



**SUOMI-FINLAND**  
**(FI)**

Patentti- ja rekisterihallitus  
Patent- och registerstyrelsen

**[B] (11) KUULUTUSJULKAISU  
UTLÄGGNINGSKRIFT 66638**

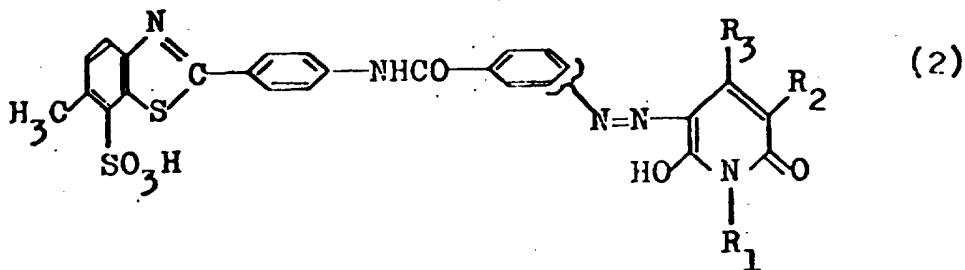
C (45) Patentti myönnetty 12 11 1984  
Patent meddelat

(51) Kv.it. /Int.Cl.<sup>3</sup> C 09 B 29/36

(21) Patentihakemus — Patentansökan 771603  
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag 19.05.77  
(23) Aikupäivä — Giltighetsdag 19.05.77  
(41) Tietoa julkaistiin — Blivit offentlig 22.11.77  
(44) Näkökuvapaperon ja kuuljulkaisun pvm. —  
Ansökan utgivet och utskriften publicerad 31.07.84  
(32)(33)(31) Pyydetty suoikeus — Begärd prioritet 21.05.76  
Sveitsi-Schweiz(CH) 6446/76

- (71) Ciba-Geigy AG, CH-4002 Basel, Sveitsi-Schweiz(CH)  
(72) Karl Seitz, Oberwil, Sveitsi-Schweiz(CH)  
(74) Oy Jalo Ant-Wuorinen Ab  
(54) Atsoväriaineet, niiden valmistus ja käyttö -  
Azofärgämnen, deras framställning och användning

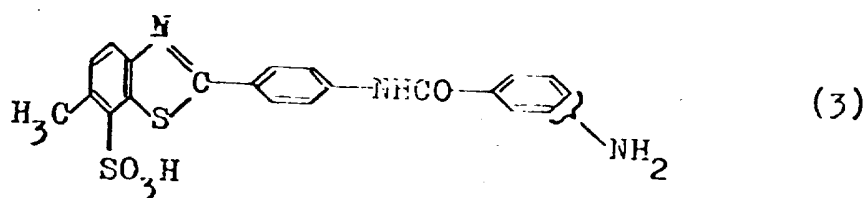
Tämä keksintö koskee atsoväriaineita, joiden kaava on



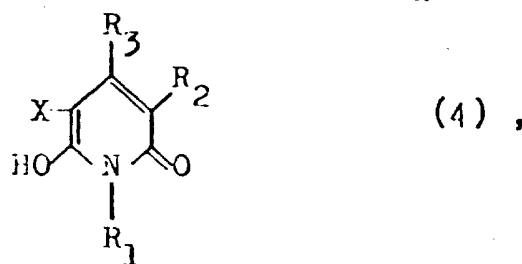
jossa  $R_1$  on vety, alkyyli, fenyyli tai sykloheksyyli,  $R_2$  on vety, syaani, kloori, sulfo, karbamoyyli, sulfoalkyyli, nitro tai asetyyliamino ja  $R_3$  on alkyyli tai fenyyli, joka on substituoitu metoksilla ja sulfolla tai sulfometyyli.

Ryhminä  $R_1$  ja  $R_3$  tulevat alkyylinä kysymykseen erityisesti 1-4 hiiliatomia sisältävät alkyyli-ryhmät; metyyli, etyyli, propyyli, isopropyyli, butyyli, isobutyyli, sek.butyyli, tert. butyyli. Ryhmänä  $R_2$  tulee sulfoalkyylinä kysymykseen esim.  $\alpha$ -sulfoetyyli- ja erityisesti sulfometyylitähde.

