

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

196446
(11) (B2)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

- (22) Přihlášeno 26 10 71
(21) [PV 7530-71]
(32) (31) (33) Právo přednosti od 27 10 70
[15838/70] a od 04 10 71 [14462/71]
Švýcarsko
(40) Zveřejněno 31 07 79
(45) Vydáno 15 03 83

(51) Int. Cl.³
C 09 B 56/20

(72) (73)
Autor vynálezu
a současně
majitel patentu

HEGAR GERT dr., SCHÖNENBUCH a
OESTERLEIN FRITZ, BASILEJ (Švýcarsko)

(54) Způsob přípravy azosloučenin použitelných jakožto barviv

1

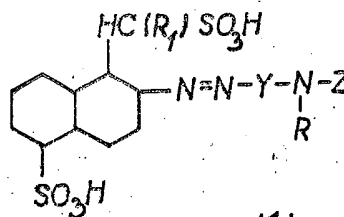
Vynález se týká způsobu přípravy nových azosloučenin použitelných jakožto barviv. Z čs. patentových spisů č. 125 770 a č. 135 245 jsou známa azobarviva, která obsahují zbytek kyseliny 1-sulfomethyl-2-naftylazo-6-sulfonové nebo 1-sulfomethyl-2-naftylazo-7-sulfonové. Pro přípravu těchto azobarviv používané kyseliny 1-sulfomethyl-2-naftylamin-6-sulfonová nebo 1-sulfomethyl-2-naftylamin-7-sulfonová se připravují podle těchto patentových spisů přímou sulfomethylací odpovídajících 2-naftolsulfonových kyselin a následnou Buchererovou reakcí s amoniakem. Isomerní 1-sulfomethyl-2-naftylamino-5-sulfonové kyseliny se však tímto způsobem nemohou připravit, jelikož kyselina 2-naftol-5-sulfonová, potřebná jako výchozí látka, není za technických podmínek dostupná.

Nyní byl nalezen nový způsob, kterým lze připravit technicky 1-sulfomethyl-2-naftylamin-5-sulfonovou kyselinu v dobrém výtěžku. Způsobem podle vynálezu jsou také dostupné azosloučeniny, které se připravují diazotací kyseliny 1-sulfomethyl-2-naftylamino-5-sulfonové a reakcí s kopulační složkou. Tyto azosloučeniny jsou nové a představují hodnotná barviva.

Tento vynález se tedy týká způsobu pří-

2

pravy nových azosloučenin použitelných jakožto barviv obecného vzorce 1,



(1)

kde

Y znamená zbytek řady aminonaftolsulfonové kyseliny, Z reaktivní zbytek a R a R₁ představují každý atom vodíku nebo nízkomolekulární alkylový zbytek.

Zbytek R₁ může mít delší nebo kratší řetězec. Výhodné jsou však sloučeniny, ve kterých představuje R₁ nízkomolekulární zbytek, zvláště atom vodíku.

Jakožto Y přicházejí v úvahu zbytky kopulačních složek nejrozličnějšího druhu, například zbytky benzenové, naftalenové nebo pyrazolonové řady. S výhodou se však jakožto kopulačních složek používá slouče-

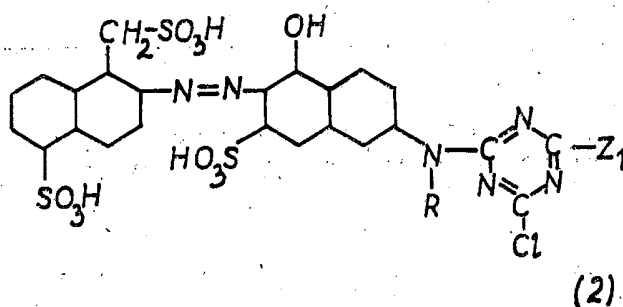
nin řady aminonaftolsulfonové kyseliny, zvláště 6-amino-1-naftol-3-sulfonových kyselin.

Jakožto nízkomolekulární alkylové zbytky R přicházejí v úvahu například zbytek butylový, propylový, isopropylový, ethylový a zvláště zbytek methylový. Výhodné jsou dále azosloučeniny obecného vzorce (1), ve kterých R představuje atom vodíku.

Jakožto reaktivní zbytky přicházejí v úvahu pro reakci s hydroxylovými skupinami celulózy nebo aminoskupinami polyamidů seskupení schopná vytvořit kovalentní chemickou vazbu. Takové seskupení představuje zvláště nízkomolekulární alkanoylový nebo alkysulfonylový zbytek substituovaný odštěpitelným atomem nebo odštěpitelnou skupinou, nízkomolekulární alkenoylový nebo alkensulfonylový zbytek substituovaný

odštěpitelným atomem nebo odštěpitelnou skupinou, přes karbonylovou skupinu nebo sulfonylovou skupinu vázaný karbocyklický nebo heterocyklický 4,5 nebo 6 kruhů obsahující zbytek substituovaný odštěpitelným atomem nebo odštěpitelnou skupinou nebo přímo přes atom uhlíku vázaný triazinový nebo pyrimidinový zbytek substituovaný odštěpitelným atomem nebo odštěpitelnou skupinou nebo obsahuje takový zbytek. Jakožto reaktivnímu zbytku se dává přednost přes skupinu —NH— vázanému, halogenový atom obsahujícím pětičlennému nebo šestičlennému heterocyklickému zbytku, zvláště monochlor-1,3,5-triazinovému zbytku.

