

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

**PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE**

(10) FI 750594 A7

**(12) JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **750594**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C09B

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **28.02.1975**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **28.02.1975**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **29.08.1975**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **12.06.2019**

(32) (33) (31) Etu oikeus - Prioritet - Priority

28.02.1974 US 446804

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • E.I. Du Pont de Nemours and Company, 1007 Market Street, Wilmington, DE 19898, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Toji, Masuo, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Lähtemättömiä kationisia kupariftaalisyaniinipaperivärejä

Hållbara katjoniska papperfärger från koppar-ftalcyanin

Lähtemättömiä kationisia kupari-ftaalisyaniini-paperivärejä - Hållbara
katjoniska pappersfärger från koppar-ftalocyanin

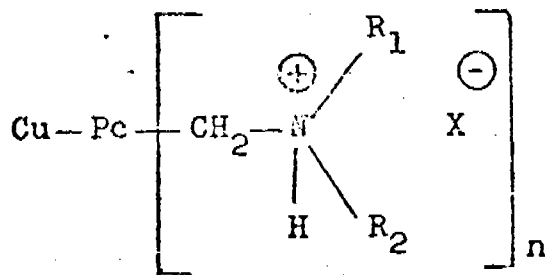
Hyvin monet väriaineet perustuvat ftaalisyaniini-molekyyliin, joka on erittäin pysyvä ja antaa suuren värjäystehon. Ftaalisyaniiniväriaineita on kaupallisesti saatavissa sekä anionisessa että kationisessa muodossa, väriaineiden muodossa, pigmenttien muodossa ja kuitu-reaktiivisina väriaineina. Jotkut näistä väriaineista ovat metallittomia ja toiset ovat metalloituja, liittyneinä kupariin, kobolttiin, nikkeliin tai muihin metalleihin. Parhaiten tunnettuja ja eniten käytettyjä näistä väriaineista ovat kupari-ftaalisyaniiniin pohjautuvat.

Kupari-ftaalisyaniini tunnetaan laajalti käyttökelpoisena paperiväri-
nä, ainakin kun se on disubstituoitu aminometyyli-ryhmillä. Kupari-ftaalisya-
niinin huomattava valonkestävyys ja suuri värjäysvoima tekee sen ainutlaatuisek-
si pigmenttien joukossa ja sen keksimisen ajoista saakka väriaineiden valmista-
jat ovat kohdistaneet pyrkimyksensä keksiäkseen liuennetun muodon, joka sopisi
tekstiilien värjäykseen ja painamiseen. Keksittiin, että sulfonointi antaa liu-
koisen tuloksen, tuotteen, jolla on erinomainen voimakkuus ja valonkestävyys,
mutta se ei kestä vesikäsitteilyä, erityisesti pesua. Lisäksi monet tämääntyypp-
iset väriaineet, kun niitä käytetään imukykyisen paperin värjäämiseen, jol-
laista käytetään paperipyyhkeisiin tai -nenäliinoihin, pyrkivät lähtemään, kun

laista käytetään paperipyyhkeisiin tai -nenäliinoin, pyrkivät lähtemään kun paperi joutuu kosketukseen sellaisten aineiden kanssa kuten maito, rasva tai talouspuhdistusaineet. Ja koska tällaisen paperin täytyy olla erittäin imukykyinen ollakseen käyttökelpoinen, voidaan siihen lisätä hyvin vähän tai ei ollenkaan alunaa ja liimaa. Esimerkiksi värjättäessä ns. "silkipaperivärjäys" alunaa tai liimaa ei käytetä ollenkaan.

Kun jauheen muodossa olevia väriaineita on käytetty paperin värjäykseen monta vuotta, käytetään nyt laajalti väriaineliuoksia, jotka sisältävät ainakin 15 %, ja edullisesti 25 % tai enemmän aktiivista väriainetta. Tällaiset liuokset ovat hyvin toivottuja paperin värjäykseen, kun sävyn oikea toisto voi olla ongelmana ja kun kuivien väriaineiden "pölyäminen" voi muodostaa toisen ongelman. Valitettavasti väriaine, jolla on paperin värjäykseen haluttu suuri liukoisuus, voi myös olla herkkä lähtemään syntyneestä värjätystä paperista, erityisesti, kun alunaa tai liimaa ei ole käytetty.

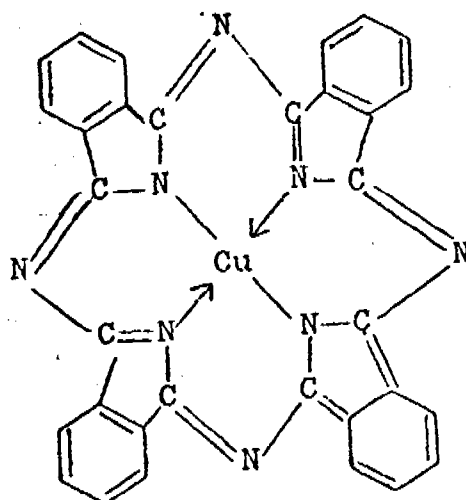
Nyt on keksitty ryhmä ftaalisyaniini-väriaineita, jotka ovat erittäin vesiliukoisia, mutta jotka samanaikaisesti ovat kestäviä uuttumista vastaan paperista; erityisesti väriaineita, joilla on kaava



