

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 773693 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 773693

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

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **07.12.1977**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **07.12.1977**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **10.06.1978**

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

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

09.12.1976 GB 7651454

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •Williams (Hounslow) Limited, Greville House, Hibernia Road Hounslow, Middlesex, United Kingdom, ISO-BRITANNIA, (GB)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Paskins, Keith Norman, United Kingdom, ISO-BRITANNIA, (GB)

2 •Redman, Duncan Charles, United Kingdom, ISO-BRITANNIA, (GB)

3 •Turner, Ian David, United Kingdom, ISO-BRITANNIA, (GB)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Berggren Oy Ab, Antinkatu 3 C, 00100 Helsinki

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

Liukoiset väriaineet

Lösliga färger

WILLIAMS (HOUNSLOW) LIMITED, Greville House, Hibernia Road, Hounslow,
Middlesex, Iso Britannia

Liukoiset väriaineet - Lösliga färgämnen

Tämä keksintö koskee sarjaa niin sanottuja liukenevia väriaineita, so. sarjaa väriaineita, jotka liukenevat hyvin orgaanisiin liuottimiin, ja seosta, joka sisältää tällaista väriainetta ja orgaanista liuotinta. Väriaineet ovat anionisten väriaineiden amiinisuoloja.

Anionisten väriaineiden amiinisuolat ovat tunnettuja ja on myös tunnettua, että nämä amiinisuolat liukenevat tiettyihin orgaanisiin liuottimiin (katso esimerkiksi UK-patenttimäärityksiä 944 409, 1 324 806 ja 1 392 572). Monet näistä amiini-väriainesuoloista liukenevat, kuitenkin, vain rajoitetussa määrässä tiettyihin orgaanisiin liuottimiin.

US-patenttimäärityksessä 3 169 824 esitetään, että laaja ryhmä sekä anionisia että kationisia väriainesuoloja soveltuu kiinteiden polyolefiinien värjäämiseen ja että näitä suoloja voidaan aplikoida esimuovatuille polyolefiiniartikkeleille orgaanisen liuottimen liuoksena, vesidispersiona tai emulsiona, tai nestemäisessä tai sulassa muodossa. Eräät monista paljastetuista väriainesuoloista ovat amiini-väriainesuoloja.

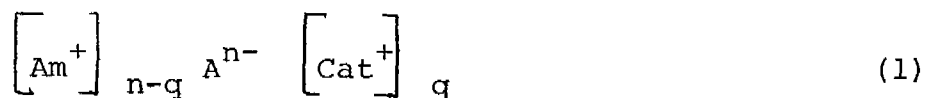
Tämän keksinnön kohteena on uusien väriaineiden varaaminen, nimittäin aminohappo-väriainesuolojen, jotka liukenevat hyvin laajaan orgaanisten liuottimien ryhmään, erityisesti hapetettuihin, halogenoituihin ja orgaanisiin amido-liuottimiin.

Toisena keksinnön kohteena on väriaineiden varaaminen, jotka liukenevat erityisesti laajaan ryhmään hapetettuja orgaanisia liuottimia, täsmällisemmin sanoen sekä teknilliseen etanoliin että teknilliseen asetoniin liukoisuuden ollessa ainakin 5 % (paino-/tilavuus).

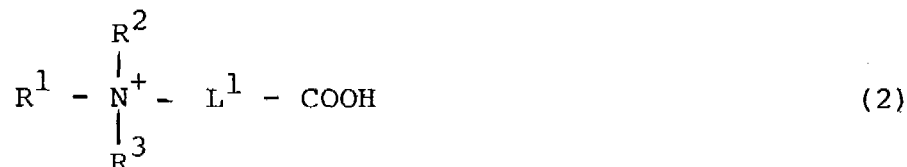
Tämän keksinnön lisäkohteena on edelleen seoksen varaaminen, joka sisältää orgaanista liuotinta, joka on valittu hapetetun orgaanisen, halogenoidun orgaanisen tai orgaanisen amido-liuottimen muodostamasta ryhmästä, ja ainakin 5 % (paino/tilavuus) väriainetta, joka väriaine liukenee ainakin 5-prosenttisesti (paino-/tilavuus) sekä teknilliseen etanoliin (IMS) että teknilliseen asetoniin.

Uudet aminohappo-väriainesuolat liukenevat hyvin laajaan liuotinryhmään, vaikkakaan, tietenkään, ei välttämättä paremmin kuin kaikki tunnetut amiinisuolat johonkin spesifiseen liuottimeen. Keksin­nön mukaisten väriainesuolojen liukoisuus on parempi pääosaan yleisesti käytettäviä liuottimia.

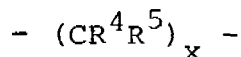
Keksinnön uudet väriainesuolat ovat aminohappo-väriainesuoloja, joiden kaava on:



jossa Am^+ on aminohappo-osa, jonka kaava on:

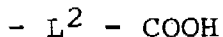


jossa L^1 on radikaali, jonka kaava on:



jossa R^4 ja R^5 kumpikin ovat, toisistaan riippumatta, valitut ryhmästä, jonka muodostavat vety, suora- tai sivuketjuinen pienalkyyli, substituoimaton tai substituoitu aryyli, ja substituoimaton ja subs-

tituoitu amino, ja x on kokonaisluku, lähinnä 1-3, R^1 , R^2 ja R^3 ovat kukin valitut, toisistaan riippumatta, ryhmästä, jonka muodostavat vety, alkyyli, aryyli, alkaryyli, aralkyyli ja radikaali, jonka kaava on:



jossa L^2 on mikä tahansa L^1 :n radikaaleista, ja jotka alkyyliradikaalit ja R^1 :n, R^2 :n ja R^3 :n osat on valittu ryhmästä, jonka muodostavat substituomattomat ja substituoidut alkyyliradikaalit ja -osat, ja yhtenäiset alkyyliradikaalit ja -osat, ja alkyyliradikaalit ja -osat, jotka ovat ainakin yhden heteroatomin katkaisemat, joka on valittu ryhmästä, jonka muodostavat happi ja typpi, edellyttäen, että jokainen ryhmistä R^1 , R^2 ja R^3 ei samanaikaisesti vastaa ryhmää, jonka kaava on:



A^{n-} on anioninen väriaineosa, jolla on n -kertainen negatiivinen varaus,

Cat^+ on kationinen radikaali,

n on kokonaisluku, lähinnä 1-3, ja

q on 0 tai kokonaisluku, lähinnä jokin luvuista 1, 2 ja 3, ja $q:n$ ollessa suurempi kuin 1, kukin kationeista voi olla sama tai erilainen.

Radikaalin L^1 kumpikin ryhmä R^4 ja R^5 voi olla vetyatomi, suoraketjuinen pienalkyyliradikaali, esimerkiksi metyyli, etyyli ja n -proppyyli, ja lähinnä metyyli, aryyli, aradikaali, esimerkiksi substituomaton ja substituoitu fenyyli, lähinnä substituomaton fenyyli, substituomaton aminoradikaali ja aminoradikaali, jossa on substituenttina alkyyliradikaali, esimerkiksi 2-etyyliheksyyli ja isotridekyyli.

Erityisen ensisijaisissa L^1 :n radikaaleissa R^4 ja R^5 kumpikin on samanaikaisesti vetyatomi, samanaikaisesti metyyliradikaali tai toinen on vety ja toinen on metyyliryhmä, ja $x:n$ arvoksi on valittu 1 tai 2. Nämä arvot ovat ensisijaisia koska uskotaan, että liukoisuus paranee aminohappo-osan amino- ja karboksyylihapporyhmien ollessa lähellä toisiaan, ja lisäksi koska aminohappo-osien valmistuksessa tarvittavia väliyhdisteitä on helpommin saatavissa. Kuitenkin on todettu, että aminohappo-väriainesuolojen, joissa on aminohappo-osa,

jossa x on suurilukuinen, esimerkiksi 10, liukoisuus orgaanisiin liuottimiin on hyvä.

x:n arvon ollessa 2 aminohappo-osa on β -aminohappo ja tällaisissa β -aminohapoissa L^1 vastaa ensisijaisesti radikaaleja, joiden kaava on $-\underset{\text{alkyyli}}{\text{CHCH}_2}-$, esimerkiksi ryhmää $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$, tämän ollessa eri-

tyisen ensisijainen

x:n vastatessa lukua 1, aminohappo-osat ovat α -aminohappoja, joissa L^1 on lähinnä $-\text{CH}_2-$ tai $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$.

R^1 :n, R^2 :n ja R^3 :n alkyyli-ryhmät on valittu suoraketjuisista ja sivuketjuisista alkyyli- ja radikaaleista, joissa on 1-20 hiiliatomia, lähinnä 6-20 hiiliatomia, esimerkiksi ryhmistä 2-etyyliheksyyli, iso-tridekyyli, C_{11-17} -alkyyliheksyyli ja C_{6-18} -alkyyliheksyyli, $n\text{-C}_8\text{H}_{17}$ -alkyyli, alisykliset alkyyli- ja radikaalit, lähinnä syklinen C_{3-7} -alkyyli, esimerkiksi, sykloheksyyli, jolloin lineaariset ja sivuketjuiset alkyyli- ja radikaalit on valittu mainituista yhtäjaksoisista alkyyli- ja radikaaleista ja mainituista alkyyli- ja radikaaleista, jotka ovat ainakin yhden heteroatomin katkaisemia, joka on valittu ryhmästä happi ja typpi, esimerkiksi radikaaleista alkyylioksialkyyli, alkyyliamino-alkyyli ja alkyyliamidoalkyyli, esimerkkinä N-3-(2'-etyyliheksoksi)-propyyli- ja radikaali, jonka kaava on $C_{11-17}\text{-CONH}-(\text{CH}_2)_3-$.

Kun yksi tai useampi radikaaleista R^1 , R^2 ja R^3 on valittu ryhmistä aryyli, alkaryyli ja aralkyyli, aryyli- ja radikaali tai sen osa on lähinnä fenyyli- ja radikaali, joka on valittu substituoimattomien ja substituoitujen fenyyli- ja radikaalien joukosta, ja on lähinnä substituoimaton.

