



SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(B) (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLAGGNINGSSKRIFT

84183

C (15) Patentti myönnetty
Patent beviljat SS 10 1991
(51) Kv.1k.5 - Int.cl.5

C 09B 47/32, C 07D 487/22

(21) Patenttihakemus - Patentansökning	854820
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	04.12.85
(24) Alkupäivä - Löpdag	04.12.85
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	07.06.86
(44) Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	15.07.91
(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet	
06.12.84 CH 5824/84 P	

(71) Hakija - Sökande

1. Ciba-Geigy AG, Basel, Switzerland, (CH)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Adam, Jean-Marie, Rue de Village Neuf 60 D, Rosenau, France, (FR)

(74) Asiamies - Ombud: Oy Jalo Ant-Wuorinen Ab

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

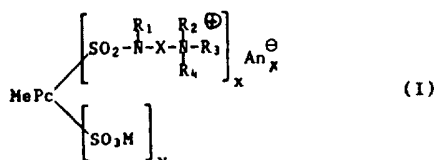
Kationiset ftalosyaniiniyhdisteet
Katjoniska ftalocyaninföreningar

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

FI A 772395 (C 09B 47/04), EP A 81462 (C 07D 487/22)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Kaavan



mukaiset ftalosyaniiniyhdisteet, jossa kaavassa:

MePc tarkoittaa kupari-, koboltti- tai nikkelftalosyaniiniyhdistettä,

R₁ on vety tai alkyyl-,

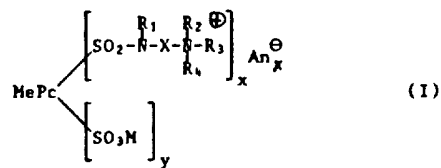
X on alkyleeni,

R₂, R₃ ja R₄ ovat substituoimaton tai hydroksilla, alkoksilla, fenyyllillä tai aminolla substituoitu alkyyl-, tai

R₁ ja R₂ ovat yhdessä metyleeni, etyleeni tai propyleeni, sikäli kuin X on metyleeni tai etyleeni, tai 2 tai 3 substituentaista R₂, R₃ ja R₄ yhdessä N-atomin kanssa ovat 5-7-jäseninen, mahdollisesti substituoitu heterosyklinen rengas, joka vielä voi renkaan jäsenenä sisältää yhden tai kaksi muuta heteroatomia ryhmästä O, N ja S.

An[⊖] on anioni ja M kationi, jolloin x on suurempi kuin y ja y suurempi kuin 0 ja x:n ja y:n summa on yhtäsuuri kuin 4 tai pienempi. Näitä yhdisteitä voidaan käyttää väriaineina selluloosamateriaalien ja polyakrylinitriilimateriaalien, ennen muuta paperin värjäämiseen ja painatukseen.

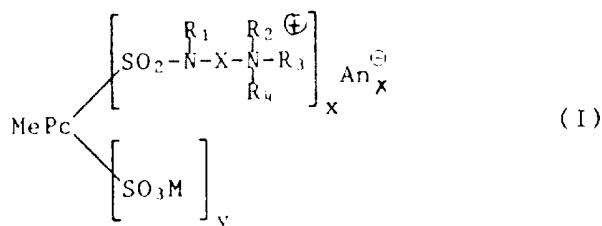
Ftalocyaninföreningar med formeln i vilken
 MePc betecknar en koppar-, kobolt- eller nickelftalocyaninrest,
 R_1 är väte eller alkyl,
 X är alkylen,
 R_2 , R_3 och R_4 är substituerad eller med hydroxi, alkoxi, fenyl eller amino substituerad alkyl, eller
 R_1 och R_2 tillsammans är metylen, etylen eller propylen
 ifall X är metylen eller etylen, eller 2 eller 3 av substituenterna R_2 , R_3 och R_4 tillsammans med N-atomen är en eventuell substituerad heterocyklisk ring med 5-7 medlemmar vilken som ytterligare ringmedlemmar kan innehålla en eller flera heteroatomer ur gruppen O, N och S,
 $An^\ominus$ är en anjon och M en katjon, varvid x är större än y och y större än 0 och summan av x och y är lika med eller mindre än 4. Dessa föreningar kan användas som färgämnen framförallt för färgning och tryckning av cellulosamaterial och polyakrylnitrilmaterial, speciellt papper.



Kationiset ftalosyaniiniyhdisteet

Keksintö koskee uusia kationisia ftalosyaniiniyhdisteitä, menetelmää niiden valmistamiseksi sekä niiden käyttöä väriaineina tekstiilimateriaalien, nahkan ja ennen muuta paperin värjäämiseen ja painatukseen.

Uusilla kationisilla ftalosyaniiniyhdisteillä on kaava



jossa

mukaiset ftalosyaniiniyhdisteet, jossa

MePc on kupari-, koboltti- tai nikkeliftalosyaniinitähde
X on C₂-C₄-alkyleeni,

R₁ on vety tai C₁-C₄-alkyyli, tai yhdessä R₂:n kanssa etyleeni kun X on etyleeni,

R₂, R₃ ja R₄ ovat toisistaan riippumatta C₁-C₄-alkyyli, C₁-C₄-hydroksialkyyli tai bentsyyli, jolloin vain yksi näistä kolmesta substituentista voi olla hydroksialkyyli tai bentsyyli, tai R₁ ja R₂ yhdessä on etyleeni, tai 2 substituentaista R₂, R₃ ja R₄ yhdessä N-atomin kanssa ovat pyrrolidiini-, piperidiini-, morfoliini-, tai substituoi-maton tai C₁-C₄-alkyyli- tai C₁-C₄-hydroksialkyyli-substi-tuoitu piperatsiinitähde,

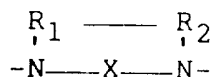
An^θ on anioni ja M kationi, jolloin x on suurempi kuin y ja y suurempi kuin 0 ja x:n ja y:n summa on yhtäsuuri tai pienempi kuin 4.

