



C Patentti myönnetty 10 10 1980
(51) Kv.lk. 3 B 43/00

(F I)

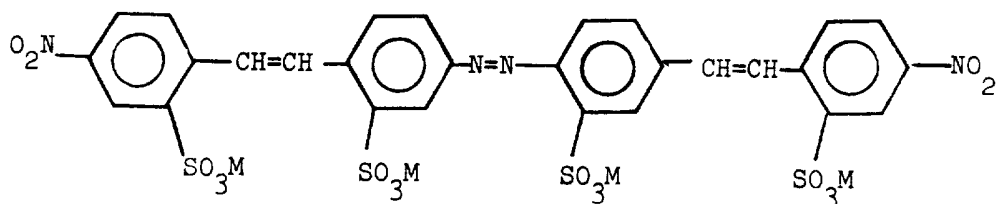
Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(21) Patentihakemus — Patentansöknin	651/73
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	02.03.73
(23) Alkupaivä — Giltighetsdag	02.03.73
(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig	10.09.73
(44) Nähtävöskipanon ja kuul.julkaisun pvm. — Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	30.06.80
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet	09.03.72
Sveitsi-Schweiz(CH) 3477/72	

- (71) Sandoz A.G., Lichtstrasse 35, 4002 Basel, Sveitsi-Schweiz(CH)
- (72) Reinhard Pedrazzi, Basel, Sveitsi-Schweiz(CH)
- (74) Oy Kolster Ab
- (54) Sulfonihapporyhmiä sisältävien stilbeeniats- ja/tai stilbeeniatsoksi-
väriaineiden ammoniumsuoloja - Ammoniumsalter av sulfonsyragrupper
innehållande stilbenazo- och/eller stilbenazoxifärgämnen

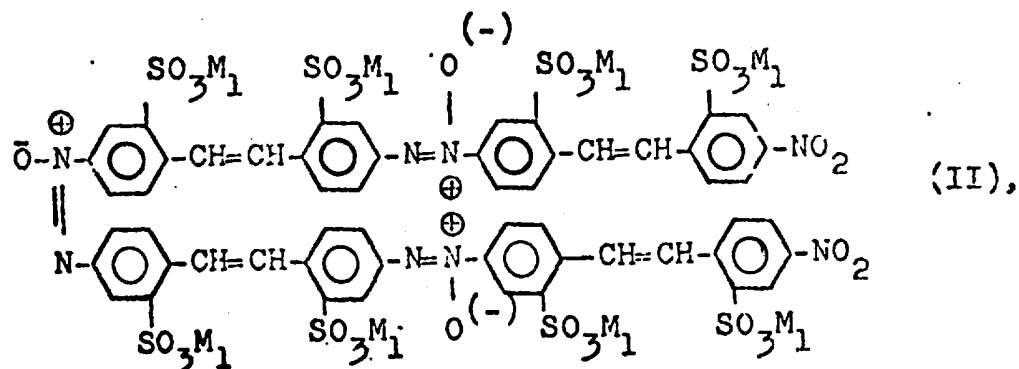
Keksinnön kohteena ovat stilbeeni-atsoväriainesarjan ja/tai stilbeeniatsok-siväriainesarjan sulfonihapporyhmiä sisältävien väriaineiden ammoniumsuolat, jotka on saatu antamalla stilbeeni-atsoväriainesarjan ja/tai stilbeeni-atsoksiväriainesar-jan sulfonihapporyhmiä sisältävien väriaineiden litiumsuolan tai litiumsuolojen reagoida ammoniumsuolojen kanssa. Ammoniumsuolojen annetaan reagoida lähinnä näiden sarjojen sulfonihapporyhmiä sisältävien väriaineiden vesiliukoisten litiumsuolojen kanssa.

Keksintöön sisältyvät erityisesti stilbeeni-atsoväriaineet, jotka vastaavat kaavaa

