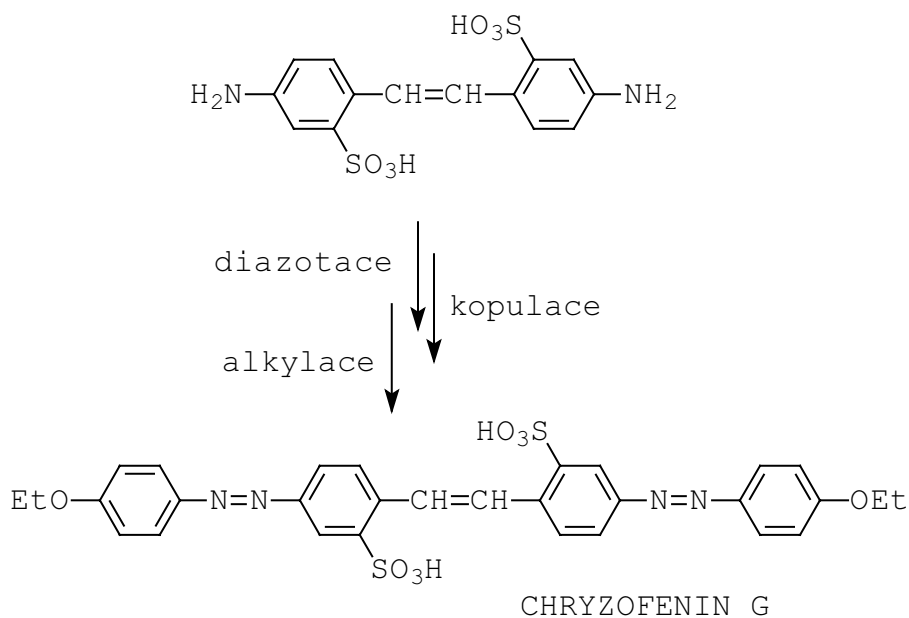
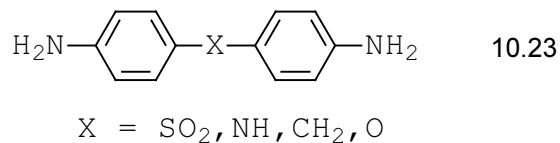


Benzidinová barviva vynikala brilantními odstíny a skvělou substantivitou k celulosovému vláknu. Bohužel pro jejich prokázanou karcinogenitu (močového měchýře) je jejich výroba již cca. 20 let zakázána. Po pravdě řečeno, do dnešního dne nebyla nalezena ekvivalentní náhrada benzidinu. Podobnou středovou komponentou může být např. 4,4'-diaminostilbendisulfonová kyselina, protože zachovává planaritu systému (obrázek 10-141).

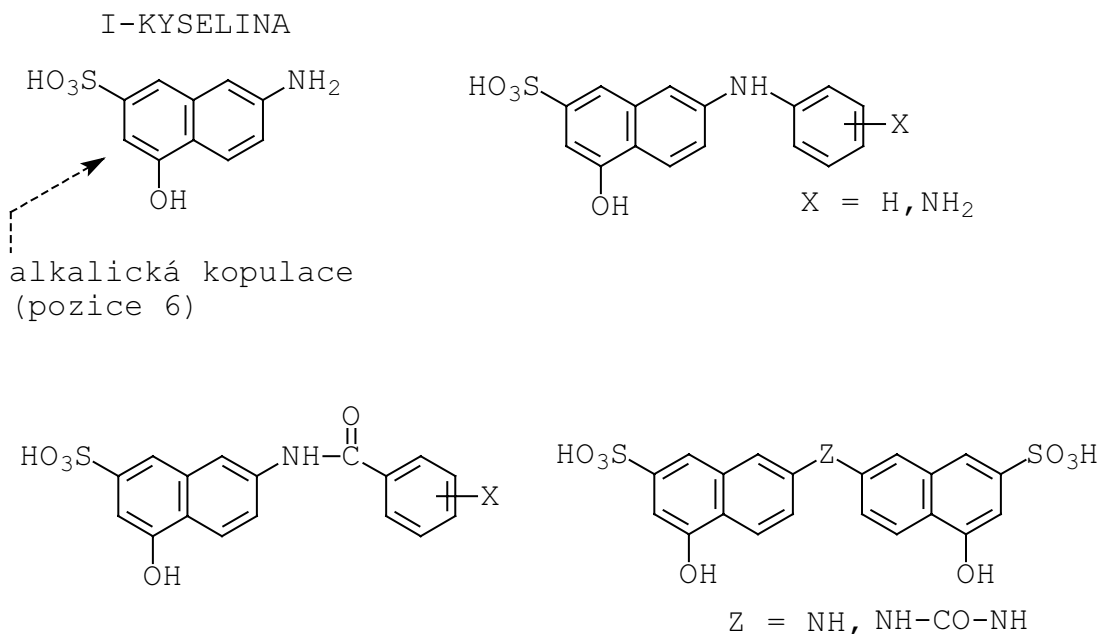


Obrázek 10-141. Schema přípravy chryzofeninu G

Naopak diaminy typu (10.23) se používají při syntéze kyselých azobarviv, protože centrální můstek porušuje planaritu celé molekuly.