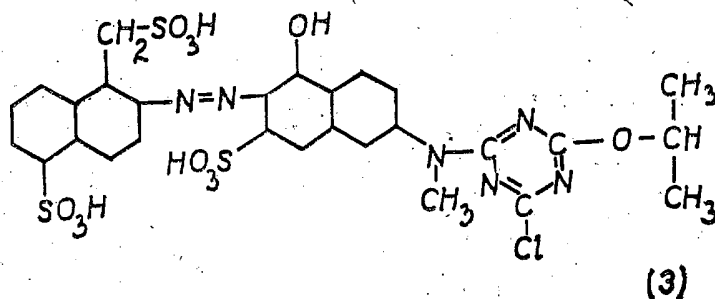
Výhodné jsou tudíž azosloučeniny obecného vzorce 2,



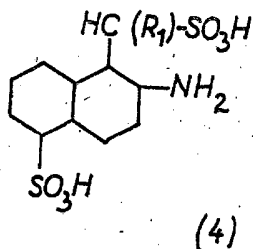
kde

představuje Z_1 skupinu —NH_2 , zbytek amínu, alkoholu, merkaptanu nebo fenolu

a R atom vodíku nebo methylovou skupinu, jako například sloučenina obecného vzorce 3.

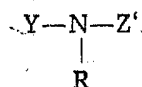


Azosloučeniny obecného vzorce 1 se připravují kopulací a/nebo kondenzací za účelem zavedení reaktivního zbytku. Provádí se to tak, že se kopuluje diazosloučenina aminů obecného vzorce 4,



kde

R_1 má již uvedený význam s kopulační složkou obecného vzorce 5,



(5)

kde

Y a R mají již uvedený význam a Z' představuje atom vodíku nebo reaktivní zbytek a v případě, že Z' představuje atom vodíku, to znamená že připravená azosloučenina neobsahuje ještě žádný reaktivní zbytek, kondenzuje se s acylačními prostředky obsahujícími reaktivní zbytek.

Jakožto diazosloučeniny přicházejí zvláště v úvahu 2-amino-1-sulfomethylnaftalen-5-sulfonové kyseliny, popřípadě jejich diazosloučeniny.

Jakožto příklady kopulačních složek se uvádějí:

anilin,
1,3-toluidin,
1,2- nebo 1,3-anisidin,
3-aminoacetanilid,
3-aminofenylmočovina,
2,5-dimethylanilin,
2,5-dimethoxyanilin,
2,5-diethoxyanilin,
2-amino-4-methylanisol,
2-amino-4-acetylaminooanisol,
1-naftylamin,
1-naftylamin-6-, -7- nebo -8-sulfonová kyselina,
6-amino-1-naftol-3-sulfonová kyselina,
6-methylamino-1-naftol-3-sulfonová kyselina,
6-ethylamino-1-naftol-3-sulfonová kyselina,
8-amino-1-naftol-3,6-disulfonová kyselina,
8-amino-1-naftol-4,6-disulfonová kyselina,
7-amino-1-naftol-3-sulfonová kyselina,
6-amino-2-naftol-4-sulfonová kyselina,
5-amino-1-naftol-3-sulfonová kyselina,
5-amino-1-naftol-3,6-disulfonová kyselina,
6-amino-1-naftol-3,7-disulfonová kyselina,
5-amino-1-naftol-3,7-disulfonová kyselina,
1-aminonaftalen-6-sulfonová kyselina,
7-amino-1-naftol-3,6-disulfonová kyselina,
1-(3'- nebo 4'-aminofenyl)-3-methylpyrazolon-(5)
1-(3'- nebo 4'-aminofenyl)pyrazolon-(5)-karboxylová kyselina,
1-(4'-aminofenyl)-3-methylpyrazolon-(5)-2-sulfonová kyselina.

Diazotace se provádí o sobě známými způsoby, například za pomoci kyseliny solné a dusitanu sodného. Kopulace s kopulační složkou se provádí rovněž o sobě známými způsoby v kyselém až slabě alkalickém prostředí.

Zavedení reaktivního zbytku se provádí acylací odpovídajících aminoazosloučenin, popřípadě kopulačních složek, které obsahují acylovatelnou aminoskupinu nebo skupinu, která je například redukcí nebo zmýdelněním, na acylovatelnou aminoskupinu převeditelná, jako je například nitroskupina nebo acetylaminoskupina.

Jakožto acylační prostředky, které kromě acylačního místa obsahují ještě reaktivní zbytek, přicházejí zvláště v úvahu halogenidy nebo anhydridy organických kyselin, které obsahují snadno vyměnitelné atomy nebo atomové skupiny.

