproduktů se chemikovi známým a běžným způsobem syntetizuje případná účinná látka, tak například při výrobě azosloučenin tak, že se kopuluje pro azobarvivo běžná diazoniová sloučenina s kopulační složkou, která obsahuje skupinu obecného vzorce I, a tak se dospěje k barvivu použitelnému způsobem podle vynálezu.

Následující příklady způsob podle vynálezu objasňují. Díly a procenta jsou míněny vždy hmotnostně, pokud není jinak uvedeno. Objemové díly se mají ke hmotnostním dílům jako litr ke kilogramu. Zbytky vzorců symbolu CuPc, NiPc a CoPc v příkladech znamenají nesubstituovanou strukturu ftalocyaninu mědi, niklu nebo kobaltu.

Příklad 1

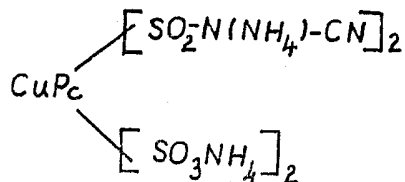
20 dílů barviva vzorce



se rozpustí v 1000 dílech vody. V této barvicí lázni se zpracovává bavlněná tkanina při poměru lázně 1:20 po dobu jedné hodiny při teplotě 95 °C. Tkanina se pak vyjme z lázně, odmačká se, suší se a 2 minuty se tepelně fixuje při teplotě 210 °C. Pak se propláchne studenou a horkou vodou a nakonec vroucím slabým roztokem mýdla. Získá se tyrkysově modré vybarvení s dobrou stálostí při praní a s velmi dobrou stálostí na světle.

Příklad 2

15 dílů barviva vzorce

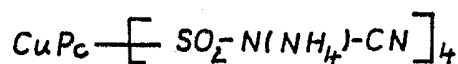


se spolu s 20 díly močoviny rozpustí ve 200 dílech vody horké. Do intenzivně tyrkysově modrého roztoku se za míchání přidá 400 dílů 4% vodného roztoku natriumalginátové záhušťky. Takto získaná pasta se vodou a zahušťovadlem doplní na 1000 dílů. Takto

přípravenou tiskovou pastou se potiskne bavlněná tkanina, usuší se a pak se dvě minuty termofixuje při teplotě 210 °C, propláchne se studenou a horkou vodou a usuší se. Získá se silný tyrkysově modrý natištěný vzor, který má dobrou stálost na světle a je velmi dobře stálý při praní.

Příklad 3

Mercerizovaná bavlněná tkanina se klocuje při teplotě 20 až 80 °C (s výhodou při teplotě 20 °C) vodným roztokem, který obsahuje 40 dílů barviva vzorce

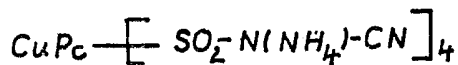


v 1000 objemových dílech. Napuštěná tkanina se navine na válec, zabalí se do plastické fólie a uloží se na dobu 24 hodin při teplotě 20 až 80 °C (s výhodou při teplotě 20 °C).

Pak se takto upravená tkanina suší při teplotě 100 °C a fixuje se po dobu tří minut horkým vzduchem o teplotě 220 °C. Pak se získané vybarvení propláchne za studena a za horka, zpracovává se po dobu 10 minut při teplotě varu ve vodné lázni, která obsahuje v 1000 dílech jeden díl neionogenního pracího prostředku (alkylarylpolyglykolet-heru), opět se propláchne a usuší se. Získá se tyrkysově modré vybarvení s velmi dobrou stálostí na světle.

Příklad 4

100 dílů mercerizované bavlněné tkaniny se při teplotě 80 °C po dobu 60 minut zpracovává v 3000 objemových dílech vodného roztoku, který obsahuje 20 dílů barviva vzorce



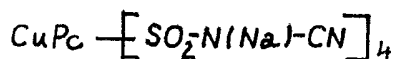
a 3 až 6 dílů amoniové soli, jako je například síran amonný nebo monoamoniumfosfát. Pak se tkanina na fuláru odmačká tak, aby na tkanině zbylo zbytkové množství barvicí lázně, odpovídající 80 % hmotnostním suché tkaniny. Pak se suší při teplotě 100 stupňů Celsia a dvě minuty se fixuje horkým vzduchem o teplotě 220 °C. Získané vybarvení se propláchne za studena a za horka, zpracovává se při teplotě varu po dobu 10 minut ve vodné lázni obsahující v 1000 dílech jeden díl neionogenního pracího prostředku (alkylarylpolyglykolet-heru), opět se propláchne a usuší se. Získá se při praní stále tyrkysově vybarvení s velmi dobrou stálostí na světle.