Merkitykseltään alkyylinä R₁ on C₁-C₄-alkyyli-tähde, joka voi olla haaraantunut tai haarautumaton; kyseeseen tulevat esimerkiksi metyyli-, etyyli- ja n- ja iso-propyyli-tähde. Kaavan (I) suositelluimmissa yhdisteissä R₁ on vety.

Alkyleenitähhteessä X on 2-4, ja erityisesti 3 C-ato-mia. Jos R₁ ja R₂ yhdessä kuitenkin muodostavat etyleeni-tähteen, on X siinä tapauksessa etyleeni.

Jos R_2 , R_3 ja R_4 (toisistaan riippumatta) ovat alkyyli- tai aroli- tai aroli-, voi tämä olla haarautumaton tai haaraantunut. Nämä tähteet voivat olla substituoituja hydroksilla tai bent- syyllillä.

Jos substituentit R_1 ja R_2 yhdessä tarkoittavat ety- leeniä ja X on etyleeni, antaa ryhmittymä



piperatsiinirenkaan.

Substituenteista R_2 , R_3 ja R_4 kaksi yhdessä N-atomin kanssa voivat muodostaa pyrrolidiini-, piperidiini- tai morfoliinirenkaan, tai mahdollisesti C_1C_4 -alkyyllillä tai C_1 - C_4 -hydroksialkyyllillä substituoidun renkaan.

Erityisesti voidaan mainita ne kaavan (I) yhdisteet, joissa MePc tarkoittaa kupariftalosyaniinin tähdettä.

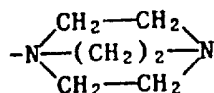
Käytännön kannalta kiinnostavia ovat varsinkin ne kaavan (I) yhdisteet, joissa R_2 , R_3 ja R_4 toisistaan riip- pumatta ovat C_1 - C_4 -alkyyli, erityisesti metyyli, samoin- kun ne joissa R_1 on vety.

Anionina An^θ tulevat kysymykseen kationisille väriai- neille tavalliset orgaaniset ja epäorgaaniset, suositelta- vasti värittömät anionit. Anioni saadaan tavallisesti mu- kaan valmistusmenetelmässä (esim. kvaternoimisessa) tai mahdollisesti suoritettussa eristämisessä tai puhdistami- sessa. Anioneja voidaan kuitenkin myös vaihtaa toisiinsa tarkoituksellisesti tavallisilla menetelmillä.

Esimerkkejä mahdollisista anioneista An^θ ovat: halogenidi-, (esim. kloridi-, bromidi- tai jodidi), boori- tetrafluoridi-, rodanidi-, sulfaatti-, alkyyli- sulfaatti- (esim. metyyli- sulfaatti- tai etyyli- sulfaatti-), aminosul- faatti-, kloraatti-, perkloraatti-, karbonaatti-, bikarbo- naatti-, fosfaatti-, fosfori-, molybdaatti-, fosfori- wol- framaatti-, fosfori- wol- framinolybdaatti-, bentseeni- sulfo- naatti-, klooribentseeni- sulfonaatti-, naftaleeni- sulfonaat- ti-, tolueeni- sulfonaatti-, oksalaatti-, maleinaatti-, formiaatti-, aseaatti-, propionaatti-, laktaatti-, sukki-

heteroatomia, ja tällöin ryhmästä O, N ja S, suositeltavasti N ja O. Tällaiset renkaat voivat olla myös substituoituja, esimerkiksi C₁-C₄-alkyyllilla, C₁-C₄-hydroksialkyyllilla, amino-, alkyyliamino- tai dialkyyliaminoalkyyllilla (kaikki alkyyliiryhmät 1-4 C-atomilla). Mainitut renkaat ovat suositeltavasti tyydytettyjä heterosyklejä. Esimerkkeinä mainittakoon pyrrolidiini-, piperidiini-, morfoliini- tai mahdollisesti substituoitu piperatsiini- tai atsa-sykloheptaanirengas; tällöin voi piperatsiinirenkaalla esim. substituenttina typpiatomissa olla C₁-C₄-alkyyliiryhmä, joka puolestaan voi sisältää esim. hydroksi- tai aminoryhmiä.

Jos R₂, R₃ ja R₄ yhdessä mukaanliittyvän N-atomin kanssa tarkoittavat heterosyklistä rengasta, voi tämä lisäksi samoin sisältää muita heteroatomeja renkaanjäsenenä, kuten edellisessä kappaleessa on kuvattu. Se voi mahdollisesti olla substituoitu. Tällöin on kysymyksessä suositeltavasti tyydyttämätön, esim. aromaattinen tai bisyklinen rengas, esimerkiksi substituoimaton tai substituoitu (esim. CH:lla, NH₂:lla, COOH:lla, CN:lla tai C₁-C₄-alkyyllilla) pyridiinirengas tai rengas, jonka kaava on



Erityisesti voidaan mainita ne kaavan (I) yhdisteet, joissa MePc tarkoittaa kupariftalosyaniinin tähdettä.