Jakožto reaktivní zbytek obsahující acylační prostředky se například uvádějí:

chlor- nebo bromacetylchlorid,
 β -chlor- nebo β -brompropionylchlorid,
 α,β -dichlor- nebo α,β -dibrompropionylchlorid,
anhydrid chlormaleinové kyseliny,
karbysulfát,
akrylchlorid,

β -chlor- nebo β -bromakrylchlorid,
 α -chlor- nebo α -bromakrylchlorid,
 α,β -dichlor- nebo dibromakrylchlorid,
trichlorakrylchlorid,
chlorid propionové kyseliny,
chlorid 3,5-dinitro-4-chlorbenzensulfonové kyseliny nebo karboxylové kyseliny,
chlorid 3-nitro-4-chlorbenzensulfonové kyseliny nebo -karboxylové kyseliny,
chlorid 2,2,3,3-tetrafluorcyklobutan-1-karboxylové kyseliny,
chlorid 2,2,3,3-tetrafluorcyklobutylakrylové kyseliny,
chlorid β -chlorethylsulfonylendomethylencyklohexankarboxylové kyseliny,
chlorid akrylsulfonylendomethylencyklohexankarboxylové kyseliny,
a především heterocyklické halogenidy kyselin a jejich deriváty, jako jsou chloridy 2-chlorbenzoxazolkarboxylové kyseliny,
chloridy 2-chlorbenzthiazolkarboxylové nebo -sulfonové kyseliny a především následující sloučeniny obsahující alespoň 2 atomy dusíku jakožto heteroatomy 6členného heterocyklu,
chlorid 4,5-dichlor-1-fenylpyridazonkarboxylové nebo -sulfonové kyseliny,
chlorid 4,5-dichlorpyridazonpropionové kyseliny,
chlorid 1,4-dichlorftalazinkarboxylové nebo -sulfonové kyseliny,
chlorid 2,3-dichlorchinoxalinkarboxylové nebo -sulfonové kyseliny,
chlorid 2,4-dichlorchinazolinkarboxylové nebo -sulfonové kyseliny,
2-methansulfonyl-4-chlor-6-methylpyrimidin,
tetrachlorpyridazin,
2,4-bis-methansulfonyl-6-methylpyrimidin,
2,4,6-tri- nebo 2,4,5,6-tetrachlorpyrimidin,
2,4,6-tri- nebo 2,4,5,6-tetrabrompyrimidin,
2-methansulfonyl-4,5-dichlor-6-methylpyrimidin,
2,4-dichlorpyrimidin-5-sulfonová kyselina,
5-nitro- nebo 5-kyan-2,4,6-trichlorpyrimidin,
chlorid 2,6-bis-methansulfonylpyridin-4-karboxylové kyseliny,
2,4-dichlor-5-chlormethyl-6-methylpyrimidin,
2,4-dibrom-5-brommethyl-6-methylpyrimidin,
2,4-dichlor-5-chlormethylpyrimidin,
2,4-dibrom-5-brommethylpyrimidin,
2,5,6-trichlor-4-methylpyrimidin,
2,6-dichlor-4-trichlormethylpyrimidin nebo zvláště
2,4-bismethylsulfonyl-5-chlor-6-methylpyrimidin,
2,4,6-trimethylsulfonyl-1,3,5-triazin,
2,4-dichlorpyrimidin,
3,6-dichlorpyridazin,
chlorid 3,6-dichlorpyridazin-5-karboxylové kyseliny,

2,6-dichlor- nebo 2,6-dibrom-4-karboethoxypyrimidin,
 2,4,5-trichlorpyrimidin,
 chlorid 2,4-dichlorpyrimidin-6-karboxylové kyseliny,
 chlorid 2,4-dichlorpyrimidin-5-karboxylové kyseliny,
 amid 2,6-dichlorpyrimidin-4-karboxylové kyseliny,
 amid 2,6-dichlorpyrimidin-5-karboxylové kyseliny,
 amid 2,6-dichlorpyrimidin-4-sulfonové kyseliny,
 amid 2,6-dichlorpyrimidin-5-sulfonové kyseliny,
 amid 2,6-dibrompyrimidin-4-karboxylové kyseliny,
 amid 2,6-dibrompyrimidin-5-karboxylové kyseliny,
 amid 2,6-dibrompyrimidin-4-sulfonové kyseliny,
 amid 2,6-dibrompyrimidin-5-sulfonové kyseliny,
 chlorid 2,6-dichlorpyrimidin-4-karboxylové kyseliny,
 chlorid 2,6-dichlorpyrimidin-5-karboxylové kyseliny,
 chlorid 2,6-dichlorpyrimidin-4-sulfonové kyseliny,
 chlorid 2,6-dichlorpyrimidin-5-sulfonové kyseliny,
 chlorid 2,6-dibrompyrimidin-4-karboxylové kyseliny,
 chlorid 2,6-dibrompyrimidin-5-karboxylové kyseliny,
 chlorid 2,6-dibrompyrimidin-4-sulfonové kyseliny,
 chlorid 2,6-dibrompyrimidin-5-sulfonové kyseliny,
 2,4,5,6-tetrachlorpyridazin,
 5-brom-2,4,6-trichlorpyrimidin,
 5-acetyl-2,4,6-trichlorpyrimidin,
 5-nitro-6-methyl-2,4-dichlorpyrimidin,
 chlorid 2-chlorbenzthiazol-6-karboxylové kyseliny,
 chlorid 2-chlorbenzthiazol-6-sulfonové kyseliny,
 5-nitro-6-methyl-2,4-dichlorpyrimidin,
 2,4,6-trichlor-5-brompyrimidin,
 2,4,5,6-tetrafluorpyrimidin,
 4,6-difluor-5-chlorpyrimidin,
 2,4,6-trifluor-5-chlorpyrimidin,
 2,4,5-trifluorpyrimidin,
 2,4,6-trichlor- (-tribrom- nebo -trifluor)-1,3,5-triazin,
 jakož také
 4,6-dichlor (dibrom- nebo -difluor)-1,3,5-triazin,