Aminohappo-väriainesuolan aminohappo-osa on lähinnä primäärinen amiini, so. R^2 ja R^3 on kumpikin vety, tai se on sekundäärinen tai tertiäärinen amiini, jossa R^2 tai R^3 tai kumpikin on metyyli.

Muita ensisijaisia aminohappo-osia, joissa aminoradikaali on sekundäärinen tai tertiäärinen, ovat aminohappo-osat, joissa on, esimerkiksi, di-(hydroksialkyyli)-amino-ryhmä, esimerkiksi di-(hydroksietyyli)-amino-ryhmä, ja alkyyliamidoalkyyliamino-ryhmä, esimerkiksi

C_{11-17} -amidopropyyli-, dimetyyliamino.

Vaihtoehtoisesti tällaisessa aminohappo-osassa, jossa on sekundääri- tai tertiäärinen aminoradikaali, toinen tai kumpikin ryhmistä R_2 ja R_3 voi olla karboksialkyyli- radikaali, aminohappo-osan ollessa täten di- tai vastaavasti tri-happo, esimerkiksi alkyyliamino-di- etikkahappo tai -trietikkahappo.

Erityisen ensisijainen aminohappo-osa on teknillisenä saatavissa oleva "Armeen Z", jota valmistaa Akzo Chemie (UK) Limited, tämän ollessa aminohappo-osa, jossa R^1 on primääristen alkyyli-ryhmien seos, joiden ketjunpituudet ovat välillä C_6-C_{18} , R^2 ja R^3 on kumpikin vety- atomi ja L^1 on $-CH(CH_3)CH_2-$. Armeen Z voi myös sisältää pienen määrän (enintään 5 tai 6 %) primääristä vapaata amiinia, so. siinä ei ole happoradikaalia, tuottamatta kuitenkaan haittaa lopulliselle aminohappo-tuotteelle.

Kun $n-q$ on suurempi kuin 1, kaavan (2) mukainen aminohappo-osa voi olla useamman kuin yhden tällaisen aminohapon seos.

Tyypillisiä esimerkkejä kaavan (2) mukaisista aminohappo-osista, joiden on todettu muodostavan, sopivien anionisten väriaineiden kanssa, suoloja, joiden liukenevuus tiettyihin liuottimiin on hyvä, ovat amino-dimetyyli-etikkahappo, 2-etyyliheksyyliamino-(α -dimetyyli)-propionihappo, iso-tridekyyliamino-(α -dimetyyli)-propionihappo, 2-etyyliheksyyliamino-n-voihappo, iso-tridekyyliamino-n-voihappo, 2-etyyliheksyyliamino-n-undekadoyylihappo, iso-tridekyyliamino-n-undekanoyylihappo, sykloheksyyliamino-etikkahappo, iso-tridekyyliamino-etikkahappo, di-(hydroksietyyli)-aminoetikkahappo, C_{11-17} -alkyyliamidopropyyli-dimetyyliaminoetikkahapposeos, 2-etyyliheksyyliamino-di-etikkahappo, 2-etyyliheksyyliamino-trietikkahappo, di- ja tri-(2-etyyliheksyyliamino)- ja (iso-tridekyyliamino)-etikkahappo.

Luettelo lisäesimerkkeinä mainituista aminohappo-osista, jotka antavat aminohappo-väriainesuoloille hyvän liukoisuuden tiettyihin liuottimiin, on esitetty alla olevassa taulukossa 1:

Taulukko 1

Esimerkki n:o	Nimi	R ¹	R ²	R ³	L
1	glysiini	H	H	H	-CH ₂ -
2	betaiini	Me	Me	Me	-CH ₂ -
3	N-oktyyloglysiini	n-C ₈ H ₁₇ -	H	H	-CH ₂ -
4	N-(2-etyyliheksyyli)glysiini	CH ₃ (CH ₂) ₃ CH(Et)CH ₂ -	H	H	-CH ₂ -
5	N,N-di(2-etyyliheksyyli)- glysiini	" = R ¹	H	H	-CH ₂ -
6	N-fenyyloglysiini	C ₆ H ₅	H	H	-CH ₂ -
7	N-(4-dodekyylifenyyli)- glysiini	C ₁₂ H ₂₅ -C ₆ H ₅	H	H	-CH ₂ -
8	"Armeen Z"	Suoraketjuisten C ₆ -18- alkyylien seos	H	H	-CH(Me)CH ₂ -
9	N-3-(2'-etyyliheksoksi)- propyyloglysiini	CH ₃ (CH ₂) ₃ CH(Et)CH ₂ -O- (CH ₂) ₃ -	H	H	-CH ₂ -
10	Glysiinin "primene 81-R'- johdannainen	Alkyyli alkyyli-C- Alkyyli (pääasiallisesti 12-14 C-atomisista)	H	H	-CH ₂ -

*Valmistaja Rohm and Haas

Aminohappo-väriainesuolan osassa, josta väri riippuu, on ainakin anioninen väriaineosa, A^{n-} , jolla on n-kertainen negatiivinen varaus, esimerkkeinä metalloimattomat ja metalloidut atso- ja atso-metiini-väriaineet ja atsiini-väriaineet.

Uuden ryhmän aminohappo-väriainesuoloja, jotka liukenevat erityisen hyvin suureen joukkoon orgaanisia liuottimia, muodostavat 1:1- ja 1:2-metalloidut atso- ja atsometiini-väriaineet, erityisesti monoatso- ja monoatsometiini-väriaineet, ja vieläkin erityisemmin 1:2-metalloidut monoatso- ja monoatsometiini-väriaineet.

Anionisten väriaineosien negatiivinen varaus voi johtua, esimerkiksi, yhdestä tai useammasta ryhmästä, jotka on valittu karboksyylihappo-, sulfonihappo-, substituoimattomien ja substituoitujen aminoradikaalien, ja hydroksyylin joukosta (jolloin tämä viimeksi mainittu radikaali valitaan kuitenkin vain kun kysymyksessä ovat metalloidut väriaineet, jotka hydroksyyiliradikaalit eivät, yleensä, ionisoidu riittävästi muodostaakseen amiinisuolan metalloimattomien värien yhteydessä).

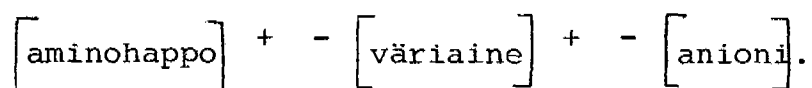
Vaikkakin ensisijaisissa anionisissa väriaineosissa voi olla läsnä sulfonihappo- tai karboksyylihapporadikaali antamassa sille tarvittavan negatiivisen varauksen, on huomattava, että erityisesti metalloimattomien värien ollessa kysymyksessä, on todennäköistä, että karboksyyli- tai sulfonihapporadikaalien luvun lisääntyminen aiheuttaa muodostuvan aminohappo-väriainesuolan liukoisuuden pienentymisen. Kuten myöhemmin esimerkein esitetään, tähän yleisperiaatteeseen on kuitenkin olemassa poikkeuksia.

Erityisen sopivia anionisia väriaineosia on valittu anionisten kompleksien joukosta, joita metalloidut atso- ja atsometiini-väriaineet muodostavat siirtymämetallien kuten raudan, nikkelin ja erityisesti kromin ja koboltin kanssa. Näissä komplekseissa metallin ja väriaineen suhde voi olla 1:1, mutta paljon ensisijaisempi on suhde 1:2 ja tässä jälkimmäisessä tapauksessa metallisoituvan väriaineen kaksi molekyyliä voivat olla samoja tai erilaisia, jolloin saadaan symmetrisiä tai sekakomplekseja. Tällaisia sekakomplekseja voidaan saada joko liittämällä kaksi erilaista väriainemolekyyliä samaan metalliatomiin tai sekoittamalla keskenään kahta symmetristä väriainetta, jotka ovat muodostaneet komplekseja toisistaan poikkeavien

väriainemolekyylien kanssa (so. komplekseja A-M-A ja B-M-B). Erityisen sopivia metalloitavia komponentteja ovat atso- tai atsometiini-väriaineet, joissa on hydroksyyli-, metoksi-, karboksi- tai aminoryhmiä orto- ja orto'-asemassa atso- tai atsometiinisidokseen nähden.

Sopivia 1:2-metallikompleksiväriaineita ovat väriaineet, joissa on kaksi samaa tai erilaista monoatso- tai atsometiini-väriaineen molekyyliä, jossa väriaineessa tai joissa väriaineissa atso- tai atso-metyyni-sidos sijaitsee aromaattisten renkaiden (joissa valinnaisesti voi olla heteroatomi), esimerkiksi bentseeni-, naftaleeni-, pyratsoleeni- tai asetoasetanilidi-renkaiden välissä, joiden kukin atso- tai atsometiinisidokseen nähden orto-asemassa on substituenttina hydroksyyli-, karboksyylihappo- tai valinnaisesti substituoitu aminoryhmä, jotka kaikki mainitut molekyylit ovat liittyneet kompleksin muodostavaan siirtymämetalliin hydroksyyli-, karboksyyli- ja valinnaisesti substituoitujen aminoryhmien välityksellä ja mainittujen atso- tai atsometiinisidosten välityksellä. Vastaavien atso- tai atsometiini-väriaineiden sisältämien kaikkien diatso-esiyhdisteiden renkaat ovat lähinnä bentseenirenkaita, joiden kunkin mainituissa orto-asemassa on substituenttina hydroksyyli-ryhmä, ja ensisijaisena kompleksin muodostavana siirtymämetallina on kromi tai koboltti.

Anionisena väriaineosana voi olla neutraali amfoteerinen ioni, joten aminohappo-väriainesuolan yleiskaava on



Tällaisessa tapauksessa aminohappo-väriainesuola muodostetaan antamalla aminohapon aminoryhmän reagoida amfoteeri-ionisen väriaineen negatiivisesta varautuneen ryhmän kanssa. Tällaisena amfoteeri-ionisena väriaineena voi olla, esimerkiksi, kationinen väriaineosa, jossa on sen neutraloimiseksi negatiivisesti varautunut ryhmä, esimerkiksi sulfonihapporyhmä. Teoriassa tällaisen yhdisteen ei pitäisi kyetä liittämään itseensä amiinia, mutta käytännössä se tekee sen, anionin sitoutumisen tapahtuessa oletettavasti sähköisen neutraalisuuden vuoksi aminohappo-väriainesuolan muodostuessa. Tyypillinen esimerkki tällaisesta väriaineosasta on 2-amino-4-nitrofenoli-6-sulfonihappo $\rightarrow$ 3-metyyli-1-fenyyli-5-pyratsolonin 1:1-kromi:väriainekompleksi.