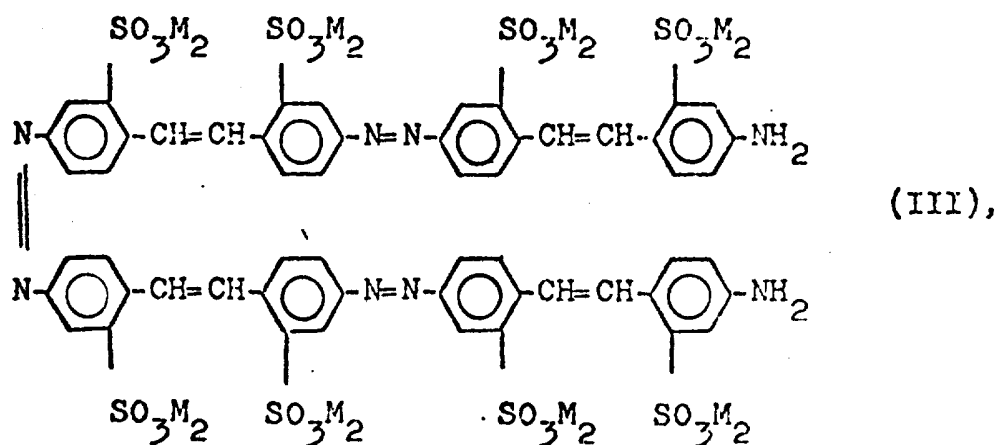


(I),

jossa kukin M merkitsee litiumkationia tai ryhmää -NH_4 ja joissa väriaineissa on kationina ainakin yksi -NH_4 -ryhmä, tai stilbeeni-atsoksisarjan väriaineet, jotka vastaavat kaavaa



jossa kukin M_1 merkitsee litiumkationia tai ryhmää -NH_4 ja joissa väriaineissa on kationina ainakin yksi -NH_4 -ryhmä, tai stilbeeni-atsosarjan väriaineet, jotka vastaavat kaavaa



jossa kukin M_2 merkitsee litiumkationia tai ryhmää -NH_4 ja joissa väriaineissa on kationina ainakin yksi -NH_4 -ryhmä. Keksintöön sisältyvät myös stilbeeni-atsoväri-

ainesarjan ja/tai stilbeeni-atsoksiväriainesarjan sulfonihapporyhmiä sisältävien väriaineiden ammoniumsuolojen seokset, jotka on saatu antamalla stilbeeni-atsoväriainesarjan ja/tai stilbeeni-atsoksiväriainesarjan sulfonihapporyhmiä sisältävien väriaineiden litiumsuolojen seosten reagoida ammoniumsuolojen kanssa. Sopivia ovat erityisesti kaavoja (I), (II) tai (III) vastaavien väriaineiden seokset. Stilbeeni-atsosarjan ja/tai stilbeeni-atsoksisarjan sulfonihapporyhmiä sisältävien väriaineiden ammoniumsuoloja voidaan saada antamalla stilbeeni-atso-sarjan ja/tai stilbeeni-atsoksisarjan sulfonihapporyhmiä sisältävien väriaineiden litiumsuolan tai litiumsuolojen reagoida ammoniumsuolan kanssa.

Ensisijaisesti valmistetaan kaavoja (I), (II) ja (III) vastaavien väriaineiden seoksia.

Kaavoja (I) - (III) vastaavat litiumsuolat ovat tunnettuja englantilaisen patenttiselityksen 1 114 944 perusteella; niitä käytetään paperin värjäykseen.

Oli yllättävää, että näiden väriaineiden ammoniumsuolojen liukoisuus kylmään veteen on hyvä, päinvastoin kuin mainitussa englantilaisessa patentissa esitettyjen kaupan olevien stilbeeniatsoväriaineita sisältävien aikaisempien jauhamerkkien.

Englantilaisessa patenttiselityksessä mainitun kuivatun, so. täysin vedetömän väriaineen puhtaan litiumsuolan vesiliukoisuus on tosin hyvä, mutta se on erittäin hygroskooppista. Tästä johtuen englantilaisessa patenttiselityksessä mainitun väriaineen muuttaminen rakeiseen muotoon on vaikeata; vastaavat ammoniumsuolat ovat helposti muutettavissa rakeiseen muotoon.

Ammoniumväriaineiden lisäetuna tässä yhteydessä on se, että niiden kuivaaminen sumutuskuivausta käyttäen on erittäin helppoa; englantilaisessa patenttiselityksessä mainittujen väriaineiden osalta tämä sitävastoin tuottaa vaikeuksia koska ne ovat liian hygroskooppisia.

Sitäpaitsi ammoniumsuolat ovat huomattavasti paremmin suodatettavissa, so. teknillisen valmistuksen yhteydessä saadaan hyvin saannoin hyvin eristettävissä olevia puristekakkuja; englantilaisessa patenttiselityksessä mainitut litiumsuolat sisältävät värillisiä sivutuotteita ja ne ovat ilman lisätoimenpiteitä vaikeasti eristettävissä.

Ammoniumsuoloja voidaan erityisen hyvin käyttää etenkin paperin värjäykseen.

Litiumsuolojen, esim. englantilaisessa patenttiselityksessä 1 114 944 mainittujen litiumsuolojen muuttaminen vastaaviksi ammoniumsuoloiksi voidaan suorittaa esim. ammoniumkloridin, tai -sulfaatin, -asetaatin tai -fosfaatin avulla, jolloin muuttaminen voidaan suorittaa lähinnä vedessä ja normaalia korkeammassa lämpötilassa, esim. lämpötilavälillä 50 - 100°C, useimmiten kuitenkin lämpötilavälillä 70 - 85°C.