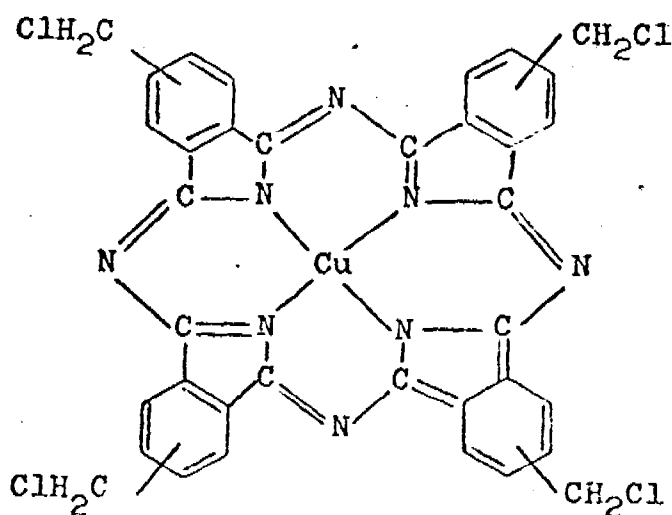
jossa Pc on ftaalisyaniini, n on 3 tai 4, R₁ on valittu ryhmästä, johon kuuluvat H ja hydroksialkyyli, jossa on 2-4 hiiliatomia, mutta joka on ainakin 25-%:sesti hydroksialkyyli, R₂ on H, alkyyli, jossa on 1-4 hiiliatomia tai hydroksialkyyli, jossa on 2-4 hiiliatomia ja X on liudentava anioni.

Nämä väriaineet ovat silmiinpistäviä lähtemättömyytensä ansiosta veteen, maitoon, rasvaan ja tavallisiin kaupallisiin talouspuhdistusaineisiin ja pesuaineisiin. ts. nämä aineet eivät liuota väriä värjätystä paperista normaaleissa käyttöolosuhteissa. Tätä ominaisuutta ei ole voitu aikaisemman tekniikan tason perusteella ennalta odottaa tai ennustaa. On erittäin yllättävää, että tämän keksinnön väriaineilla on haluttu vesiliukoisuus toisaalta ja toisaalta ne antavat lähtemättömiä värjäyksiä imukykyisille papereille.

Keksinnön väriaineyhdistelmiä voidaan valmistaa hyvin tunnetulla reaktiosarjalla. Eräässä suoritussuodossa sarja alkaa C.I. Pigment Blue 15, 74160:lla, Monastral Blue:lla tai kupariftaalisyaniinilla, jolla on rakennekaava

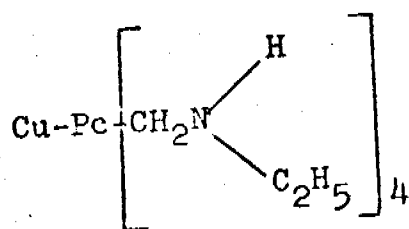
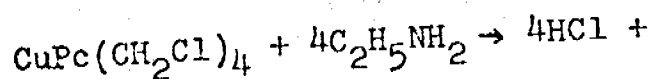


Kun kupariftaalisyaniinia kuumennetaan alumiinikloridin kanssa ja tertiäärisen emäksen, kuten trietyyliamiinin kanssa, saadaan "sulate", jossa kupariftaalisyaniini, joka on liuennut, reagoi diklooridimetyyliesterin kanssa antaen kloorimetyyli-johdannaisia. Tällä tavalla 3,4 tai jopa useampia kloorimetyyli-ryhmiä voidaan liittää ftaalisyaniini-molekyylin aromaattisiin renkaisiin:

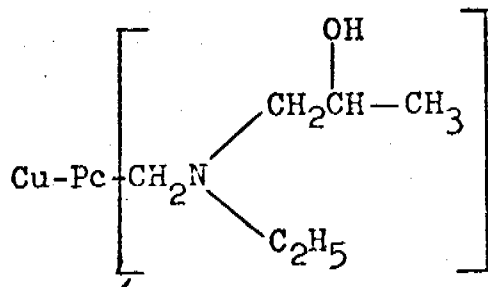


Tämä kloorimetyyli-johdannainen voidaan saattaa reagoimaan ammoniakin tai amiinin (tai amiinien seoksen) kanssa antamaan aminometyyli-ftaalisyaniini, joka on liukoinen vesipitoiseen happoon.

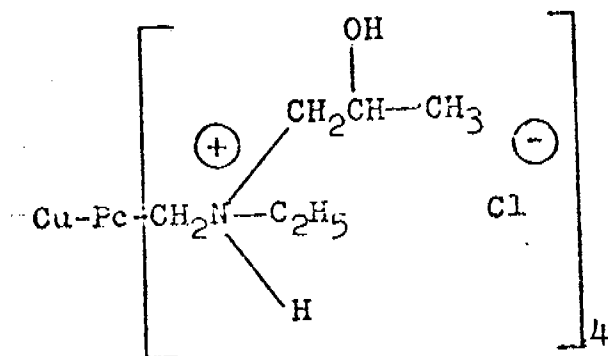
Esimerkiksi:



Tuotetta voidaan käsitellä alkyleenioksidilla, esimerkiksi propyleenioksidilla antamaan

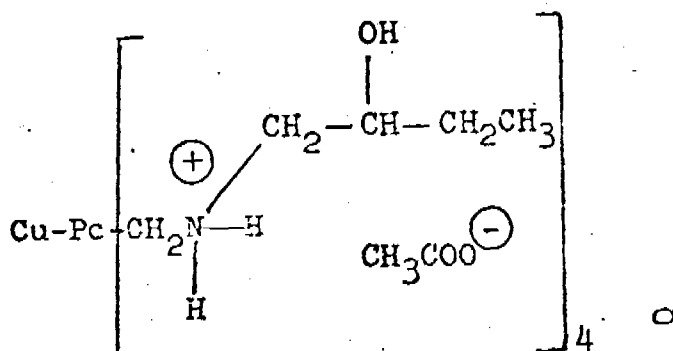


jonka kanssa kloorivetyhappo antaa



Viimeinen kaava edustaa väriainetta, joka on käyttökelpoinen keksinnön liuosyhdistelmissä.