Kaavan (I) suositelluissa ftalosyaniiniyhdisteissä R₁ on vety tai C₁-C₄-alkyyli tai yhdessä R₂:n kanssa etyleeni, kun X on etyleeni, R₂, R₃ ja R₄ ovat toisistaan riippumatta C₁-C₄-alkyyli, C₁-C₄-hydroksialkyyli tai fenyyli-C₁-C₄-alkyyli, jolloin näistä kolmesta substituentista suositeltavasti vain yksi on substituoitu alkyyli-tähde; tai 2 substituentista R₂, R₃ ja R₄ yhdessä N-atomin kanssa on tyydytetty 5- tai 6-jäseninen heterosyklinen rengas,

joka on substituoimaton tai substituoitu 1:llä tai 2:lla C₁-C₄-alkyyli- tai/ja C₁-C₄-hydroksialkyyli-ryhmällä, ja joka vielä voi lisäksi sisältää O- tai N-atomin renkaanjäsenenä; tai R₂ yhdessä R₁:n kanssa on etyleeni.

Erityisen suositeltavia ovat ne kaavan (I) yhdisteet, joissa R₁ on vety tai yhdessä R₂:n kanssa etyleeni, kun X on etyleeni, R₂, R₃ ja R₄ toisistaan riippumatta ovat C₁-C₄-hydroksialkyyli tai bentsyyli, jolloin vain yksi näistä 3:sta substituentista voi olla hydroksialkyyli tai bentsyyli, tai R₂ yhdessä R₁:n kanssa on etyleeni; tai 2 substituentaista R₂, R₃ ja R₄ yhdessä N-atomin kanssa on pyrrolidiini-, piperidiini-, morfoliini- tai substituoimaton tai C₁-C₄-alkyyli- tai C₁-C₄-hydroksialkyyli-substituoitu piperatsiinitähde.

Käytännön kannalta kiinnostavia ovat varsinkin ne kaavan (I) yhdisteet, joissa R₂, R₃ ja R₄ toisistaan riippumatta ovat C₁-C₄-alkyyli, erityisesti metyyli, samoinkun ne joissa R₁ on vety.

Anionina An[⊖] tulevat kysymykseen kationisille väriaineille tavalliset orgaaniset ja epäorgaaniset, suositeltavasti värittömät anionit. Anioni saadaan tavallisesti mukaan valmistusmenetelmässä (esim. kvaternoimisessa) tai mahdollisesti suoritettussa eristämisessä tai puhdistamisessa. Anioneja voidaan kuitenkin myös vaihtaa toisiinsa tarkoituksellisesti tavallisilla menetelmillä.

Esimerkkejä mahdollisista anioneista An[⊖] ovat: halogenidi-, (esim. kloridi-, bromidi- tai jodidi), booritetrafluoridi-, rodanidi-, sulfaatti-, alkyyli-sulfaatti- (esim. metyyli-sulfaatti- tai etyyli-sulfaatti-), aminosulfaatti-, kloraatti-, perkloraatti-, karbonaatti-, bikarbonaatti-, fosfaatti-, fosfori-, molybdaatti-, fosfori-wolframaatti-, fosfori-wolframinolybdaatti-, bentseenisulfonaatti-, klooribentseenisulfonaatti-, naftaleenisulfonaatti-, tolueenisulfonaatti-, oksalaatti-, maleinaatti-, formiaatti-, asetaatti-, propionaatti-, laktaatti-, sukki-

naatti-, klooriasetaatti-, tartraatti-, metaanisulfonaatti- ja bentsoaatti-ionit, ja edelleen kompleksiset anionit, erityisesti kloorisinkkikaksoissoiloista saadut, esim. tetrakloorisinkkianioni.

Tarkoituksenmukaisesti $An^{\ominus}$ on halogenidi-, metyyli-sulfaatti-, etyyli-sulfaatti-, fosfaatti-, sulfaatti-, karbonaatti-, bentseenisulfonaatti-, tolueenisulfonaatti-, 4-klooribentseenisulfonaatti-, asetaatti-, formiaatti- tai tetrakloorisinkkianioni; erityisesti ovat keksinnön mukaiset yhdisteet halogenideja (ennen muuta klorideja), metosulfaatteja, etosulfaatteja, sulfaatteja, bentseeni- tai tolueenisulfaatteja.

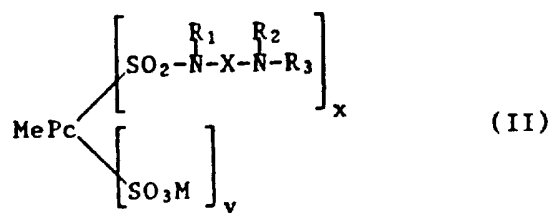
Kationina M voi olla vetyioni tai metallikationin ekvivalentti. M on esimerkiksi vetyioni, alkalimetalli- tai maa-alkalimetallikationi tai ammoniumioni (ts. $NH_4^{\oplus}$ tai primaarisen, sekundaarisen tai tertiaarisen amiinin kationi). Suositeltavasti M on vetyioni tai alkalimetallikationi (esim. natrium-, kalium- tai litium-, ennen muuta natriumioni), erityisesti vetyioni.

Keksinnön mukaiset yhdisteet ovat luonteeltaan kationisia, minkä vuoksi x:n on oltava suurempi kuin y. y:n arvo on suurempi kuin 0, suositeltavasti suurempi kuin 0,5, erityisesti yhtäsuuri tai suurempi kuin 1. Kaavan (I) suositelluissa yhdisteissä x miinus y on 0,1-1,5. Summa x + y on suositeltavasti 1,5-4, erityisesti 2,5-3,5.