Tyypillisiä tämän keksinnön puitteisiin sisältyviä aminohappo-me-

talli-väriainesuoloja, joilla on hyvät liukoisuusominaisuudet, ovat aminohappo-väriainesuolat, jotka on muodostettu antamalla minkä tahansa edellä olevassa taulukossa 1 esitetyistä aminohappo-osista, erityisesti Armeen Z-suolan, reagoida anionisen väriaineosan, joka on muodostettu parittamalla mikä tahansa aromaattisista amiineista, joka on valittu ryhmästä 2-aminofenoli, 2-amino-5-nitrofenoli, 2-amino-4-kloorifenoli, 2-amino-4-nitrofenoli, 2-amino-4-nitrofenoli-6-sulfonihappo, ja 2-amino-4-metyylifenoli-6-sulfonihappo minkä tahansa parituskomponentin kanssa, joka on valittu ryhmästä asetoasetanilidi, 3-metyyli-1-fenyyli-5-pyratsoloni, 3-metyyli-1-(2'-kloorifenyyli)-5-pyratsoloni ja naftoli, 1:2-koboltti- tai kromi-kompleksin kanssa.

Erityisen ensisijaisia esimerkkejä keksinnön mukaisista aminohappo-väriainesuoloista ovat seuraavien anionisten väriaineosien Armeen Z-suolat:

2-amino-4 - nitrofenoli $\longrightarrow$ 3-metyyli-1-fenyyli-5-pyratsolonin 1:2-kobolttikompleksi,

2-amino-5-nitrofenoli $\longrightarrow$ 3-metyyli-1-fenyyli-5-pyratsolonin 1:2-kobolttikompleksi,

2-amino-4-nitrofenoli $\longrightarrow$ 3-metyyli-1-fenoli-5-pyratsolonin 1:2-kromikompleksi,

2-amino-5-nitrofenoli $\longrightarrow$ 3-metyyli-1-fenyyli-5-pyratsolonin 1:2-kromikompleksi,

2-amino-4-nitrofenoli-6-sulfonihappo $\longrightarrow$ 3-metyyli-1-fenyyli-5-pyratsolonin 1:2-kobolttikompleksi,

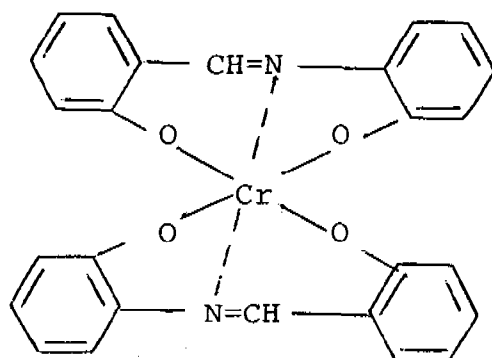
2-amino-4-nitrofenoli-6-sulfonihappo $\longrightarrow$ 3-metyyli-1-fenyyli-5-pyratsolonin 1:2-kromikompleksi,

2-amino-4-nitrofenoli $\longrightarrow$ asetoasetanilidin 1:2-kobolttikompleksi,

1:1:1-kromikompleksi 2-amino-5-fenoli $\longrightarrow$ 3-metyyli-1-fenyyli-5-pyratsolonin ja 2-amino-5-nitrofenoli $\longrightarrow$ 3-metyyli-1-fenyyli-5-pyratsolonin kanssa,

2-amino-5-nitrofenoli $\longrightarrow$ 3-metyyli-1-fenyyli-5-pyratsolonin nikkeli-kompleksi (suhdetta metalli:väriaine ei ole määrätty),

atsometiini-väriaineen 1:2-kromikompleksi, jonka kompleksin kaava on



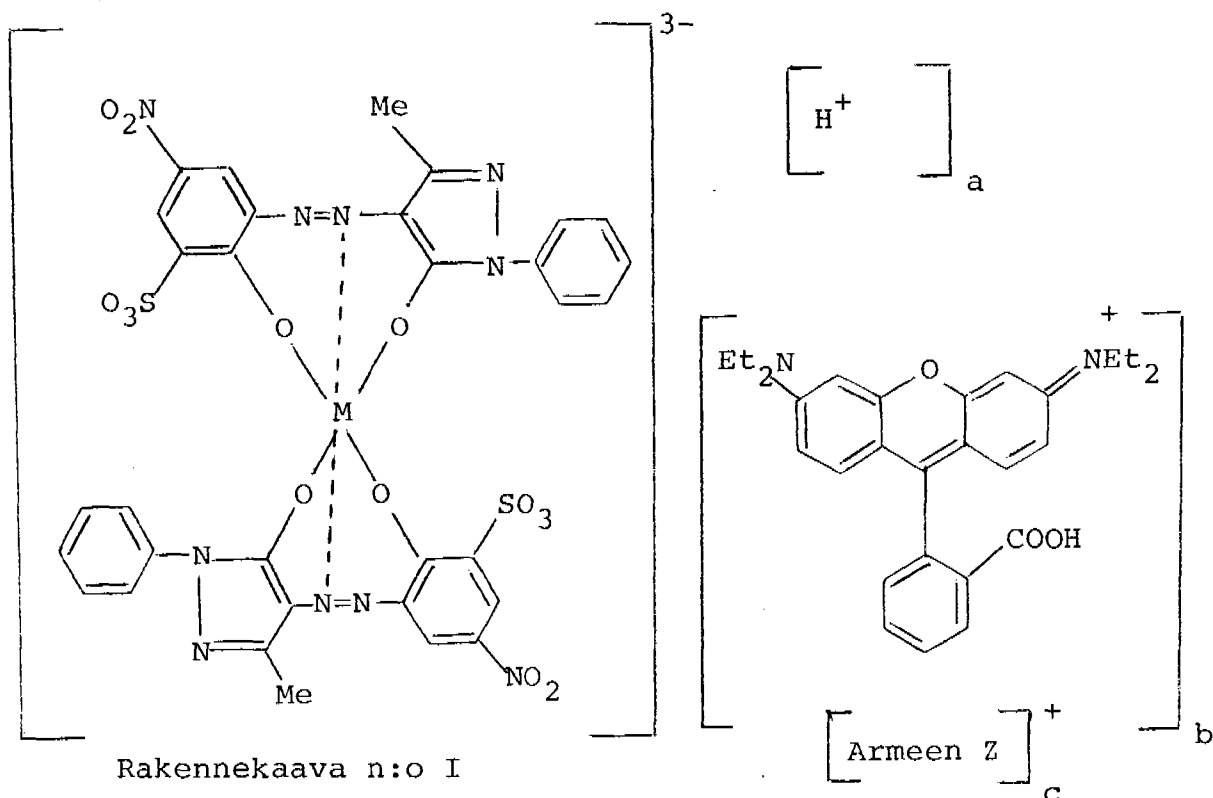
2-amino-4-metyylifenoli-6-sulfonihappo $\longrightarrow$ asetoasetanilidin 1:2-kobolttikompleksi.

Erityisen kirkkaita värjeä voidaan saada liittämällä aminohappo-väriainesuolaan yksi tai useampia kationisia osia, joista ainakin yksi on kationinen väriaineosa. Ensisijaisessa tällaisessa aminohappo-väriainesuolassa on yksi aminohappo-osa, yksi anioninen osa, jolla on 3-kertainen negatiivinen varaus, yksi kationinen osa, jolla on yksi ainoa positiivinen varaus ja yksi protoni, jolloin tällaisen väriaineen kaava on:



Kaksi tyypillistä esimerkkiä tällaisista aminohappo-väriainesuoloista ovat suolat, joissa on yksi ionina oleva väriaineosa, jonka muodostavat vastaavat 2-amino-4-nitrofenoli-6-sulfonihappo $\longrightarrow$ 3-metyyli-1-fenoli-5-pyratsolonin 1:2-kromi- ja kobolttikompleksit, yksi kationinen väriaineosa, joka on Rhodamine B:tä, yksi protoni- ja yksi aminohappo-väriaineosa, joka on Armeen Z:aa.

Nämä kaksi esimerkkiä ovat esimerkkeinä erittäin tärkeistä tämän keksinnön piiriin sisältyvistä väriaineista, jotka voidaan esittää alla olevan kaavan avulla, jossa esitetty kationinen väriaine on Rhodamine B:tä:



M = kromi tai koboltti

a = 0 tai 1

b = 1 tai 2

c = 1 tai 2

Tällaisessa väriainemolekyylissä voi lisäksi olla yksi anioniosa, joko yksi kationinen väriaineosa ja kaksi aminohappo-osaa ($a = 0$, $b = 1$ ja $c = 2$), tai kaksi kationista väriaineosaa ja yksi aminohappo-osa ($a = 0$, $b = 2$ ja $c = 1$), tai yksi protoniosa, yksi kationinen väriaineosa ja yksi aminohappo-osa ($a = 1$, $b = 1$ ja $c = 1$).

Olemme todenneet, että tämän keksinnön piiriin sisältyvien aminohappo-väriainesuolojen liukoisuus veteen on hyvin vähäinen, mutta liukoisuus on poikkeuksellisen suuri monenlaisiin liuottimiin, erityisesti alifaattisiin liuottimiin, mutta myös eräisiin aromaattisiin liuottimiin.

Tämän keksinnön piiriin sisältyvät amiiniväriainesuolat liukenevat erityisesti orgaanisiin liuottimiin, jotka on valittu ryhmästä, jonka muodostavat hapetetut-, amido- ja halogenoidut alifaattiset hiilivedyt, erityisesti mainittuihin liuottimiin, jotka ovat polaarisia eivätkä ole emäksisiä.

Ensisijaiset aminohappo-väriainesuolat liukenevat erityisesti sekä teknilliseen etanoliin että teknilliseen asetoniin ja ensisijaisemmin lisäksi etyyliasetaattiin.