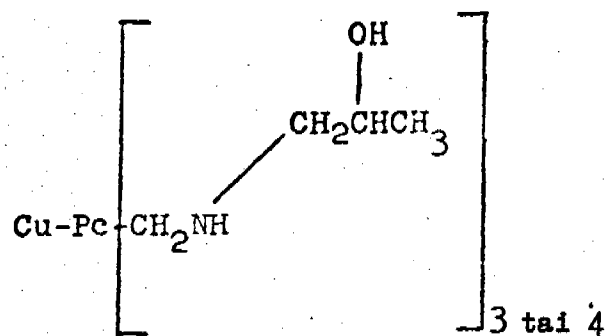
Eräessä toisessa menetelmässä tämäntyyppisten väriaineiden valmistamiseksi, jossa vältetään biskloorimetyylietterin käyttöä, joka on erittäin syöpää synnyttävä yhdiste, kupari-ftaalisyaniinia sekoitetaan fosforipentoksidin, ftaali-imidin ja paraformaldehydin kanssa 100 %:n vahvuudessa rikkihapossa. Kuumentamisen jälkeen kohtuullisessa lämpötilassa reaktiomassa uppoaa nesteseen ja kiinteä tuote eristetään suodattamalla. Märkä kakku kuumennetaan natriumhydroksidin kanssa, tehdään sitten happameksi kloorivetyhapolla ja kuumennetaan uudelleen. Lopuksi syntynyt liuos tehdään emäksiseksi natriumhydroksidilla ja saostunut kiinteä tuote kootaan suotimelle ja pestään vedellä. Tuote on pääasiallisesti tetrakis(aminometyyli)kupari-ftaalisyaniinia. Se voidaan sekoittaa alkyleenioksidin, kuten butyleenioksidin kanssa happamissa olosuhteissa antamaan additiivisen yhdisteen, joka on tyyppiä



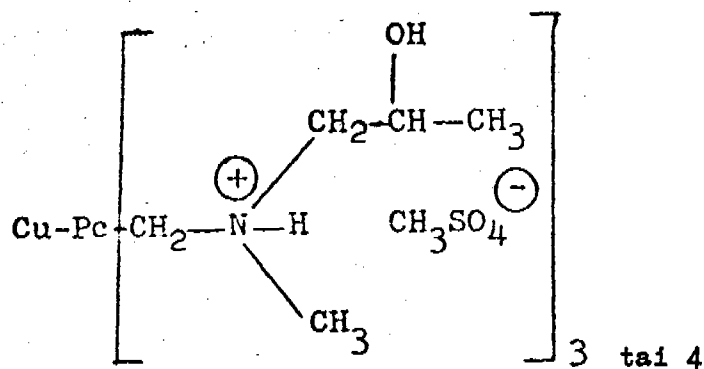
Alkyleenioksidien seoksia voidaan käyttää huippuhyödyllisten tuotteiden saamiseksi.

Väriaineet valmistetaan ja kuljetetaan edullisesti n. 30-35 %:n väkevyydessä (väriaineen suolamuoto). Haihdutettaessa vettä näistä liuoksista voidaan päästä 50 %:n tai suurempaan väkevyyteen ilman että väriaine erottuu liuoksesta. Viskositeetti lisääntyy väkevyyden mukana, mutta liuoksia voidaan vielä kaataa ja käsitellä helposti 50 %:n vahvuutena.

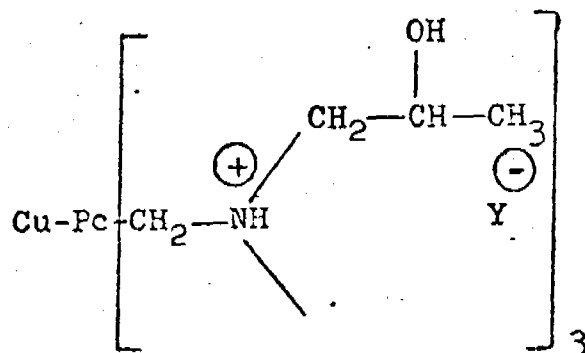
Eräessä toisessa menetelmässä väriaineiden muodostamiseksi keksinnön yhdistelmiä varten voidaan alkoksyloitua tuotetta, kuten



käsitellä alkyloivalla aineella, kuten alkyylihalidilla tai dimetyyli- (tai dietyyli) sulfaatilla riittävässä määrässä antamaan keksinnön väriainesuola, jonka keskimääräinen kokoonpano on

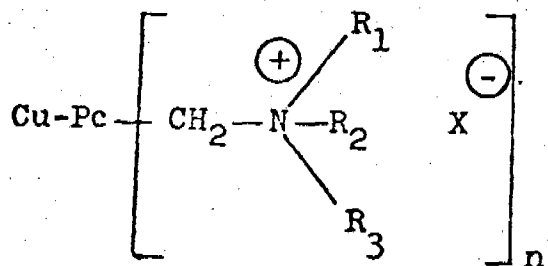


tai



jossa Y on halidi-anioni.

Samalla tavalla valmistetut tuotteet, joissa kumpikaan R_2 ja R_3 :sta ei ole vety kaavassa

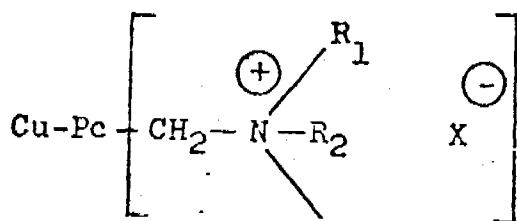


ovat puutteellisia värin lähtemättömyyden suhteen silkkipaperivärjäyksissä.

Toisaalta väriaineella $\text{CuPc}(\text{CH}_2\text{NH}_3\text{Cl})_4^0$ on hyvä värin lähtemättömyys, mutta se ei ole riittävän vesiliukoinen käytettäväksi paperin värjäykseen.

On korostettava, että samalla kun edelliset kuvaavat esimerkit esittävät rakennetta, jossa kupari-ftaalisyaniinissa on 4 lisättyä substituenttiryhmää, on erittäin todennäköistä, että joitakin 3-substituoituja molekyyliä on myös läsnä.