Prakticky stejně dobré výsledky barvení se získají bez použití amoniové soli.

Příklad 5

Vlněná tkanina se barví v barvicí lázni při poměru lázně 1:40, přičemž hodnota pH lázně je kyselinou octovou upravena na 5,3 a lázeň obsahuje

1,5 % barviva vzorce



- 1,0 % obchodního egalizačního prostředku, například na bázi polyoxyethylátu mastného aminu,
1,0 % alkylfenylpolyglykoetheru jakožto rozdělovacího prostředku a
2,0 % amoniumacetátu,

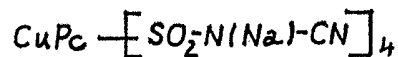
vždy vztaženo na hmotnost vlněné tkaniny. Barví se tímto způsobem:

Vlněná tkanina se vnese do barvicí lázně, která obsahuje nejdříve pouze uvedené chemikálie a pomocný prostředek. Po 10 minutách se přidá barvivo v rozpuštěné formě, zahřeje se v průběhu jedné hodiny na teplotu 98 °C a barví se po dobu jedné hodiny při této teplotě. Barvivo táhne rovnoměrně na vlněnou tkaninu až do vyčerpání lázně. Tkanina se po barvení důkladně propláchne vodou. Získá se vybarvení s dobrou stálostí za mokra a s dobrou stálostí na světle.

Příklad 6

Polyamidová tkanina se barví stejným způsobem, jak je popsáno v příkladu 5, v barvicí lázni s hodnotou pH upravenou na 4 a obsahující

1,5 % barviva vzorce



- 2,0 % používaného anionického egalizačního pomocného prostředku, popřípadě na bázi heterocyklické polysulfonové kyseliny,
0,5 % používaného slabě kationického egalizačního pomocného prostředku, popřípadě na bázi alkylfenylpolyglykoetheru a
2,0 % 60% vodné octové kyseliny.

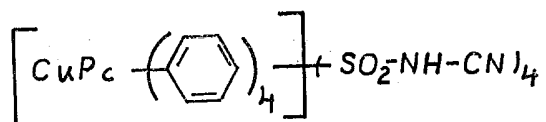
Získá se silné tyrkysově modré vybarvení.

Příklad 7 až 38

Jestliže se postupuje způsobem podle vynálezu, jak je například popsáno v některém z předchozích příkladů, použije se však místo tam použitého barviva některého z barviv uvedeného v následujícím tabelárním příkladu ve formě jeho amoniové soli, získá se vybarvení popřípadě tisk s odstínem uvedeným u každého příkladu v tabulce s dobrou stálostí za mokra.

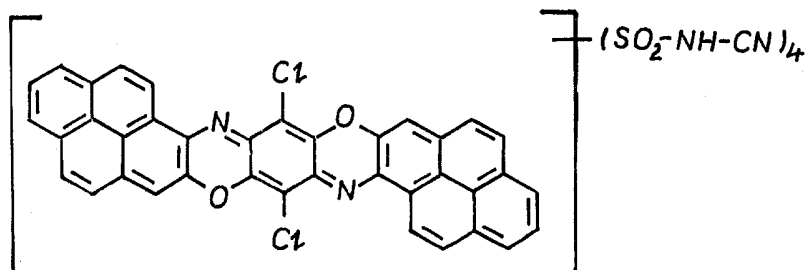
Příklad	Barvivo	Odstín vybarvení
7	$\text{CuPc}-(3)-(\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CN})_3$	tyrkysově modrý
8	$\text{CuPc}-(3)-(\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CN})_{2,5}$	tyrkysově modrý
9	$\text{CuPc}-(3)-(\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CN})_4$	tyrkysově modrý
10	$\text{CuPc}-(3)-(\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CN})_3$	
	SO_3H	tyrkysově modrý
	$(\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CN})_2$	
11	$\text{CuPc}-(3)$	tyrkysově modrý
	$(\text{SO}_3\text{H})_2$	
	$(\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CN})_2$	
12	$\text{CuPc}-(3)$	tyrkysově modrý
	SO_3H	
13	$\text{CuPc}-(4)-(\text{SO}_2\text{NH}-\text{CN})_4$	tyrkysově modrý
14	$\text{NiPc}-(3)-(\text{SO}_2\text{NH}-\text{CN})_3$	modrozelený
15	$\text{CoPc}-(3)-(\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CN})_3$	modrozelený
	$(\text{SO}_2\text{NH}-\text{CN})_{2,5}$	
16	$\text{CuPc}-(3,4',4'',4''')$	tyrkysově modrý
	$(\text{SO}_3\text{H})_{1,5}$	

