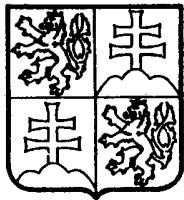


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

(21) 02282-91.V

(13) A3

5(51) C 09 B 62/51,
D 06 P 1/384,
3/10,
3/66

(22) 22.07.91

(32) 24.07.90

(31) 90/4023475

(33) DE

(40) 19.02.92

(71) HOECHST AKTIENGESSELLSCHAFT, Frankfurt am Main, DE

(72) Springer Hartmut dr., Königstein/Taunus, DE
Gleissner Rolf dr., Frankfurt am Main, DE

(54) Monoazoslončeniny, způsob jejich přípravy a jejich použití jako barviva

(57) Monoazobarviva obecného vzorce I, ve kterém Me znamená vodík nebo alkalický kov, K je zbytek obecného vzorce II, ve kterém Me má význam uvedený výše a n je číslo nula nebo 1, přičemž v případě, že n je nula, znamená tato skupina vodík. D je skupina odpovídající některému ze vzorců IIIa, IIIb, IIIc, ve kterých Me má význam uvedený výše, R¹ je vodík, alkyl nebo alkoxyl s 1 až 4 uhlíky, případně substituované skupinami sulfo, karboxy nebo sulfáto, chlor, brom, hydroxyl, kyanová skupina, karboxyl nebo sulfo-skupina. R₂ znamená vodík, alkyl nebo alkoxyl s 1 až 4 uhlíky. Y je vinyl nebo etyl, který nese v b-poloze substituent, který se působením alkálií odštěpuje za tvorby vinylové skupiny a n je číslo nula, 1 nebo 2, přičemž je-li n rovno nule, znamená tato skupina vodík. Tato monoazobarviva jsou reaktivní vůči vláknům, obsahujícím hydroxylové nebo/a karbonamidové skupiny. Tyto materiály, jako je například celulóza, vlna nebo syntetické polyamidy, vybarvují v barevně silných stálých oranžových, červených, hnědých a fialových odstínech.

71 2282-81 V

034705	22. VII. 91	ÚŘAD PRO VYNÁLEZY A OBJEVY	PŘÍL.
--------	-------------	----------------------------------	-------

Monoazosloučeniny, způsob jejich přípravy a jejich použití jako barviva.

Oblast techniky

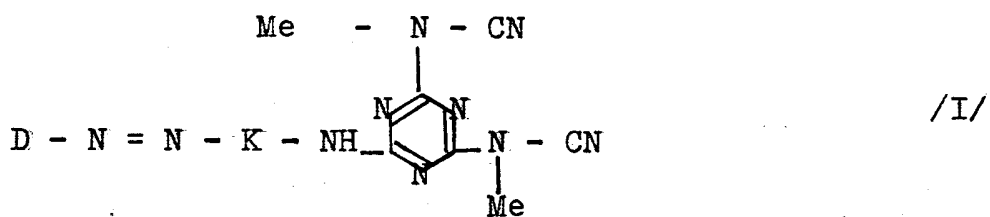
Vynález se týká oblasti barviv, reaktivních vůči vláknům.

Dosavadní stav techniky

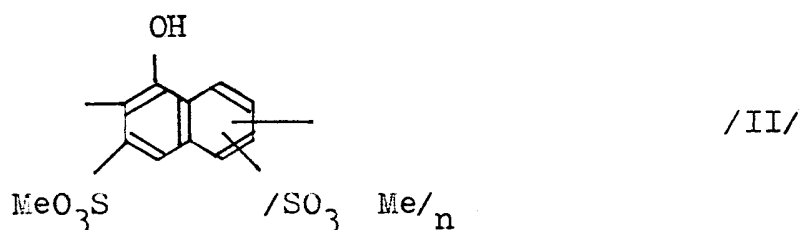
Azobarviva reaktivní vůči vláknům nesoucí jako substituenty amidové skupiny, vázané na aromatické jádro, jsou známa například z patentových spisů US 4 448 583, 4 707 545 a 4 769 446 a dále ze zveřejněné přihlášky evropského patentu O 210 492 A. Při barvení, prováděném za alkalických podmínek se ale amidová vazba může odštěpit což vede ke znatelnému posunutí barevného odstínu. Naproti tomu tento efekt nevykazují barviva s aminoskupinou na aromatickém jádře, na kterou je vázán chlor-s-triazinový zbytek. Takováto barviva jsou známa z patentového spisu US 4 725 675, ze zveřejněné přihlášky Evropského patentu O 066 819 A a z dalších tiskovin. Tato barviva mají zase tu nevýhodu, že nejsou leptatelná a proto mohou být použita pro podkladová vybarvení pouze omezeně.

Podstata vynálezu

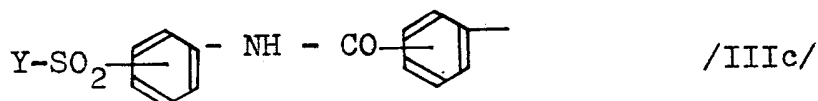
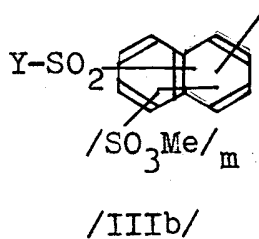
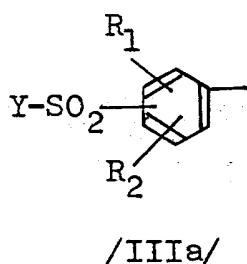
Tyto nedostatky odstraňují vešvodě rozpustná azobarviva zlepšených vlastností, která jsou předmětem tohoto vynálezu a odpovídají obecnému vzorci I. Tato barviva mají velmi dobrou reaktivitu vůči vláknům i další výborné barvářské charakteristiky.