Kaavassa



R_1 voi olla hydroksialkyyli, jossa on 2-4 hiiliatomia tai H mutta täytyy olla ainakin 25-%:sesti hydroksialkyyli ja R_2 voi olla H, alkyyli, jossa on 1-4 hiiliatomia tai hydroksialkyyli, jossa on 2-4 hiiliatomia. Kaikilla tämän määritelmän johdannaisilla on vaadittava liukoisuus ja ne antavat erinomaisen värin lähtemättömyyden niillä värjätuille papereille. Värjäysominaisuudet eivät muutu merkittävästi, kun alkyyli- tai hydroksialkyyliyhymien koko lisätään 4 hiiliatomiksi. Jos hiiliatomien lukumäärää vielä lisätään, vähenee liukenevuus vähitellen.

Keksinnön väriaineiden lähtemättömyyden testaamiseksi käytettiin seuraavaa testimenetelmää värjätuille silkkipaperikoearkkeille: valmistetusta silkkipaperi-koearkista leikataan 1 x 6 tuuman suikale ja taitetaan se 1 x 1 tuuman neliöiksi. Tämä kastetaan testausliuokseen, joista joitakin on esitetty alla olevassa luettelossa ja sijoitetaan se kolmelle imupaperille, jotka on kylästetty samalla liuoksella. Värjätyn silkkipaperinäytteen päälle pannaan kaksi tai useampia kyllästettyjä imupapereita, muodostamaan kerrostuma. (3 kyllästettyä imupaperia pohjalla, kyllästetty silkkipaperikoearkki keskellä ja kaksi kyllästettyä imupaperia pinnassa).

Nämä viisi imupaperia pannaan hydrauliseen puristimeen ja niihin kohdis

tetaan minuutin ajaksi 50 psi:n puristuspaine. Minuutin puristamisen jälkeen imupaperit poistetaan puristimesta ja poistetaan kaksi ylintä ja alinta imupaperia, jättäen yhden imupaperin ja näytteen. Näyte poistetaan ja imupaperi kuivataan rumpukuivaimessa. Kuivuttuaan imupaperista arvostellaan värin lähtevyys.

Standarditestiliuokset:

- (1) vesi
- (2) 50/50 vesi-alkoholi
- (3) 0,5 %:nen "Aerosol" OT (American Cyanamid Co)
- (4) maito
- (5) kyllästetty "Comet" puhdistusaine (P & G)
- (6) 0,5-%:nen ("Ivory" saippualiuos (P & G)
- (7) "Formula 409" (The Clorax Company)
- (8) "Windex" (The Drackett Company).

Kaupalliset tuotteet "Comet" puhdistusaine, "Ivory" saippua, "Formula 409" ja "Windex" edustavat ryhmää tavallisia kotitaluspuhdistusaineita. "Aerosol" OT:tä myydään jäljiteltynä limana testaustarkoituksia varten.

Värin lähtemättömyysasteet määrätään seuraavan asteikon mukaan:

- 5 = mitättömästi tai ei ollenkaan värin lähtöä
- 4 = lievää värin lähtöä
- 3 = havaittavissa olevaa värin lähtöä
- 2 = huomattavaa värin lähtöä
- 1 = runsaasti värin lähtöä.

Silkkipaperit, jotka on värjätty keksinnön väriaineyhdistelmillä ja joita on kuvattu seuraavissa esimerkeissä, ovat tyydyttävästi värinpitäviä kaikkia lueteltuja reagensseja vastaan. Lisäksi ne vastustavat voimakkaasti värin lähtöä joutuessaan kosketukseen rasvan kanssa, jota tihkuu keitetystä jauhelihasta.

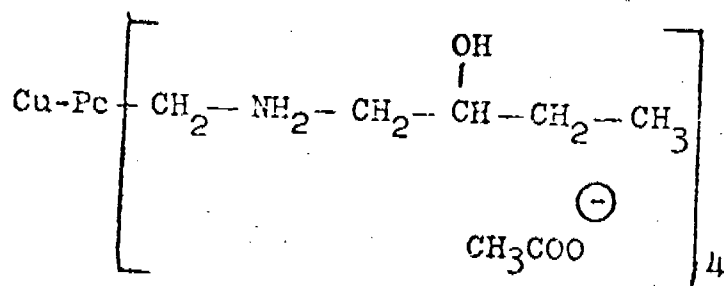
Esimerkki 1

A. Tetrakis(aminometyyli)kupari-ftaalisyaniinin valmistus

1400 g:aan 100-%:sta rikkihappoa lisättiin 100 g (0,175 moolia) kupari-ftaalisyaniinia, 50 g fosforipentoksidia, 153 g ftaali-imidiä ja 55 g paraformaldehydiä. Seosta kuumennettiin 125°C:ssa 1 tunti ja upotettiin sitten jääveteen. Perusteellisen sekoittamisen jälkeen erotettiin kiinteä tuote suodattamalla ja pestiin hyvin vedellä. Märkä suodatuskaku lietetettiin laimeaan natriumhydroksidiin, kuumennettiin seosta palautusjäähdyttäen 1 tunti ja hapotettiin sitten väkevällä kloorivetyhapolla ja kuumennettiin palautusjäähdyttäen vielä kaksi tuntia. Se tehtiin sitten alkaliseksi (pH 10:een tai korkeammalle) vesipitoisella natriumhydroksidi-liuoksella ja saostuneet kiintoaineet koottiin suodattamalla ja pestiin hyvin vedellä. Tuotetta, märkää tetrakis(aminometyyli)kupari-ftaalisyaniini-kakkuu käytettiin vaiheessa B sekä kaikissa seuraavissa esimerkeissä.