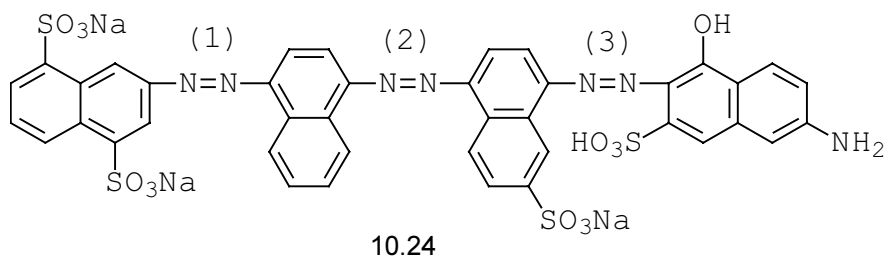


Co se týče sekundárních azobarviv, nejdůležitější kopulační komponentou je I-kyselina a její deriváty, která slouží jako koncová kopulační komponenta (obrázek 10142).

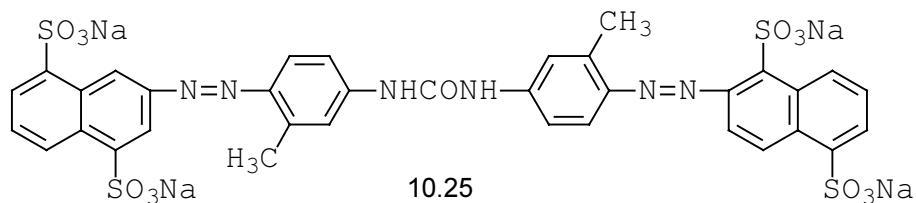


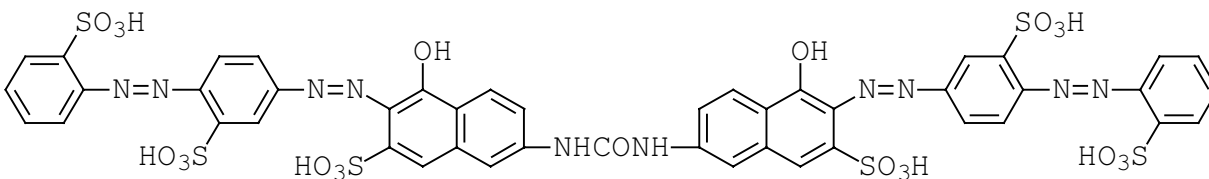
Obrázek 10-142. Pasivní komponenty ba bázi I-kyseliny

Příkladem „koncového“ použití I-kyseliny je Saturnová modř LBRR (C.I. Direct Blue 71) (10.24).



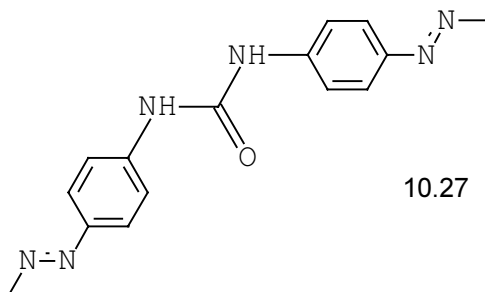
Velmi často se „volné“ aminoskupiny u fragmentu I-kyseliny na barvivo využívá při tzv. fosgenaci barviv, kdy dochází k symetrickému zdvojení molekuly. Reakce se provádí zaváděním fosgenu do suspenze „báze“ a mírně se alkalizuje. Fosgen se přivádí do vymizení báze. Samozřejmě, že fosgenovat lze nejen barviva, ale i polotovary. Příkladem takových zdvojených barviv je Saturnová žluť LR (10.25), nebo C.I. Direct Red 80 (10.26).