Reaktio tapahtuu yleensä 15 minuutin - kahden tunnin kuluessa useimmiten neutraalissa, lievästi happamassa tai lievästi alkalisisä väliaineessa, lähinnä esim. pH-arvon ollessa 6,5 - 7,5.

Muutettaessa tunnettuja litiumsuoloja vastaaviksi ammoniumsuoloiksi saadaan tavallisesti litium- ja ammoniumsuolojen seoksia, jolloin väriaineessa, esim. kaavo- ja (I) - (III) vastaavissa väriaineissa kuitenkin on kationina ainakin yksi -NH_4 -ryhmä.

Uudet väriaineet soveltuvat lähinnä hiokkeena värjättävän liimatun ja liimaamattoman paperin valmistamiseen. Niitä voidaan kuitenkin käyttää paperin värjäämiseksi myös kastomenetelmällä. Uusien väriaineiden liukoisuusominaisuudet ovat hyvät, erityisesti niiden liukenevuus kylmään veteen on erinomainen. Lisäksi paperin valmistuksen yhteydessä poistovedet värjäytyvät vain vähän, mikä vesistön puhtaana pitämisen kannalta on erityisen edullista. Ne eivät muodosta täpliä, eivät värjää paperia molemmilta puolilta eivätkä ole erikoisen arkoja pH:n muutoksille. Värit ovat kirkkaita ja niiden valonkesto-ominaisuudet ovat erinomaiset. Pitkähkön valottamisen jälkeen värivivahde muuttuu. Edelleen värjätyt paperit ovat kosteutta kestävä, ne kestävä veden ohella myös maitoa, hedelmämehuja ja makeutettuja mineraalivesiä, ja koska ne kestävä huomattavan hyvin alkoholia, ne kestävä myös alkoholipitoisia juomia.

Väriaineet voidaan lisätä paperihiokkeeseen sellaisinaan, so. liuottamatta niitä, kuivajauheina tai granulaatteina värin kirkkauden vähentymättä tai värin määrän pienenemättä. Suorittamalla jälkikäsitteily kationiaktiivisella (jälki-) kiinnitteillä kestävyys kosteutta ja alkoholia vastaan saadaan käytännöllisesti katsoen täydelliseksi. Värjätyt paperit ovat valkaistavissa sekä hapettamalla että myös pelkistämällä, mikä on tärkeätä hylkypaperin ja jättepaperin uudelleen-käytön kannalta.

Uudet väriaineet voidaan muuttaa väkeviksi nestemäisiksi valmisteiksi, jotka säilyvä pitkän ajan ja joita varastointikestävyytensä ansiosta mieluummin käytetään. Tällaisten konsentroitujen nestemäisten valmisteiden valmistusta on selostettu esim. belgialaisessa patenttiselityksessä 718 007.

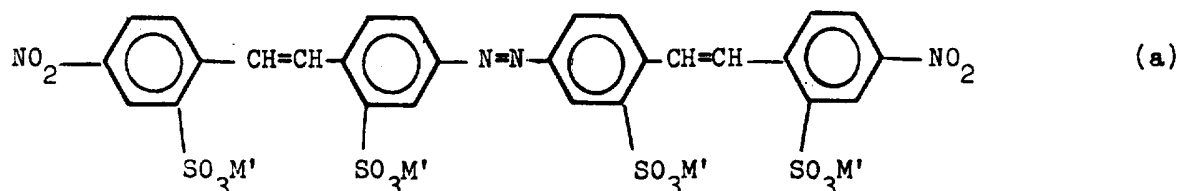
Kuten edellä on mainittu myös kiinteiden väriainevalmisteiden käyttämiseen granulaatteina tai jauheina, mahdollisuudet ovat hyvät. Tällaisiakin valmisteita voidaan periaatteessa valmistaa tunnetuin menetelmin, esim. ranskalaisessa patenttiselityksessä 1 581 9000 selostetulla tavalla.

Seuraavissa esimerkeissä osat merkitsevä paino-osia, prosentit paino-%; lämpötilat on ilmoitettu Celsius-asteina.

Esimerkeissä 135 osassa 4-nitrotolueeni-2-sulfonihappoa sisältävää puristekakkua on 108,5 osaa 100 %:sta 4-nitrotolueeni-2-sulfonihappoa ja 3,45 osaa rikkihappoa.