B. Tetrakis(beta-hydroksibutyyliaminometyyli)kupari-ftaalisyaniiniasetaatti-liuoksen valmistus

Märkä kakku kohdasta A lietetttiin vedellä ja butyleenioksidilla ja kuumennettiin 60°C:seen. Sen jälkeen kun oli lisätty tiputtamalla jääetikkaa, reaktioseosta sekoitettiin mekaanisesti ja kuumennettiin 60°C:ssa neljän tunnin ajan, sitten 80-90°C:ssa 1 tuntia. Väriainetuote liuotettiin jääetikkaa ja jonkun minuutin sekoittumisen jälkeen liuos jäähdytettiin 25°C:seen. Liuos painoi 660 g ja sisälsi n. 0,17 moolia väriainetta, mikä edusti n.97 %:n saalista. Sen maksimiabsorptio ($\lambda_{\max}$) oli 618 nmikronia ja voimakkuus (absorboituvuusmaksimi) 10,5 l g⁻¹ cm⁻¹. Sen kaava oli

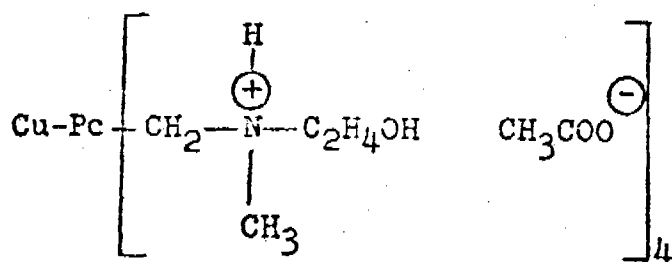


Väriaineen väkevyys asetaattisuolansa muodossa oli n. 32 %. Se värjäsi paperia kirkaansinisin sävyin, samanlaisin, jotka on esitetty värikartassa (Color Index) värinä perussininen 82 (Basic Blue 82). Värjätyn silkkipaperin värinkes-tävyys vettä, alkoholi-vettä, (Jäljitellen alkoholijuomia), maitoa ja "Aero-sol"OT:tä vastaan.

Esimerkki 2

35,4 g veden kostuttamaa tetrakis(aminometyyli)kupari-ftaalisyaniini-kakkua (vastaten 0,02 moolia) sekoitettiin 25 ml:n kanssa vettä. Lietteen pH (10,6) alennettiin 5,0:aan jääetikalla. Etyleenioksidi-kaasua johdettiin kuplien lietteeseen, kunnes yhteensä 1,790 ml (0,08 moolia) oli lisätty. Seuraa-vaksi lisättiin tiputtaen 10,1 g (0,08 moolia) dimetyylisulfaattia, panos kuu-mennettiin sitten 55°C:seen lisättiin 20,0 g (0,33 moolia) etikkahappoa ja panok-sen annettiin jäähtyä.

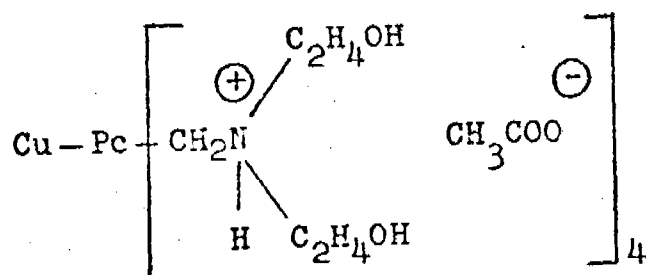
Tuote oli kirkkaan sininen väriaineliuos, jonka maksimiabsorptio ($\lambda_{\max}$) oli 615 millimikronia. Absorptiivisuuden maksimi ($A_{\max}$) oli 6,98 l/g cm. Väriaineella oli kaava



Se värjäsi paperin sinisin sävyin, jotka olivat hieman punertavampia ja himmeämpiä kuin Basic Blue 82. Värjätty paperi oli silmiinpistävän kestävä vettä, vesi-alkoholia, "Aerosol-OT:tä ja maitoa vastaan antaen testiarvot 5-4 "Aerodol"OT:llä ja 5 muilla reagensseilla.

Esimerkki 3

24,5 vedellä kostutettua tetrakis(aminometyyli)kupari-ftaalisyaniini-suodatuskakkua (vastaa 0,02 mmolia) sekoitettiin vedessä tasaisen lietteen valmistamiseksi. pH asetettiin arvoon 4,5 lisäämällä etikkahappoa. Etyleenioksidi-kaasua johdettiin kuplien lietteeseen, kunnes 3,58 l (0,16 moolia) oli lisätty. Reaktiomassa pysyi huoneen lämpötilassa mutta tuli melko viskoosiseksi. Senjälkeen kun reaktiomassaa oli sekoitettu huoneen lämpötilassa 30 minuuttia, sitä pidettiin 50°C:ssa 30 minuuttia. Sitten lisättiin 20 ml etikkahappoa, sekoitettiin mekaanisesti 5 minuuttia. Kirkas liuos (76 g) antoi vedessä näkyvän kirjjon, jolloin lambda Max oli 610 millimikronia ja A Max 8,94 l/g cm. Se sisälsi n. 34 % väriainetta



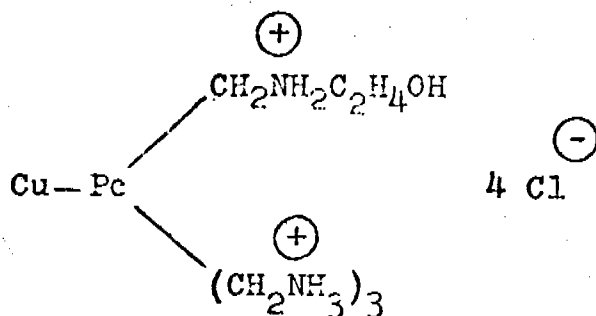
Värjätyn silkkipaperin värinlähtemättömyys oli erinomainen testattuna vedellä, vesi-alkoholilla, "Aerosol"OT:lla ja maidolla, antaen testiarvoksi 5 kaikilla näillä testireagensseilla paitsi "Aerosol" OT:lla arvon 5-4.