Kaavan (I) uudet kationiset yhdisteet liukenevat erittäin hyvin kylmään veteen, eivätkä ne ole pH-herkkiä, ennen muuta pH-alueella 4-10.

Kaavan (I) uudet kationiset yhdisteet voidaan valmistaa sinänsä tunnetuilla menetelmillä, jolloin esimerkiksi

a) kvaternoidaan kaavan

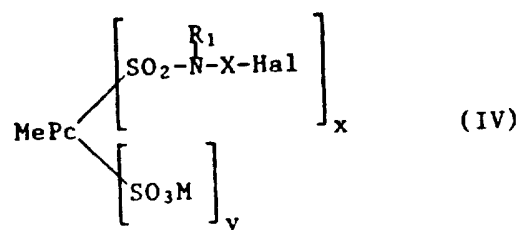


yhdiste kaavan



yhdisteellä, joissa yleisillä symboleilla on kaavan (I) yhteydessä annettu merkitys, tai

b) annetaan kaavan



yhdisteen reagoida kaavan



yhdisteen kanssa, jolloin Hal tarkoittaa halogeeniatomia, ja muilla symboleilla on kaavan (I) yhteydessä annettu merkitys.

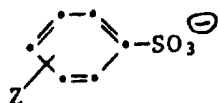
Yhdisteen (II) kvaternointireaktio yhdisteen (III) kanssa tapahtuu tunnetulla tavalla. Se voidaan suorittaa esim. inertissä liuottimessa, kuten esim. hiilivedyissä, kloorihiilivedyissä tai nitrohiilivedyissä, kuten bentseenissä, tolueenissa, ksyleenissä, tetrakloorietaanissa, kloroformissa, tetrakloorihiilivedyissä, mono- tai diklooribentseenissä tai nitrobentseenissä, happoamidissa tai happoanhydridissä, kuten dimetyyli-formamidissa, N-metyyli-asetamidissa tai etikkahappoanhydridissä, dimetyylisulf-

oksidissa tai ketonissa, kuten asetonissa tai metyylietyyliketonissa. Orgaanisen liuottimen sijasta voidaan käyttää myös ylimäärää alkylointiaainetta. Kuitenkin voidaan työskennellä myös vesiväliaineessa, esim. vesisuspensiossa tai jääetikassa. Kvaternointi suoritetaan edullisesti korotetussa lämpötilassa, esim. 30-200°C, erityisesti 80-150°C, mahdollisesti lisäämällä happoa sitovia aineita, kuten epäorgaanisia emäksiä, esim. magnesiumoksidia, magnesiumkarbonaattia, soodaa, kalsiumkarbonaattia tai natriumbikarbonaattia ja mahdollisesti paineessa. Edullisimmat olot ovat kussakin tapauksessa helposti esikokeilla määritettävissä.

Kvaternointiin käytetään tunnettuja kvaternointiaineita R_4An , joista saadaan tähde R_4 , ja joiden tähde An muutetaan anioniksi $An^\ominus$. Joitakin esimerkkejä kvaternointiaineista ovat: alkyylihalogenidit, halogeenihydriinit, alkyleenioksidit, rikkihapon alkyyliesterit tai orgaanisten sulfonihappojen alkyyliesterit, esimerkiksi metyylikloridi, -bromidi tai -jodidi, etyylikloridi, -bromidi tai -jodidi, propyylibromidi tai -jodidi, butyylibromidi, bentsyylikloridi tai -bromidi, etyleenikloorihydriini, dimetyylisulfaatti, dietyylisulfaatti, dibutyylisulfaatti, bentseenisulfonihappometyyliesteri, trimetyyli-oksoniumboorifluoridi, etyleenioksidi, propyleenioksidi.

Suositteluvia kvaternointiaineita R_4An ovat esim. alkyylihalogenidit kuten metyyli- tai etyylikloridi, metyyli-, etyyli- tai butyylibromidi tai metyyli- tai etyyli-jodidi, ennen muuta kuitenkin alkyylisulfaatit kuten dimetyyli-, dietyyli- ja dibutyylisulfaatti, ja aromaattisten sulfonihappojen alkyyliesterit, kuten metyyli-p-tolueenisulfonaatti, metyylibentseenisulfonaatti sekä bentseenisulfonihapon n- ja iso-propyyli- ja n-, sek.- ja tert.-butyyliesterit.

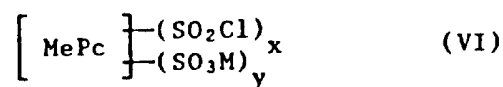
Tähde An on siten suositeltavasti halogeeni (esim. Cl, Br, J), alkyyli- $SO_4^\ominus$ tai



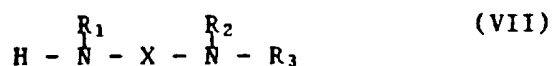
(Z = H, halogeeni, metyyli).

Yhdisteen (IV) reaktio kaavan (V) tert.amiinin kanssa tapahtuu suositeltavasti 0-80°C:n välillä olevassa lämpötilassa ja erityisesti huoneenlämmössä. Reaktioväliaineena voi tällöin olla ylimäärä amiinia, orgaaninen liuotin ja/tai vesi. Tert.amiineina tulevat kyseeseen lähinnä tri-metyyliamiini ja trietyyliamiini. Kaavan (V) yhdiste voi kuitenkin olla myös typpiheterorengas, esim. mahdollisesti substituoitu pyridiini tai 1,4-diatsabisyklo[2.2.2]oktaani (trietyleenidiamiini).