Esimerkki 1

Kaavaa

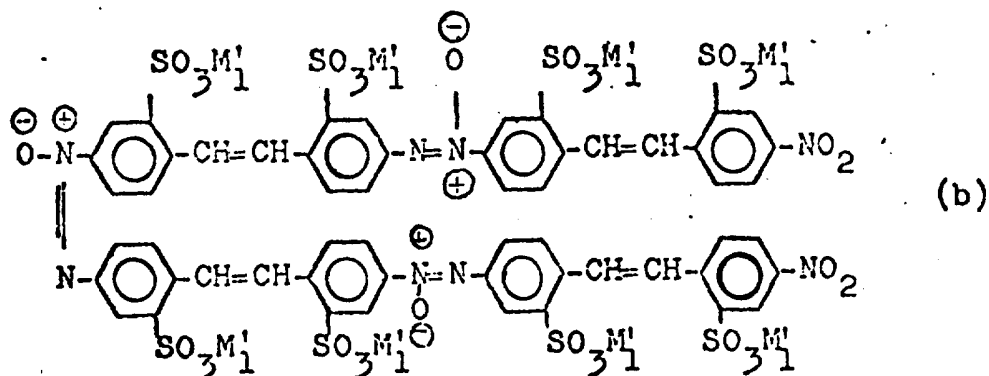


vastaavan väriaineen ammoniumsuolaa voidaan valmistaa seuraavasti:

Reaktioastiaan pannaan ensin 135 osaa kostean puristekakun muodossa olevaa 4-nitrotolueeni-2-sulfonihappoa ja 150 osaa vettä ja sekoitetaan. Tämän jälkeen lisätään 15 minuutin kuluessa 52,5 osaa litiumhydroksidi-monohydraattia. Liuos lämpiää tällöin 50°C:seen ja tummuu. Lämpötila nostetaan 60-65°C:seen ja sekoittamista jatketaan tunnin ajan. Sitten lisätään 100 osaa jäitä ja 200 osaa kylmää vettä. Muodostuneen oranssinvärisen pastan pH säädetään arvoon 7 lisäämällä 70 osaa 30 %:sta suolahappoa. Seos lämmitetään uudelleen 75-80°C:seen ja 30 minuutin kuluessa lisätään 100 osaa ammoniumkloridia. Seos pidetään tässä lämpötilassa tunnin ajan ja sen jälkeen suspensio suodatetaan käyttämällä apuna vakuumia. Saa-
daan 320 osaa kosteata puristekakkua, joka sisältää kaavaa (a) vastaavaa vihertä-
vänkeltaista väriainetta, jossa M':ää vastaavien ammonium- ja litiumkationien
suhde on noin 2:1. Kondensaatiotuotteen neutralointiin voidaan 30 %:sen suolahapon
asemesta käyttää myös rikkihappoa, fosforihappoa, etikkahappoa, muurahaishappoa
tai ammoniumsuolaa.

Esimerkki 2

Kaavaa



vastaavan väriaineen ammoniumsuolaa voidaan valmistaa seuraavasti:

Reaktioastiain pannaan ensin 135 osaa kostean puristekakun muodossa olevaa 4-nitrotolueeni-2-sulfonihappoa ja 150 osaa vettä ja seos lämmitetään sekoittaen 50°C:een. Tämän jälkeen lisätään 15 minuutin kuluessa 52,5 osaa litiumhydroksidi-monohydraattia, jolloin liuos lämpiää 60°C:seen ja tummuu. Lämpötila nostetaan sitten 30 minuutin kuluessa 75°C:seen ja sen jälkeen sekoittamista jatketaan tässä lämpötilassa 2 tuntia. Sen jälkeen lisätään 100 osaa jäätä ja 200 osaa kylmää vettä. Sekoittamista jatketaan sitten tunnin ajan ja jäähtyneen suspension pH säädetään arvoon 7 lisäämällä 60 osaa 30 %:sta suolahappoa. Sitten lämmitetään uudelleen 75-80°C:seen ja 30 minuutin kuluessa lisätään 100 osaa ammoniumkloridia. Sen jälkeen seosta sekoitetaan edelleen tunnin ajan tässä lämpötilassa ja suspensio suodatetaan sitten vakuumia käyttäen. Saadaan 370 osaa kosteata puristekakkua, joka sisältää punertavankeltaista kaavaa (b) vastaavaa väriainetta, jossa M'_1 :tä vastaavien ammonium- ja litiumkationien suhde on 2:1.