35,4 g vesi-kosteata tetrakis(aminometyyli)kupari-ftaalisyaniini-suodatuskakkua (vastaten 0,02 moolia) sekoitettiin 30 ml:n kanssa vettä ja riittävän määrän kanssa jäätikkoa pH:n asettamiseksi arvoon 5,0.

Etyleenioksidi-kaasua syötettiin reaktiomassaan 5-6 ml/minuutti 85 mi-

nuutin ajan. Käytettiin yhteensä 0,510 l, mikä vastaa 0,0228 moolia. Lämpötila oli n. 25°C. Vielä tunnin sekoittamisen jälkeen lisättiin 5,0 ml (0,06 moolia) väkevää kloorivetyhappoa. Tässä pisteessä jonkinverran tuotetta pysyi liukenemattomana. Sitten lisättiin 10 g etyleeniglykolia, 10 g sulfolaania ja 10 g glykolihappoa. Massa muodosti kirkkaan liuoksen, joka painoi 140 g. Lambda max oli 618 millimikronia ja A Max oli 4,09 l/g cm.

Väriaineen kaava on

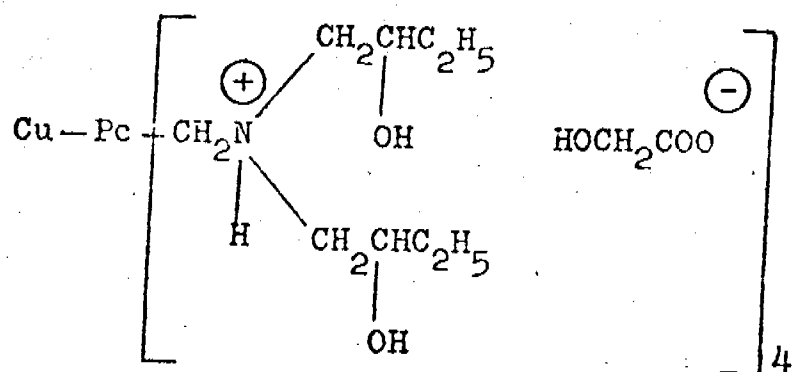


Värjätyn silkkipaperin värin lähtemättömyys oli erinomainen testattuna vedellä, vesi-alkoholilla, "Aerosol"OT:lla ja maidolla antaen testiarvon 5 kaikilla reagensseilla.

Esimerkki 5

24,5 g vesi-kosteata tetrakis(aminometyyli)kupari-ftaalisyaniinisuo-
datuskakkua (vastaten 0,02 moolia) ja 10 ml vettä sekoitettiin 1,1 ml:n kanssa jääetikkaa, mikä alensi pH:n arvoon 4,5. Sitten lisättiin tiputtaen 14,2 g 1,2-butyleenioksidia puolen tunnin aikana. Lämpötila oli 25°C. Vielä yhden tunnin sekoittamisen jälkeen panos kuumennettiin 50°C:seen ja sekoitettiin vielä tunti. Paljon kiintoainetta oli läsnä reaktiomassassa. Sitten lisättiin 20,0 g glykolihappoa ja panosta kuumennettiin hitaasti 95°C:seen. Muodostui kirkasliuos ja se pysyi kirkkaana jäädytettäessä huoneen lämpötilaan. Tuotelios painoi 69,2 g. Sen lambda max oli 616 millimikronia ja A mas 8,56 l/g cm.

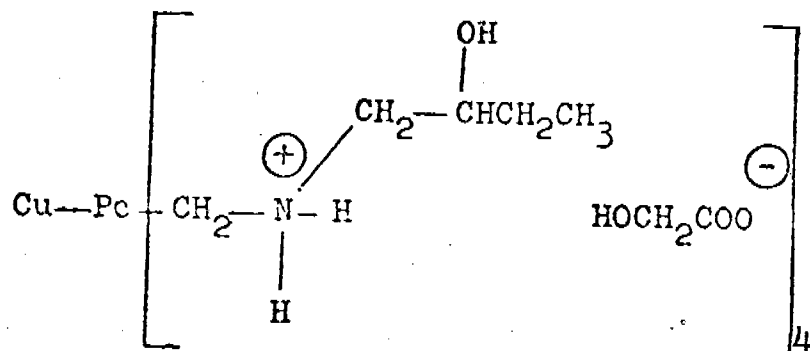
Väriaine oli



Edellä saadulla liuoksella värjätty silkkipaperi oli erinomaisen värinpitävä veden, vesi-alkoholin, "Aerosol"OT:n ja maidon suhteen (antaen testiarvon 5 vesi-alkoholilla ja maidolla ja 5-4 vedellä ja "Aerosol"OT:lla.

Esimerkki 6

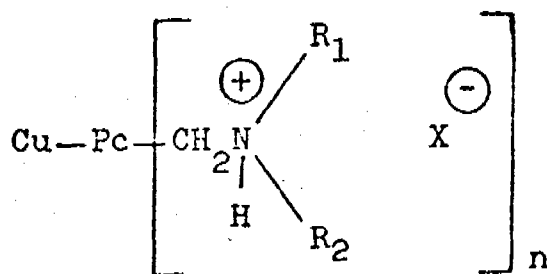
Esimerkin 5 valmistava menetelmä toistettiin käyttäen puolta 1,2-butyleenioksidin määrästä, joka käytettiin tässä valmistuksessa. Saatu väriaine, liuoksen muodossa, oli



Tällä väriaineella värjättyllä silkkipaperilla oli myös erinomaiset värinlähtemättömyysominaisuudet.