Kaavan (II) lähtöyhdisteet saadaan esimerkiksi siten, että kaavan



ftalosyaniinisulfonihappokloridin annetaan reagoida kaavan



amiinin kanssa, joissa kaavoissa yleisillä symboleilla on kaavan (I) yhteydessä annetut merkitykset.

Kaavan (VI) ftalosyaniinisulfonihappoklorideissa voivat sulfonihappokloridiryhmät olla bentseeniytimen 3- tai 4-asemassa. Ne saadaan tavallisella tavalla käsittelemällä vastaavaa metalliftalosyaniinia tai metalliftalosyaniinisulfonihapoista kloorisulfonihapolla, mahdollisesti lisäämällä tionyylikloridia. Aina valituista reaktio-oloista ja kloorisulfonihapon tai tionyylikloridin määrästä riippuen saadaan tällöin kaavan (VI) yhdisteitä määrätyillä suh-

teilla x:y. Eristämistä varten kaadetaan kloorisulfonihappopoliuos jäihin, imetään saostunut ftalosyaniinisulfonihappokloridi pois ja käsittelyä jatketaan vesipitoisen pastan muodossa.

Esimerkkeinä kaavan (VII) amiineista voidaan mainita:
 1-amino-2-dimetyyliamino-etaani,
 1-amino-2-dietyyliamino-etaani,
 1-metyyliamino-2-dimetyyliamino-etaani,
 1-amino-3-dimetyyliamino-propaani,
 1-amino-3-dietyyliamino-propaani,
 1-metyyliamino-3-dimetyyliamino-propaani,
 4-amino-1-dietyyliamino-pentaani,
 N-metyyli-piperatsiini, ja
 N-(3-aminopropyli)-pyrrolidiini.

Kaavan (IV) lähtöyhdisteet saadaan analogisesti kaavan II vastaavien kanssa siten, että annetaan kaavan (VI) ftalosyaniinisulfonihappokloridin reagoida kaavan



yhdisteen kanssa, jossa kaavassa R₁:llä ja X:llä on annettu merkitys ja Hal on halogeeni.

Yhdisteiden (II) ja (III) tai vastaavasti (IV) ja (V) reaktioiden jälkeen erotetaan uudet kationiset yhdisteet reaktioväliaineesta ja kuivataan. Haluttaessa tai tarvittaessa voidaan kaavan (I) kationisissa yhdisteissä anioni An^Θ tunnetulla tavalla vaihtaa toiseen anioniin.

Uudet yhdisteet voidaan kuitenkin reaktioväliaineen haihdutuksen jälkeen myös suoraan muuttaa nestemäiseen kauppamuotoon, tai käyttää niitä jauhe- tai raevalmisteina.

Kaavan (I) uusia kationisia yhdisteitä voidaan käyttää väriaineina värjättäessä tai, lisäämällä side- ja mahdollisesti liuotinaaineita, painettaessa kationisilla

väriaineilla värjättävissä olevia materiaaleja, esim. tekstiilimateriaaleja, jotka edullisesti ovat akryylinitriilin homo- tai seospolymeraatteja tai synteettisiä polyamideja tai polyestereitä, jotka on modifioitu happamilla ryhmillä. Värjäys suoritetaan suositeltavasti neutraalissa tai happamassa vesiväliaineessa imeytysmenetelmällä mahdollisesti paineessa tai jatkuvalla menetelmällä. Tekstiilimateriaali voi tällöin olla mitä erilaisimmissa muodoissa, esimerkiksi kuituina, lankoina, kankaana, kudoksena, kappaletavarana ja valmistavarana kuten paitoina ja villapaitoina.

Väriaineita käyttämällä on mahdollista valmistaa tansaisia turkoosinvärisiä värjäyksiä tai painatuksia, joille on tunnusomaista hyvä yleiskestävyys.

Lisäksi uusia kationisia väriaineita voidaan käyttää myös luonnon ja regeneroitujen selluloosien, ennen muuta puuvillan ja viskoosin värjäykseen ja painatukseen, jolloin myös saadaan voimakkaan turkoosit värjäystulokset. Uusilla väriaineilla on näihin tekstiilimateriaaleihin hyvä kiinnittymiskyky, hyvä imeytysaste ja saadut värjäystulokset ovat erittäin kestäviä, ennen muuta märkäkestäviä.

Toinen kaavan (I) uusien kationisten väriaineiden suositeltu käyttö liittyy niiden käyttämiseen kaikentyyppisten paperien värjäykseen, ennen muuta valkaistujen, liimaamattomien ja liimattujen ligniinivapaiden paperien. Aivan erityisesti nämä yhdisteet sopivat liimaamattomien paperien (pehmopaperien) värjäykseen johtuen niiden erittäin hyvästä affiniteetista näihin substraatteihin.

Uudet yhdisteet kiinnittyvät erittäin hyvin näihin substraatteihin, jolloin jätevedet jäävät käytännöllisesti katsoen värittömiksi, mikä on huomattava ekologinen etu.

Saadut värjäystulokset ovat märkäkestäviä. ts. niillä ei ole taipumusta tarttua, kun värjätty paperi märkänä tuodaan kosketukseen kostean valkoisen paperin kanssa.

Tämä ominaisuus on erityisen toivottava niinkutsutuille pehmopapereille, joita käytettäessä on todennäköistä, että värjätty paperi joutuu märkänä (esim. veden, alkoholin, tensidiliuoksen, jne kyllästämänä) kosketukseen muiden pintojen, kuten tekstiilien, paperin ja vastaavien kanssa, joita on varjeltava likaantumiselta.