Eräiden aminohappo-väriainesuolojen liukoisuus ainakin kahteen näistä kolmesta liuottimesta on suurempi kuin 100 prosenttia, mutta aminohappoväriainesuola on riittävän käyttökelpoinen, jos sen liukoisuus on 5 % lähinnä 10 % ja ensisijaisemmin 50 % (paino-/tilavuus).

Tämän keksinnön piiriin luettavat aminohappo-väriainesuolat liukenevat erittäin hyvin happipitoisiin alifaattisiin liuottimiin, esimerkiksi ketoneihin (erityisesti pienimolekyyllipainoisiin ketoneihin kuten asetoniin tai butanoniin, mutta myös suuremman molekyyllipainon omaaviin ja syklisiin ketoneihin kuten sykloheksanoniin ja metyyllisykloheksanoniin), alkoholeihin (erityisesti metanoliin, etanoliin, n-propanoliin, iso-propanoliin ja teknillisiin metyloituihin alkoholeihin ja aryyli-alifaattisiin alkoholeihin kuten bentsyyli-alkoholiin), glykolieettereihin kuten etyleeniglykolimonometyyli-eetteriin, etyleeniglykolimonoetyyli-eetteriin ja etyleeniglykolimonofenyli-eetteriin, ja näiden estereihin kuten etyleeniglykolimonoetyyli-eetteriasetaattiin, ja eettereihin, jotka ovat dimeroitujen glykoliin johdannaisia, kuten dietyleeni glykolimonoetyyli-eetteriin, ja dimeroituneisiin glykoleihin itseensä, kuten dietyleeniglykoliin ja dipropyleeniglykoliin. Edelleen niiden liukenevuus voi olla erittäin hyvä karboksyylihappoihin, esimerkiksi etikkahappoon, happojen estereihin, esimerkiksi etyyliasetaattiin tai butyyliaseetaattiin tai happoamideihin kuten formamidiin tai dimetyyliformamidiin.

Eräissä tapauksissa ne liukenevat myös halogenoituihin hiilivetyihin, esimerkiksi kloroformiin, metyleenikloridiin ja perkloorietyleeniin. Ne voivat liueta myös edellä mainittujen liuottimien seoksiin ja seoksiin, joissa on liuottimia, joihin itseensä väriaineet eivät liukene, kuten tolueenia.

Koska nämä aminohappo-väriainesuolat liukenevat erittäin hyvin monenlaisiin orgaanisiin liuottimiin, niitä voidaan käyttää tuotteiden värittämiseen, joiden valmistus edellyttää liuottimien käyttöä. Täten tämän keksinnön piiriin sisältyviä aminohappo-väriainesuoloja voidaan käyttää, esimerkiksi, selluloosa-asetaatikui-

tujen värjäämiseen, jolloin erityisen käyttökelpoisia diasetaatin värjäämiseen ovat ne aminohappo-väriainesuolat, jotka liukenevat hyvin ketoneihin.

Monet tämän keksinnön piiriin sisältyvät amiinisuolat liukenevat erittäin hyvin monenlaisiin ketoneihin, alkoholeihin ja estereihin ja nämä soveltuvat huomattavan hyvin painomusteisiin käytettäväksi fleksograafisissa ja syväpainomenetelmissä. Esimerkiksi alumiinikalvoa voidaan painaa syväpainomenetelmällä.

Monet tällaisista aminohappo-väriainesuoloista sekoittuvat yleisesti käytettävien pinnoitushartsien kuten nitroselluloosan, sellakan, viinyylisekapolymeerien, aminohartsien, alkydien, selluloosaetterien, selluloosaesterien, epoksihartsien, polyamidien, maleiinihartsien, ketonihartsien ja akryylihartsien kanssa, joten niitä voidaan käyttää yhdessä muiden aineosien kuten kostutusaineiden, luistoapua-aineiden ja lisäaineiden kanssa, joita tavallisesti käytetään lakka-teollisuudessa valmistettaessa värillisiä lakkoja ja musteita metallikalvojen, paperin, lasin, polymeerikalvojen ja metallilevyjen pinnoittamiseksi. Tällaiset lakat ovat, sopivasti formuloituina, pysyviä ja valmistetut pinnoitteet ovat vedenkestäviä.

Tämän keksinnön piiriin sisältyviä aminohappo-väriainesuoloja voidaan käyttää liimojen värjäämiseen, erityisesti liimojen, joita käytetään kirkkaiden kalvojen kuten nailonin, regeneroidun selluloosan, polyetyleenin, polypropyleenin ja polyesterien laminointiin samanlaisiin kalvoihin tai paperiin tai metallikalvoihin.

Tällaisia aminohappo-väriainesuoloja voidaan käyttää samalla tavalla maalien, petsivärien, vernissojen ja muiden pinnan pinnoitteiden valmistuksessa. Niitä voidaan käyttää myös nahan värjäykseen ja ruiskuttamiseen.

Monet tämän keksinnön piiriin sisältyvistä aminohappo-väriainesuoloista liukenevat hyvin glykoleihin, polyglykoleihin ja glykolieestereihin ja soveltuvat kuulakärkikynämusteiden valmistamiseen.

Voidaan valmistaa erittäin valonkestäviä aminohappo-väriainesuoloja, jolloin ne tämän ominaisuuden vuoksi soveltuvat oksidikalvojen, kuten kalvon värjäämiseen, jollainen muodostuu anodisoidun alumiinin pintaan.

Tämän keksinnön aminohappo-väriainesuolaa voidaan valmistaa joko vesipitoisessa tai liuotinpitoisessa väliaineessa.

Jos anioninen väriaine on vesiliukoinen, aminohappo (tai sen natriumsuola) voidaan lisätä väriaineliuokseen (pH:n ollessa lähinnä välillä 5-13), jolloin konversio aminohapposuolaksi voi tapahtua joko spontaanisesti, tai hapon lisäämisen jälkeen. Jos käytetään happoa, tämä voi olla joko orgaanista happoa (esim. etikkahappoa tai muurahaishappoa) tai epäorgaanista happoa (esim. kloorivetyhappoa tai rikkihappoa). Aminohappoväriainesuola on pääasiallisesti veteen liukenematonta ja voidaan eristää suodattamalla, sentrifugoimalla tai dekanttoimalla.

Anioniset väriaineet, joiden liukoisuus veteen on vähäinen, voidaan muuttaa aminohappo-väriainesuoloiksi esimerkiksi edellä esitetyn reaktion avulla, mutta vesisuspensiossa. Vaihtoehtoisesti ne voidaan kuitenkin muuttaa aminohappo-väriainesuoloiksi lisäämällä aminohappo liuokseen, jossa väriaine on sopivassa orgaanisessa liuottimessa, esimerkiksi, 2-etoksietanolissa tai dimetyyliformamidissa. Aminohapposuola voidaan eristää upottamalla veteen ja eristämällä kuten vedessä tapahtuvassa valmistuksessa, tai tislamalla liuotin pois ilmakehän paineessa tai vakuuissa.

Jos aminohappo-väriainesuolan valmistus suoritetaan alkalisisissa olosuhteissa alkalimetallin läsnäollessa, voidaan saada tuotetta, jossa on ainakin yhtä alkalimetallikationia, joka neutraloi anionisen väriaineosan vastaavan varauksen. Tämä alkalimetallikationi voidaan poistaa käsittelemällä tuotetta hapon kanssa, jolloin saadaan vapaata aminohappo-väriainesuolaa.

Jos väriainesuola on metalloidun väriaineen suolaa, menetelmään, jolla väriainesuolaa valmistetaan käyttämällä lähtöaineina yhtä tai useampaa metalloimatonta väriainetta, sisältyvät vaiheet, joissa metalloimaton väriaine tai metalloimattomat väriaineet kytketään metallikompleksin muodostavan aineen kanssa, jolloin muodostuu metalloitua väriainetta ja sen jälkeen metalloidun väriaineen annetaan reagoida aminohapon kanssa, jolloin muodostuu aminohappo-väriainesuolaa.

KytKentäreaktio, jossa muodostuu metalloitua väriainetta, voidaan

suorittaa vesidispersiossa, mutta vaihtoehtoisesti voidaan käyttää väliainetta, jossa on tai joka on orgaanista liuotinta.

Näin muodostettu metalloitu väriaine voidaan joko eristää ja antaa sen jälkeen reagoida amiinin kanssa, tai vaihtoehtoisesti amiini voidaan lisätä väriainetta eristämättä.

Menetelmää, jolla valmistetaan tämän keksinnön piiriin sisällytettäviä amiinisuoloja, selostetaan tämän jälkeen seuraaviin esimerkkeihin viitaten.

Esimerkki 1

Liuos, jossa on 37,2 g (0,21 moolia) asetoasetanilidia laimeassa natriumhydroksidissa juoksutetaan liuokseen, jossa on 30,8 g (0,20 moolia) 2-amino-4-nitrofenolia laimeassa suolahapossa, joka jälkimäinen on diatsotoitu 10°C:ssa lisäämällä 14 g (0,20 moolia) natriumnitriittiä. Juuri ja juuri alkalista seosta sekoitetaan kunnes paritusreaktio on päättynyt, lämmitetään 90°C:een ja lisätään 24,0 g (0,10 moolia) kobolttikloridia. Suspension oltua 15 minuuttia 90°C:ssa, se tehdään lakmusta käyttäen natriumhydroksidilla alkaliseksi, jäähdytetään 45°C:een ja lisätään vesiliuoksena 29,6 g (0,1 moolia) valmistetta Armeen Z. Saatu tuote suodatetaan, pestään vedellä, ja kuivataan 70°C:ssa. Saannoksi saadaan 98,3 g (95 %) keltaista aminohappo-väriainesuolaa, joka liukenee erinomaisesti alkoholeihin, ketoneihin ja alkoksialkanoleihin. Valon ja värin liestymiskestävyysominaisuudet ovat hyvät.

Vaihtoehtoisesti suspension pH voidaan säätää ennen suodatusta arvoon 4 käyttämällä laimeata suolahappoa, minkä jälkeen pestään ja kuivataan. Saatu saanto on 96,4 g.