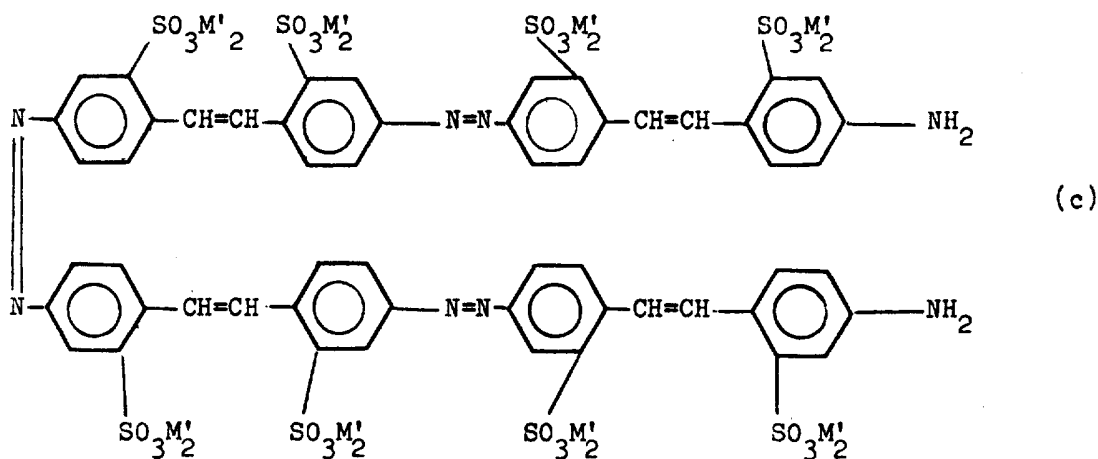
Esimerkki 3

320 osaa esimerkin 2 mukaisesti saatua kosteata puristepastaa sekoitetaan 500 osan kanssa vettä kunnes on muodostunut hienojakoinen suspensio. Tämän jälkeen suspensio lämmitetään 75°C:seen ja 5 minuutin kuluessa lisätään 100 osaa ammoniumkloridia. Sen jälkeen sekoitetaan vielä tunnin ajan 75°C:ssa ja suspensio suodatetaan. Saadaan 250 osaa kosteata puristekakkua, joka sisältää punertavankeltaista kaavan (b) mukaista väriainetta, jossa M'_1 :tä vastaavien ammonium- ja litiumkationien suhde on 6:1.

Jos näin saatu puristepasta liuotetaan uudelleen samaan seokseen saadaan kostea puristekakku, joka sisältää kaavaa II vastaavaa väriainetta, jossa M_1 :tä vastaavien ammonium- ja litiumkationien suhde on noin 16:1, so. käytännöllisesti katsoen kaikki $-SO_3H$ -ryhmät ovat ammoniumsuoloina.

Esimerkki 4

Kaavaa



vastaavan väriaineen ammoniumsuolaa voidaan valmistaa seuraavasti:

Reaktioastiain pannaan ensin kosteana puristekakkuna 135 osaa 4-nitrotolueneeni-2-sulfonihappoa 150 osaan vettä ja seos lämmitetään sekoittaen 50^o:seen. Tämän jälkeen lisätään 15 minuutin kuluessa 52,5 osaa litiumhydroksidi-monohydraattia. Sen jälkeen lämpötila nostetaan 30 minuutin kuluessa 75^o:seen ja tämän jälkeen seosta sekoitetaan tässä lämpötilassa 2 tuntia. Sitten lisätään hitaasti 75 osaa dekstroosihydraattia siten, että lämpötila ei kohoa yli 80^oC:een. Sitten sekoitetaan vielä 2 tuntia 75-80^o:ssa ja sen jälkeen seos jäähdytetään lisäämällä 400 osaa vettä. Sen jälkeen liuos neutraloidaan lisäämällä 17 osaa 30 %:sta suolahappoa. Sitten seos laimennetaan 1,5 litraksi ja lisätään 75-80^o:ssa 300 osaa ammoniumkloridia. Tämän jälkeen seosta pidetään tässä lämpötilassa 2 tuntia ja sen jälkeen suodatetaan. Saadaan 230 osaa kosteata puristekakkua, joka sisältää oranssinväristä kaavaa (c) vastaavaa väriainetta, jossa M'₂:tä vastaavien ammonium- ja litiumkationien suhde on 2:1.

Esimerkeissä 1-4 litiumsuolojen muuttamiseksi mainittujen väriaineiden vastaaviksi ammoniumsuoloiksi käytetty ammoniumkloridi voidaan vaikeuksitta korvata ekvivalenttimäärin ammoniumsulfaattia, ammoniumasetaattia tai ammoniumfosfaattia.

Kationien suhteen määrittämiseksi väriaineesta poistetaan ylimääräinen suola dialysoimalla, kuivataan ja kationien prosenttiosuudet määritetään tunnetuin analyttisin menetelmin (titrimetrisesti, gravimetrisesti, liekkispektrofotometrisesti jne.). Esimerkissä 4 mainitun dekstroosihydraatin asemesta pelkistysaineena voidaan käyttää myös ekvivalenttimäärät alkalisulfiittia, sulfidia, glyseriiniä, hydroksialkyyliamiinia tai aldehydiä.