Uusien väriaineiden hyvä affiniteetti paperiin ja suuri imeytymisnopeus on suuri etu paperin jatkuvatoimiseen värjäykseen, ja mahdollistaa tämän tunnetun taloudellisen menetelmän paljon laajemman käytön.

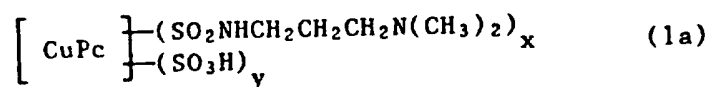
Uudet väriaineet voidaan lisätä paperimateriaalille mitä erilaisimmilla menetelmillä, esim. massavärjäyksessä, liimapuristimessa ja painoväri-vesiliuoksina mustesuihku- (ink-jet) menetelmällä.

Lopuksi voidaan uusia väriaineita vielä käyttää nahkan värjäykseen (esim. suihkuttamalla, harjaamalla ja kastamalla) sekä painovärien valmistukseen.

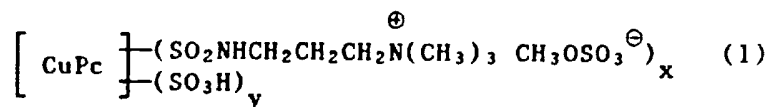
Seuraavat esimerkit havainnollistavat keksintöä sitä kuitenkaan rajoittamatta. Lämpötilat on annettu celsiusasteina. Osat tarkoittavat paino-osia ja %-osuudet painoprosentteja.

Esimerkki 1:

11,5 osaa kaavan



yhdistettä, jossa $x = 2,1$ ja $y = 1,1$, liuotetaan 50 osaan dimetyyliformamidia 50°C :ssa ja sekoitetaan 4 osaan dimetyylisulfaattia. Reaktioseosta kuumennetaan 1 tunti 100°C :seen, jäädytetään sitten huoneenlämpötilaan ja laimennetaan 100 osalla asetonia. Saostunut kaavan



($\lambda_{\text{max}} = 606 \text{ nm}$), jossa $x = 2,1$ ja $y = 1,1$, väriaine liukee hyvin veteen ja värjää paperin kirkkain turkoosisävyin pH:sta riippumatta.

Jos tässä esimerkissä käytetty lähtöyhdiste korvataan analogisella lähtöyhdisteellä, jossa $x = 2,2$ ja $y = 1,6$ tai $x = 1,7$ ja $y = 1,5$, saadaan väriaineita, joilla on yhtä hyvät väriominaisuudet.

Lähtötuotteena käytetty kaavan (1a) yhdiste valmistetaan seuraavalla tavalla:

60 osaa kupariftalosyaniinia liuotetaan 25°C :ssa 350 osaan kloorisulfonihappoa ja kuumennetaan 6 tuntia 130°C :seen. Reaktioseos jäähdytetään 80°C :seen ja sekoitetaan 70 osaan tionyylikloridia. Sekoitetaan vielä 4 tuntia tässä lämpötilassa, kaadetaan jäille, suodatetaan ja pestään vedellä. Saatu kostea pasta lietetään 500 osaan vettä ja sekoitetaan 65 osaan 1-amino-3-dimetyyliaminopropaania. Sekoitetaan tunti 60°C :ssa, suodatetaan pois sakka, pestään lämpimällä vedellä ja kuivataan. Näin saatu yhdiste vastaa kaavaa (1a).

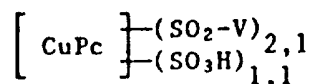
Seuraavissa esimerkeissä 3-13 käytetyt lähtöyhdisteet saadaan analogisella tavalla siten, että saadun ftalosyaniinisulfokloridin annetaan reagoida vastaavan amiinin kanssa.

Esimerkki 2:

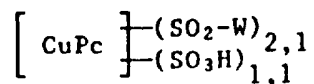
11,5 osaa esimerkin 1 mukaisen kaavan (1a) lähtöyhdistettä lietetään 80 osaan vettä ja sekoitetaan 4 osaan dimetyylisulfaattia. Sekoitetaan 1 tunti 25°C :ssa ja kuumennetaan kuumennusnopeudella $10^{\circ}/\text{tunti}$ 55° :seen; sitten lisätään 15 osaa muurahaishappoa. Näin saatua nestemäistä väriaineliuosta voidaan suoraan käyttää paperin värjäyk-

seen.

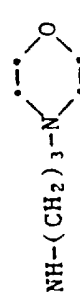
Jos esimerkissä 1 käytetty kaavan (1a) lähtötuote korvataan kulloinkin ekvimolaarisella määrällä kaavan



yhdistettä (kts. palsta 2 seuraavassa taulukossa) ja kvaternoidaan seuraavan taulukon palstalla 3 annetulla alkylointiaineella esimerkissä 1 kuvatulla menetelmällä, saadaan seuraavassa taulukossa palstalla 4 annetut yhdsiteet, joiden kaavan on



ja jotka värjäävät paperin kirkkain turkoosisävyin pH-arvosta riippumatta.