Ve vzorci /I/ znamená Me vodík nebo alkalický kov jako sodík, draslík nebo lithium; K představuje zbytek obecného vzorce II



kde Me má výše uvedený význam a n je číslo nula nebo 1, s výhodou 1. V případě, že je n rovno nule, znamená tento zbytek vodík. D ve vzorci I znamená jednu ze skupin IIIa, IIIb nebo IIIc:



ve kterých Me má výše uvedený význam, R_1 je vodík, alkyl s 1 až 4 uhlíky jako je etyl nebo zejména metyl, alkyl může být substituovaný skupinami sulfo-, karboxy- nebo sulfáto- R_1 může dále znamenat alkoxy s 1 až 4 uhlíky jako je etoxy nebo zejména metoxy; alkoxy může být případně substituován skupinami sulfo-, kar-

boxy- nebo sulfáto-. R_1 může dále být chlor, brom, hydroxyl, skupina kyanová, karboxylová nebo sulfoskupina. S výhodou představuje R_1 vodík, metyl, metoxyl nebo etoxyl. R_2 je vodík, alkyl s 1 až 4 uhlíky jako etyl nebo zejména metyl, alkoxy s 1 až 4 uhlíky jako etoxyl nebo zejména metoxyl. Y znamená vinyl nebo etyl, který je v poloze β substituován takovým substituentem, který lze působením alkálií odštěpit za vzniku vinylové skupiny; m je číslo nula, 1 nebo 2, přičemž v případě, že m je nula, znamená tato skupina vodík.

Ve vzorci IIIa je skupina $Y-SO_2$ přednostně v meta nebo para poloze vzhledem k volné vazbě, vážící azoskupinu k benzenovému jádru. Ve vzorci IIIc je tato skupina výhodně v meta- nebo para poloze k aminokarbonylové skupině, vázané na benzenové jádro. Ve vzorci IIIb je volná vazba vedoucí k azoskupině, výhodně v poloze 2 naftalenového zbytku.

Jednotlivé články vzorců mohou být vzájemně v rozsahu ^{významu} jejich stejné nebo různé.

Substituenty, které jsou vázány v β -poloze etylové skupiny článku Y a které je možno působením alkálií odštěpit, mohou být například alkanoyloxyskupiny s 2 až 5 uhlíky jako je acetyloxyskupina, aroyloxyskupiny jako je benzoyloxy-, sulfobenzoyloxy- nebo karboxybenzoyloxyskupina. Dále to mohou být alkyl- a dialkyl-aminoskupiny a alkyly, obsahujícími 1 až 4 uhlíky, jako například diethylamino- nebo dimethylaminoskupina, trialkylamoniová skupina s alkyly obsahujícími 1 až 4 uhlíky jako je trimethylamoniová skupina, přičemž aniontem je zde běžný bezbarvý aniont, například aniont chloridový, hydrogensulfátový či sulfátový. Dále mohou

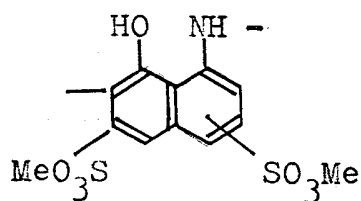
přicházet v úvahu alkylsulfonyloxyskupiny s 1 až 4 uhlíky jako například metylsulfonyloxyskupina, dále fluor, brom a zejména skupiny fosfátová, thiosulfátová a sulfátová. Nejvýhodnější je jako skupina Y-SO_2 uplatněna skupiny vinylsulfonylová, β -chloretylsulfonylová nebo β -thiosulfátoetylsulfonylová, β -sulfátoetylsulfonylová ; jejíž použití je obzvláště doporučitelné.

Skupiny sulfonové, karboxylové, sulfátové, thiosulfátové a fosfátové jsou skupiny obecného vzorce $-\text{SO}_3\text{Me}$, $-\text{COOMe}$, $-\text{OSO}_3\text{Me}$, $-\text{S-SO}_3\text{Me}$ resp. $-\text{OPO}_3\text{Me}_2$, ve kterých Me má výše uvedený význam.

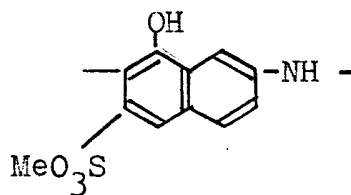
Zbytek D může například představovat 2-/ β -sulfátoetylsulfonyl/-fenyl, 3-/ β -sulfátoetylsulfonyl/-fenyl, 4-/ β -sulfátoetylsulfonyl/-fenyl, 2-karboxy-5-/ β -sulfátoetylsulfonyl/-fenyl, 2-chlor-3-/ β -sulfátoetylsulfonyl/-fenyl, 2-chlor-4-/ β -sulfátoetylsulfonyl/-fenyl, 2-etoxy-4-/ β -sulfátoetylsulfonyl/-fenyl, 2-etoxy-5-/ β -sulfátoetylsulfonyl/-fenyl, 2-etyl-4-/ β -sulfátoetylsulfonyl/-fenyl, 2-metoxy-5-/ β -sulfátoetylsulfonyl/-fenyl, 2,4-dietoxy-5-/ β -sulfátoetylsulfonyl/-fenyl, 2,4-dimetoxy-5-/ β -sulfátoetylsulfonyl/-fenyl, 2,5-dimetoxy-4-/ β -sulfátoetylsulfonyl/-fenyl, 2-metoxy-5-metyl-4-/ β -sulfátoetylsulfonyl/-fenyl, 2-/ β thiosulfátoetylsulfonyl/-fenyl, 3-/ β -thiosulfátoetylsulfonyl/-fenyl, 4-/ β -thiosulfátoetylsulfonyl/-fenyl, 2-metoxy-5-/ β -thiosulfátoetylsulfonyl/-fenyl, 2-sulfo-4-/ β -fosfátoetylsulfonyl/-fenyl, 2-sulfo-4-/vinylsulfonyl/-fenyl, 2-chlor-4-/ β -chloretylsulfonyl/-fenyl, 2-chlor-5-/ β -chloretylsulfonyl/-fenyl, 3-/ β -acetyloxy-etylsulfonyl/-fenyl, 4-/ β -acetyloxy-etylsulfonyl/-fenyl, 2-hydroxy-5-/ β -sulfátoetylsulfonyl/-fenyl, 2-metoxy-