Esimerkki 2

75,6 g monoatso-väriaineen, jota on saatu liittämällä 2-amino-5-nitrofenolia 3-metyyli-1-fenyyli-5-pyratsoloniin, 1:2-koboltti-kompleksin natriumsuolaa suspendoidaan laimeaan natriumhydroksidiliuokseen (alkalinen fenoliftaleiinia vastaan) 70°C:ssa, ja lisätään 29,6 g Armeen Z-tuotetta sisältävä vesiliuos. Seos tehdään ennen suodattamista happameksi lakmusta käyttäen (pH~6) 18 ml:lla etikkahappoa, pestään 1000 ml:lla vettä ja kuivataan 80°C:ssa. Saadaan 93,0 g (91 %) punaista aminohappo-väriainesuolaa, jonka lu-

juusominaisuudet ovat hyvät ja liukoisuus erinomainen moniin happipitoisiin liuottimiin ja myös eräisiin kloorattuihin hiilivetyihin.

Esimerkkien 1 ja 2 menetelmin valmistettujen aminohappo-väriainesuolojen liukoisuus on erityisen hyvä etanoliin, isopropanoliin, diasetonialkoholiin, bentsyylialkoholiin, asetoniin, butanonime-tyylisykloheksanoniin, etyyliisetaattiin, 2-etoksietanoliin, 2-metoksietanoliin, dietyleeniglykolimonoetyylieetteriin, 2-fenoksietanoliin ja dipropyleeniglykoliin. Tietyissä tällaisissa liuottimissa liukoisuusarvot voidaan saada niinkin korkeiksi kuin 800 tai jopa 1000 g/l. Erityisesti toteamme, että esimerkkien 1 ja 2 aminohappo-väriainesuoloja voidaan liuottaa tällaisin määrin asetoniin, metyy-lisykloheksanoniin, 2-etoksietanoliin, 2-metoksietanoliin, diety-leeniglykolimonoetyylieetteriin ja dipropyleeniglykoliin. Esimerkin 2 aminohappo-väriainesuola pystyy liukenemaan tällaisin määrin myös etanoliin, butanoliin ja 2-fenoksietanoliin.

Esimerkki 3

Liuosta, jossa on 15,7 g kromiasetaattia (18,5 % kromia) 40 ml:ssa kuumaa vettä, kiehutetaan tunnin ajan paluujäähdyttäjän alla 126 ml:n kanssa dimetyyliformamidia ja 2 ml:n kanssa etikkahappo. Lisätään 33,9 g monoatsoväriainetta, jota on saatu liittämällä 2-amino-4-nitrofenolia 3-metyyli-1-fenyyli-5-pyratsoloniin ja lämmittämistä jatketaan (lämpötila noin 120°C) kunnes 1:2-metalli-väriainekomplek-sin muodostuminen on päättynyt (noin tunnin ajan). Seoksen annetaan jäähtyä 70°C:een ennen kuin lisätään 14,8 g tuotetta Armeen Z, sekoitetaan 15 minuuttia ja upotetaan 2000 ml:aan 10°C:n lämpöistä vettä. Suodattamalla ja pesemällä 800 ml:lla vettä saadaan 42,9 g (kuivapaino 84 %) oranssiväristä liukenevaa väriainetta, joka on aminohappo-väriainesuolaa.

Esimerkki 4

Liuos, jossa on 9,4 g N-(2-etyyliheksyyli)glysiinia 100 ml:ssa lämmintä vettä, juoksutetaan suspensioon, jossa on 37,5 g esimerkis-sä 3 käytettyä 1:2-metallikompleksi-väriaineen natriumsuolaa lai-meassa natriumhydroksidissa 70°C:n lämpötilassa. Seoksen oltua 15 minuuttia tässä lämpötilassa pH säädetään arvoon 4 laimealla suola-hapolla ja oranssin värinen aminohappo-väriainesuola suodatetaan erilleen, pestään vedellä ja kuivataan. Saanto = 36,2 g (79 %).

Sama menetelmä voidaan suorittaa jos liuos, jossa on 9,4 g N-etyyliheksyyli)glysiiniä 100 ml:ssa vettä, korvataan liuoksella, jossa on 13,3 g N,N-di(2-etyyliheksyyli)glysiiniä 15 ml:ssa etikkahappoa. Saanto on silloin 33,1 g.

Vaihtoehtoisia amiineja määrineen ja saantoinen on esitetty alla:

<u>Määrä</u>	<u>Aminohappo</u>	<u>Saanto</u>
7,9 g	N-fenyyli)glysiini	40,8 g
7,8 g	N-sykloheksyyli)glysiini	36,8 g
12,3 g	N- β -(2'-etyyliheksoksi)propyyli)glysiini	40,3 g
7,7 g	Betaiini-hydrokloridi	35,4 g
10,5 g	Aniliini-N,N-di)etikkahappo	36,7 g

Esimerkki 5

27,6 g 1:2 kromi:väriaine-kompleksiseosta, jota on valmistettu ekvimoooliosuuksista väriaineita 2-aminofenoli $\longrightarrow$ 3-metyyli-1-fenyyli-5-pyratsoloni ja 2-amino-5-nitrofenoli $\longrightarrow$ 3-metyyli-1-fenyyli-5-pyratsoloni, liuotetaan 250 ml:aan 2-metoksietanolia 80°C:ssa. Lisätään liuos, jossa on 11,9 g tuotetta Armeen Z 30 ml:ssa etikkahappoa ja 30 minuutin sekoittamisen jälkeen 80°C:ssa seos upotetaan 400 ml:aan jäävettä. Väriaine suodatetaan erilleen, pestään 100 ml:lla vettä, ja kuivataan 50°C:ssa, jolloin saadaan 34,1 g (89 %) punaista aminohappo-väriainesuolaa, jonka liukoisuus liuottimiin on erinomainen. Vaihtoehtoisesti veteen upottamisen asemesta väriaine voidaan eristää tislamalla liuotin pois vakuumissa.

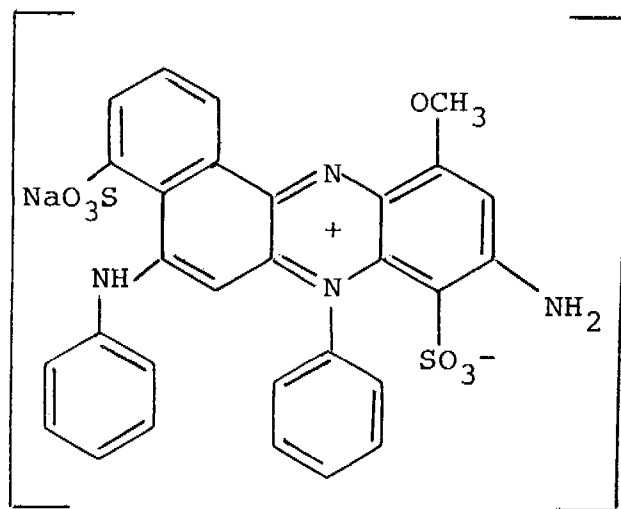
Esimerkki 6

Liuos, jossa on 44,4 g tuotetta Armeen Z 150 ml:ssa vettä, juoksutetaan suspensioon, jossa on 47,8 g 2-amino-4-nitrofenoli-6-sulfonihappo $\longrightarrow$ 3-metyyli-1-fenyyli-5-pyratsolonin 1:2-kromi:väriaine-kompleksia 1000 ml:ssa laimeata etikkahappoa 95°C:n lämpötilassa. Seosta sekoitetaan kunnes vesiliuos on laimentunut, suodatetaan ja pestään, jolloin saadaan oranssin väristä, liukenevaa väriainetta.

Esimerkki 7

8,9 g tuotetta Armeen Z lisätään liuokseen, jossa on 0,03 moolia kaavan II rakenteen mukaista atsiini-väriainetta 600 ml:ssa laimeata natriumhydroksidiliuosta. Väriaine saostetaan lisäämällä laimeata suolahappoa kunnes seos on kongopuna-hapan, suodatetaan, pestään

300 ml:lla vettä ja kuivataan, jolloin saadaan 28,0 g kirkkaansinistä väriainetta.



Rakennekaava n:o II

C.I. Acid Blue 102 (C.I. 50320)

Voidaan havaita, että tämän aminohappo-väriainesuolan anionisessa väriaineosassa on kaksi sulfonyyliradikaalia, ja olisi odotettavissa, että tällaisten radikaalien läsnäolo pienentäisi liukoisuuden sallittua vähäisemmäksi. Yllättäen, kuitenkin, asian todetaan olevan päinvastainen, tämän aminohappo-väriainesosan tehdessä liukoisuuden pienimolekyylisiin alkoholeihin ja ketoneihin erinomaiseksi.

Esimerkki 8

15,4 g 2-amino-5-nitrofenolia diatsotoidaan ja liitetään 18,6 g:aan 3-metyyli-1-fenyyli-5-pyratsonia esimerkissä 1 selostetuin menetelmin. Kytkentätuotesuspensio lämmitetään 90°C:een, lisätään vesiliuoksena 27,8 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$:ta, ja seosta sekoitetaan 15 minuuttia metallonin täydentämiseksi. Rautakompleksi eristetään, kuivataan, liuotetaan uudelleen 250 ml:aan 2-metoksietanolia 80°C:ssa ja käsitellään etikkahapossa olevan 14,8 g:n kanssa tuotetta Armeen 2. Aminohapposuola saostetaan upottamalla jäähtynyt liuotinliuos 500 ml:aan vettä, jolloin saadaan 42,6 g (kuivapaino) keltaisenruskeata liukenevaa väriainetta.

Esimerkki 9

Vesiliuos, jossa on 26,2 g $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$:ta, lisätään kuumaan suspensioon, jossa on esimerkissä 8 selostetulla tavalla valmistettua atso-väriainetta ja sekoitetaan 90°C:ssa noin 90 minuuttia kunnes

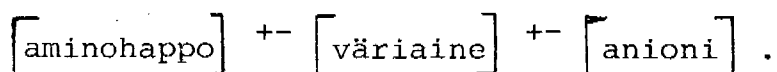
metalloituminen on tapahtunut täydellisesti. Metalikompleksi eristetään, kuivataan, ja 15 g:n näyte liuotetaan 2-metoksietanoliin ja annetaan reagoida 7,5 g:n kanssa N-(2-etyyliheksyyli)glysiiniä esimerkin 8 menetelmän mukaisesti. Saanto on tässä tapauksessa 15,8 g ja väri on oranssi.