Esimerkki 7

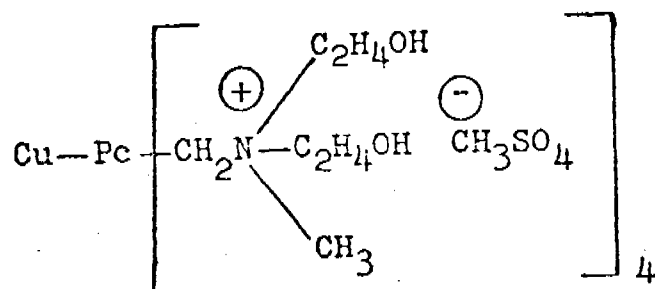
Tämän esimerkin väriaine on keksinnön piirin ulkopuolelta, mutta se kuvaa, että kaavassa



N-H on oleellinen.

Valmistuksessa käytettiin taas märkää puristettua tetrakis(aminome-tyyli)kupari-ftaalisyaniini-kakkua, joka valmistettiin kuten esimerkissä 1. 35,4 g tätä (vastaten 0,02 moolia) sekoitettiin tasaiseksi lietteeksi 30 ml:ssa vettä. Yhteensä 3,96 l (0,196 moolia) etyleenioksidi-kaasua puhal-lettiin kuplien panokseen sitten lisättiin 5,2 g (0,05 moolia) natriumkarbo-naattia, mitä seurasi 12,6 g (0,10 moolia) dimetyylisulfaattia. Panos kuunen-nettiin hitaasti palautusjäähdytyslämpötilaan (100°C) ja sen annettiin jääh-tyä 70°C:seen. Suurin osa, mutta ei kaikki, reaktiomassasta oli liuoksessa. Li-sättiin etikkahappoa pH:n asettamiseksi arvoon 4,0. Tuotteen paino oli 102 g, lambda max oli 617 ja A-max 6,2 l/g cm.

Kun tällä tuotteella värjätyn silkkipaperin värinlähtemättömyyttä tes-tattiin, se oli puutteellinen, vesi-alkoholi testiliuoksen antaessa arvon 4-3 ja maidon arvon 2-1. Tämän väriaineen kaava oli

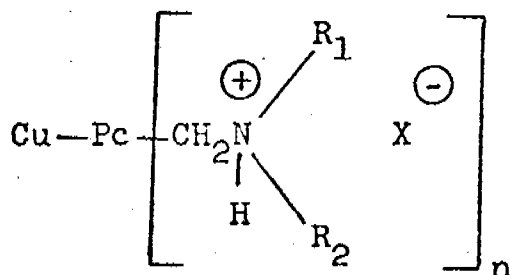


Koska se ei sisällä N-H-ryhmittymiä se ei ole tämän keksinnön väriaine ja kuvaa tehoa, joka menee keksinnön ulkopuolelle.

Esimerkki 8

Osa I

Tämän esimerkin väriaine on myös keksinnön piirin ulkopuolelta. Esi-merkki osoittaa, että kaavassa



substituentti R_1 ja R_2 eivät voi olla vety, jos halutut ominaisuudet on saatettava.

Seokseen, jossa oli 1400 g 100-%sta rikkihappoa lisättiin 100 g kupari-ftaalisyaniinia ja lämpötilan annettiin nousta n. 35°C :seen. Sitten lisättiin 50 g fosforipentoksidia, mikä nosti lämpötilan n. 40°C :seen. Kun liukeneminen oli täydellinen massa jäähdytettiin $15-20^\circ\text{C}$:seen sitten lisättiin 55 g paraformaldehydiä. Massa kuumennettiin 75°C :seen, sekoitettiin tässä lämpötilassa 2 tuntia ja lopullinen panos upotettiin jäihin. Kun jäävaihe oli loppuunsuoritettu, ja lämpötila oli n. 70°C kiinteä, tuote erotettiin suodattamalla ja pestiin vedellä.

Märkä suodatuskakku neutraloitiin, lisättiin vielä natriumhydroksidia ja panos kuumennettiin palautusjäähdytyslämpötilaan. Yhden tunnin jälkeen palautusjäähdytyslämpötilassa, panos jäähdytettiin $80-90^\circ\text{C}$:seen, lisättiin väkevää kloorivetyhappoa ja kuumennettiin jälleen panosta palautusjäähdyttäen yhden tunnin ajan. Jäähdyttämisen jälkeen 90°C :seen panos tehtiin alkaliseksi (pH 9-10) ja kiinteä tuote otettiin talteen suodattamalla ja uunikuivattiin. Saatiin 130 g kuivaa ainetta.

Tuote oli pääasiallisesti $\text{CuPc}-(\text{CH}_2\text{NH}_2)_3$:ea. Se sekoitettiin kloorivetyhappo-liuoksen kanssa, glykolihapon, etyleeniglykolin ja sulfolaani-liuotimen (tetrametyylisulfony) kanssa ja massaa kuumennettiin $50-70^\circ\text{C}$:ssa 15 minuuttia antamaan kirkas liuos.

Tuotteella, $\text{CuPc}-(\text{CH}_2\text{NH}_3^+\text{Cl}^-)_3$ -liuoksella värjättyllä silkkipaperilla oli miellyttävä turkoosi-sävy ja värjättyllä paperilla oli erinomainen värinlähtemättömyys veden, vesi alkoholi-liuoksen, "Aerosol"OT:n ja maidon suhteen. Liuos ei kuitenkaan säilyttänyt kirkkauttaan, joitakin kiinteitä saostumia kehittyi ja laimennettaessa vedellä siitä tuli läpikuultamaton. Nämä ominaisuudet tekivät tämän väriaine-"liuoksen" ei-hyväksyttäväksi kaupallista käyttöä varten.