5-/ β -(N-metyl-tauryl)-etylsulfonyl/-fenyl, 5-/ β -sulfátoetyl-sulfonyl/-2-naftyl, 6-/ β -sulfátoetylsulfonyl/-2-naftyl, 7-/ β -sulfátoetylsulfonyl/-naft-2-yl, 8-/ β -sulfátoetylsulfonyl/-2-naftyl, 6-/ β -sulfátoetylsulfonyl/-1-sulfo-2-naftyl, 5-/ β -sulfátoetylsulfonyl/-1-sulfo-2-naftyl, 8-/ β -sulfátoetylsulfonyl/-6-sulfo-2-naftyl, 2-brom-3-/ β -sulfátoetylsulfonyl/-fenyl a 2-brom-4-/ β -sulfátoetylsulfonyl/-fenyl. Z toho jsou zejména výhodné skupiny 4-/ β -sulfátoetylsulfonyl/-fenyl a 6-/ β -sulfátoetylsulfonyl/-1-sulfo-2-naftyl.

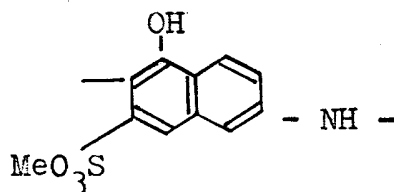
Skupina K-NH je přednostně představována zbytkem obecného vzorce IVa, IVb, nebo IVc.



/IVa/



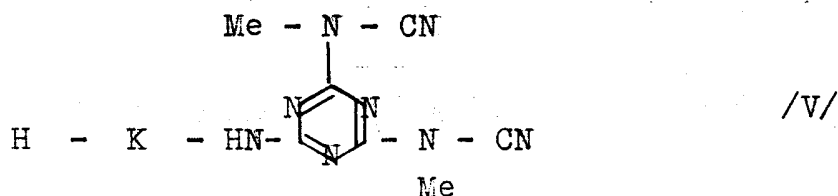
/IVb /



/IVc/

ve kterých Me má význam uvedený dříve. Ve vzorci IVa je jedna skupina $-\text{SO}_3\text{Me}$ vázána v meta- nebo para-poloze k aminoskupině na naftalenovém jádře. Obzvláště výhodné je, představuje-li skupina $-\text{NH-K}$ zbytek vzorce IVa, kde jedna skupina $-\text{SO}_3\text{Me}$ je opět výhodně v poloze meta k aminoskupině na naftalenovém jádře.

Předložený vynález se dále týká způsobu přípravy monoazosloučenin obecného vzorce I, který spočívá v tom, že se sloučenina obecného vzorce V



ve kterém symboly K a Me mají výše uvedený význam, podrobí kopulaci s diazoniovou sloučeninou aromatického aminu obecného vzorce $\text{D} - \text{NH}_2$, kde D má výše uvedený význam. Diazoniová sloučenina se použije v ekvivalentním množství.

Diazotace aminu $\text{D} - \text{NH}_2$ probíhá běžným způsobem, například tak, že se provede ve vodném prostředí pomocí kyseliny dusité resp. pomocí dusitanu sodného ve vodném minerálně kyselém prostředí jako je roztok v kyselině solné nebo sírové, při teplotě mezi -5°C a $+15^\circ\text{C}$ a při hodnotě pH nižší než 2. Podle vynálezu se kopulační reakce provádí při teplotě mezi 5 a 40°C , výhodně mezi 10 a 25°C a při pH v rozmezí mezi 3,5 a 7,5, výhodně mezi 4 a 6.

Příprava výchozích sloučenin obecného vzorce V se provádí tak, že se nejdříve podrobí reakci s trihalogen⁻⁵⁻ triazinem jako je kyanurfluorid nebo přednostně kyanurchlorid, 2 ekvivalenty kyanamidu nebo jeho alkalické soli při hodnotě pH mezi 5 a 10, výhodně mezi 7 a 9 a při teplotě nejdříve mezi -10°C a $+20^\circ\text{C}$, výhodně při teplotě -5°C a $+5^\circ\text{C}$, s pozvolným zvyšováním teploty až do oblasti mezi 40°C a 80°C , výhodně mezi 40 a 60°C . Třetí kondenzační reakce s komponentou $\text{H} - \text{K} - \text{NH}_2$ probíhá při hodnotě pH mezi 2 a 7, výhodně

mezi hodnotami 3 a 5 a při teplotě v rozmezí 40 až 95°C, výhodně mezi 70 a 90°C.

Výchozí sloučeniny obecného vzorce V se mohou připravit také tak, že se nejdříve podrobí kondenzaci s trihalogen-s-triazinem jako je kyanurchlorid nebo kyanurfluorid, výhodně kyanurchlorid, jeden ekvivalent kyanamidu nebo jeho alkalické soli při teplotě mezi -10°C a + 25°C, výhodně mezi -5°C a + 5°C a při hodnotě pH mezi 5 a 10, výhodně mezi 7 a 9. Druhá kondensace se provede s 1 ekvivalentem sloučeniny $H - K - NH_2$, kde K má výše uvedený význam, při hodnotě pH mezi 2 a 8, výhodně mezi 2 a 5, a při teplotě v rozmezí 0 až 40°C, výhodně mezi 10 a 20°C. Následující třetí kondensace sekundárního kondenzačního produktu s dalším ekvivalentem kyanamidu nebo jeho alkalické soli se potom provede při hodnotě pH mezi 3 a 9 a při teplotě mezi 50 a 100°C.