Esimerkki 10

18,2 g kromiasetaattia liuotetaan 100 ml:aan vettä ja 25 ml:aan väkevää ammoniakkiliuosta, tehdään happameksi 10 ml:lla väkevää H_2SO_4 :a, ja lisätään liuokseen, jossa on 13,8 g 2-aminofenolia 600 ml:ssa laimeata NaOH:a. Lisätään 15,3 g salisyylialdehydiä ja seosta kiehutetaan paluujäähdyttäjän alla 5 tuntia kunnes kondensoituminen ja kromioituminen on päättynyt. Väriaine eristetään ja kuivataan 1200 ml:n vesierään upottamisen jälkeen, liuotetaan uudelleen 2-metoksietanoliin, ja annetaan reagoida 14,8 g:n kanssa Armeen Z-tuotetta esimerkin 8 menetelmän mukaisesti. Saadaan 32,1 g kirkkaan vihertävänkeltaista väriainetta, jonka liukoisuus liuottimiin on erinomainen.

Esimerkki 11

Vesiliuoksen, jossa on 0,025 moolia 2-amino-4-nitrofenoli-6-sulfonihappo $\rightarrow$ 3-metyyli-1-fenyyli-5-pyratsolonin 1:2-kromi:väriaine-kompleksia, pH säädetään arvoon 0,5 suolahapolla ja kiehutetaan kunnes konversio 1:1-kromi:väriaine-kompleksiksi on päättynyt. $80^\circ C$:een jäähdyttämisen jälkeen väriaine suodatetaan erilleen, kuivataan, liuotetaan uudelleen 2-metoksietanoliin ja annetaan reagoida 7,4 g:n kanssa tuotetta Armeen Z esimerkin 8 menetelmän mukaisesti. Saanto on 15,8 g oranssin väristä väriainetta, jonka liukoisuus liuottimiin on erinomainen. Tämä väriaine on amfoteerinen ioni, jonka kaava on



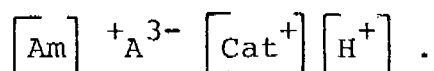
Esimerkki 12

11,7 g 2-amino-4-nitrofenoli-6-sulfonihappoa diatsotoidaan ja kytetään 9,4 g:n kanssa 3-metyyli-1-fenyyli-5-pyratsolonia. pH säädetään arvoon 12 laimealla NaOH:lla ja lisätään 14,8 g Armeen Z-tuotetta. Lisätään vesiliuos, jossa on 6,3 g $CoCl_2 \cdot 6H_2O$:ta ja reaktioseosta sekoitetaan kunnes metalloituminen on päättynyt. Lisätään liuos, jossa on 12 g tuotetta Rhodamine B ja väriaine saostetaan säätämällä pH arvoon 4 laimealla HCl:llä. Saadaan 50,8 g kirkkaanpunaista väriainetta, jonka liukoisuus alkoholeihin ja ketoneihin on hyvä.

Esimerkki 13

Jos noudatetaan esimerkin 12 menetelmää, mutta käytetään vain 7,4 g Armeen Z-tuotetta 14,8 g:n asemesta ja lisäksi käytetään 24 g valmistetta Rhodamine B, saadaan 49,0 g kirkkaan sinertävänpunaista väriainetta, jonka liukoisuus on hyvä.

Jos noudatetaan esimerkin 13 menetelmää, mutta käytetään 12 g valmistetta Rhodamine B, saadaan 33,2 g voimakasta, kirkkaanpunaista liukenevaa väriainetta. Tämä väriaine vastaa kaavaa

Esimerkki 14

Jos 10,1 g 2-amino-4-metyylifenoli-6-sulfonihappoa diatsotoidaan ja kytketään 8,9 g:n kanssa asetoasetanilidia, ja annetaan reagoida sen jälkeen 7,4 g:n kanssa Armeen Z-tuotetta ja 15 g:n kanssa tuotetta Auramine esimerkin 12 menetelmän mukaisesti, saadaan 40,0 g kirkasta vihertävänkeltaista väriainetta, jonka liukoisuusominaisuudet ovat hyvät.

Kaikki edellä olevissa esimerkeissä käytettyjen reagenssien painot tarkoittavat puhtaiden näytteiden painoja, vaikkakin useissa tapauksissa ne on toimitettu tai valmistettu teknillisinä näytteinä, joiden pitoisuus on pienempi kuin 100 %. Erityisesti tuotetta Armeen Z toimitetaan 50-prosenttisena pastana, mutta ilmoitetut painot tarkoittavat aktiivisten aminohappo-aineosien painoja, jotka perustuvat niiden molekyyllipainoon.

Tämän keksinnön piiriin sisällytettävien aminohappo-väriainesuolojen parempaa liukoisuutta tavanomaisten amiini-väriainesuolojen liukoisuuteen verrattuna kuvataan yksityiskohtaisemmin tulosten avulla, jotka on esitetty taulukoissa 2 ja 3.

Näissä taulukoissa ilmoitetut liukoisuusarvot tarkoittavat väriaineen maksimikonsentraatiota grammoina litraa kohden, jolloin liuos säilyy stabiilina 24 tuntia huoneen lämpötilassa.

Taulukko 2 esittää saman anionisen väriaineen (2-amino-4-nitrofenoli $\rightarrow$ 3-metyyli-1-fenyyli-5-pyratsolonin 1:2-kromikompleksin), jota on valmistettu kunkin esimerkeissä 3 ja 4 esitetyn menetelmän alkuvaiheiden mukaisesti amiinisuolanaan ja erilaisten amiinien

liukoisuuksien vertailua, joista amiineista eräät muodostavat keksinnön piiriin sisällytettäviä ja eräät, vertailun vuoksi, keksinnön piiriin kuulumattomia amiinisuoloja.

Taulukko 2

Amiini	Liukoisuus (g/l)		
	Etanoli	Etyyliasetatti	Asetoni
N-(2-etyyliheksyyli)glysiini	50	75	> 100
N,N-di(2-etyyliheksyyli)glysiini	100	50	> 100
N-fenyyli glysiini	50	100	> 100
N-(iso-tridekyyli)glysiini	350	250	350
"Armeen Z"	350	200	700
2-etyyliheksyyliamiini *	30	< 5	> 100
Di-(2-etyyliheksyyli)amiini *	20	< 5	> 100
aniliini *	< 5	< 5	25
"Armeen C" *	150	30	500
Iso-tridekyyliamiini *	200	< 50	> 500

* Vertailuesimerkkejä.

Taulukko 3 esittää amiini-väriainesuolojen liukoisuuksien vertailua, jossa on erilaiset anioniset väriaineosat, kolmessa eri liuottimessa.

Taulukko 3

Esimerkki	Armeen Z			Armeen C *		
	E	EA	A	E	EA	A
(i)	350	200	>500	150	30	500
(ii)	350	200	>500	120	90	>500
(iii)	>500	500	>500	500	100	>500
(iv)	200	ei liuk.	300	< 10	ei liuk.	< 10

E = etanoli, EA = etyyliasetatti, A = asetoni

* Vertailuesimerkkejä.

Taulukon 3 anioniset väriaineet

- (i) 2-amino-4-nitrofenoli $\longrightarrow$ 3-metyyli-1-fenyyli-5-pyratsolonin 1:2-kromikompleksi (esimerkki 3).
- (ii) 2-amino-5-nitrofenoli $\longrightarrow$ 3-metyyli-1-fenyyli-5-pyratsolonin 1:2-kromikompleksi.

- (iii) 2-amino-5-nitrofenoli $\longrightarrow$ 3-metyyli-1-fenyyli-5-pyratsolonin 1:2-kobolttikompleksi (esimerkki 2).
- (iv) C.I. Acid Blue 102 (C.I. 50320) (esimerkki 7).

Näistä tuloksista havaitaan selvästi, että muuttamalla kaavan R^1R^2NH mukainen amiini aminohappojohdannaisekseen $R^1R^2-N-L^1-COOH$, saadaan amiinisuolaa, jolla on parempi tiettyä anionista väriainetta liuottava teho.

Edellä olevista tuloksista voidaan havaita, että vaikkakaan eräät tämän keksinnön piiriin sisällytettävän amiini-väriainesuolat eivät ole yhtä liukoisia tiettyyn liuottimeen kuin aikaisemmin tunnetut amiinisuolat, niiden on todettu olevan suhteellisesti paremmin monenlaisiin happipitoisiin liuottimiin liukenevia kuin tällaiset tunnetut suolat. Tämän keksinnön piiriin kuuluvien amiini-väriainesuolojen sarjan ansiosta liukeneminen tällaisiin liuottimiin saadaan tapahtumaan "kautta linjan", monien amiini-väriainesuolojen liuutessa ainakin jossain määrin paljon laajempaan liuotinjoukkoon kuin aikaisemmin tunnetut amiini-väriainesuolat, joten niitä voidaan käyttää laaja-alaisempiin käyttötarkoituksiin.

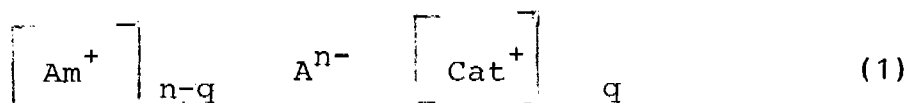
Niiden on myös todettu omaavan seuraavia lisäetuja:

- (a) monien väriainesuolojen liukenemisnopeus on suuri huoneen lämpötilassakin,
- (b) monet ovat toistensa kanssa sekoittuvia, etenkin jos suolan valmistamiseen on käytetty samaa amiinia, ja
- (c) ensisijaisissa metallikompleksi-väriaineissa, joissa ei ole sulfoni- eikä karboksyylihapporyhmiä, on näin ollen ainoastaan yksi negatiivinen varaus ja amiini-väriainesuolan muodostamiseen on tarpeen vain yksi aminohappomolekyyli. Tämä riittää saamaan aikaan hyvän liukoisuuden liuottimiin ja sen vuoksi voidaan valmistaa erityisen kestäviä väriaineita.