Taulukko Esimerk- ki no.	V	Alkylointiaine	W	Värisävy paperilla
3	$-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	$(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$	$-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{N}^+(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \text{CH}_3\text{SO}_4^-$	turkoosinsininen
4	$-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SO}_4$	$-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4^-$	turkoosinsininen
5	$-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{N}(\text{CH}_3)_2$		$-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \text{Cl}^-$	turkoosinsininen
6	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_3-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	$\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{Cl}$	$-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \text{Cl}^-$	turkoosinsininen
7	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_3-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	$(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$	$-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \text{CH}_3\text{SO}_4^-$	turkoosinsininen
8	CH_3 $\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	$(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$	$-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2-\text{N}(\text{CH}_3)_3 \text{CH}_3\text{SO}_4^-$	turkoosinsininen
9		$(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$	$-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \text{CH}_3\text{SO}_4^-$	turkoosinsininen

Taulukko

Esimerkki no.	V	Alkylointiaine	W	Värisävy paperilla
10		$(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$		turkoosinsininen
11		$(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$		turkoosinsininen
12		$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SO}_4$		turkoosinsininen
13		$(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$		turkoosinsininen

Jos esimerkeissä 1-13 Cu-ftalosyaniinilähtöyhdisteiden sijasta käytetään vastaavia Co- tai Ni-ftalosyaniiniyhdisteitä, päästään yhdisteisiin, jotka antavat paperilla samaten ominaisuuksiltaan hyvän värjäystuloksen.

Esimerkki 14:

Kuiva-aine, joka sisältää 50% valkaistua mäntysulfiittiselluloosaa ja 50% valkaistua pyökkisulfiittiselluloosaa, lietetään hollanterissa veteen ja jauhetaan jauhatusasteeseen 30° SR, niin että kuivapitoisuus on jonkin verran yli 2,5% ja säädetään sitten vedellä täsmälleen 2,5% massakuiva-ainepitoisuuteen.

200 osaan massaa sekoitetaan 5 osaa esimerkin 1 väriaineen heikosti etikkahappoista 1,5% vesiliuosta ja sekoitetaan noin 5 minuuttia. Massa laimennetaan sitten noin 500 osalla vettä, ja siitä valmistetaan tavallisella tavalla paperiarkkeja arkinmuodostajalla imemällä. Paperiarkit ovat väriltään voimakkaan turkoosinsinisiä.

Esimerkki 15:

200 g:aan 2,5%:n massalietettä, jossa on 50% valkaistua mäntysulfiittiselluloosaa ja 50% valkaistua koivusulfiittiselluloosaa jauhatusasteeltaan 35° SR, lisätään samalla sekoittaen 0,5 g esimerkin 2 mukaista nestemäistä väriainevalmistetta. Sitten suoritetaan liimaus 10 g:lla 1%:n hartsiliimaliuosta ja 20 g:lla 1%:n alumiinisulfaattiliuosta ja laimennetaan 500 g:lla vettä. 15 minuutin sekoittamisen jälkeen kaadetaan värjätty massaliete suodatinpaperipohjalla varustettuun arkinmuodostajaan, joka imetään tyhjäksi. Paperiarkki huopautetaan puristimessa kahden suodatinpaperiarkin ja yhtä suuren huovan välissä ja kuivataan sen jälkeen kuumalla sylinterillä 100°C:ssa noin 5 minuuttia. Saadaan kirkkaan turkoosin värinen paperi.

Kun tällä tavalla värjätty paperi lietetään veteen,

ja saatu suspensio käsitellään 1%:lla aktiivista klooria (paperiaineesta laskettuna) pH 7-2:ssa, saadaan jälleen käytännöllisesti katsoen väritön paperimassa takaisin.

Esimerkki 16:

Liimapuristinliuokseen, jossa on 50 g ei-ionogeenista tärkkelystä ja 20 g liimausainetta (ABS-polymeeri) sekoitetaan 10 g esimerkin 2 mukaan saatua nestemäistä väriainevalmistetta ja värjätään raakapaperi tai heikosti liimattu paperi ajonopeudella n. 5-7m/min 20°C:ssa ja noin 25%:n paineella (laboratorio-Foulard tyyppi, W. Mathis, Niderhasli, Sveitsi). Saadaan tasaisen kirkkaan turkoosin värisiä papereita, jotka kloorilipeän avulla ovat helposti valkaistavissa.

Esimerkki 17:

10 osaa puuvillakangasta (valkaistua merseroitua puuvillaa) värjätään laboratorio-kangasvärjäyslaitteessa 200 osassa liuosta (vedenkovuus 10° dH, pH 4, 3 väriliuoskierrosta minuutissa), joka sisältää 0,05 osaa esimerkin 1 mukaisista väriainetta. Lämpötila nostetaan 60 minuutissa 20°C:sta 100°C:seen ja pidetään sitten 15 minuutin ajan vakiona.

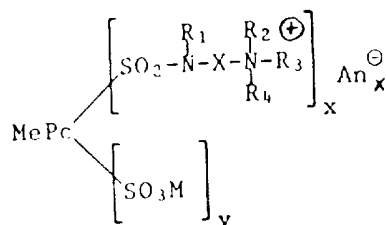
Väri liuoksesta on kokonaan imeytynyt. Puuvillakan-kaaseen syntyy voimakas turkoosi väri.

Jos samalla tavalla värjätään regeneroitua sellulosa (viskoosia) olevaa tekstiilikangasta, saadaan myös tähän materiaaliin esimerkin 1 mukaisella väriaineella voimakas turkoosiväri.

Jos esimerkeissä 14-17 käytetään esimerkin 1 väriaineen sijasta kulloinkin esimerkkien 3-16 yhdistettä, saadaan samalla tavalla ominaisuuksiltaan hyviä turkooseja värjäystuloksia.