Azosloučeniny podle vynálezu obecného vzorce I mohou být analogicky se známými postupy převedeny na látky jinak stejné konstituce, ale se změněným reaktivním zbytkem $Y - SO_2 -$. V této skupině je možné nahradit Y jiným zbytkem. Je tedy možno vycházet například ze sloučenin se skupinou β -sulfátoethylsulfonylovou nebo β -chloretylsulfonylovou a převést je na sloučeniny, ve kterých Y znamená skupinu vinylovou. Vycházeli-li se ze sloučenin se skupinou β -chloretylsulfonylovou nebo vinylsulfonylovou, je možno stejně tak je převést na sloučeniny, kde Y znamená skupinu β -thiosulfátoetyllovou. Takovým postupem se například dají připravit vinylsulfonylové sloučeniny z odpovídajících látek, nesoucích β -chloretylsulfonylové skupiny, nebo skupiny, ve kte-

rých Y zamená etyl, substituovaný v poloze β esterovou skupinou odvozenou od organické nebo anorganické kyseliny, například skupinou sulfátovou nebo acetyloxyskupinou. Přitom se postupuje tak, že se na výchozí sloučeninu působí alkáliemi ve vodném prostředí při hodnotě pH mezi 10 a 12 a při teplotě mezi 20 a 50°C, v závislosti na teplotě po dobu 10 minut až 3 hodiny; znamená to, že při teplotě 50°C stačí působení po dobu 10 až 20 minut, ale při teplotě 25°C je třeba 2 až 3 hodin. Z β -chlor-ethylsulfonylové sloučeniny nebo ze sloučeniny vinylsulfonylové je možno reakcí s thiosulfátem sodným získat při pH v rozmezí 4 až 9 a teplotě mezi 20 a 60°C odpovídající β -thiosulfáto-ethylsulfonylový derivát.

Vyloučení a izolace azosloučenin obecného vzorce I připravených postupem dle vynálezu z reakčních roztoků se provádí známými postupy. Například to může být vyloučení pevného produktu přidavkem elektrolytů jako je chlorid sodný nebo draselný či odpaření reakčního roztoku, například rozprašováním sušením, výhodně za přidavku pufovací látky.

Azosloučeniny obecného vzorce I podle vynálezu, v následujícím sloučeniny I, vykazují reaktivitu vůči vláknům a mají velmi dobré barvářské vlastnosti. Mohou se proto používat k barvení, včetně potiskování vláknitých materiálů obsahujících hydroxylové nebo/a karbonamidové skupiny. Roztoky těchto barviv, vznikající při jejich syntéze mohou být rovněž, případně po přidání pufovacích látek a případně po zahuštění, použity přímo jako kapalné přípravky v procesech barvení.

Předmětem tohoto vynálezu je proto také použití sloučenin

dle vynálezu, odpovídajících vzorci I, k barvení včetně potiskování vláknitých materiálů, obsahujících hydroxylové nebo/a karbonamidové skupiny, resp. způsob jejich použití na uvedené substráty. Přitom je možno postupovat analogicky jako při známých postupech.

Materiály obsahující hydroxylové skupiny mohou být přírodního nebo syntetického původu. Jsou to například materiály z celulóзовých vláken, jejich regeneračních produktů a polyvinylalkoholy. Materiály z celulóзовých vláken jsou především bavlna, ale také ostatní vlákna rostlinného původu jako len, konopí, juta a ramie. Regenerovaná celulóзовá vlákna jsou například buničina a umělé viskóзовé hedvábí.

Materiály obsahující karbonamidové skupiny jsou například syntetické nebo přírodní polyamidy a polyuretany ve formě vláken, jako je vlna, živočišná vlákna, hedvábí, kůže, Polyamid-6, Polyamid-6,6, Polyamid-11 a polyamid-4.

Sloučeniny I je možno při jejich použití podle vynálezu s použitím známých technik pro vodorozpustná barviva, zejména pro barviva reaktivní, aplikovat a fixovat na výše uvedených substrátech. Takovýto postup spočívá v tom, že se sloučenina I v roztoku nanese na substrát nebo se do něho vnese a potom se na něm nebo v něm působením tepla nebo/a působením alkalického činidla fixuje. Takovéto postupy barvení a fixace jsou široce popsány v odborné i v patentové literatuře. Jako příklad je možno uvést zveřejněnou přihlášku evropského patentu O 181 585A. Vzhledem k dobré rozpustnosti se tato barviva hodí zejména pro postup klocování za studena.

Sloučeniny I poskytují jak na materiálech, obsahujících karbonamidové skupiny, zejména na vlně, tak na materiálech obsahujících skupiny hydroxylové, jako jsou zejména materiály z celulóзовých vláken, žlutá až modravě červená vybarvení a tisky s dobrými stálostmi při skládání, žehlení a k otěru. Významná je stálost vůči světlu. Z mokřých stálostí je výborná zejména stálost vůči chlorované vodě a potu. Sloučeniny I se hodí rovněž k použití jako podkladové barvy, protože jimi získaná vybarvení lze alkalicky nebo reduktivně leptat a tím dosáhnout cíleného odbarvení. Stejně tak se sloučeniny podle vynálezu hodí pro základní barvení s následným alkalickým barevným leptem například s použitím kypových barviv.

Příklady provedení vynálezu

Příklady, které následují, slouží k vysvětlení vynálezu. Díly značí díly hmotnostní, procentické údaje znamenají procenta hmotnostní, pokud není uvedeno jinak. Hmotnostní díly se mají k objemovým jako se má kilogram k litru.

Sloučeniny, které jsou v příkladech uváděny vzorci, jsou znázorněny jako volné kyseliny. Obečně se ale připravují a izolují ve formě sodných nebo draselných solí. V této formě se také používají k barvení. Stejně tak výchozí látky a komponenty, které jsou v příkladech, a to zejména v příkladech shrnutých do tabulek, uváděny jako volné kyseliny, mohou být použity nejen jako takové, ale také ve formě solí, výhodně solí alkalických, jako jsou soli sodné a draselné.