substituovaný v poloze 2 skupinou arylovou nebo alkylovou, například fenylovou, methylovou nebo ethylovou, nebo skupinou alifatické nebo aromatické, přes atom síry vázané merkaptosloučeniny, popřípadě přes atom kyslíku vázané hydroxylové sloučeniny nebo zvláště NH_2 skupinou nebo zbytkem přes atom dusíku vázané alifatické, hete-

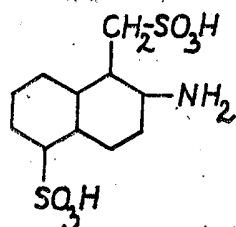
rocyclické nebo aromatické aminosloučeniny. Jakožto takové sloučeniny jejichž zbytky mohou být vázány reakcí s trihalogen-triaziny v poloze 2 na triazinové jádro, se uvádějí například následující sloučeniny: alifatické nebo aromatické merkaptosloučeniny, nebo hydroxylové sloučeniny, jako jsou thioalkoholy, thioglykolová kyselina, thiofenoly, alkoxyalkanoly, methylalkohol, ethylalkohol, isopropylalkohol, glykolová kyselina, fenol, chlorfenoly nebo nitrofenoly, fenolkarboxylové kyseliny a fenolsulfonové kyseliny, naftoly, naftolsulfonové kyseliny atd., zvláště však amoniak a sloučeniny obsahující acylovatelné aminoskupiny, jako jsou hydroxylamin, hydrazin, fenyhydrazin, fenyhydrazinsulfonové kyseliny, glykolmonoalkylether, methylamin, ethylamin, isopropylamin, methoxyethylamin, methoxypropylamin, dimethylamin, diethylamin, methylfenylamin, ethylenfenylamin, chlorethylamin, ethanolaminy, propanolaminy, benzylamin, cyklohexylamin, morfolin, piperidin, piperazin, ester aminouhličitě kyseliny, ethylester aminoctové kyseliny, aminoethansulfonová kyselina, N-methylaminoethansulfonová kyselina, především však aromatické aminy, jako anilin, N-methylanilin, toluidiny, xyloidiny, chloraniliny, p- popřípadě m-aminoacetanilid, aminofenoly, anisidin, fenetidin a zvláště kyselé skupiny obsahující aniliny, sulfanilová kyselina, methanilová kyselina, orthanilová kyselina, anilindisulfonová kyselina, aminobenzylsulfonová kyselina, anilin- ω -methansulfonová kyselina,

aminobenzendikarboxylové kyseliny, naftylaminomonosulfonové kyseliny, naftylaminodisulfonové kyseliny, naftylaminotrisulfonové kyseliny, aminobenzoové kyseliny, jako je 2-hydroxy-5-aminobenzoová kyselina, dále také zabarvené sloučeniny, popřípadě sloučeniny s charakterem barviva, například 4-nitro-4'-aminostilbendisulfonová kyselina, 2-nitro-4'-aminodifenylamino-4,3'-stilbendisulfonová kyselina, 2-nitro-4'-aminodifenylamin-4,3'-disulfonová kyselina zvláště aminoazobarviva nebo aminoanthrachinony nebo ftalokyaniny, obsahující alespoň ještě jednu reaktivní skupinu.

Zavedení substituentu do polohy 2 triazinového zbytku je možné také po kondenzaci s kopulační složkou nebo po reakci s azosloučeninou obecného vzorce (1).

Kondenzace s halogenidy nebo anhydridy kyselin nebo s heterocyklickými halogenovými sloučeninami se provádí účelně v přítomnosti prostředků vázících kyselinu, jako například v přítomnosti uhlíčitanu sodného. Při všech těchto reakcích se má postupovat tak, aby v hotovém produktu zůstala ještě alespoň jedna nenasycená vazba nebo alespoň jeden vyměnitelný halogenový atom.