Kaavan (2) mukaiset atsoväriaineet valmistetaan siten, että yhdisteet, joiden kaava on

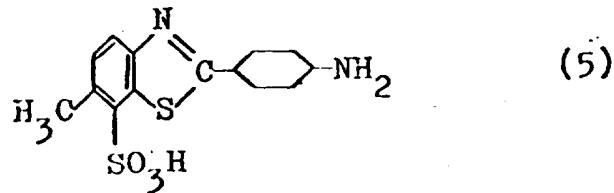


diatsotoidaan ja kytketään kytkentäkomponentteihin, joiden kaava on



jossa  $R_1$ ,  $R_2$  ja  $R_3$  tarkoittavat samaa kuin edellä ja X vetyä tai karbamoyyliä, tai mikäli X on karbamoyyli, karbamoyylitähde lohkaistaan kytkentäolosuhteissa, niin että tapahtuu kytkentä kaavan (4) mukaisen pyridiinin vast. pyridonin 5-ase-  
massa (vast. 3-ase-  
massa).

Kaavan (3) mukaiset lähtöyhdisteet ovat tunnettuja ja ne valmistetaan siten, että 2-p-aminofenyyl-6-metyyli-bentstiat-sol-7-sulfonihappo (dehydrotio-p-toluidin-sulfonihappo) jonka kaava on



atsyloidaan meta- tai para-nitrobentsoylikloridilla ja saadut nitrobentsoyliaminoyhdisteet pelkistetään vastaaviksi aminobentsoyliaminoyhdisteiksi.

Tunnetaan suuri joukko pyridiini- ja pyridonisarjan kyt-kentäkomponentteja. Hydroksi- (tai amino)-pyridiinien vast.-pyridonien sarjasta mainittakoon esimerkkeinä seuraavat:

3-syaani-4-metyyli-2,6-dihydroksi-pyridiini,  
 3-syaani-4-etyyli-2,6-dihydroksi-pyridiini,  
 1,4-dimetyyli-3-syaani-6-hydroksipyridoni-(2),  
 1-etyyli-3-syaani-4-metyyli-6-hydroksi-pyridoni-(2),  
 1-etyyli-3-karbamoyyli-4-metyyli-6-hydroksi-pyridoni-(2),  
 1,4-dimetyyli-3-karbamoyyli-6-hydroksi-pyridoni-(2),  
 3-karbamoyyli-4-metyyli-2,6-dihydroksi-pyridiini,  
 1-etyyli-3-kloori-4-metyyli-6-hydroksi-pyridoni-(2),  
 1-etyyli-3-sulfometyyli-4-metyyli-6-hydroksi-pyridoni-(2),  
 1-etyyli-3-sulfometyyli-4-metyyli-5-karbamoyyli-6-hydroksi-pyridoni-(2),  
 1-etyyli-3-sulfo-4-metyyli-6-hydroksi-pyridoni-(2),  
 1-sykloheksyyli-3-syaani-4-metyyli-6-hydroksi-pyridoni-(2),  
 1-n-propyyli-3-karbamoyyli-4-metyyli-6-hydroksi-pyridoni-(2),  
 1-etyyli-3-karbamoyyli-4-(4'-metoksi-3'-sulfofenyyli)-6-hydroksi-pyridoni-(2),  
 1-etyyli-3-nitro-4-metyyli-6-hydroksi-pyridoni-(2),  
 1-etyyli-3-asetyyliamino-4-metyyli-6-hydroksi-pyridoni-(2),  
 1-β-aminoetyyli-3-syaani-4-metyyli-6-hydroksi-pyridoni-(2),

1-fenyyli-3-fulfometyyli-4-metyyli-6-hydroksi-pyridoni-(2),  
 1- $\beta$ -hydroksietyyli-3-syaani-4-metyyli-6-hydroksi-pyridoni-(2),  
 1-isopropyyli-3-syaani-4-metyyli-6-hydroksi-pyridoni-(2),  
 1-etyyli-3-klooriasetyyliamino-metyyli-4-metyyli-6-hydroksi-pyridoni-(2),  
 1-etyyli-3-syaani-4-sulfometyyli-6-hydroksi-pyridoni-(2),  
 1-fenyyli-4-metyyli-6-hydroksi-pyridoni-(2),  
 3-sulfometyyli-4-metyyli-2,6-dihydroksi-pyridiini,  
 3-sulfometyyli-4-metyyli-5-karbamoyyli-2,6-dihydroksi-pyridiini,  
 1-etyyli-4-metyyli-6-hydroksi-pyridoni-(2),  
 4-sulfometyyli-2,6-dihydroksi-pyridiini.

Kaavan (3) mukaisten yhdisteiden diatsotointi tapahtuu yleensä antamalla typpihapokkeen vaikuttaa vesipitoismineraalihappoisessa liuoksessa, ja kytkemällä pyridiini- tai pyridonisarjan kytkentäkomponenteilla heikosti happamissa, neutraalissa - heikosti alkalisissa pH-arvoissa.