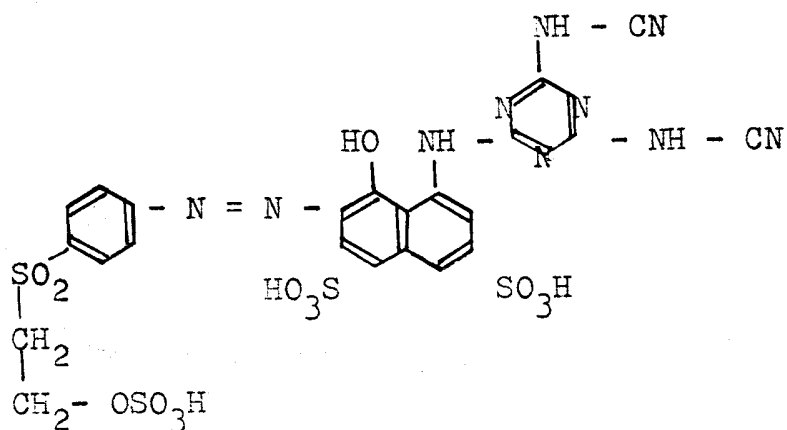
Uváděná absorpční maxima ve viditelné oblasti /hodnoty λ_{max} / byly naměřeny ve vodném roztoku alkalické soli sloučeniny.

Příklad 1

a/ Ve 300 dílech vody teploty 0°C se za přítomnosti běžného v obchodě dostupného dispergačního činidla suspenduje 37,0 dílů kyanurchloridu, přidá se 16,8 dílů kyanamidu a provede se reakce nejdříve při teplotě mezi 0 a 5°C při udržování pH v rozmezí $8,0 - 8,5$ pomocí 2n louhu sodného vodného během cca 1 hodiny; potom při hodnotě pH mezi $7,0$ a $8,0$ a za zvýšené teploty 60°C . Konec reakce je možno sledovat pomocí chromatografie na tenké vrstvě. Pak se k reakční směsi přidá 60,6 dílů 1-amino-8-naftol-3,6-disulfokyseliny. Teplota se zvýší na $80 - 85^{\circ}\text{C}$ a provede se třetí kondenzace při hodnotě pH mezi 4 a $4,5$. Po ochlazení reakční směsi se vyloučí sloučenina 1-/2', 4'-di-kyanamido-1', 3', 5'-triazin-6'-yl/-amino-8-naftol-3,6-disulfokyselina, kterou lze izolovat filtrací. S výhodou se však tato sloučenina použije pro další reakci ve formě reakční směsi získané při popsané syntéze.

b/ K reakčnímu roztoku vzniklému při postupu dle a/ se přidá suspenze diazoniové soli ve vodě a kyselině chlorovodíkové, připravená běžným způsobem z 50 dílů 4-/ β -sulfátoethylsulfonyl/-anilinu. Přidávání diazoniové soli se provádí pomalu při udržování pH na hodnotách mezi 4 až $4,5$. Teplota činí na začátku reakce 10°C a ke konci kopulace se zvýší na 25°C . Potom se reakční roztok zkleruje. Monoazosloučenina podle vynálezu se vysolí chlořidem sodným a izoluje se.

Sloučenina dle vynálezu vznikne ve formě alkalické /sodné/ soli. Ve formě volné kyseliny odpovídá následujícímu vzorci:



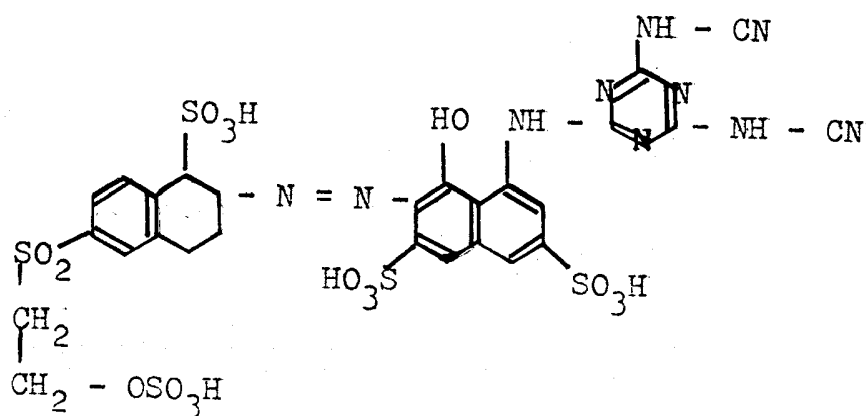
$$\lambda_{\max} = 518 \text{ nm}$$

Tato azosloučenina dle vynálezu má velmi dobrou reaktivitu vůči vláknům a na materiálech uváděných v popise , zejména na celulóзовých vláknech, vytváří při použití aplikačních a fixačních metod, obvyklých pro reaktivní barviva, jasně červená, barevně silná vybarvení s dobrými stálostmi, zejména s výbornou mokrou stálostí vůči světlu. Tato sloučenina dle vynálezu se dále hodí pro základní vybarvení, protože se dá následně z vlákna vyleptat.

Příklad 2

Při přípravě sloučeniny dle vynálezu se postupuje jako v příkladu 1 s tím rozdílem že namísto diazoniové soli z 4-/β -sulfoátoethylsulfonyl/-anilinu se použije stejným způsobem připravená diazoniová sůl z 6-/β -sulfoátoethylsulfonyl/-1-sulfo-2-naftylaminu v suspenzi vody a kyseliny chlorovodíkové.