Patenttivaatimukset:

1. Kaavan



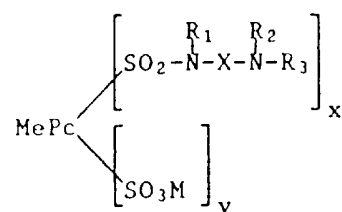
mukaiset ftalosyaniiniyhdisteet, jossa MePc on kupari-, koboltti- tai nikkeliftalosyaniinitähde X on C₂-C₄-alkyleeni, R₁ on vety tai C₁-C₄-alkyyli, tai yhdessä R₂:n kanssa etyleeni kun X on etyleeni, R₂, R₃ ja R₄ ovat toisistaan riippumatta C₁-C₄-alkyyli, C₁-C₄-hydroksialkyyli tai bentsyyli, jolloin vain yksi näistä kolmesta substituentista voi olla hydroksialkyyli tai bentsyyli, tai R₁ ja R₂ yhdessä on etyleeni, tai 2 substituentaista R₂, R₃ ja R₄ yhdessä N-atomin kanssa ovat pyrrolidiini-, piperidiini-, morfoliini-, tai substituoi- maton tai C₁-C₄-alkyyli- tai C₁-C₄-hydroksialkyyli- substi- tuoitu piperatsiinitähde, An^θ on anioni ja M kationi, jolloin x on suurempi kuin y ja y suurempi kuin 0 ja x:n ja y:n summa on yhtäsuuri tai pienempi kuin 4.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukaiset ftalosyaniiniyhdis- teet, t u n n e t u t siitä, että MePc on kupariftalosy- aniinitähde, X on etyleeni tai propyleeni, R₁ on vety, R₂, R₃ ja R₄ toisistaan riippumatta ovat substituoi- maton C₁-C₄-alkyyli, M on vety, An^θ on anioni, ja x miinus y on 0,1-1,5.

3. Menetelmä patenttivaatimuksessa 1 määriteltyjen

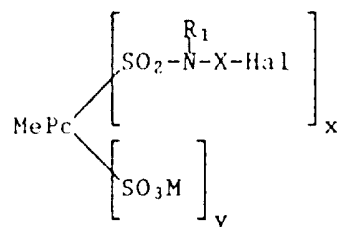
ftalosyaniiniyhdisteiden valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että

a) kvaternoidaan kaavan



mukainen yhdiste kaavan R₄-An yhdisteellä, jolloin symboleilla on patenttivaatimuksessa 1 annetut merkitykset tai

b) annetaan kaavan



mukaisen yhdisteen reagoida kaavan

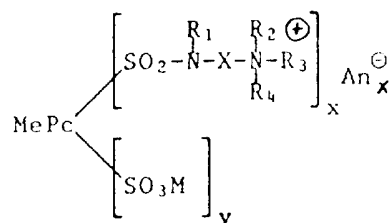


mukaisen yhdisteen kanssa, jolloin Hal tarkoittaa halogeeniatomia ja muilla symboleilla on patenttivaatimuksessa 1 annettu merkitys.

4. Patenttivaatimuksessa 1 määritellyjen ftalosyaniiniyhdisteiden käyttö väriaineina sellaisten substraattien värjäämiseen tai painamiseen, jotka ovat kationisilla väriaineilla värjättävissä.

Patentkrav

1. Ftalocyaninföreningar med formeln



i vilken

MePc är en koppar-, kobolt- eller nickelftalocyaninrest,

X är C₂-C₄-alkylen,

R₁ är väte eller C₁-C₄-alkyl eller är tillsammans med R₂ etylen då X är etylen,

R₂, R₃ och R₄ är oberoende av varandra C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-hydroxialkyl eller bensyl, varvid bara en av dessa 3

substituenten kan vara hydroxialkyl eller bensyl; eller R₂

tillsammans med R₁ är etylen, eller två av substituenterna

R₂, R₃ och R₄ tillsammans med N-atomen är en pyrrolidin-, piperidin-, morfolin- eller en osubstituerad eller C₁-C₄-

alkyl- eller C₁-C₄-hydroxialkylsubstituerad piperazinrest,

An^θ är en anjon, och M en katjon, varvid x är större än y

och y är större än 0, och summan av x och y är lika med

eller mindre än 4.

2. Ftalocyaninföreningar enligt patentkravet 1, k ä n n e- t e c k n a d e därav att

MePc är en kopparftalocyaninrest,

X är etylen eller propylen,

R₁ är väte,

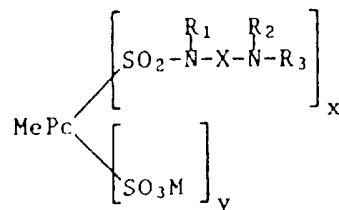
R₂, R₃ och R₄ är oberoende av varandra osubstituerad C₁-C₄-alkyl,

M är väte och

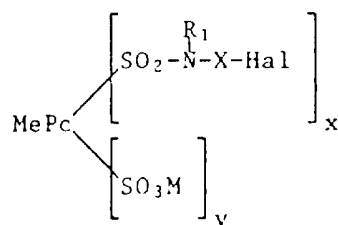
An^θ är en anjon och

x minus y är 0,1-1,5.

3. Förfarande för framställning av ftalocyaninföreningarna enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav att a) man kvaternerar en förening med formeln



med en förening med formeln $\text{R}_4\text{-An}$, varvid symbolerna har de i patentkravet 1 angivna betydelserna, eller b) en förening med formeln



omsättes med en förening med formeln



varvid Hal betecknar en halogenatom och de övriga symbolerna har den i patentkravet 1 angivna betydelsen.

4. Användning av de i patentkravet 1 definierade ftalocyaninföreningarna som färgmedel för färgning eller tryckning av substrat vilka kan färgas med katjoniska färgmedel.