Kaavoissa (2), (4), (6) ja (8) esitetyt pyridiini- vast. pyridonitähdeet voivat olla eri tautomeerisinä muotoina. Esityksen yksinkertaistamiseksi on nämä tähdeet esitetty kaavoissa vain yhdessä näistä tautomeerisistä muodoista. Korostettakoon kuitenkin, että selitys, esimerkit ja vaatimukset tarkoittavat mitä tahansa näistä tautomeerisistä muodoista.

Kaavan (2) mukaisille väriaineille ovat tunnusomaisia kirkkaan vihertävän keltaiset pistävät värisävyt, korkea substantiiviteetti, hyvä valonkestävyys ja hyvät jätevesiominaisuudet.

Ne sopivat mitä erilaisimpien materiaalien, kuten silkin, nahan, villan, superpolyamidikuitujen ja superpolyuretaanien, erityisesti kuitenkin kuitumaisen rakenteen omaavien selluloosapitoisten aineiden, kuten pellavan, selluloosan, regeneroidun selluloosan, puuvillan ja ennenkaikkea paperin värjäämiseksi ja painamiseksi. Ne sopivat sekä uuttomenetelmissä käytettäviksi että myös värjäykseen Foulard-menettelmän mukaan, jolloin värjättävät tuotteet kyllästetään vesipitoisella ja mahdollisesti myös suolapitoisilla väriliuoksilla.

Ne sopivat myös painamiseen, erityisesti puuvillalle ja paperille, mutta myös typpipitoisten kuitujen, esim. villan, silkin tai vilpitoisten sekakudosten painamiseksi.

FI-patenttijulkaisusta 53 977 ovat tunnettuja bentstiatsolityypiset paperinvärjäysaineet, joissa on pyrimidiini-kytkentäkomponentti, ja joiden diatsokomponentissa voi mahdollisesti olla toinen bentstiatsolitähde siltajäsenenä.

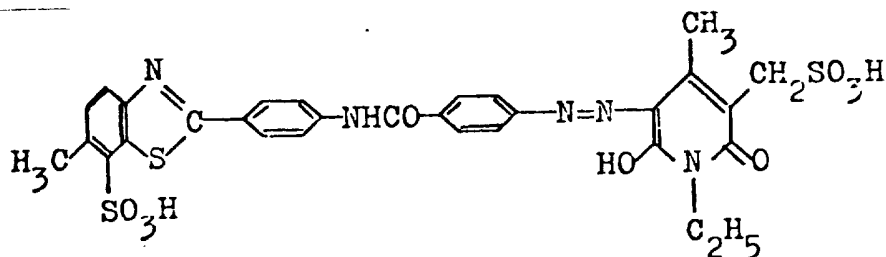
Edelleen FR-patenttijulkaisusta 2 180 868 ovat tunnettuja bents-

tiatsoli-väriaineet, jotka eroavat tämän hakemuksen mukaisista väriaineista siten, että bentstiatsolitähteessä ei ole sulforyhmää, että diatsokomponentissa ei ole bentsooyliamino-siltaa ja että bentstiatsolitähde on kvaternisoitu typpiatomistaan.

Kumpikaan näistä julkaisuista ei käsittele spesifisiä tämän hakemuksen mukaisia diatsokomponentteja.

Seuraavissa esimerkeissä tarkoittavat osat paino-osia ja lämpötilat Celsius-asteita.

Esimerkki 1:



(6)

Neutraaliin liuokseen, jossa on 32 osaa dehydro-p-toluidiinisulfonihappoa 500 osassa vettä, lisätään tiipoittain huoneen lämpötilassa noin 2 tunnin kuluessa samalla voimakkaasti hämmentäen liuos, jossa on 22,2 osaa 4-nitro-bentsooylikloridia 50 osassa asetonia, jolloin reaktioseoksen pH pidetään välillä 7,5-8,5 lisäämällä samanaikaisesti tiipoittain 2n natriumhydroksidiliuosta. Asyloinnin viemiseksi loppuun lämmitetään reaktioseosta 75<sup>o</sup>:seen ja noin tunnin kuluttua nitroryhmä pelkistetään lisäämällä liuos, jossa on 14,4 osaa rikkinatriumia 50 osassa vettä, jonka lämpötila on 60<sup>o</sup>. Muodostuu väliaikaisesti kirkas liuos ja sen jälkeen alkaa aminobentsyloitua dehydrotio-p-toluidiinisulfonihappoa saostua. Noin tunnin kuluttua sen annetaan jäähtyä, reaktioseos suodatetaan pois ja pestään 15%:sella keittosuolaliuoksella. 43,9 osaa edellä mainitulla tavalla saatua aminobentsyloitua dehydrotio-p-toluidiinisulfonihappoa lietetään 500 osaan vettä ja 30 osaan 10n suolahappoa ja hämmennetään yhdessä 25 osan kanssa 4n natriumnitriittiliuosta muutamia tunteja 35-40<sup>o</sup>:ssa. Diatsoniumyhdisteen liettämiseksi lisätään sen jälkeen neutraali liuos, jossa on 29 osaa 1-etyyli-3-sulfometyyli-4-metyyli-5-karbamoyyli-6-hydroksi-pyridonia-(2) 300 osassa vettä. Kahden tunnin sisällä säädetään kytkentäseoksen pH arvoon 7 lisäämällä tiipoittain 2n natriumhydroksidiliuosta. Kytkentäreaktion päätyttyä kaadetaan viskoosinen väriaineliuos liuokseen, jossa on 50 osaa kaliumasetaattia 1000 osassa metyylialkoholia. Saostunut väriaine suodatetaan ja kuivataan tyhjässä. Tuote värjää puuvillan