Výsledná monoazosloučenina se izoluje ve formě prášku obsahujícího elektrolyt - chlorid sodný. Je to alkalická sůl monoazosloučeniny, která ve formě volné kyseliny odpovídá následujícímu vzorci:

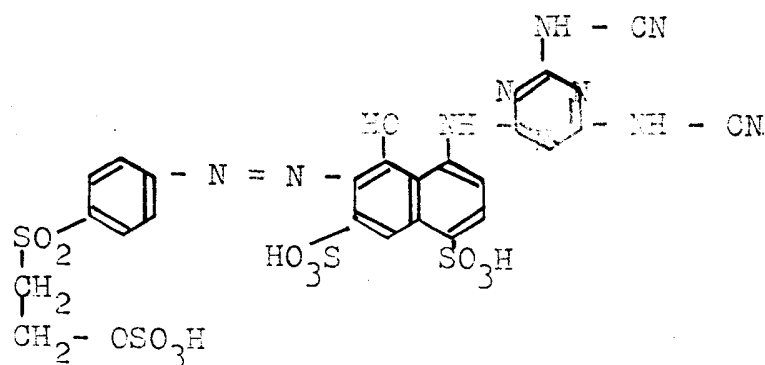


$$\lambda_{\max} = 537 \text{ nm/}$$

Tato azosloučenina dle vynálezu má velmi dobrou reaktivitu vůči vláknům i výborné další barvářské charakteristiky. Při použití známých technik poskytuje na materiálech uvedených v popise barevně silné jasně červené odstíny a tisky s dobrými stálostmi, z nichž je významná zejména stálost vůči chlóru.

Příklad 3

Při přípravě monoazosloučeniny dle vynálezu se postupuje stejně jako v příkladu 1 s tím rozdílem, že namísto 1-amino-8-naftol-3,6-disulfokyseliny se jako jedné výchozí sloučeniny použije stejné množství 1-amino-8-naftol-4,6-disulfokyseliny. Výsledné monoazobarvivo dle vynálezu má ve formě volné kyseliny následující vzorec:



$$\lambda_{\max} = 500 \text{ nm/}$$

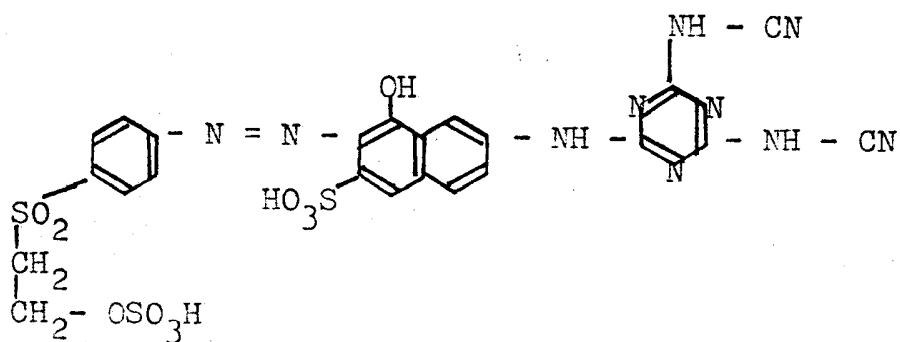
Tato látka vykazuje velmi dobrou reaktivitu vůči vláknům. Při použití aplikačních postupů běžných pro reaktivní barviva poskytuje zejména na celulóзовých materiálech barevně stálá, silná červená vybarvení a tisky s dobrými stálostmi.

Příklad 4

184 dílů kyanurchloridu se v přítomnosti běžného dispergačního prostředku suspenduje ve směsi 500 dílů ledu a vody. K této suspenzi se přidá 84 dílů kyanamidu. První kondenzační reakce probíhá při hodnotě pH mezi 7,5 a 8,0. Konec reakce se kontroluje tenkovrstvou chromatografií. Pro druhou kondenzaci se teplota pozvolna zvýší až na 75°C. Tato teplota se udržuje až do jejího ukončení. Pak se přidá 205 dílů 2-amino-8-naftol-6-sulfokyseliny, pH se upraví na hodnotu mezi 4 a 4,5 a provede se třetí kondenzace. Při jejím průběhu se pH udržuje na hodnotě 4 až 4,5 a teplota v rozmezí 80 až 85°C. Konec reakce se sleduje tenkovrstvou chromatografií.

Reakční směs vzniklá po ukončení třetí kondenzace se běžným způsobem zklaruje a ochladí na 15 až 20°C. Potom se přidá suspenze diazoniové soli, připravená běžným způsobem z 235 dílů 4-/ β -sulfátoethylsulfonyl/-anilinu a provede se kopulační reakce při hodnotě pH 4,5. Nakonec se směs zklaruje například s křemelinou, provede se filtrace a monoazosloučenina podle vynálezu se vysolí přidavkem chloridu sodného a izoluje se. Izolace se může ale také provést odpařením zklarovaného reakčního roztoku nebo rozprašovacím sušením.

Získá se monoazosloučenina podle vynálezu vzorce



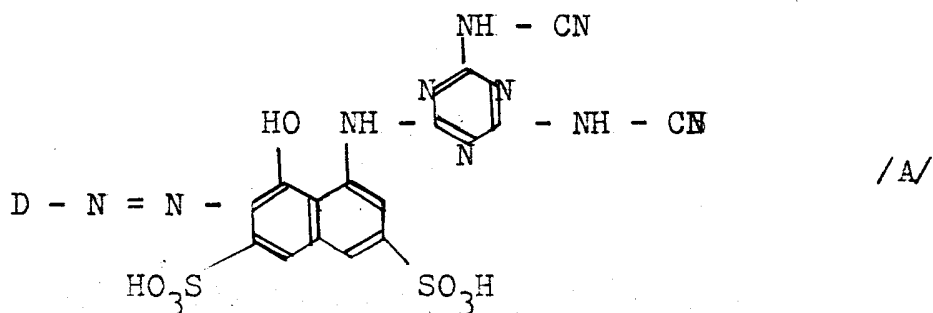
$$\lambda_{\max} = 495 \text{ nm}$$

Příklad 5

Při přípravě monoazosloučeniny podle vynálezu se postupuje stejně jako v příkladu 4 s tím rozdílem, že se místo 2-amino-8-naftol-6-sulfokyseliny jakožto jedné komponenty použije stejné množství 3-amino-8-naftol-6-sulfokyseliny. takto získaná monoazosloučenina má absorpční maximum na hodnotě 490 nm, vykazuje ^{m/}velmi dobrou reaktivitu vůči vláknům a při použití běžných postupů aplikace určených pro reaktivní barviva barví zejména celulózová vlákna v barevně silných oranžových odstínech vysokých stálosti.