Värjäysohje A

70 osaa kemiallisesti valkaistua sulfiittiselluloosaa (saatu havupuusta) ja 30 osaa kemiallisesti valkaistua sulfaattiselluloosaa (saatu koivupuusta) hienonnetaan holanterissa 2000 osassa vettä. Tähän massaun sirotellaan 0,2 osaa esimerkissä 1 selostettua väriainetta. 20 minuuttisen sekoitusajan jälkeen tästä massasta valmistetaan paperia. Tällä tavalla saatu imukykyinen paperi on värjäytynyt vihertävänkeltaiseksi. Poistovesi on käytännöllisesti katsoen väritöntä.

Värjäysohje B

0,5 osaa esimerkin 1 väriainetta liuotetaan 100 osaan kuumaa vettä ja liuos jäädytetään huoneen lämpöiseksi. Tämä liuos lisätään 100 osaan kemiallisesti valkaistua sulfiittiselluloosaa, jota on jauhettu holanterissa 2000 osan kanssa vettä. 15 minuuttia kestäneen perusteellisen sekoittamisen jälkeen suoritetaan liimaaminen. Tästä aineesta valmistetulla paperilla on vihertävänkeltainen väri-
vahde, värin intensiteetti on kohtalainen ja kosteudenkestävyys hyvä.

Värjäysohje C

Liimaamattoman paperin muodostama imukykyinen paperirata vedetään 40-50^o:ssa väriaineliuoksen läpi, jonka kokoomus on seuraava:

0,5 osaa esimerkin 1 väriainetta
0,5 osaa tärkkelystä ja
99,0 osaa vettä.

Liimaamattoman paperin muodostama imukykyinen paperirata vedetään 40-50^o:ssa väriaineliuoksen läpi, jonka kokoomus on seuraava:

0,5 osaa esimerkin 1 väriainetta
0,5 osaa tärkkelystä ja
99,0 osaa vettä.

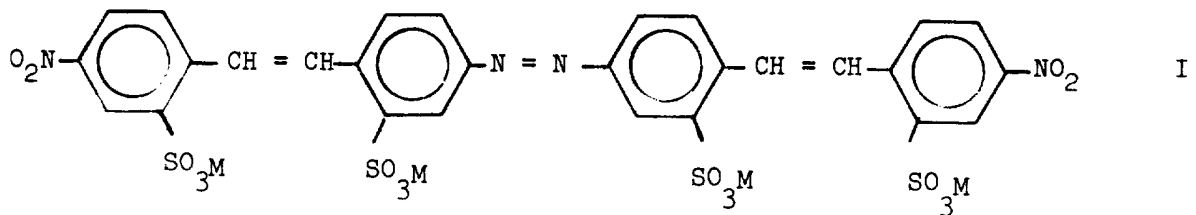
Ylimääräinen väriaineliuos puristetaan pois kahden valssin välissä. Kuivattu paperirata on värjäytynyt vihertävänkeltaiseksi.

Patenttivaatimukset:

1. Lähinnä paperinvärjäykseen käytetyt väriaineet, tunnetut siitä, että nämä väriaineet ovat sulfonihapporyhmäpitoisten stilbeeniatsotso- ja/tai stilbeeniatsoksiväriaineiden suoloja tai niiden seoksia, joissa on kationeina litiumioneja ja/tai NH_4^+ -ioneja, jolloin jokaisessa väriainemolekyylissä on ainakin yksi NH_4^+ -ioni.

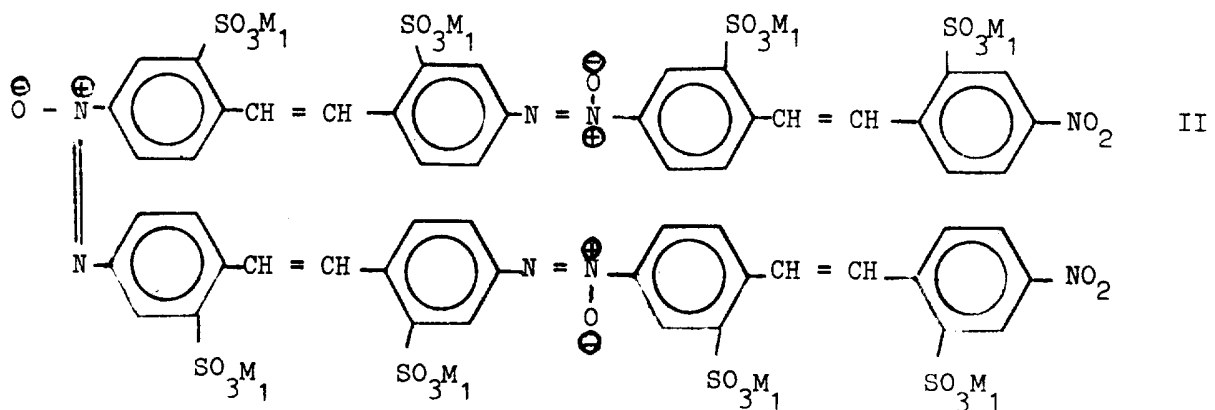
2. Patenttivaatimuksen 1 mukaiset sulfonihapporyhmäpitoisten stilbeeniatsotso- tai stilbeeniatsoksiväriaineiden ammoniumsuolat tai niiden seokset, tunnetut siitä, että ne on valmistettu saattamalla sulfonihapporyhmäpitoisten stilbeeniatsotso- ja/tai stilbeeniatsoksiväriaineiden litiumsuola tai litiumsuolat reagoimaan ammoniumsuolojen kanssa.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukaiset stilbeeniatsotsoväriaineet, tunnetut siitä, että niillä on kaava