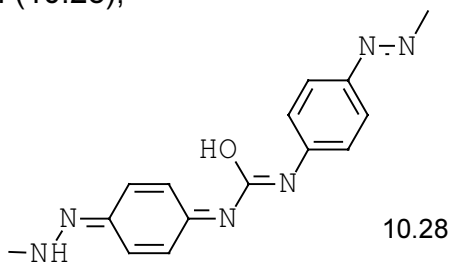
10.26

Vysvětlení proč močoviny můstek zvýší substantivitu k celulosovému vláknu spočívá v tom, že močovinné uskupení, které obvykle kreslíme v azo-keto formě (10.27),



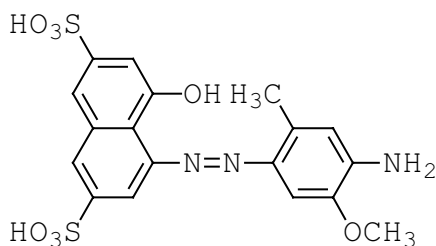
10.27

není ve skutečnosti žádným izolantem, ale má planární hydrazo-enolové prokonjugované uspořádání (10.28),



10.28

což se dá doložit tím, že vezmeme-li tzv. červenou bázi od Saturnové červeně L4BM, která je oranžovo červená (obrázek 10-143), potom její fosgenací vznikne červeň s odstínem do modra, takže dojde k bathochromnímu posunu.

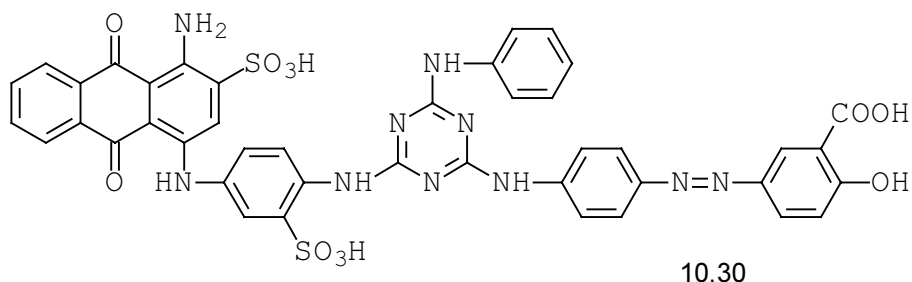
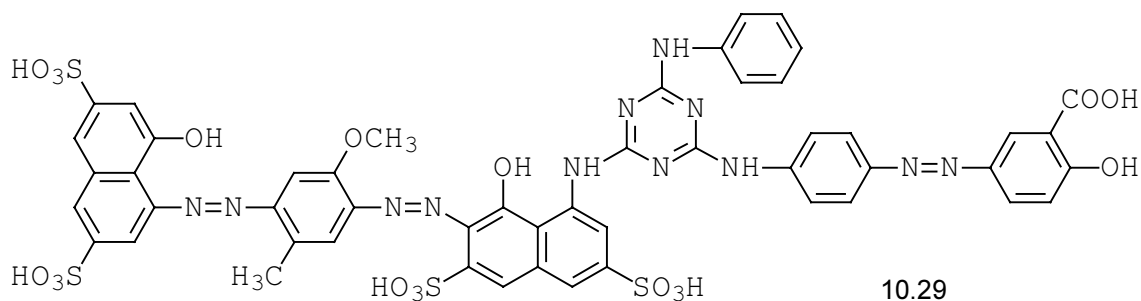


diazotovaná H-kyselina \longrightarrow p-kresidin

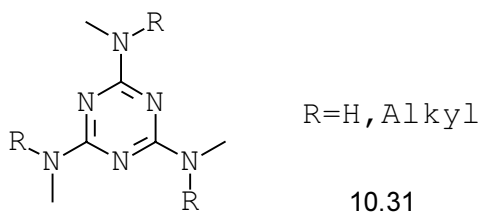
Obrázek 10-143. Schema přípravy červené báze od Saturnové červeně L4BM

Nesymetrické zdvojování molekul (až ztrojování) lze uskutečnit pomocí kyanurchloridu, kde triazinový kruh je z hlediska konjugace π elektronů izolant a sám o sobě akceptorem elektronů. Z hlediska afinity zvyšuje substantivitu molekul k

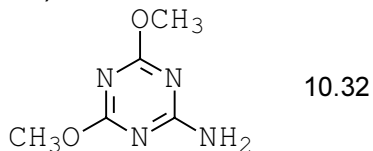
celulosovému vláknu. Příkladem je C.I. Direct Green 26 (10.29) a Saturnová zeleň 5GLL (10.30), která ale není čistým azobarvivem.