Příklady 6 až 19

V dalších příkladech, které jsou shrnuty do tabulky, jsou monoazobarviva podle vynálezu popisována pomocí obecného vzorce A:



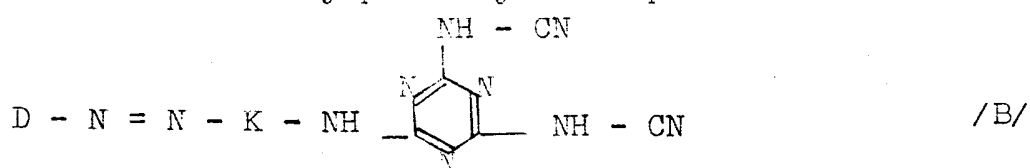
Sloučeniny, odpovídající tomuto obecnému vzorci, se dají připravit postupem podle vynálezu ze základních komponent, které jsou patrné z každého příkladu v tabulce v souvislosti se vzorcem A. Postup přípravy může být například analogický postupům přípravy dle příkladů 1 až 5. Získaná barviva mají dobrou reaktivitu vůči vláknům i další výborné barvářské vlastnosti. Při použití známých barvicích a fixačních postupů poskytují na materiálech, uváděných v popise, zejména na celulózo- vých vláknech, barevně silná stálá vybarvení, jejichž odstíny jsou uvedeny pro každý případ v tabulce.

Příklad	monoazosloučenina /A/ se zbytkem D	odstín
6	3-/β-sulfátoethylsulfonyl/-fenyl	červený /510/
7	2-karboxy-5-/β-sulfátoethylsulfonyl/- fenyl	červený
8	2-etoxy-5-/β-sulfátoethylsulfonyl/- fenyl	modravě červený
9	2-metoxy-5-/β-sulfátoethylsulfonyl/- fenyl	modravě červený
10	4-vinylsulfonyl-fenyl	červený

Příklad	monoazosloučenina /A/ se zbytkem D	odstín
11	2,5-dimetoxy-4-/ β -sulfátoethylsulfonyl/-fenyl	fialový
12	5-metyl-2-metoxy-4-/ β -sulfátoethylsulfonyl/-fenyl	červenavě fialový
13	2,5-dimetyl-4-/ β -sulfátoethylsulfonyl/-fenyl	červenavě fialový
14	2-sulfo-4-/ β -sulfátoethylsulfonyl/-fenyl	červený
15	4-/N- (3'- β -sulfátoethylsulfonyl) -fenyl/-amidokarbonyl-fenyl	červený
16	2-sulfo-5-/ β -sulfátoethylsulfonyl/-fenyl	červený
17	6-/ β -sulfátoethylsulfonyl/-2-naftyl	fialový
18	8-/ β -sulfátoethylsulfonyl/-6-sulfo-2-naftyl	modravě- červený
19	5-/ β -sulfátoethylsulfonyl/-1-naftyl	modravě červený

Příklady 20 až 32

V dalších příkladech, shrnutých do tabulky jsou popsány monoazosloučeniny podle vynálezu pomocí obecného vzorce B



Sloučeniny, odpovídající tomuto obecnému vzorci je možno připravit postupem podle vynálezu ze základních komponent, které jsou patrné z každého příkladu v tabulce v souvislosti se vzorcem B. Postup přípravy může být například analogický postupům popsaným v předchozích příkladech. Získaná barviva mají velmi dobrou reaktivitu vůči vláknům. Barví materiály popsané v popise vynálezu, zejména celulósová vlákna, při použití známých aplikčních a fixačních postupů, na barevně silné stálé odstíny, uvedené pro každý příklad v tabulce.

Pří- klad	monoazosloučenina /B/ zbytek D	komponenta H-K-NH ₂	barevný odstín
20	4-vinylsulfonyl-fenyl	1-amino-4,6-disulfo- 8-naftol	červený
21	3-/β-sulfátoetyl- sulfonyl/-fenyl	dtto	červený
22	1-sulfo-6-/β-sulfáto- ethylsulfonyl/-2-naftyl	dtto	červenavě fialový
23	2-metoxy-5-/β-sulfáto- ethylsulfonyl/-fenyl	dtto	modravě červený
24	2-sulfo-5-/β-sulfáto- ethylsulfonyl/-fenyl	dtto	červený
25	3-/β-sulfátoetyl sulfonyl/-fenyl	2-amino-6-sulfo- 8-naftol	oranžový
26	2-metoxy-5-/β-sulfáto- ethylsulfonyl/-fenyl	dtto	červenavě hnědý
27	6-sulfo-8-/β-sulfáto- ethylsulfonyl/-2-naftyl	dtto	oranžový

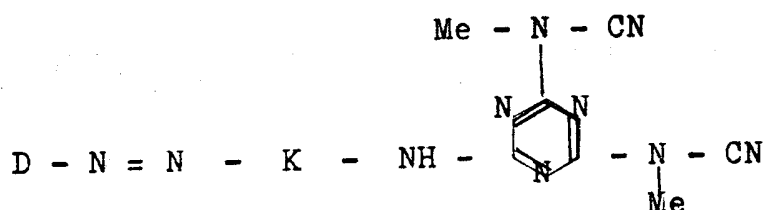
Pří- klad	monoazosloučenina /B/ zbytek D	komponenta H-K-NH ₂	barevný odstín
28	1-sulfo-6-/ β -sulfáto- ethylsulfonyl/-2-naftyl	dtto	oranžový /500/
29	4-/ β -thiosulfátoethyl- sulfonyl/-fenyl	3-amino-6-sulfo- 8-naftol	oranžový /490/
30	3-/ β -sulfátoethyl- sulfonyl/-fenyl	dtto	oranžový /473/
31	6-sulfo-8-/ β -sulfáto- ethylsulfonyl/-2-naftyl	dtto	oranžový
32	2-metoxy-5-/ β -sulfáto- ethylsulfonyl/-fenyl	dtto	červenavě oranžový