Vynález se týká také všech aminů obecného vzorce (4) použitelných jakožto diazoslůžek, zvláště sloučeniny obecného vzorce 6.



(6)

Sloučeniny obecného vzorce 4, popřípadě 6 představují hodnotné meziprodukty, vhodné především pro přípravu azobarviv. Mohou se připravit sulfonací odpovídajících 2-amino-1-naftylalkansulfonových kyselin oleem při normální nebo mírně zvýšené teplotě.

Sloučeniny připravené způsobem podle vynálezu jsou nové. Představují hodnotná barviva vhodná pro barvení a potiskování různých materiálů, zvláště polyhydroxylovaných materiálů vláknité struktury, jako jsou látky obsahující celulózu, a to jak chemických vláken, například z regenerované celulózy, a buničité stříže, tak přírodních celulózových materiálů, jako například lnu, především však k barvení a potiskování bavlny. Hodí se pro barvení tak zvaným způsobem přímého barvení z dlouhé lázně z alkalické vodné lázně obsahující popřípadě značné množství solí, zvláště však pro barvení potiskováním a napouštěcím způsobem,

při kterém se barvivo na barvený materiál nanáší tiskem nebo fouldardováním a a fixuje se pak prostředem vázícím kyselinu, popřípadě za působení tepla.

Pro zlepšení stálosti za mokra se doporučuje získaná vybarvení nebo tisky podrobit důkladnému propláchnutí studenou a horkou vodou, popřípadě za přísady, dispergačních prostředků a prostředků podporujících difúzi nefixovaných podílů barviv.

Barviva připravená způsobem podle vynálezu se vyznačují především vysokým stupněm fixace, zvýšenou reaktivitou a snadnou vypíratelností nefixovaného podílu barviva a získaná vybarvení se vyznačují velmi dobrou stálostí při praní.

V následujících příkladech jsou díly a procenta, pokud není jinak uvedeno, míněny hmotnostně a teploty se udávají ve °C.

Příklad 1

237 dílů 2-amino-1-sulfomethylnaftalenu se vnese za míchání při teplotě 20 až 25 °C do 600 objemových dílů monohydrátu kyseliny sírové. Pak se v průběhu jedné hodiny přikape 400 objemových dílů olea o obsahu 25 % kyslíčnicku sírového a míchá se za normální teploty tak dlouho, až již na chromatogramu nelze dokázat žádnou stopu výchozí látky. Nyní se reakční směs nalije na 3000 dílů ledu a 500 dílů vody, vysráží se získaná disulfonová kyselina přidáním 350 dílů síranu sodného a zfiltruje se.

Obdobným způsobem se získá z 2-amino-1,α-sulfoethyl-naftalenu (připraveného reakcí 2-naftolu s acetaldehydbisulfitem a následnou výměnou hydroxylové skupiny aminoskupinou podle Bucherera) sulfací odpovídající 2-amino-1,α-sulfoethyl-naftalen-5-sulfonová kyselina.

Příklad 2

K neutrálnímu vodnému roztoku 25,3 dílu 6-methylamino-1-naftol-3-sulfonové kyseliny se přidá za míchání při teplotě 20 až 25 °C 24 dílů 2-(2'-ethoxy)ethoxy-4,6-dichlor-1,3,5-triazinu a kondenzuje se pak postupným přikapáváním 2n sodného louhu při hodnotě pH 6 až 7. Ke kondenzačnímu produktu se nechá nyní při teplotě 0 až 5 °C přitékat obvyklým způsobem diazoroztok připravený z 31,7 dílu 2-amino-1-sulfomethylnaftalen-5-sulfonové kyseliny, přičemž se hodnota pH udržuje přidáváním pevné sody na 7 až 8. Po ukončené kopulaci se zahřeje na 25 °C a přidáním chloridu sodného nebo draselného se vysráží barvivo.

Vysrážené barvivo se odfiltruje a vysuší. Vybarvuje bavlnu na čisté šarlatové odstíny.

Podobná barviva se získají, jestliže se místo 2-(2'-ethoxy)ethoxy-4,6-dichlor-1,3,5-triazinu jakožto acylačního prostředku použije ekvivalentního množství α,β-dibrompropionylchloridu, chloridu 2,3-dichlorchinoxalin-6-karboxylové kyseliny, 2,4,5,6-

-tetrachlorpyrimidinu, 2,4,6-trichlor-1,3,5-triazinu nebo 2-fenylamino-4,6-dichlor-triazin-3'-sulfonové kyseliny.

Jestliže se místo 6-methylamino-1-naftol-3-sulfonové kyseliny použije ekvivalentního množství kopulační složky uvedené v následující tabulce ve sloupci II, která se

kondenzuje s acylačním prostředkem uvedeným ve sloupci III a pak se kopuluje způsobem uvedeným v příkladu diazotovanou 2-amino-1-sulfonmethylnaftalen-5-sulfonovou kyselinou, získají se další barviva, která vybarvují celulósová vlákna na odstín uvedený ve sloupci IV.