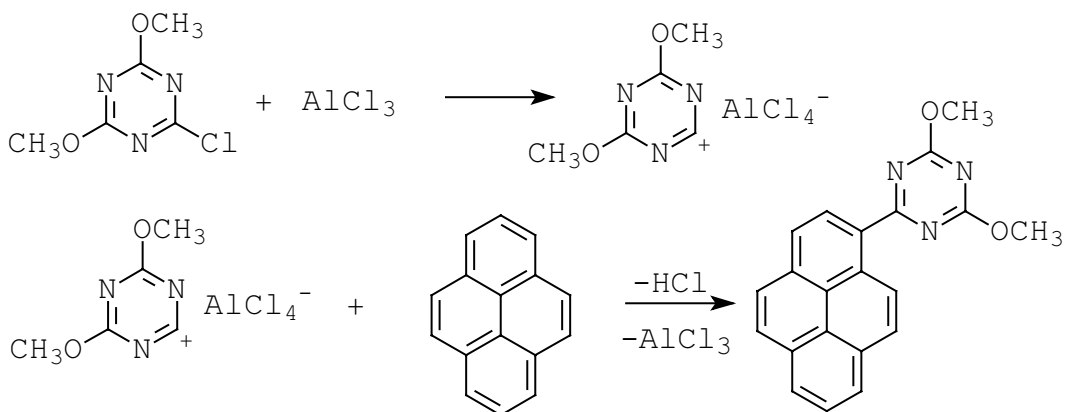
U triazinového kruhu se na chvíli zastavme. Izolantem ve smyslu konjugace π elektronů je následující subkonstituce (10.31),



přičemž samotný triazinový cyklus není aromátem. Ve vztahu k aminoskupině je to víceméně totéž, jako kdybychom aminoskupinu např. acetylovali. Znamená to například, že amino-dimethoxytriazin (10.32) nelze diazotovat.



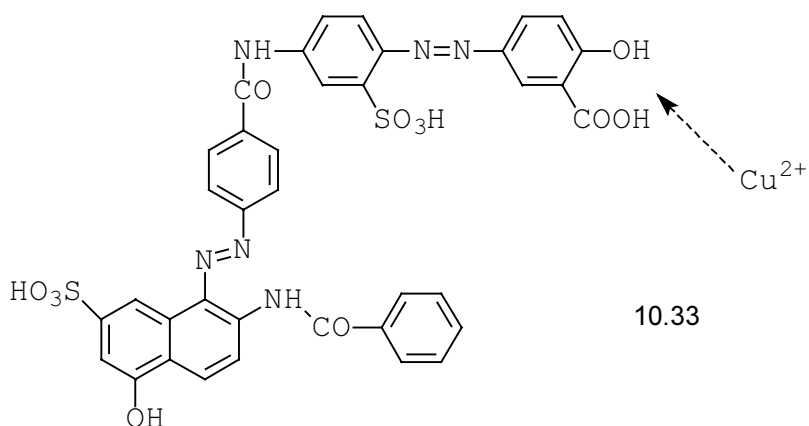
Naopak chlor-dimethoxytriazin reaguje Friedel-Craftsovou reakcí v přítomnosti Lewisovy kyseliny s aromáty za tvorby C-C vazby (obrázek 10-144).



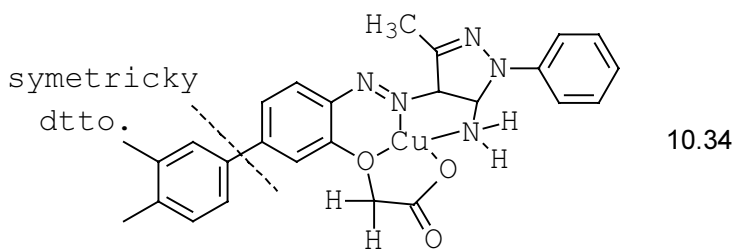
Obrázek 10-144. Friedel-Craftsova reakce chlor-dimethoxytriazinu s pyrenem

Jelikož přímá barviva všeobecně trpí nízkou světlostálostí a nízkými mokřými stálostmi, zlepšují se tyto dvojitým způsobem.

Za prvé komplexací (obvykle mědi), kde se komplex (planární Cu(II) chelát) buď připraví přímo při výrobě barviva a nebo až na vlákne. Obvykle se používá Syntefix Cu, což je směs formaldehydu, dikyandiamidu a octanu měďnatého. Jako příklad slouží Rybantinová červeň C5BL (10.33), nebo Benzo Fast Copper Red GGL (C.I. Direct Red 180) (10.34).

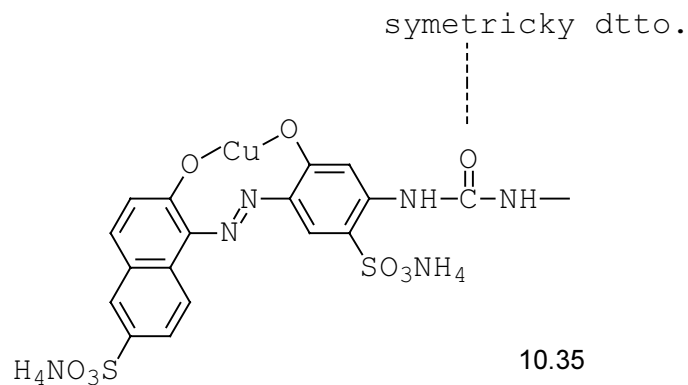


10.33

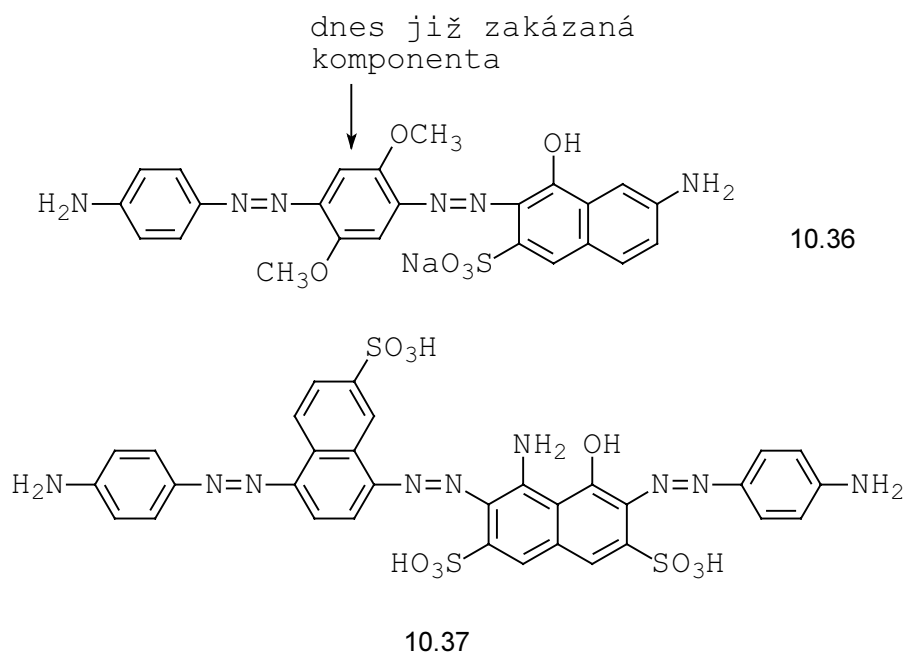


10.34

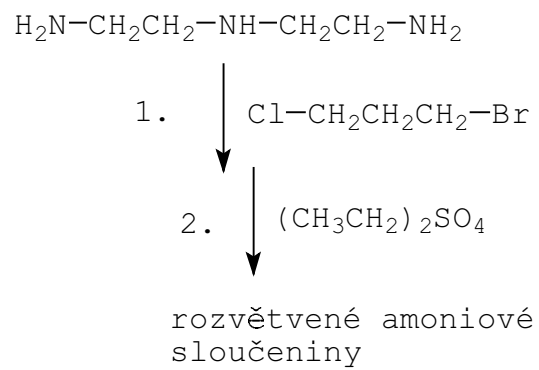
Jiným příkladem je C.I. Direct Violet 47 (10.35).



Za druhé se aplikační vlastnosti přímých barviv zlepšují tak, že se používají **barviva diazotovatelná**, kdy se stálostí zlepší tím, že se volná aminoskupina na přímém barvivo diazotuje na vlákně a kopuluje s jednoduchou komponentou, např. 2-naftolem. Opět se jedná hlavně o barviva založená na koncové I-kyselině. Získávají se tak hlavně hlubší odstíny. Tato technika se ale pro všeobecné zlenivění barvířů již nepoužívá. Příkladem byla Azogenová čerň D (10.36), nebo C.I. Direct Black 78 (Zambesi Black) (10.37), kde se využívá p-nitroanilinu, který se diazotuje, kopuluje a barvivo nakonec redukuje.



V současnosti se přímá barviva stabilizují na vlákně, anglicky tzv. *aftertreatment*, kdy se barvivo dodatečně fixuje na vlákně přípravky následujícího typu, přičemž jejich syntéza je následující (obrázek 10-145).



Obrázek 10-145. Příprava rozvětvených amoniových sloučenin