Průmyslová využitelnost

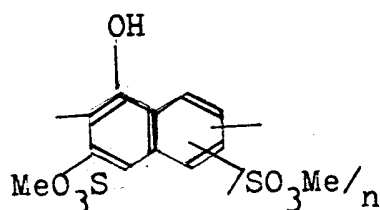
Nové monoazosloučeniny připravené postupem podle vynálezu mají použití jako barviva reaktivní vůči vláknům. Hodí se k barvení a potiskování materiálů, obsahujících hydroxylové nebo/a karbonamidové skupiny na oranžové, hnědé, červené a fialové odstíny výborných stálostí.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Monoazosloučeniny odpovídající obecnému vzorci I

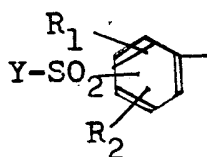


ve kterém Me je vodík nebo alkalický kov, K je zbytek obecného vzorce II

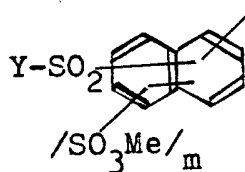


/II/

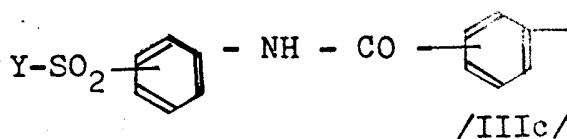
kde Me má výše uvedený význam a n je číslo nula nebo 1, přičemž v případě, že n je rovno nule, znamená tato skupina vodík, symbol D ve vzorci I představuje jednu ze skupin obecných vzorců IIIa, IIIb nebo IIIc



/IIIa/



/IIIb/

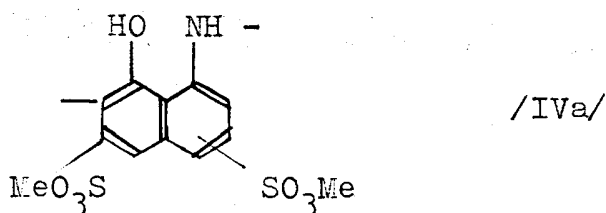


/IIIc/

ve kterých Me má význam uvedený výše, R_1 je vodík, alkyl s 1 až 4 uhlíky, který může být substituován sulfoskupinou, karboxylem nebo sulfátovou skupinou, alkoxy s 1 až 4 uhlíky, který může být substituován sulfoskupinou, karboxylem nebo sulfátovou skupinou, chlor, brom, hydroxyl, kyanoskupina karboxyl nebo sulfoskupina, R_2 představuje vodík, alkyl s 1 až 4 uhlíky nebo alkoxy s 1 až 4 uhlíky, Y je vinyl nebo etyl, obsahující v poloze β substituent, který se působením alkálií odštěpí za vzniku vinylové skupiny a m je číslo nula, 1 nebo 2, přičemž v případě, že m je nula, znamená tato skupina vodík.

2. Monoazosloučeniny podle nároku 1, vyznačující se tím, že n ve vzorci I je rovno jedné.

3. Monoazosloučeniny podle nároku 1 nebo 2, vyznačující se tím, že zbytek -K-NH- ve vzorci I znamená skupinu IV a



kde Me má význam uvedený v nároku 1.

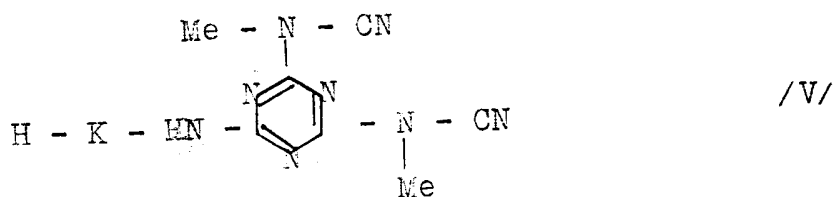
4. Monoazosloučeniny podle nároku 3, vyznačující se tím, že jedna skupina -SO₃Me ve vzorci IVa je v meta-poloze ke skupině -NH-.

5. Monoazosloučeniny podle nejméně jednoho z nároků 1 až 4, vyznačující se tím, že zbytek D ve vzorci I znamená 4-/ β -sulfátoethylsulfonyl/-fenyl.

6. Monoazosloučeniny podle nejméně jednoho z nároků 1 až 4, vyznačující se tím, že zbytek D ve vzorci I znamená 1-sulfo-6-
/ β -sulfátoethylsulfonyl/-2-naftyl.

7. Monoazosloučeniny podle nejméně jednoho z nároků 1 až 6, vyznačující se tím, že zbytek Y ve vzorcích IIIa, IIIb a IIIc znamená vinyl, β -thiosulfátoethyl, β -chloretylsulfonyl nebo výhodně β -sulfátoethyl.

8. Způsob přípravy sloučenin obecného vzorce I z nároku 1, vyznačující se tím, že se sloučenina obecného vzorce V



ve kterém K a Me mají význam uvedený v nároku 1, podrobí kopulaci s diazoniovou solí odvozenou od aromatického aminu obecného vzorce D-NH₂, ve kterém D má význam uvedený v nároku 1.

9. Použití monoazosloučenin vzorce I podle nejméně jednoho z nároků 1 až 8 k barvení a potiskování materiálu, zejména vláknitého, obsahujícího hydroxylové nebo/a karbonamidové skupiny.

10. Způsob barvení a potiskování materiálů obsahujících hydroxylové nebo/a karbonamidové skupiny, výhodně vláknitých, při kterém se barvivo na materiál nanáší nebo se do něho vnáší a barvivo se pak na materiálu nebo v něm fixuje působením tepla nebo alkalických činidel či tepla a alkalických činidel,

vyznačující se tím, že se jako barvivo použije monoazoslou-
čenina obecného vzorce I podle nejméně jednoho z nároků
1 až 8.