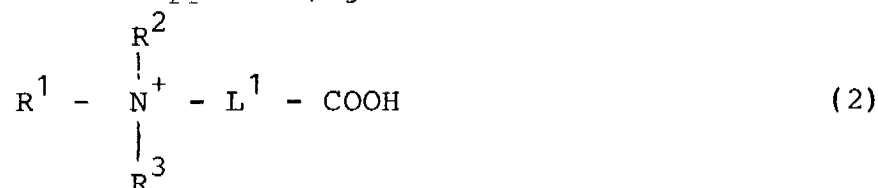
Erityisesti keltaisella väriaineella, joka on muodostettu sulfonimattoman metallikompleksi-väriaineen kanssa, saadaan syntymään erityisen kestävä väri.

Patenttivaatimukset

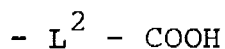
1. Aminohappo-väriainesuola, jonka yleiskaava on:



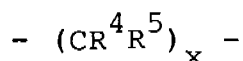
jossa Am^+ on aminohappo-osa, jonka kaava on:



jossa R^1 , R^2 ja R^3 on kukin, toisistaan riippumatta, vetyatomi, tai alkyyli-, aryyli-, alkaryyli- tai aralkyylyityhmä, alkyyliryhmän tai -osan mikäli sellainen on läsnä, ollessa joko substituimaton tai substituoitu ja joko yhtäjaksoinen tai ainakin yhden heteroatomin katkaisema, tai toinen substitueista R^2 ja R^3 tai kumpikin on ryhmä, jonka kaava on



L^1 ja L^2 on kumpikin, toisistaan riippumatta ryhmä, jonka kaava on:



jossa R^4 ja R^5 kumpikin, toisistaan riippumatta, on vetyatomi, alkyyliryhmä, substituimaton tai substituoitu aryyli- tai alkyyliryhmä tai substituimaton tai substituoitu aminoryhmä ja x on kokonaisluku, A^{n-} on anioninen väriaineosa, jolla on n -kertainen negatiivinen varaus, joka anioninen väriaineosa on metalloitu atso- tai atsometiini-väriaine, jossa metalliosan suhde väriaineosaan on 1:1 tai 1:2 ja mainitun suhteen ollessa 1:2, kumpikin mainittu väriaineosa voi olla samanlainen tai erilainen, Cat^+ on kationinen radikaali, n on kokonaisluku, q on 0 tai kokonaisluku sekä pienempi kuin n , ja $q:n$ ollessa suurempi kuin 1, kumpikin kationi voi olla samanlainen tai erilainen.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen aminohappo-väriainesuola, jossa anioninen väriaineosa on metalloitu atso- tai metalloitu atsometiini-

ni-väriaine, jossa metalliosan suhde väriaineosaan on 1:2.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen aminohappo-väriainesuola, jossa metalloitu atso- tai metalloitu atsometiini-väriaine on metalloitu monoatso- tai monoatsometiini-väriaine.

4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen aminohappo-väriainesuola, jossa monoatso- tai monoatsometiinisidokset sijaitsevat aromaattisten renkaiden välissä, joissa kummassakin on mainittuun sidokseen nähden orto-asemassa substituenttina jokin ryhmistä hydroksyyli, karboksyylihappo, substituoimaton amino ja substituoitu amino.

5. Minkä tahansa edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen aminohappoväriainesuola, jossa x on 1, 2 tai 3.

6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen aminohappo-väriainesuola, jossa x on 1 tai 2 ja R^4 ja R^5 on kumpikin, toisistaan riippumatta, vetyatomi tai metyyli-ryhmä.

7. Minkä tahansa edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen aminohappo-väriainesuola, jossa R^2 ja R^3 kumpikin on vetyatomi.

8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen aminohappo-väriainesuola, jossa aminohappo-osa on suoraketjuinen C_{6-18} -alkyyli-primäärinen amino-(β -metyyli)-propionihappo-seos.

9. Minkä tahansa edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen aminohappo-väriainesuola, jossa n on 1, 2 tai 3.

10. Patenttivaatimuksen 9 mukainen aminohappo-väriainesuola, jossa q on 0, 1, tai vastaavasti 2.

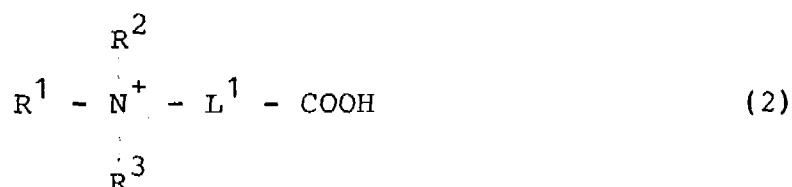
11. Patenttivaatimuksen 10 mukainen aminohappo-väriainesuola, jossa q on 1 ja Cat^+ on kationinen väriaineradikaali.

12. Patenttivaatimuksen 10 mukainen aminohappo-väriainesuola, jossa q on 2, ja toinen mainittu kationinen radikaali on kationinen väriaineradikaali ja toinen mainittu kationinen radikaali on protoni.

13. Aminohappo-väriainesuola, jonka yleiskaava on:



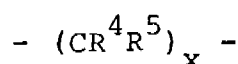
jossa Am^+ on aminohappo-osa, jonka kaava on:



jossa R^1 , R^2 ja R^3 on kukin, toisistaan riippumatta, vetyatomi tai alkyyli-, aryyli-, alkaryyli- tai aralkyyli-ryhmä, alkyyli-ryhmän tai -osan, mikäli sellainen on läsnä, ollessa joko substituimaton tai substituoitu ja joko yhtäjaksoinen tai ainakin yhden heteroatomin katkaisema, tai yksi tai kumpikin ryhmistä R^2 ja R^3 on ryhmä, jonka kaava on:



L^1 ja L^2 on kumpikin, toisistaan riippumatta, ryhmä, jonka kaava on:



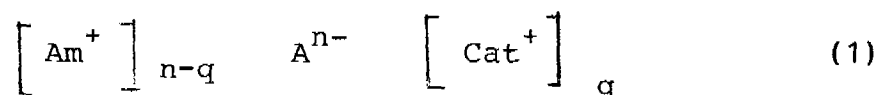
jossa R^4 ja R^5 on kumpikin, toisistaan riippumatta, vetyatomi, alkyyli-ryhmä, substituimaton tai substituoitu aryyli-ryhmä tai substituimaton tai substituoitu aminoryhmä ja x on kokonaisluku, A^{n-} on anioninen väriaineosa, jolla on n -kertainen negatiivinen varaus,

Cat^+ on kationinen radikaali,

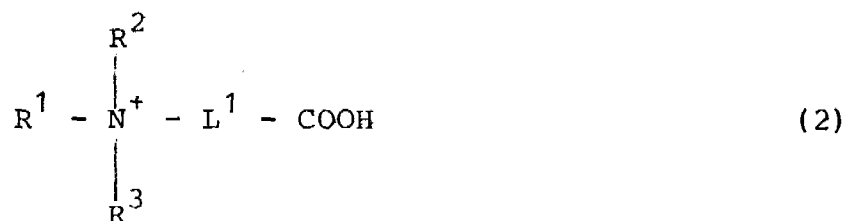
n on kokonaisluku,

q on 0 tai kokonaisluku ja pienempi kuin n , ja jos q on suurempi kuin 1, kukin kationi voi olla samanlainen tai erilainen, jonka aminohappo-väriainesuolan liukoisuus on ainakin 5 % (paino/tilavuus) ainakin kahdessa orgaanisessa liuottimessa, jotka on valittu hape-tettujen liuottimien, halogenoitujen liuottimien ja orgaanisten amido-liuottimien joukosta.

14. Patenttivaatimuksen 13 mukainen aminohappo-väriainesuola, jossa mainitut ainakin kaksi orgaanista liuotinta on valittu polaarisisista, ei-emäksisistä mainituista orgaanisista liuottimista.
15. Patenttivaatimuksen 14 mukainen aminohappo-väriainesuola, jossa mainitut ainakin kaksi orgaanista liuotinta on valittu hapetettujen liuottimien ja orgaanisten amido-liuottimien joukosta.
16. Patenttivaatimuksen 15 mukainen aminohappo-väriainesuola, jossa mainitut ainakin kaksi orgaanista liuotinta ovat ainakin teknillinen etanoli ja teknillinen aseton.
17. Patenttivaatimuksen 16 mukainen aminohappo-väriainesuola, jonka liukoisuus etyyliasetaattiin on lisäksi 5 % (paino/tilavuus).
18. Seos, joka sisältää:
- (a) hapetettua liuotinta, halogenoitua liuotinta tai orgaanista amido-liuotinta, ja
 - (b) ainakin 5 % (paino/tilavuus) väriainetta, joka liukenee ainakin kahteen mainittuun liuottimeen ainakin 5-prosenttiseksi (paino/tilavuus) liuokseksi, jonka väriaineen yleiskaava on:



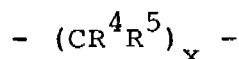
jossa Am^+ on aminohappo-osa, jonka kaava on:



jossa R^1 , R^2 ja R^3 on kukin, toisistaan riippumatta, vetyatomi tai alkyyli-, aryyli-, alkaryyli- tai aralkyyli-ryhmä, aralkyyli-ryhmän tai -osan, mikäli sellainen on läsnä, ollessa joko substituoiaton tai substituoitu ja joko yhtäjaksoinen tai ainakin yhden heteroatomin katkaisema, tai toinen tai kumpikin ryhmistä R^2 ja R^3 on ryhmä, jonka kaava on



L^1 ja L^2 kumpikin on, toisistaan riippumatta, ryhmä, jonka kaava on:



jossa R^4 ja R^5 kumpikin on, toisistaan riippumatta, vetyatomi, alkyyli-ryhmä, substituoimaton tai substituoitu aryyli-ryhmä tai substituoimaton tai substituoitu aminoryhmä ja x on kokonaisluku, A^{n-} on anioninen väriaineosa, jolla on n -kertainen negatiivinen varaus,

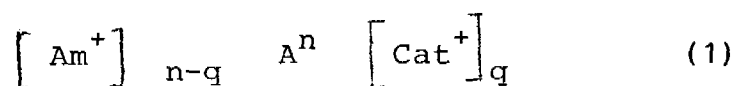
Cat^+ on kationinen radikaali,

n on kokonaisluku,

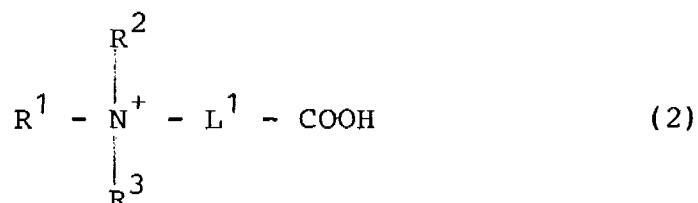
q on 0 tai kokonaisluku ja pienempi kuin n , ja kun q on suurempi kuin 1, kukin kationi voi olla samanlainen tai erilainen.

Patentkrav

1. Färgämnessalt från aminosyra med den allmänna formeln:



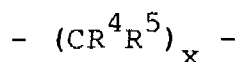
där Am^+ är en aminosyrandel med formeln:



i vilken R^1 , R^2 och R^3 var och en oberoende av varandra utgöres av en väteatom eller en alkyl, aryl, alkaryl eller aralkylgrupp, där alkylgruppen eller halveringen, om närvarande, utgöres antingen av ett icke substituerat eller substituerat och antingen icke avbryten eller avbryten av åtminstone en heteroatom, eller en eller var och en av R^2 och R^3 utgöres av en grupp enligt formeln



där L^1 och L^2 var och en oberoende av varandra utgöres av en grupp enligt formeln:



där R^4 och R^5 var och en, oberoende av varandra utgöres av en hydro-
genatom, en alkylgrupp, en icke substituerad eller substituerad aryl-
grupp eller en icke substituerad eller substituerad aminogrupp, och
 x är ett heltal,

A^{n-} utgöres av en anionisk färgämnesdel med n -faldig negativ laddning,
vilken anioniska färgämnesdel utgöres av ett metalliserat azo- eller
azometinfärgämnen där förhållandet mellan metalldelen och färgämnes-
delen är 1:1 eller 1:2 och när förhållandet är 1:2 var och en av
färgämnesdelarna kan vara desamma eller olika

Cat^+ utgör en kationisk radikal,

n är ett heltal,

q är 0 eller ett heltal samt mindre än n , och när q är större än 1,
var och en av kationerna kan vara samma eller olika.

2. Färgämnessalt från aminosyra enligt patentkravet 1, k ä n n e -
t e c k n a d därav, att den anioniska färgämnesdelen är ett metal-
liserat azo- eller metalliserat azometinfärgämne där förhållandet
metalldel till färgämnesdel är 1:2.

3. Färgämnessalt från aminosyra enligt patentkravet 1 eller 2,
k ä n n e t e c k n a d därav att det metalliserade azo- eller
azometinfärgämnet utgöres av ett metalliserat monoazo eller mono-
azometinfärgämne.

4. Färgämnessalt från aminosyra enligt patentkravet 3, k ä n n e -
t e c k n a d därav, att var och en av monoazo- eller monoazometin-
länkarna är placerade mellan aromatiska kärnor, vilken var och en
substituerad till ortopositionen relaterad till nämnda länk av vilken
som helst av hydroxyl, karboxylsyra, icke substituerad amino och
substituerad amino.

5. Färgämnessalt från aminosyra enligt något av föregående patentkrav
k ä n n e t e c k n a d därav, att x är 1, 2 eller 3.

6. Färgämnessalt från aminosyra enligt patentkravet 5, k ä n n e -
t e c k n a d därav, att x är 1 eller 2 och R^4 och R^5 är var och en
oberoende av varandra en väteatom eller en metylgrupp.

7. Färgämnessalt från aminosyra enligt något av föregående patentkrav,
k ä n n e t e c k n a d därav att var och en av R^2 och R^3 är en

väteatom.

8. Färgämnessalt från aminosyra enligt patentkravet 7, k ä n n e - t e c k n a d därav, att aminosyrans andel är en blandad linjär alkyl C_{6-18} primär amino-(β -metyl)-propionsyra.

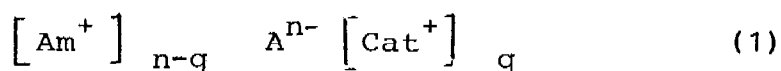
9. Färgämnessalt från aminosyra enligt något av föregående patentkrav, k ä n n e t e c k n a d därav, att n är 1, 2 eller 3.

10. Färgämnessalt från aminosyra enligt patentkravet 9, k ä n n e - t e c k n a d därav, att q är 0, 1, respektive 2.

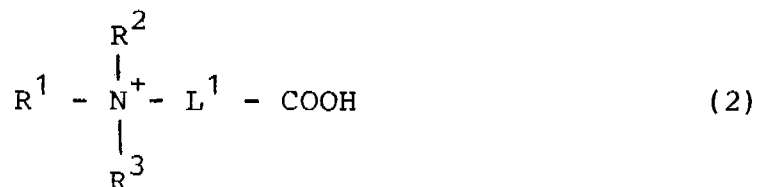
11. Färgämnessalt från aminosyra enligt patentkravet 10, k ä n n e - t e c k n a d därav, att q är 1 och Cat^+ är en kationisk färgämnesradikal.

12. Färgämnessalt från aminosyra enligt patentkravet 10, k ä n n e - t e c k n a d därav, att a är 2 och en av nämnda kationiska radikaler är en kationisk färgämnesradikal och den andra av nämnda kationiska radikaler är en proton.

13. Färgämnessalt från aminosyra med den allmänna formeln:



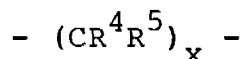
där Am^+ är en aminosyreandel med formeln:



i vilken R^1 , R^2 och R^3 var och en oberoende av varandra utgöres av en väteatom eller en alkyl, aryl, alkaryl eller aralkylgrupp, där alkylgruppen eller halveringen, om närvarande, utgöres antingen av ett icke substituerat eller substituerat och antingen icke avbryten eller avbryten av åtminstone en heteroatom, eller en eller var och en av R^2 och R^3 utgöres av en grupp enligt formeln:



där L^1 och L^2 var och en oberoende av varandra utgöres av en grupp enligt formeln:



där R^4 och R^5 var och en oberoende av varandra utgöres av en hydrogenatom, en alkylgrupp, en icke substituerad eller substituerad arylgrupp eller en icke substituerad eller substituerad aminogrupp, och x är ett heltal,

A^{n-} utgöres av en anionisk färgämnesdel med n -faldig negativ laddning, Cat^+ utgör en kationisk radikal,

n är ett heltal,

q är 0 eller ett heltal samt mindre än n , och när q är större än 1, var och en av kationerna kan vara samma eller olika, vilket färgämnessalt från aminsyra har en löslighet av åtminstone 5 % w/v i åtminstone två organiska lösningsmedel valda från syreförsedda, halogenförsedda och amidoorganiska lösningsmedel.

14. Färgämnessalt från aminsyra enligt patentkravet 13, k ä n n e t e c k n a d därav, att åtminstone två organiska lösningsmedel är valda från polära icke basiska organiska lösningsmedel.

15. Färgämnessalt från aminsyra enligt patentkravet 14, k ä n n e t e c k n a d därav, att åtminstone två organiska lösningsmedel är valda från syreförsedda och amidoorganiska lösningsmedel.

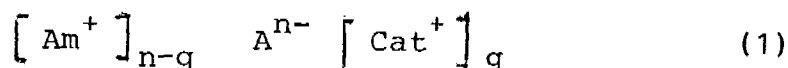
16. Färgämnessalt från aminsyra enligt patentkravet 15, k ä n n e t e c k n a d därav, att åtminstone två organiska lösningsmedel utgöres av åtminstone tekniskt etanol och tekniskt aceton.

17. Färgämnessalt från aminsyra enligt patentkravet 16, k ä n n e t e c k n a d därav, att lösligheten av 5% w/v blir större i etylacetat.

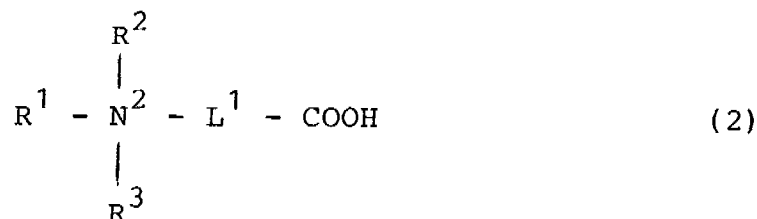
18. En kombination innefattande:

(a) ett syreförsett, halogenförsett eller amidoorganiskt lösningsmedel och

(b) åtminstone 5% w/v av färgämnes lösligt i åtminstone två lösningsmedel till en omfattning av åtminstone 5% w/v och vilket färgämne har den allmänna formeln:



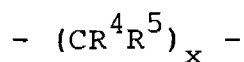
där Am^+ är en aminosyrandel med formeln:



i vilket R^1 , R^2 och R^3 var och en, oberoende av varandra utgöres av en väteatom eller en alkyl, aryl, alkaryl eller aralkylgrupp, där alkylgruppen eller halveringen, om närvarande, utgöres antingen av ett icke substituerat eller substituerat och antingen icke avbryten eller avbryten av åtminstone en heteroatom, eller var och en av R^2 och R^3 utgöres av en grupp enligt formeln:



där L^1 och L^2 var och en, oberoende av varandra utgöres av en grupp enligt formeln:



där R^4 och R^5 var och en oberoende av varandra utgöres av en hydrogen atom, en alkylgrupp, en icke substituerad eller substituerad arylgrupp eller en icke substituerad eller substituerad aminogrupp och x är ett heltal,

A^{n-} utgöres av en anionisk färgämnesdel med n -faldig negativ laddning,

Cat^+ utgör en kationisk radikal,

n är ett heltal,

q är 0 eller ett heltal samt mindre än n , och när q är större än 1, var och en av kationerna kan vara samma eller olika.



Missing part