jossa jokainen M on litiumkationi tai NH_4^+ ja että väriainemolekyylissä on kationina vähintään yksi NH_4^+ -ryhmä.

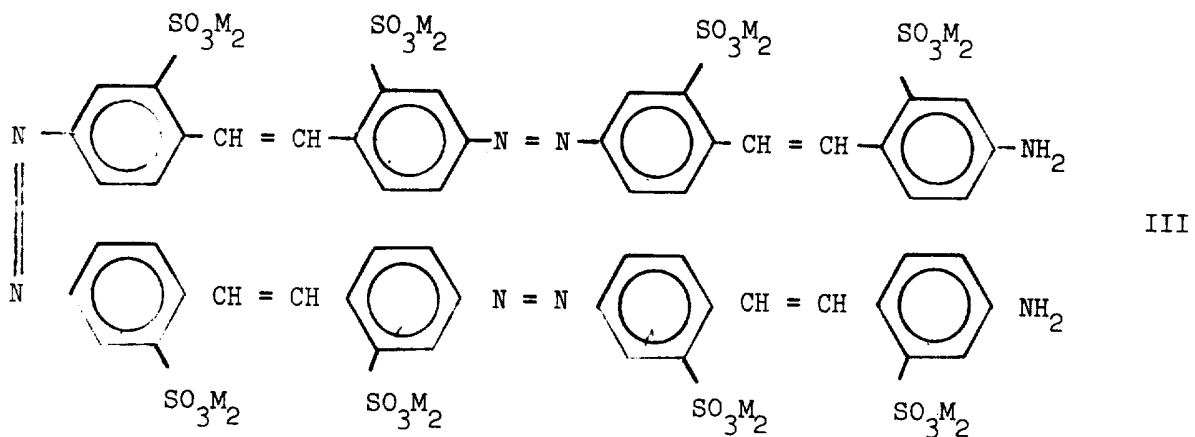
4. Patenttivaatimuksen 1 mukaiset stilbeeniatsoksiväriaineet, tunnetut siitä, että niillä on kaava



jossa jokainen M_1 on litiumkationi tai NH_4^+ ja että väriainemolekyylissä on kationina vähintään yksi NH_4^+ -ryhmä.

57773

5. Patenttivaatimuksen 1 mukaiset stilbeeniatsoväriaineet, t u n n e t u t siitä, että niillä on kaava



joissa jokainen M_2 on litiumkationi tai NH_4 ja että väriainemolekyylissä on vähintään yksi NH_4^+ -ryhmä kationina.

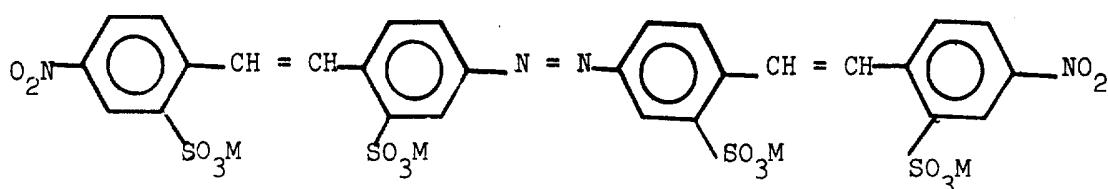
6. Patenttivaatimuksen 1 mukaiset väriaineseokset, t u n n e t u t siitä, että ne sisältävät patenttivaatimusten 3, 4 ja 5 mukaisia kaavoilla I, II ja III esitettyjä sulfonihapporyhmäpitoisten väriaineiden ammoniumsuoloja.

Patentkrav:

1. Färgämnen, närmast använda för färgning av papper, k ä n n e t e c k n a d e därav, att dessa färgämnen är salter av sulfonsyragrupper innehållande stilbenazo- och/eller stilbenazoxifärgämnen, eller blandningar därav, vilka salter som kationer har litiumjoner och/eller NH_4^+ -joner, varvid varje färgämnesmolekyl innehåller minst en NH_4^+ -jon.