Osa II

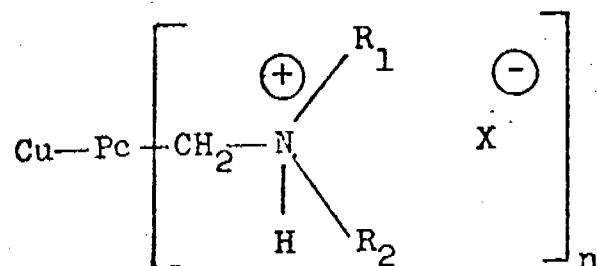
Väriaine $\text{CuPc}-(\text{CH}_2\text{NH}_3^+\text{Cl}^-)_4$ valmistettiin pääasiallisesti osan I menetelmällä mutta kaksinkertaistaen fosforipentoksidin, ftaali-imidin ja paraformaldehydin moolisuhteen kupari-ftaalisyaniiniin. Tällä väriaineella oli samat hyvät värinlähtemättömyysominaisuudet ja epätuottavat liuosominaisuudet kuin

väriaineella osassa I.

Keksinnön suoritusmuodot, joissa vaaditaan jotakin ainutlaatuisia ominaisuuksia tai etua, määritellään seuraavasti.

Patenttivaatimukset:

1. Väriaine, jolla on kaava

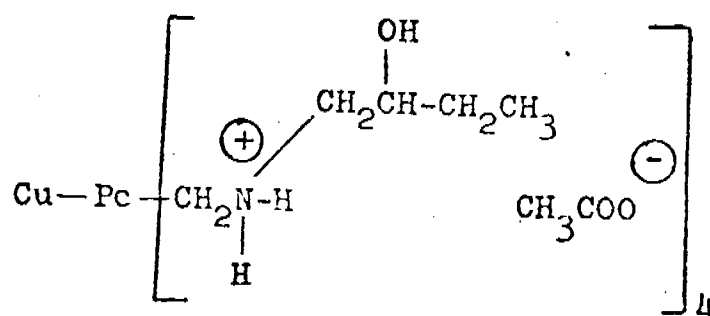


jossa Pc on ftaalisyaniini, n on 3 tai 4, R₁ on H tai hydroksialkyyli, jossa on 2-4 hiiliatomia, mutta on ainakin 25-%:sesti hydroksialkyyli, R₂ on H, C₁-C₄ alkyyli, tai hydroksialkyyli, jossa on 2-4 hiiliatomia ja X on liudentava anioni.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen väriaine, t u n n e t t u siitä, että R₁ on hydroksialkyyli, jossa on 2-4 hiiliatomia ja X on C₁-C₂ karboksyylihapon anioni.

3. Vesipitoinen liuos, t u n n e t t u siitä, että se sisältää ainakin 15 % patenttivaatimuksen 1 väriainetta.

4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen väriaine, jolla on kaava

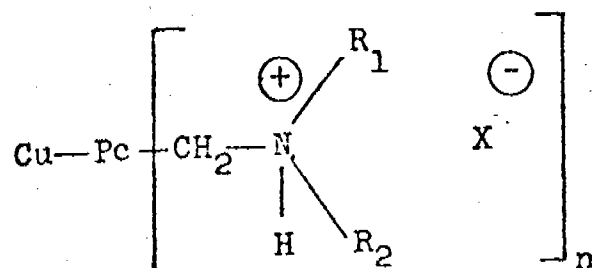


5. Selluloosa-aine, joka on värjätty patenttivaatimuksen 1 väriaineella.

6. Selluloosa-aine, joka on värjätty patenttivaatimuksen 4 väriaineella.

Patentkrav:

1. Färgämne med formeln

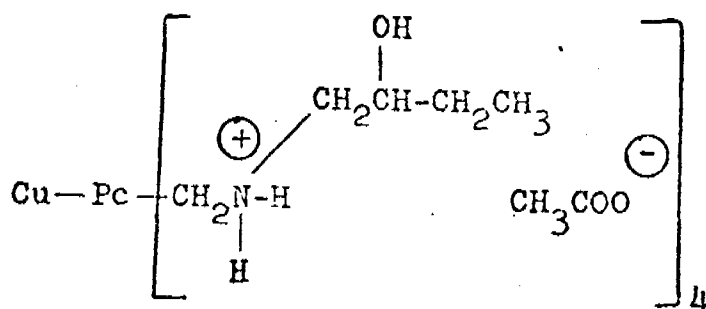


där Pc är ftalcyanin, n är 3 eller 4, R_1 är H eller hydroxialkyl med 2-4 kolatomer, men är åtminstone 25 %:igt hydroxialkyl, R_2 är H, en C_1 - C_4 alkyl eller en hydroxialkyl med 2-4 kolatomer och X är en uppslutande anjon.

2. Färgämne enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att R_1 är en hydroxialkyl med 2-4 kolatomer och X är en anjon av en C_1 - C_2 karboxylsyra.

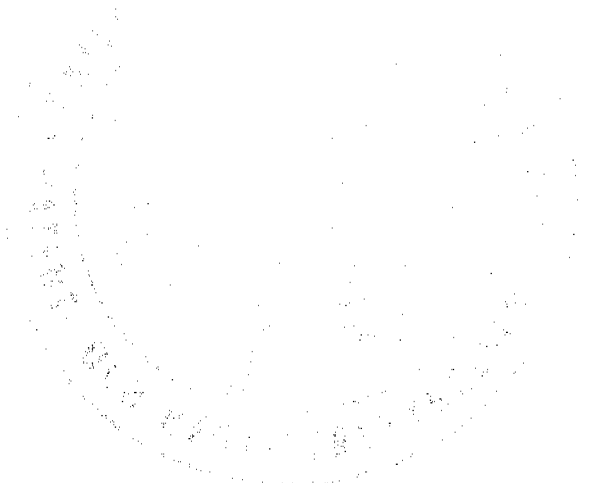
3. Vattenhaltig lösning, k ä n n e t e c k n a d därav, att den innehåller minst 15 % av färgämnet av patentkravet 1.

4. Färgämne av patentkravet 1 med formeln



5. Cellulosa-material som färgats med färgämnet av patentkravet 1.

6. Cellulosa-material som färgats med färgämnet av patentkravet 4.



Missing part