ja paperin kirkkaan vihertävän keltaisiin pistäviin sävyihin, joiden valonkestävyys on hyvä.

Esimerkki 2:

Saadaan vastaava väriaine käyttämällä esimerkissä I mainitun kytkentäkomponentin asemesta 26,2 osaa 3-sulfometyyli-4-metyyli-5-karbamoyyli-2,6-dihydroksi-pyridiiniä.

Muita samantyyppisiä väriaineita saadaan diatsotoimalla ja kytkemällä seuraavan taulukon sarakkeessa I mainitut amiinit sarakkeessa II mainittuihin pyridiini- vast. pyridoni-kytkentäkomponentteihin.

I	II
N-(4'-aminobentsooyli)-dehydrotiotoluidiinisisulfonihappo	3-karbamoyyli-4-metyyli-2,6-dihydroksi-pyridiini
"	1-etyyli-3-syaani-4-metyyli-6-hydroksi-pyridoni-(2)
N-(3'-aminobentsooyli)-dehydrotiotoluidiinisisulfonihappo	1-etyyli-3-sulfometyyli-4-metyyli-5-karbamoyyli-6-hydroksi-pyridoni-(2)
"	3-sulfometyyli-4-metyyli-5-karbamoyyli-2,6-dihydroksi-pyridiini
"	3-karbamoyyli-4-metyyli-2,6-dihydroksi-pyridiini
N-(4'-aminobentsooyli)-dehydrotiotoluidiinisisulfonihappo	1-etyyli-4-metyyli-6-hydroksi-pyridoni-(2)
N-(4'-aminobentsooyli)-dehydrotiotoluidiinisisulfonihappo	3-sulfometyyli-4-metyyli-2,6-dihydroksi-pyridiini
"	3-syaani-4-metyyli-2,6-dihydroksi-pyridiini
N-(3'-aminobentsooyli)-dehydrotiotoluidiinisisulfonihappo	1-fenyli-4-metyyli-6-hydroksi-pyridoni-(2)
"	1-etyyli-4-metyyli-6-hydroksi-pyridoni-(2)
"	1,4-dimetyyli-3-syaani-6-hydroksi-pyridoni-(2)
N-(4'-aminobentsooyli)-dehydrotiotoluidiinisisulfonihappo	3-syaani-4-etyyli-2,6-dihydroksi-pyridiini
"	1-etyyli-3-karbamoyyli-4-metyyli-6-hydroksi-pyridoni-(2)

I	II
"	1,4-dimetyyli-3-karbamoyyli-6-hydroksi-pyridoni-(2)
"	1-etyyli-3-kloori-4-metyyli-6-hydroksi-pyridoni-(2)
"	1-etyyli-3-sulfometyyli-4-metyyli-6-hydroksi-pyridoni-(2)
"	1-etyyli-3-sulfo-4-metyyli-6-hydroksi-pyridoni-(2)
"	1-sykloheksyyli-3-syaani-4-metyyli-6-hydroksi-pyridoni-(2)
"	1-n-propyyli-3-karbamoyyli-4-metyyli-6-hydroksi-pyridoni-(2)
"	1-etyyli-3-karbamoyyli-4-(4'-metoksi-3'-sulfofenyyli)-6-hydroksi-pyridoni-(2)
N-(3'-aminobentsoyyli)-dehydrotiotoluidiinisulfonihappo	1-etyyli-3-nitro-4-metyyli-6-hydroksi-pyridoni-(2)
"	1-etyyli-3-asetyyliamino-4-metyyli-6-hydroksi-pyridoni-(2)
"	1- $\beta$ -aminoetyyli-3-syaani-4-metyyli-6-hydroksi-pyridoni-(2)
"	1-fenyyli-3-sulfometyyli-4-metyyli-6-hydroksi-pyridoni-(2)
N-(3'-aminobentsoyyli)-dehydrotiotoluidiinisulfonihappo	1- $\beta$ -hydroksietyyli-3-syaani-4-metyyli-6-hydroksi-pyridoni-(2)
"	1-isopropyyli-3-syaani-4-metyyli-6-hydroksi-pyridoni-(2)
"	1-etyyli-3-klooriasetyyliamino-metyyli-4-metyyli-6-hydroksi-pyridoni-(2)
"	1-etyyli-3-syaani-4-sulfometyyli-6-hydroksi-pyridoni-(2)