17



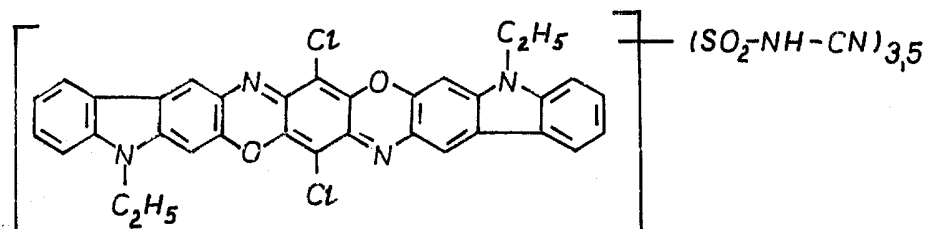
zelený

18



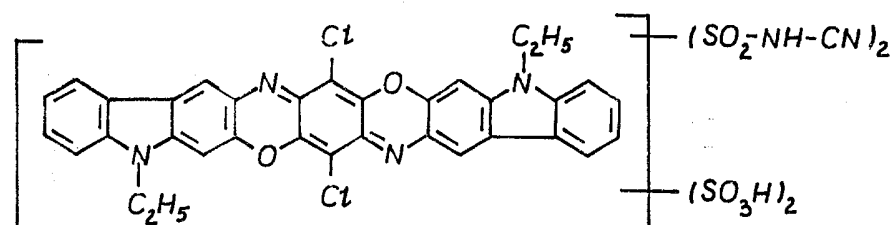
modrý

19



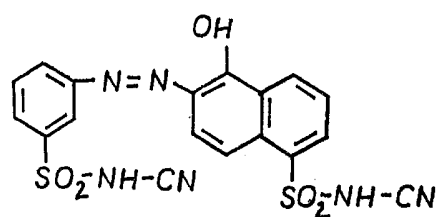
modrý

20



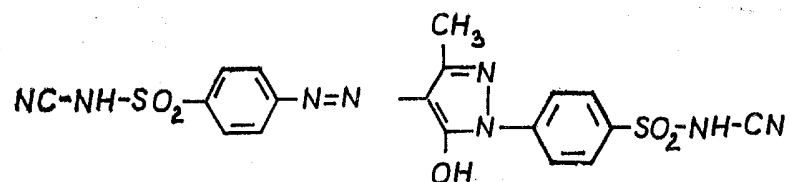
modrý

21

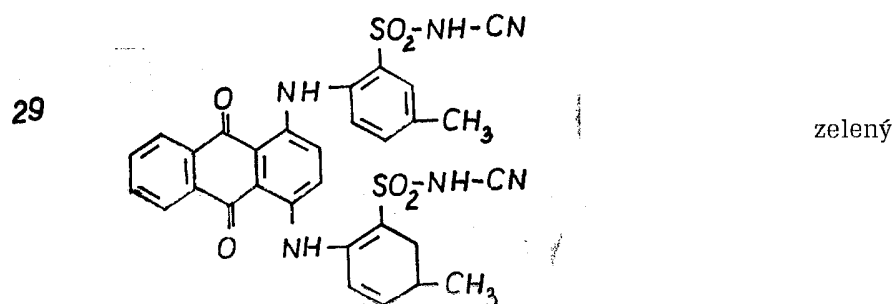
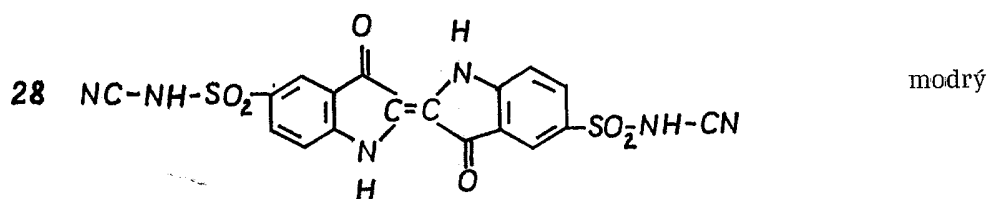
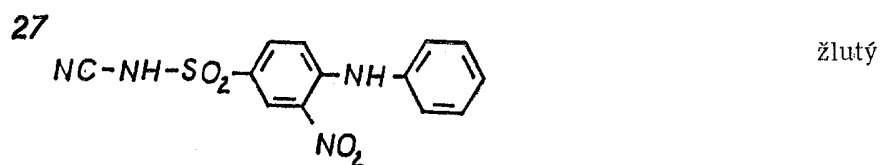
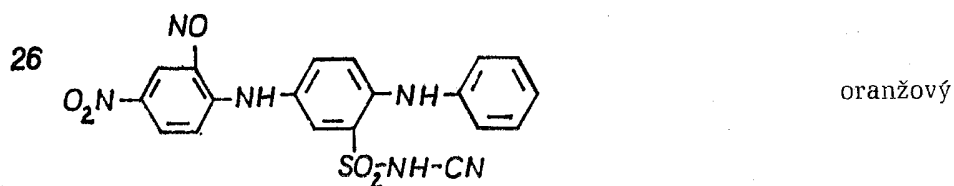
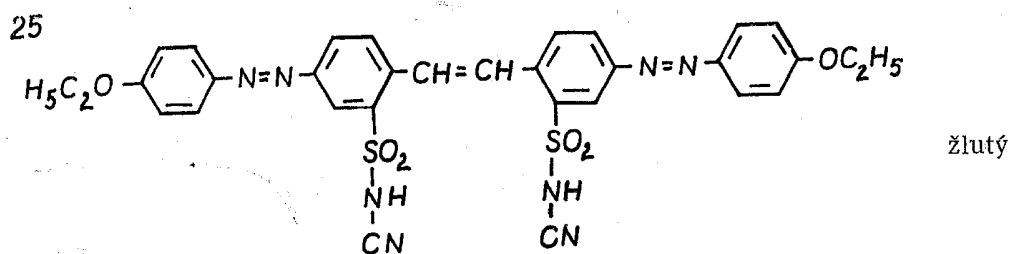
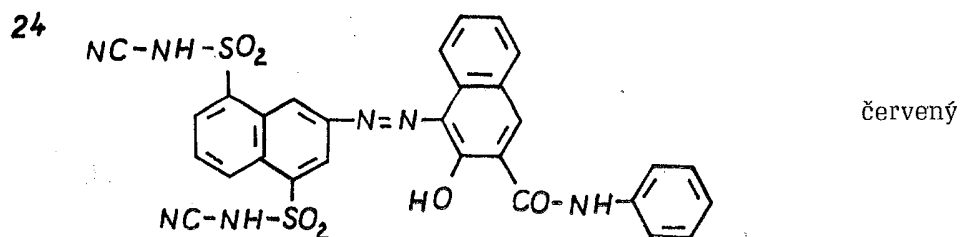
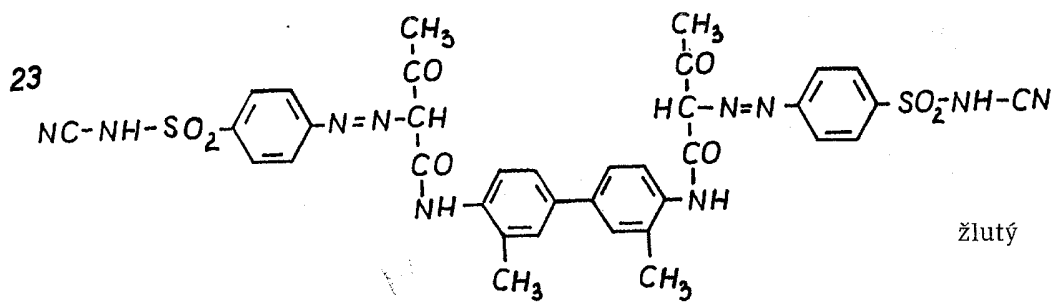


oranžový

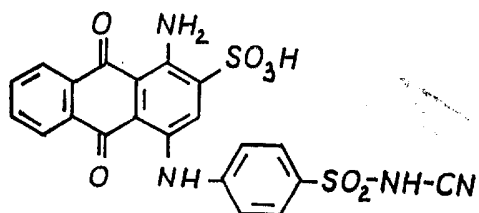
22



žlutý

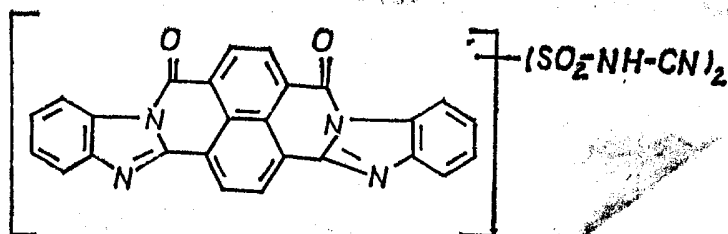


30



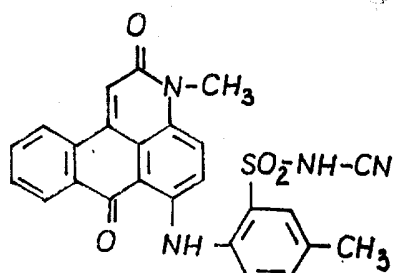
modrý

31



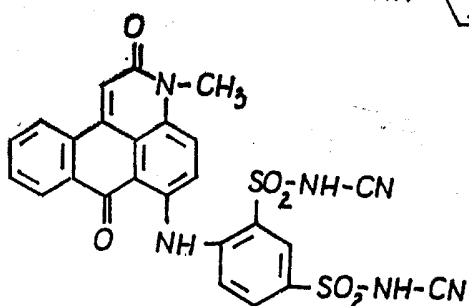
hnědý

32



červený

33



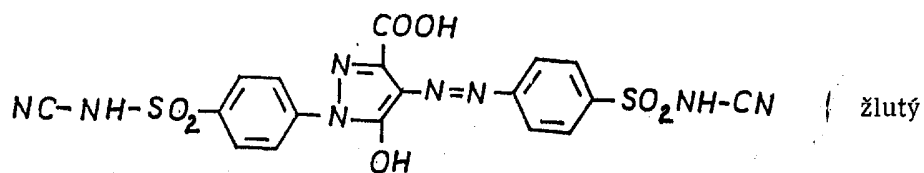
červený

34

Barvivo vyrobené převedením rozpouštědlové černě C. I. Solvent Black 5 [Colour Index Nr. 54015] kyselinou chlórsulfonovou a thionylchloridem na sulfochlorid a jeho reakcí s kyanamidem

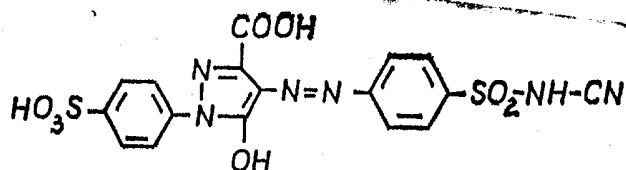
černý

35



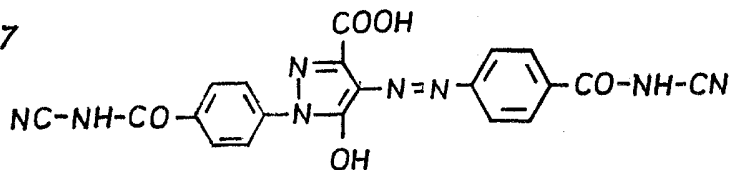
žlutý

36



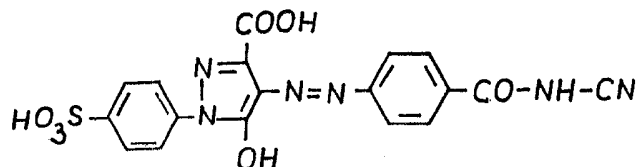
žlutý

37



žlutý

38



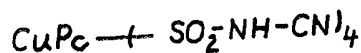
žlutý

Způsob přípravy podle vynálezu použitelných sloučenin se skupinou obecného vzorce I objasňují následující příklady.

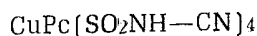
Příklad I

Ve shora uvedeném příkladu 1 použité barvivo na bázi ftalocyaninu mědi se může připravit tímto způsobem:

Do roztoku 21 dílů kyanamidu a 20 dílů hydroxidu sodného v 700 dílech vody se vnese za dobrého míchání 97 dílů měďftalocyanin-(3)-tetrasulfochloridu ve formě vlhkého filtračního koláče. Reakce začne za slabého vývoje tepla a teplota reakční směsi stoupe až asi na 30 °C. Pod stálým přikapáváním asi 155 objemových dílů 2 N sodného louhu se hodnota pH reakční směsi udržuje na 10. Reakce je ukončena asi po 6 hodinách, což se projeví tím, že se již nespoteblovává žádný sodný louh; vznikne čirý roztok. Kyselinou chlorovodíkovou se hodnota pH roztoku upraví na neutrální a roztok se odpaří za sníženého tlaku k suchu. Získá se 143 dílů sůl obsahujícího tyrkysově modrého prášku, který jakožto barvivo obsahuje až do 75 % sodnou sůl sloučeniny vzorce



Sloučenina obecného vzorce

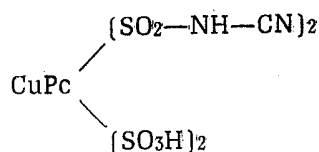


se může získat v této kyselé formě tak, že se vodný roztok shora připravené sodné soli okyslí kyselinou chlorovodíkovou, vypadlé barvivo se odfiltruje, důkladně se promyje zředěnou vodnou kyselinou chlorovodíkovou a za sníženého tlaku se usuší. Z takto získané kyseliny barviva se může připravit amoniová sůl tak, že se kyselina za přidání vodného roztoku amoniaku rozpustí ve vodě na neutrální reakci a tento roztok se za sníženého tlaku odpaří k suchu.

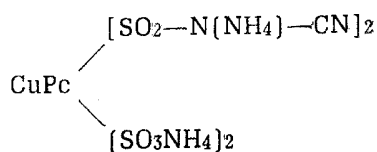
Příklad II

Ve shora uvedeném příkladu 2 použité barvivo na bázi ftalocyaninu mědi se může připravit tímto způsobem:

Do roztoku 8,4 dílu kanamidu a 8,0 dílů hydroxidu sodného ve 300 dílech vody se vnese za dobrého míchání 97 dílů měďftalocyanin-(3)-tetrasulfochloridu ve formě vlhkého filtračního koláče. Vzniklou reakcí klesá hodnota pH reakční směsi. Stálým přidáváním 2 N sodného louhu se hodnota pH udržuje na 10 a reakční směs se míchá tak dlouho, až se již žádný alkalický hydroxid nespoteblovává; je k tomu zapotřebí asi 310 objemových dílů 2 N sodného louhu. Vznikne hluboce modrý roztok. K izolaci vytvořeného barviva se roztok okyslí 70 díly koncentrované chlorovodíkové kyseliny a vysolí se 200 díly chloridu amonného. Sraženina se odfiltruje, promyje se důkladně zředěnou chlorovodíkovou kyselinou a usuší se za sníženého tlaku. Získá se 96 dílů barvivového prášku s obsahem barviva 98 %. Získaná barvivová sloučenina má ve formě volné kyseliny toto složení vzorce:



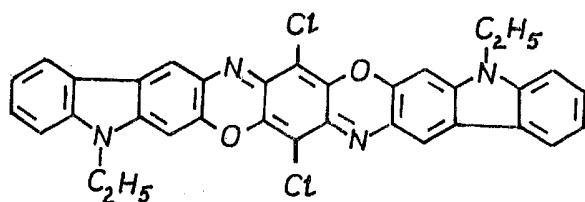
Získaná sloučenina se rozpustí ve 1200 dílech vody za přidávání 27 dílů 25% vodného roztoku amoniaku a získaný roztok barviva se odpaří k suchu za sníženého tlaku. Získají se 102 díly amoniové soli shora uvedené ftalocyaninové sloučeniny vzorce



Příklad III

Ve shora uvedeném příkladu 19 použité barvivo se může připravit tímto způsobem:

Sloučenina vzorce

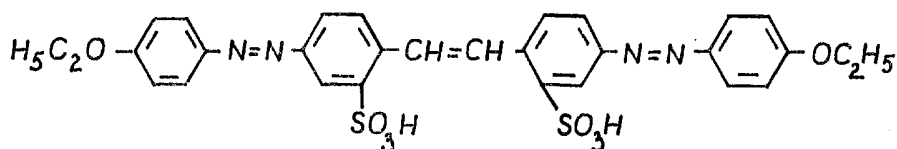


(známá jakožto pigmentová violet 23 z Colour Indexu) se převede o sobě známým způsobem několikahodinovým zahříváním s chlorsulfonovou kyselinou a následným zpracováním reakční směsi thionylchloridem na odpovídající sulfochloridovou sloučeninu, přičemž se množství chlorsulfonové kyseliny, reakční teplota a reakční doba řídí tak, aby se do C. I. pigmentové violeti 23 zavedlo v průměru 3,5 chloridových skupin sulfonové kyseliny. Sulfochloridová sloučenina se izoluje a ve vodné suspenzi se nechá réagovat s kyanamidem při hodnotě pH 12,5 a při teplotě asi 20 až 50 °C. Hodnota pH roztoku se pak upraví na neutrální a za sníženého tlaku se roztok odpaří k suchu. Takto získané barvivo se může získat ve formě kyseliny, jestliže se jeho vodný roztok okyslí kyselinou chlorovodíkovou, vypařené barvivo se odfiltruje, důkladně se promyje zředěnou vodnou chlorovodíkovou kyselinou a usuší se za sníženého tlaku.

Z takto získaného barviva se může připravit amoniová sůl tak, že se kyselina za přidání vodného roztoku amoniaku rozpustí ve vodě na neutrální reakci a tento roztok se za sníženého tlaku odpaří k suchu.

Příklad IV

Pro přípravu azobarviva použitého v příkladu 21 se může postupovat tak, že se nejdříve připraví 3-aminofenylsulfonylkyanamid jakožto diazosložka tak, že se chlorid



(připravená tetrazotací 4,4'-diaminostilben-2,2'-disulfonové kyseliny a kopulací s fenolem a následnou reakcí s diethylsulfátem, známá jakožto přímá žluť 12 z Colour Indexu) se nechá réagovat za o sobě známých podmínek pro výrobu chloridů sulfonové kyseliny z odpovídajících sulfonových kyselin s thionylchloridem. Sulfochloridová slou-

3-acetylaminobenzensulfonové kyseliny ve vodné suspenzi nechá réagovat s kyanamidem při teplotě asi 20 °C a při hodnotě pH asi 9,5 a posléze se o sobě známým způsobem acetylaminoskupina zmýdelní alkalicky při hodnotě pH asi 10 a při teplotě asi 80 °C. Takto získaná aminosloučenina se pak o sobě známým způsobem diazotuje a kopuluje se s 5-hydroxynaftyl-(1)-sulfonylkyanamidem.

Tato kopulační složka se připravuje následujícím způsobem: 1-Naftol-5-sulfonová kyselina se o sobě známým způsobem, například acetanhydridem, acetyluje; skupina sulfonové kyseliny této acylové sloučeniny se pak o sobě známým způsobem pomocí chloridu fosforečného převede na sulfochloridovou skupinu, která se pak jedním ze způsobů uvedených v předešlých příkladech nechá réagovat s kyanamidem a takto připravená 1-acetoxynaftalen-5-sulfonylkyanamidová sloučenina se o sobě známým způsobem alkalicky zmýdelní na shora uvedenou kopulační složku.

Příklad V

Ve shora uvedeném příkladu 23 použité disazobarvivo se může připravit tímto způsobem:

Jakožto diazosložky se použije 4-aminofenylsulfonylkyanamid. 4-Aminofenylsulfonylkyanamid se připraví obdobně, jako je popsáno v příkladu IV, reakcí 4-acetylaminobenzensulfonylchloridu s kyanamidem a následným alkalickým zmýdlením. Tento amin se o sobě známým způsobem diazotuje a kopuluje se s 4,4'-bis-acetoacetylamin-3,3'-dimethyldifenylem. Izolace, výroba volné kyseliny nebo převádění na amoniovou sůl se mohou přivádět stejně, jako je popsáno ve shora uvedeném příkladu I.

Příklad VI

Ve shora uvedeném příkladu 25 použité barvivo se může připravit tímto způsobem:

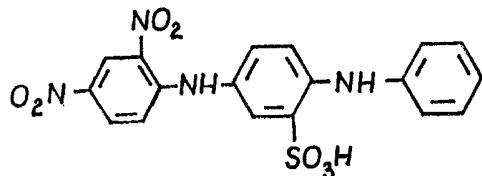
Sloučenina vzorce

čenina se pak obdobným způsobem, jako je popsáno v některém ze shora uvedených příkladů I až IV, převede kyanamidem ve vodné suspenzi o hodnotě pH 12 na barvivo podle příkladu 25. Barvivo se může obdobným způsobem, jako je popsáno v příkladu I, izolovat a převádět na amoniovou sůl.

Příklad VII

Ve shora uvedeném příkladu 26 použité barvivo se může připravit tímto způsobem:

Sloučenina vzorce



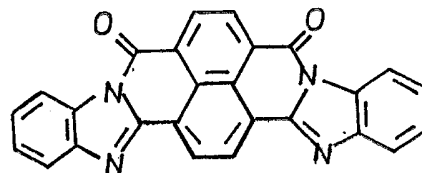
(známá jakožto kyselá oranž 3 z Colour Indexu) se o sobě známým způsobem pro přípravu sulfochloridových sloučenin z odpovídajících sulfonových kyselin převádí thionylchloridem na sloučeninu chloridu sulfonové kyseliny a posléze se obdobným způsobem, jak je popsáno ve shora uvedených příkladech I až IV, nechává reagovat ve vodné suspenzi při hodnotě pH 12 s cyanamidem. Takto získané barvivo podle příkladu 26 se pak obdobným způsobem, jak je popsáno v příkladu I, izoluje a popřípadě převádí na amoniou sůl.

Příklad VIII

4-Aminofenylsulfonylcyanamid (viz shora uvedený příklad V) se o sobě známým způsobem pro výrobu 4-fenylamino-1-aminoantrachinon-2-sulfonové kyseliny (viz DE patentový spis číslo 280 646) nechá reagovat kondenzační reakcí s 1-amino-4-bromantrachinon-2-sulfonovou kyselinou (bromaminovou kyselinou) a může se izolovat obdobným způsobem, jako je popsáno v příkladu I, popřípadě se může převádět na amoniou sůl.

Příklad IX

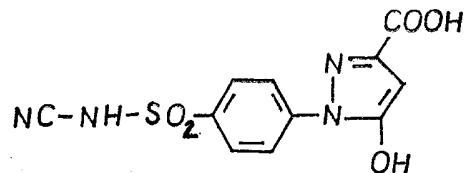
Pro výrobu podle shora uvedeného příkladu 31 použitého barviva se sloučenina vzorce



(známá z Colour Indexu jakožto pigmentová červen 194) převádí o sobě známým způsobem chlorsulfonovou kyselinou a thionylchloridem na disulfochloridovou sloučeninu a posléze se ve vodné suspenzi při hodnotě pH 12 nechává reagovat s kyanamidem na barvivo podle příkladu 31. Izolace a převádění barviva na amoniou sůl se mohou provádět, jak je popsáno ve shora uvedeném příkladu I.

Příklad X

Pro výrobu ve shora uvedeném příkladu 35 použitého barviva se může 4-aminofenylsulfonylcyanamid (viz shora uvedený příklad V) diazotovat a může se kopulovat s ethylesterem acetylantarové kyseliny, v této azosloučenině se o sobě známým způsobem za alkalických podmínek provede uzavření kruhu na pyrazolonový kruh za současné nebo následné hydrolýzy karbethoxyskupiny na karboxylovou skupinu a pak se takto získaná sloučenina vzorce



kopuluje s druhým molekulou diazotovaného 4-aminofenylsulfonylcyanamidu na barvivo podle příkladu 35, které se izoluje a popřípadě převádí na amoniou sůl způsobem popsaným ve shora uvedeném příkladu I.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob zušlechťování vláknitých materiálů všeho druhu, vyznačený tím, že se na vláknité materiály nanáší barvivo obsahující jednu nebo několik vázaných skupin obecného vzorce I,



kde znamená

X sulfonylovou nebo karbonylovou skupinu a

A atom vodíku nebo ekvivalent jednomocného, dvoumocného nebo třímocného kovu nebo amoniou skupinu, ve formě vodného nebo vodně organického roztoku nebo ve formě disperze, a pak se takto upravený vláknitý materiál popřípadě podrobuje tepelnému zpracování při teplotě 60 až 230 stupňů Celsia.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se na vláknitý materiál nanáší ve vodě rozpustné barvivo obsahující jednu nebo několik vázaných skupin obecného vzorce I, kde X a A mají v bodě 1 uvedený význam.