Číslo	Kopulační složka	Acylační prostředek	Odstín
1	6-amino-1-naftol-3-sulfonová kyselina	chlorid 2,4-dichlorpyrimidin-6-karboxylové kyseliny	červený
2	7-methylamino-1-naftol-3-sulfonová kyselina	2,4,5,6-tetrafluorpyrimidin	červený
3	5-amino-1-naftol-3-sulfonová kyselina	2-methyl-4,6-dichlor-1,3,5-triazin	červený s nádechem do modra
4	1-amino-5-hydroxynaftalen-3,7-disulfonová kyselina	2-amino-4,6-dichlor-1,3,5-triazin	červený s nádechem do modra
5	1-amino-8-naftol-4-sulfonová kyselina	2-fenylthio-4,6-dichlor-1,3,5-triazin	rubínový
6	5-amino-1-naftol-3,6-disulfonová kyselina	2-methoxy-4,6-dichlor-1,3,5-triazin	červený s nádechem do modra
7	7-amino-1-naftol-3,6-disulfonová kyselina	2-(2'-hydroxyethylamino)-4,6-dichlor-1,3,5-triazin	červený
8	6-amino-1-naftol-3,5-disulfonová kyselina	2-fenylamino-4,6-dichlor-1,3,5-triazin-2'-sulfonová kyselina	červený
9	6-amino-1-naftol-3,7-disulfonová kyselina	2,4,5,6-tetrachlorpyrimidin	červený
10	1-amino-8-naftol-3,6-disulfonová kyselina	2-isopropoxy-4,6-dichlor-1,3,5-triazin	rubínový
11	1-amino-8-naftol-4,6-disulfonová kyselina	2-(3'-ureido-4',2"-naftylazofenylamino)-4,6-dichlor-1,3,5-triazin-3",6",8"-trisulfonová kyselina	hnědý

Příklad 3

31,7 dílu 2-amino-1-sulfomethylnaftalen-5-sulfonové kyseliny se diazotuje, kopuluje se s 36,2 díly 8-acetylamin-1-naftol-3,6-disulfonové kyseliny a nakonec se dvouhodinovým varem s 6% sodným louhem zmýdelní acetylová skupina.

32,4 dílu získaného aminoazobarviva se rozpustí ve vodě a kondenzuje se při teplotě 0 až 5 °C s 9,22 díly 2,4,6-trichlor-1,3,5-triazinu, přičemž se přikapáváním 2n sodného louhu udržuje hodnota pH na 6. Po ukončené kondenzaci se přidá 2,7 dílu 1,4-fenylendiaminu, zahřeje se na teplotu 40 °C a opět se kondenzuje přikapáváním 2n sodného louhu při hodnotě pH 6 až 7. Po ukončené kondenzaci se izoluje barvivo vsypáním

chloridu sodného, odfiltruje se a usuší. Vybarvuje bavlnu na stálé červené odstíny s nádechem do modra.

Předpis vybarvení:

Dva díly barviva připraveného způsobem popsaným v příkladu 3 se rozpustí ve 100 dílech vody za přísady 0,5 m-nitrobenzensulfonanu sodného. Takto získaným roztokem se napustí bavlněná tkanina, takže přibere 75 % své hmotnosti, a pak se usuší.

Pak se tkanina napustí roztokem o teplotě 20 °C, který obsahuje na litr 5 g hydroxidu sodného a 300 g chloridu sodného, odmačkne se na 75% hmot. přírůstek, vybarvení se paří po dobu 20 až 30 sekund při teplotě 100 až 101 °C, mydlí se po dobu čtvrt

hodiny 0,3% vroucím roztokem pracího prostředku prostého iontů, vypláchne se a usuší.

Předpis pro potiskování:

Dva díly barviva připraveného způsobem popsaným v příkladu 2 se za rychlého míchání vsype do 100 dílů kmenové zahušťky, obsahující 45 dílů 5% natriumalginátové zahušťky, 32 dílů vody, 20 dílů močoviny, 1 díl m-nitrobenzensulfonanu sodného, jakož také 2 díly kyselého uhličitanu sodného.

Takto získanou potiskovací pastou se potiskuje bavlněná tkanina na stroji pro válcový tisk a získaná potištěná látka se parí po dobu 1 až 2 minut při teplotě 100 °C nasycenou párou. Potištěná látka se pak důkladně vypláchne studenou a horkou vodou, přičemž se chemicky nefixované podíly barviva velmi snadno z vlákna odstraní a nakonec se usuší.

Příklad 4

15,9 dílu 2-amino-1-sulfonmethyl-naftalen-5-sulfonové kyseliny se rozpustí v 50 dílech vody za přísady 5 dílů 30% vodného

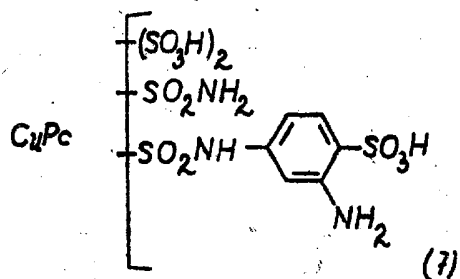
sodného louhu při hodnotě pH 7. Přidá se 3,5 dílu dusitanu sodného a vzniklý roztok se naleje na směs 100 dílů ledu a 15 dílů 30% kyseliny solné. K takto získanému roztoku diazoniové soli se přidá roztok 7,5 dílů 3-aminoacetanilidu v 50 dílech vody a kopulační směs se pomalu neutralizuje přidáváním 4n roztoku octanu sodného. Po ukončené kopulaci se barvivo vysráží přidáním chloridu draselného. Rozpustí se ve 400 dílech vody při hodnotě pH 7 a při teplotě 20 až 25° reaguje za dobrého míchání s 10 díly 2-isopropoxy-4,6-dichlor-1,3,5-triazinu. Přikapáváním 1n sodného louhu se hodnota pH při kondenzaci udržuje na 6 až 7. Po ukončené kondenzaci se barvivo vysráží přidáním chloridu draselného. Vybarvuje bavlnu na žluté odstíny s nádechem do červena, stále na světle a při praní.

Jestliže se použije místo 3-aminoacetanilidu ekvivalentního množství kopulační složky uvedené ve sloupci II následující tabulky a místo 2-isopropoxy-4,6-dichlor-1,3,5-triazinu ekvivalentního množství acylačního prostředku uvedeného ve sloupci III, získají se další barviva, která vybarvují celulózová vlákna na odstíny uvedené ve sloupci IV.

I Číslo	II Kopulační složka	III Acylační prostředek	IV Odstín na bavlně
1	3-aminofenylmočovina	2-amino-4,6-dichlor-1,3,5-triazin	žlutý s nádechem do červena
2	3-aminotoluen	α,α -dibrompropionylchlorid	žlutý
3	2-amino-4-methylanisol	chlorid 2,2,3,3-tetrafluorcyklobutylakrylové kyseliny	žlutý s nádechem do červena
4	2-amino-4-acetylaminooanisol	chlorid 2-chlorbenzthiazolsulfonové kyseliny	žlutý s nádechem do červena
5	anilin	chlorid 4,5-dichlorpyridazonpropionové kyseliny	žlutý
6	1-(4'-amino)fenyl-3-methylpyrazolon-5	chlorid 2,3-dichlorchinoxalinkarboxylové kyseliny	žlutý
7	1-(4'-amino)fenyl-3-methylpyrazolon-(5)-3'-sulfonová kyselina	2,4,5,6-tetrachlorpyrimidin	žlutý
8	1-(2'-aminoethyl)-3-kyan-4-methyl-6-hydroxypyridon-2	5-kyan-2,4,6-trichlorpyrimidin	žlutý
9	1-naftylamin-6-sulfonová kyselina	chlorid 2,4-dichlorpyrimidin-5-karboxylové kyseliny	žlutý
10	1-naftylamin-8-sulfonová kyselina	2,4,6-trifluor-5-chlorpyrimidin	žlutý
11	1-(4'-amino)fenyl-3-methylpyrazolon-(5)-2'-sulfonová kyselina	2-aminofenyl-4,6-dichlor-1,3,5-triazin-3'-sulfonová kyselina	žlutý

Příklad 5

55,4 dílu dvojdraselné soli aminoazobarviva připraveného způsobem popsaným v příkladu 4, odstavec 1, se rozpustí ve 300 dílech vody při teplotě 0 °C. Přidá se 18,5 dílu kyanurchloridu a hodnota pH roztoku se udržuje v průběhu kondenzace přikapáváním 2n sodného louhu na 6 až 7. Po ukončené kondenzaci se přidá neutrální roztok 53,3 dílu dvojsodné soli 1-amino-4-(3'-aminofenylamino)antrachinon-2,4'-disulfonové kyseliny v 500 dílech vody a zahřeje se na teplotu 55 °C. Pomalým přidáváním zředěného roztoku hydroxidu sodného při uvedené teplotě se hodnota pH udržuje na 5 až 6. Po ukončené kondenzaci se hodnota pH upraví sodným louhem na 7 a barvivo se izoluje vysolením. Vybarvuje bavlnu na stálé olivově zelené odstíny. Jestliže se použije místo 1-amino-4-(3'-aminofenylamino)antrachinon-2,4'-disulfonové kyseliny odpovídajícího množství ftalokyaninového barviva obecného vzorce 7,



získá se barvivo vybarvující bavlnu rovněž na zelené odstíny.

Příklad 6

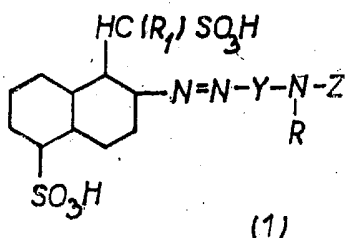
K neutrálnímu vodnému roztoku 25,3 dílu

6-methylamino-1-naftol-3-sulfonové kyseliny se přidá za dobrého míchání při teplotě 0 °C 18,5 dílu kyanurchloridu a pak se kondenzuje při uvedené teplotě přikapáváním 2n sodného louhu při hodnotě pH 6 až 7. Do kondenzačního produktu se nechá přitéci při teplotě 0 až 5 °C obvyklým způsobem připravený diazorzotok z 31,7 dílu 2-amino-1-sulfomethylnaftalen-5-sulfonové kyseliny, přičemž se udržuje hodnota pH na 5 až 6 pomalým přidáváním kyselého uhlíkatu sodného. Po ukončené kopulaci se hodnota pH nastaví sodným louhem na 7 a nakonec se přileje neutrální roztok 21 dílů sodné soli 1,3-fenylendiamin-4-sulfonové kyseliny. Zahřeje se na teplotu 35 °C a kondenzuje se při této teplotě, přičemž se přikapáváním 2n sodného louhu udržuje hodnota pH 6 až 7. Jakmile se v reakční směsi již nedokáže žádná 1,3-fenylendiamin-4-sulfonová kyselina, ochladí se roztok na 0 °C. Přidá se ještě 18,5 dílu kyanurchloridu a kondenzuje se již uvedeným způsobem. Po ukončené kondenzaci se přileje 25 objemových dílů 24% vodného amoniakálního roztoku a roztok barviva se míchá po dobu tří hodin při teplotě 30 až 35 °C. Z roztoku se izoluje barvivo vsypáním směsi stejného množství chloridu sodného a chloridu draselného. Vybarvuje tkaninu z celulóзовých vláken na stálé šarlatové odstíny.

Barvivo velmi podobných barvářských vlastností se získá, když se k uvedenému kopulačnímu roztoku místo 1,3-fenylendiamin-4-sulfonové kyseliny přidá neutrální roztok sodné soli 2-(3'-aminofenylamino)-4-fenylamino-6-chlor-1,3,5-triazin-3'-sulfonové kyseliny, kondenzuje se při teplotě 30 až 35 °C a vzniklé barvivo se izoluje vysolením.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

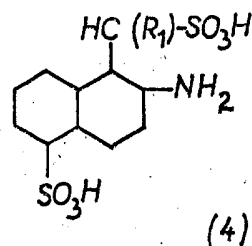
1. Způsob přípravy azosloučenin použitelných jakožto barviv pro barvení a potiskování celulóзовých vláken obecného vzorce 1,



kde znamená

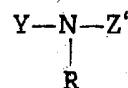
Y zbytek řady aminonaftolsulfonové kyseliny,
Z reaktivní skupinu,
R a R₁ atom vodíku nebo alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku,

vyznačený tím, že se kopuluje diazosloučenina aminu obecného vzorce 4,



kde

R₁ má shora uvedený význam, s kopulační složkou obecného vzorce 5,

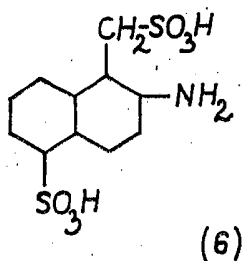


kde

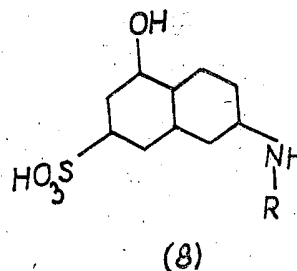
Y a R mají shora uvedený význam a Z' znamená atom vodíku nebo reaktivní zbytek, a v případě, že Z' znamená atom vodíku, kondenzuje se získaná sloučenina s acylačními prostředky obsahujícími reaktivní zbytek.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se používá diazosloučeniny aminů obecného vzorce 4, kde znamená R₁ atom vodíku, a kopulační složky obecného vzorce 5, kde znamená Y zbytek řady aminonaftol-sulfonové kyseliny, Z' znamená atom vodíku nebo heterocyklický pětičlenný nebo šestičlenný zbytek reaktivní s vláknem obsahující atomy halogenu a R znamená atom vodíku nebo methylovou skupinu.

3. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se používá diazosloučeniny aminu obecného vzorce 6



a kopulační složky obecného vzorce 8,



kde

R znamená atom vodíku nebo methylovou skupinu, která se kondenzuje před kopulací nebo po kopulaci s 4,6-dichlor-1,3,5-triazinem obsahujícím v poloze 2 H₂N-skupinu, zbytek aminu, alkoholu, merkaptanu nebo fenolu, nebo s 2,4,6-trichlor-1,3,5-triazinem, který v návaznosti na kondenzaci nebo kopulaci může reagovat s amoniakem, aminem, alkoholem, merkaptanem nebo fenolem.

5. Způsob podle bodu 3, vyznačený tím, že se používá 2-N-methylamino-5-hydroxynaftalen-7-sulfonové kyseliny jako kopulační složky a 2-β-ethoxyethoxy-4,6-dichlor-1,3,5-triazinu nebo 2,4,6-trichlor-1,3,5-triazinu, který se v návaznosti na kondenzaci nebo kopulaci nechá reagovat s β-ethoxyethylalkoholem jakožto kondenzačním prostředkem.