Värjäysesimerkkejä:Esimerkki 1:Painopaperi

800 g valkaistua sulfaattiselluloosaa ja 200 kg valkaistua sulfiittiselluloosaa lisätään toimitetussa muodossa sulputtimeen, jossa  $14 \text{ m}^3$  prosessivettä ja hienonnetaan tikkuvapaaksi. Hienonnusprosessi kestää 30 minuuttia. Sen jälkeen hienonnettu selluloosa siirretään tyhjennyssäiliöön. Tässä säiliössä jauhetaan selluloosaa suspensio  $25^{\circ}\text{SR:n}$  (Schopper-Riegler) jauhatusasteeseen ja viedään sitten sekoitussammioon. Sekoitussammiossa lisätään vielä 250 g kaoliinia Ia (täyteaineena) sekä 1% väriainetta, laskettuna absoluuttisesti kuivasta kuidusta (vesipitoisen liuoksen muodossa määränä  $20 \text{ g/l}$ ). 15 minuutin uuttamisen jälkeen lisätään 2% hartsiliimaa (absoluuttisesti kuivaa) sekä 10 minuutin kuluttua 4% alunaa (molemmat laskettu absoluuttisesti kuivasta selluloosasta). Ainesuspension pH on 5,3. Tätä paperimassaa siirretään sitten teollisuudessa tavanomaisten prosessien jälkeen paperikoneelle.

Esimerkki 2:Tissuepaperi

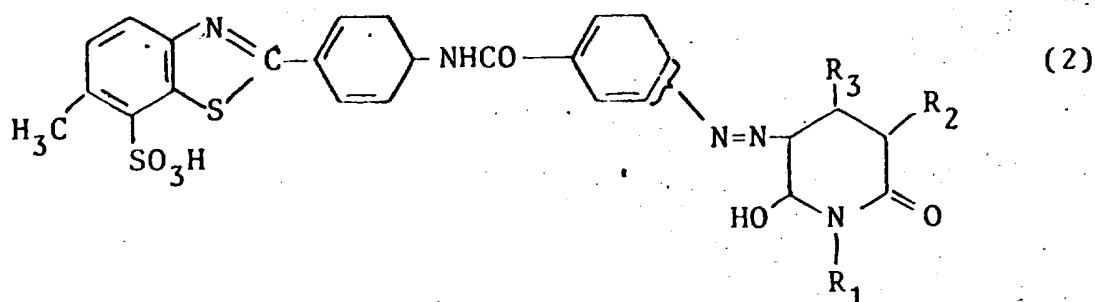
1000 kg valkaistua sulfaattiselluloosaa lisätään toimitetussa muodossa sulputtimeen, jossa on  $14 \text{ m}^3$  prosessivettä ja hienonnetaan tikkuvapaaksi. Tämä hienonnus kestää 30 minuuttia. Sen jälkeen hienonnettu aines siirretään tyhjennyssammioon. Sammiossa selluloosa jauhetaan  $25^{\circ}\text{SR:n}$  jauhatusasteeseen ja siirretään sitten sekoitussammioon. Sekoitussammiossa lisätään 1% väriainetta laskettuna absoluuttisesti kuivista kuiduista, vesipitoisen liuoksen muodossa määränä  $20 \text{ g/l}$ . Ainesuspension pH on 7. 15 minuutin uuttamisen jälkeen tämä paperimassa viedään teollisuudessa tavanomaisen prosessin kautta paperikoneelle.

Esimerkki 3:Liimapuristinkäyttö

1000 litraan 10%:sta anionista tärkkelysliuosta liuotetaan 5 kg väriainetta ja levitetään liimapuristimen avulla. Tätä liuosta levitetään määränä  $1,5 \text{ g/m}^2$  absoluuttisesti kuivana molemminpuolisesti.

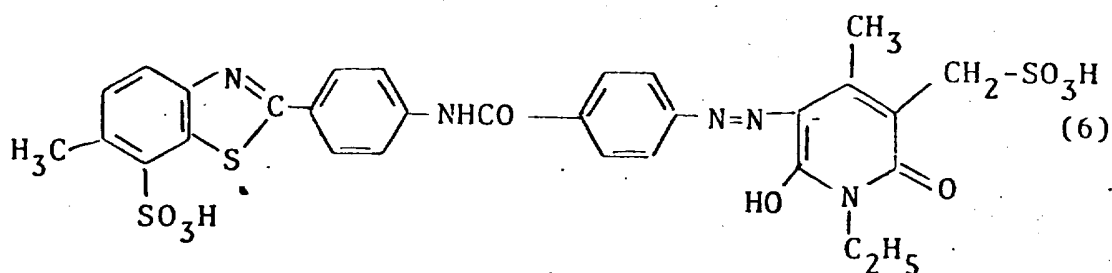
Patenttivaatimukset:

1. Paperin värjäämiseksi tarkoitetut atsoväriaineet, joiden kaava on

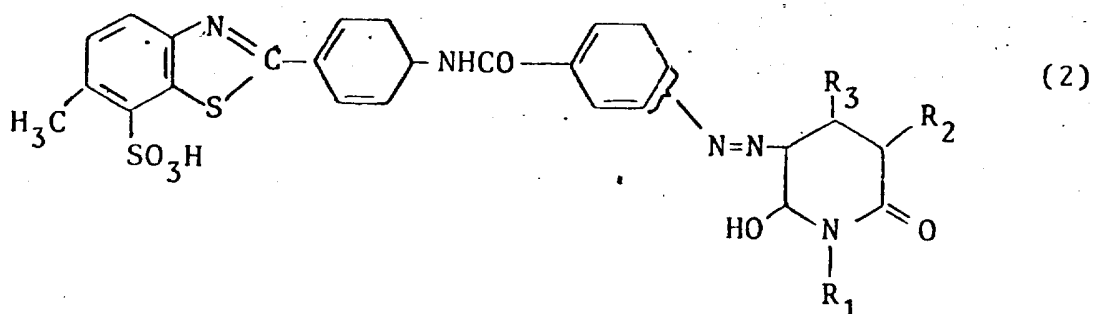


jossa  $R_1$  tarkoittaa vetyä, alkyyliä, fenyylä tai sykloheksyyliä,  $R_2$  vetyä, syaania, klooria, sulfoa, karbamoyyliä, sulfoalkyyliä, nitroa tai asetyyliaminoa, ja  $R_3$  alkyyliä tai fenyylä, joka on substituoitu metoksilla ja sulfolla, tai sulfometyyliä.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukaiset atsoväriaineet, joiden kaava on

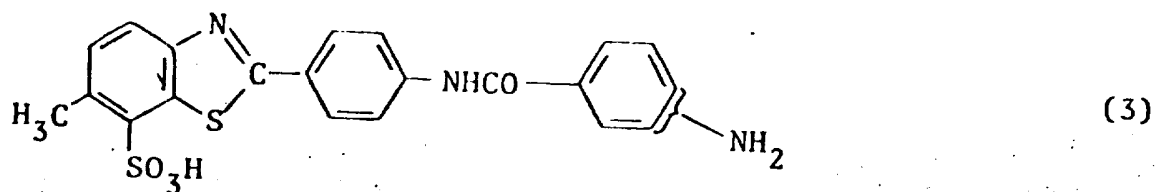


3. Menetelmä atsoväriaineiden valmistamiseksi, joiden kaava on



jossa  $R_1$  tarkoittaa vetyä, alkyyliä, fenyylä tai sykloheksyyliä,  $R_2$  vetyä, syaania, klooria, sulfoa, karbamoyyliä, sulfoalkyyliä, nitroa tai asetyyliaminoa, ja  $R_3$  alkyyliä tai fenyylä, joka on substituoitu metoksilla ja sulfolla, tai sulfometyyliä, t u n n e t t u siitä, että yhdiste, jonka kaava on

66638

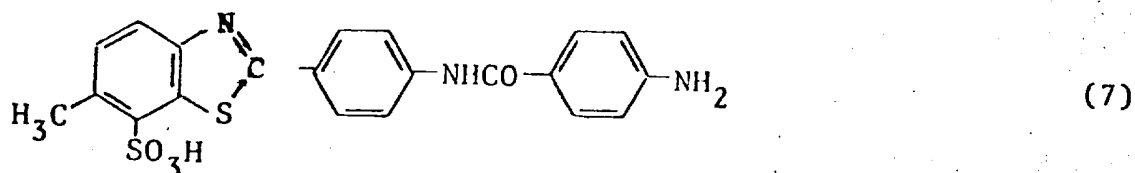


diatsotoidaan ja kytketään kytkentäkomponenttiin, jonka kaava on

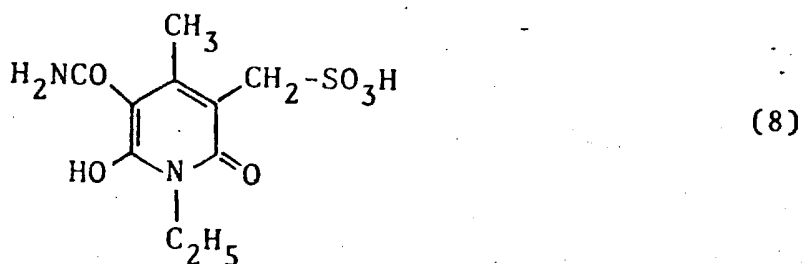


jossa  $R_1$ ,  $R_2$  ja  $R_3$  tarkoittavat samaa kuin edellä, ja X tarkoittaa vetyä tai karbamoyyliä.

4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että diatsotoidaan yhdiste, jonka kaava on



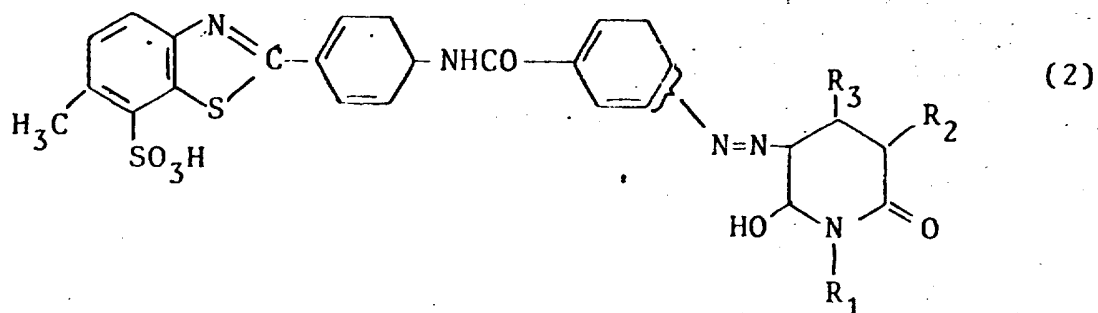
ja liitetään kytkentäkomponenttiin, jonka kaava on



66638

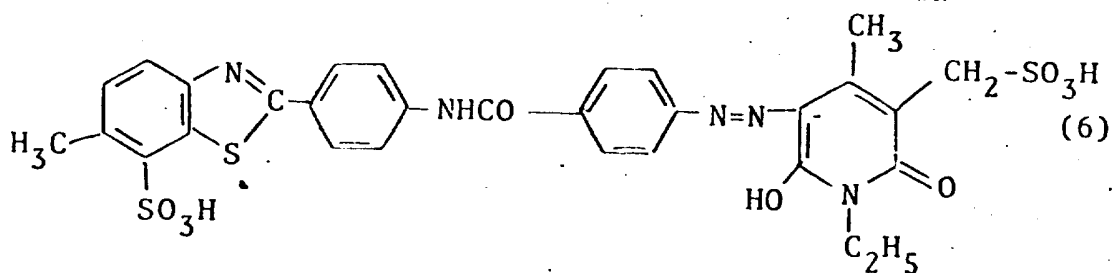
Patentkrav:

1. För färgning av papper avsedda azofärgämnen, k ä n n e -  
t e c k n a d e av formeln

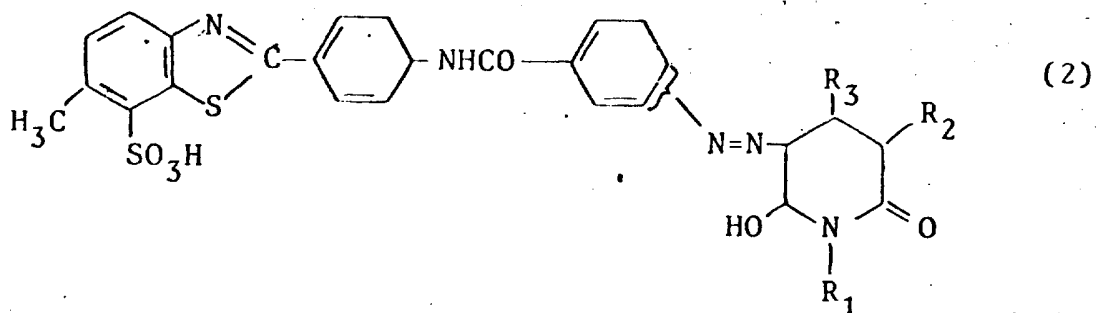


vari  $R_1$  betecknar väte, alkyl, fenyl eller cyklohexyl,  $R_2$  betecknar väte, cyan, klor, sulfo, karbamoyl, sulfoalkyl, nitro eller acetyl- amino och  $R_3$  betecknar alkyl eller fenyl substituerad med metoxi eller sulfo, eller sulfometyl.

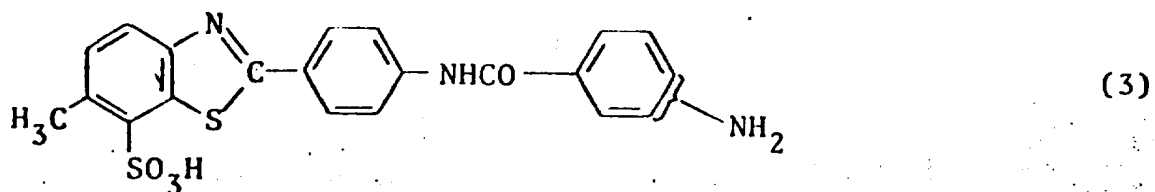
2. Azofärgämne enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d e av formeln



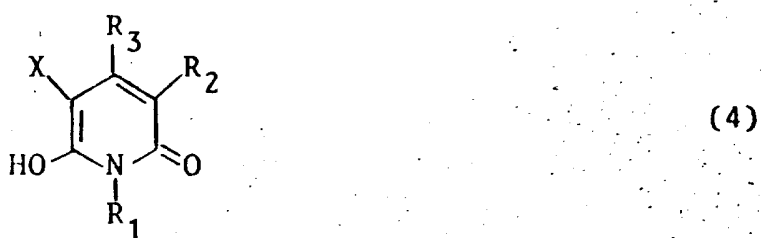
3. Sätt att framställa azofärgämnen med formeln



vari  $R_1$  betecknar väte, alkyl, fenyl eller cyklohexyl,  $R_2$  betecknar väte, cyan, klor, sulfo, karbamoyl, sulfoalkyl, nitro eller acetyl- amino och  $R_3$  betecknar alkyl eller fenyl substituerad med metoxi eller sulfo, eller sulfometyl, k ä n n e t e c k n a t därav, att man diazoterar en förening med formeln

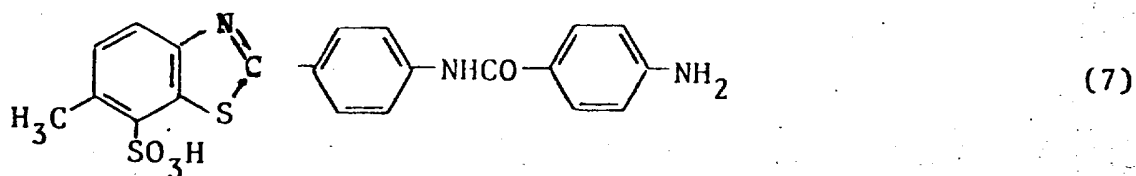


och kopplar med en kopplingskomponent med formeln

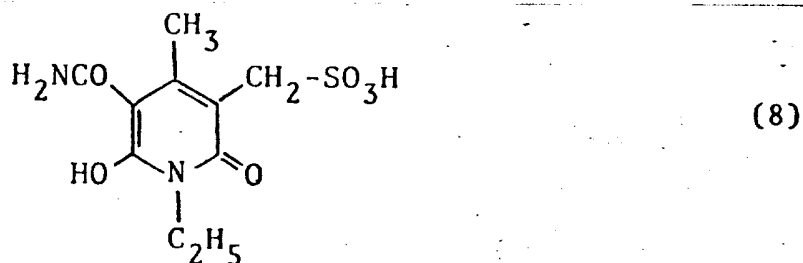


vari  $R_1$ ,  $R_2$  och  $R_3$  betecknar detsamma som ovan, och X betecknar väte eller karbamoyl.

4. Sätt enligt patentkravet 3, k ä n n e t e c k n a t därav, att man diazoterar en förening med formeln



och kopplar med en kopplingskomponent med formeln



#### Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: Suomi-Finland(FI) 53 977 (C 09 B 29/36, E.I. du Pont de Nemours and Company). Ranska-Frankrike(FR) 2 180 868 (C 09 B 43/00, ICI).