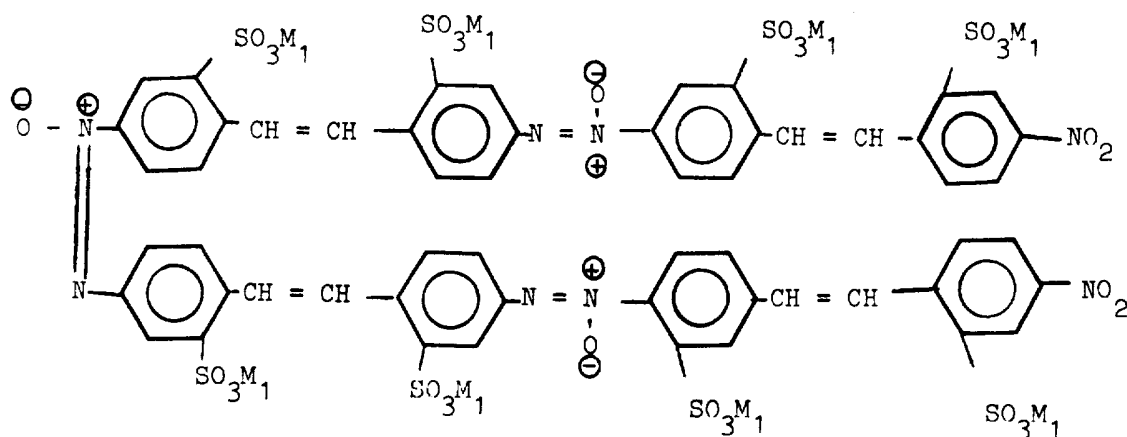
2. Ammoniumsalter av sulfonsyragrupper innehållande stilbenazo- eller stilbenazoxifärgämnen eller blandningar därav enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d e därav, att de är framställda genom omsättning av ett litiumsalt eller litiumsalter av stilbenazo- och/eller stilbenazoxifärgämnen med ammoniumsalter.

3. Stilbenazofärgämnen enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d e därav, att de har formeln



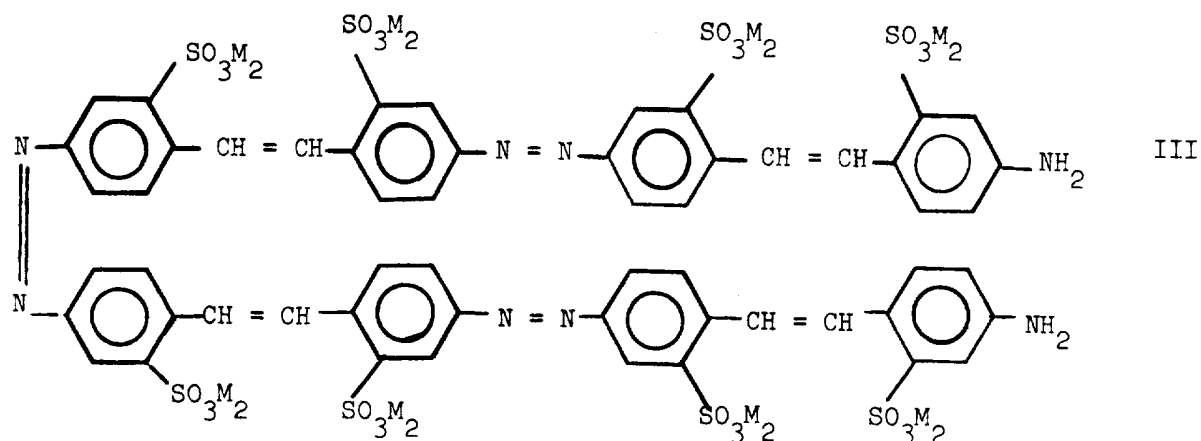
vari varje M är en litiumkatjon eller NH_4^+ och att färgämnesmolekylen innehåller minst en NH_4^+ -grupp som katjon.

4. Stilbenazoxifärgämnen enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d e därav, att de har formeln



vari varje M_1 är en litiumkatjon eller NH_4^+ och att färgämnesmolekylen innehåller minst en NH_4^+ -grupp som katjon.

5. Stilbenazofärgämnen enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d e därav, att de har formeln



vari varje M_2 är en litiumkatjon eller NH_4 och att färgämnesmolekylen innehåller minst en NH_4^+ -grupp som katjon.

6. Färgämneblandningar enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d e därav, att de innehåller ammoniumsalter av sulfonsyragrupper innehållande färgämnen enligt patentkraven 3, 4 och 5, med formlerna I, II och III.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer