



SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(B) (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLAGGNINGSSKRIFT

84492

C (15) Patentti julkistettu
Patent publicit 10 10 1991

(51) Kv.1k.5 - Int.cl.5

C 09B 56/16, D 06P 1/08, D 21H 21/28

(21) Patenttihakemus - Patentansökning	853172
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	19.08.85
(24) Alkuperä - Löpdag	19.08.85
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	23.02.86
(44) Nähtävöksiannon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	30.08.91
(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet	
22.08.84 CH 4018/84 P	

(71) Hakija - Sökande

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

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Möckli, Peter, Sandgrubenstrasse 13, Schönenbuch, Switzerland, (CH)

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

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

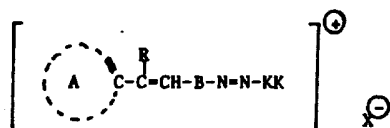
Metiiniatsoyhdisteet
Metinazoföreningar

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

FI C 37195 (C 09b 43/00), GB B 896681 (C 09b)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Kaavan

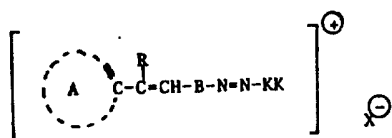


mukaiset metiiniatsoyhdisteet, joissa A merkitsee täydennystä hetrosykliseen 5- tai 6-jäseniseen renkaaseen, jossa on kvaternoitu N-atomi rengasjäsenenä, joka voi sisältää muita heteroatomeja ja joka voi olla mahdollisesti substituoitu tai/ja kondensoitu karbo- tai heterosyklisillä renkailla, R merkitsee vetyä, syanoa tai C₂₋₃-alkyleeniä, joka on sitoutunut renkaan A N-atomin kanssa 5- tai 6-jäseniseksi renkaaksi, B merkitsee mahdollisesti substituoitua fenyleeniä tai naftyleeniä, X[⊖] merkitsee anionia ja KK merkitsee avoinketjuisen, aktiivisia metyleeniryhmiä sisältävän kytkentäkomponentin tähdettä, jolloin siinä tapauksessa, että A merkitsee täydennystä pyridiniumrenkaaseen, KK ei voi merkitä substituoimattoman tai aniliinirenkaassa alkyylisubstituoidun asetoasetanilidin tähdettä.

Nämä soveltuvat väriaineiksi kationisesti värjättävien alustojen, etenkin paperin värjäykseen ja painatukseen.

Metinazoföreningar med formeln, där A betyder den kompletterande delen till en heterocyklisk ring med 5 eller 6 medlemmar och med en kvaternerad N-atom som ringmedlem, som kan innehålla ytterligare heteroatomer och som kan vara eventuellt substituerad eller/och kondenserad med karbo- eller heterocykliska ringar, R betyder väte, cyano eller C₂₋₃-alkylen, som är förbunden med ringens A N-atom till en ring med 5 eller 6 medlemmar, B betyder eventuellt substituerad fenylen eller naftylen, X[⊖] betyder en anion och KK betyder resten av en aktiva metylengrupper innehållande kopplingskomponent med en öppen kedja, varvid i det fall, att A betyder den kompletterande delen till en pyridiniumring, KK kan inte betyda resten av en eventuellt i anilinringen alkylsubstituerad acetoacetanilid.

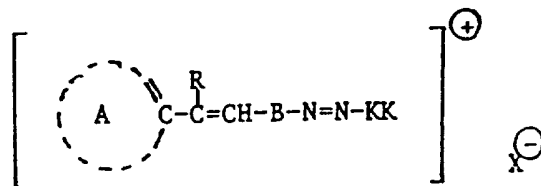
De lämpar sig som färgämnen för att färga och trycka kationiskt färgbara substrat, särskilt papper.



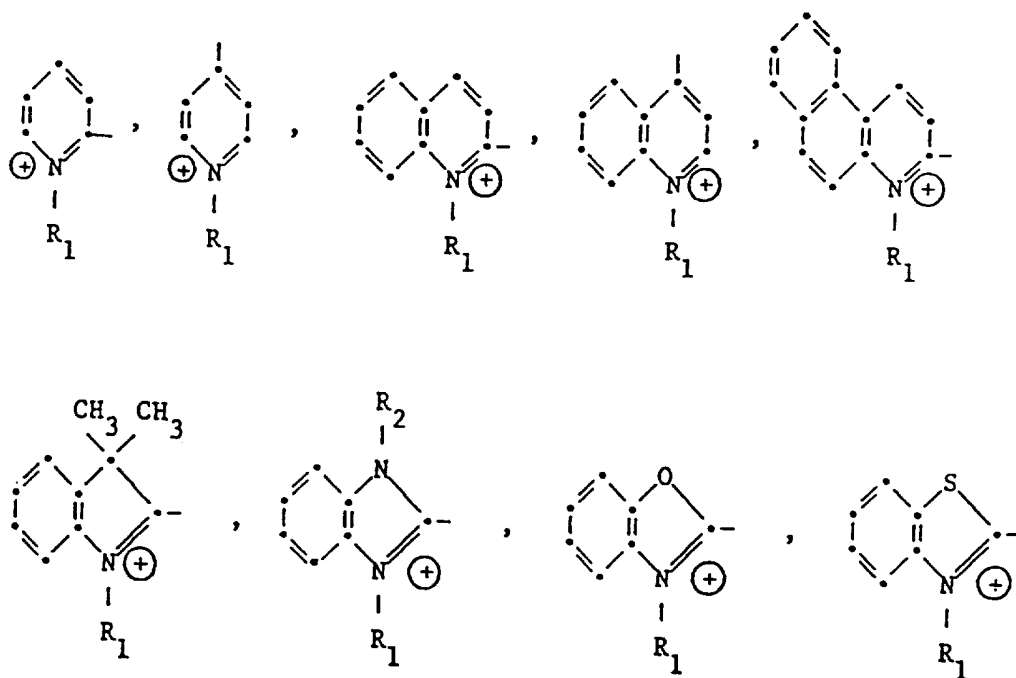
Metiiniatsoyhdisteet - Metinazoföreningar

Keksinnön kohteena ovat uudet metiiniatsoyhdisteet, menetelmät niiden valmistamiseksi ja niiden käyttö väriaineina kationisesti värjättyjen alustojen, ennen kaikkea paperin värjäämiseksi ja painamiseksi.

Keksinnön mukaiset uudet yhdisteet vastaavat kaavaa



jossa kaavassa A merkitsee täydennystä johonkin seuraavista renkaista



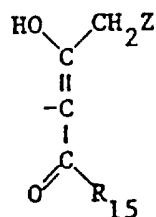
joissa R_1 ja R_2 merkitsevät toisistaan riippumatta C_1 - C_8 -alkyyliä, jolloin alkyyliketju voi olla substituoitu hydroksilla,

R merkitsee vetyä,

B merkitsee fenyleeniä,

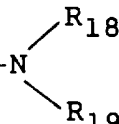
$X^{\ominus}$ merkitsee anonia ja

KK merkitsee tähdettä, jonka kaava on

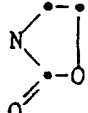


jossa Z merkitsee vetyä, halogeenia tai ryhmää ,

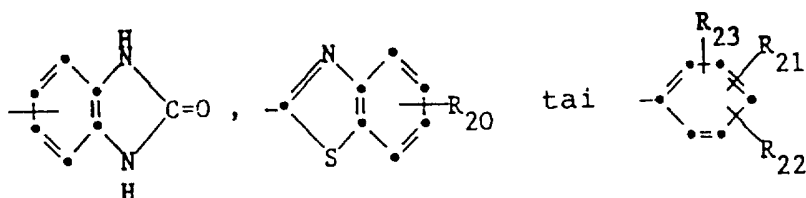
mieluummin vetyä, ja R_{15} merkitsee tähdettä $-\text{OR}_{16}$, jossa R_{16} merkitsee C_1 - C_4 -alkyyliä tai fenyyliä, tai tähdettä $-\text{NH}-\text{R}_{17}$

tai , jossa R_{18} merkitsee C_1 - C_4 -alkyyliä, R_{19} mer-

kitsee C_1 - C_4 -alkyyliä tai fenyyliä tai R_{18} ja R_{19} yhdessä merkitsevät täydennystä morfoliini-, piperidiini-, pyrroli-

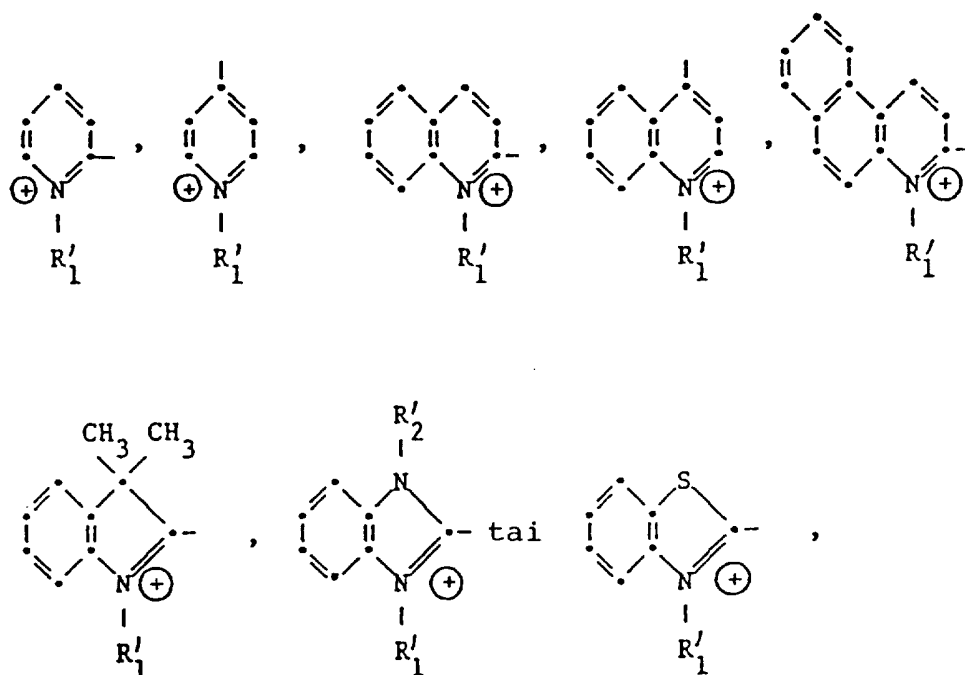
diini- tai  -renkaaseen ja R_{17} merkitsee vetyä, C_1 - C_4 -

alkyyliä, fenyyli- $(\text{C}_1$ - $\text{C}_4)$ -alkyyliä, sykloheksyyliä, sykloheksyyli- $(\text{C}_1$ - $\text{C}_4)$ -alkyyliä, bentsoyyliä, naftyyliä tai ryhmää, jonka kaava on



joissa R_{20} merkitsee vetyä, halogeenia, C_1 - C_4 -alkyyliä tai C_1 - C_4 -alkoksia, R_{21} merkitsee vetyä, halogeenia, C_1 - C_4 -alkyyliä, C_1 - C_4 -alkoksia, $-\text{NHCO}-(\text{C}_1$ - $\text{C}_4)$ -alkyyliä tai $-\text{SO}_2\text{NH}_2$:ta, R_{22} merkitsee vetyä, halogeenia, C_1 - C_4 -alkyyliä tai C_1 - C_4 -alkoksia ja R_{23} merkitsee vetyä tai halogeenia, jolloin siinä tapauksessa, että A merkitsee täydennystä pyridiniumrenkaaseen, KK ei voi merkitä substituomattoman tai aniliinirenkaassa alkyyli-substituoidun asetoasetanilidin tähdettä.

Erityisesti A merkitsee täydennystä seuraaviin renkaisiin:



jossa R_1' ja R_2' merkitsevät toisistaan riippumatta C_{1-4} -alkyyliä tai hydroksialkyyliä.

Korostettava on myös niitä kaavan (I) mukaisia yhdisteitä, joissa A merkitsee täydennystä yllä olevien kaavojen mukaiseen pyridinium- tai 3,3-dimetyyli-indoleeni-inimium-renkaaseen, jossa R_1 merkitsee metyyliä.

Etusijalla olevissa yhdisteissä B merkitsee etenkin 1,4-fenyleeniä.

KK merkitsee atsokemiassa, etenkin atsoväriaineiden kemiassa tavanomaisen, avoinketjuisen, yhden tai useamman, mieluummin yhden aktiivisen metyleeniryhmän sisältävän kytkentäkomponentin tähdettä.

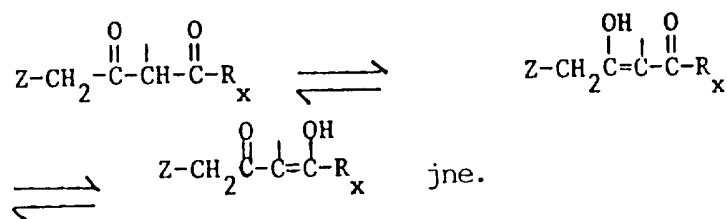
Esimerkiksi KK merkitsee kytkentäkomponentin tähdettä, joka on asetetikkahapon johdannainen, ennen kaikkea aseto-asetyyliamidi- tai -esterikytkentäkomponentin tähdettä.

Esimerkkeinä avoinketjuisista kytkentäkomponenteista, joissa on metyleeniryhmä, ovat esimerkiksi asetetikkahapon esterit ja amidit. Tällaiset esterit ja amidit voidaan valmistaa helposti saattamalla OH- ja NH-pitoiset yhdisteet reagoimaan diketeenin kanssa, kuten esimerkiksi on esitetty

julkaisussa Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Vol. 7, Teil 4, Sauerstoffverbindungen II.

Halogeenilla tarkoitetaan koko selityksessä fluoria, klooria, bromia tai jodia, mieluummin klooria tai bromia.

On tietenkin selvää, että asetetikkahappojohdannaisten tähteet voidaan kirjoittaa erilaisissa tautomeerissä muodoissa, esim.

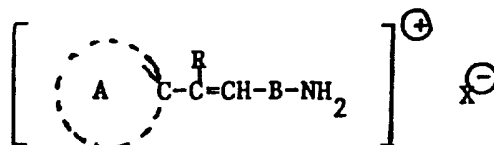


Jos käytetään jotakin näistä kirjoitustavoista, silloin tämä merkitsee tietenkin myös kaikkia mahdollisia tautomeerisiä muotoja.

Anioneina $x^\ominus$ tulevat kaavan (I) mukaisissa yhdisteissä kysymykseen väriaineille tavanomaiset värittömät orgaaniset ja epäorgaaniset anionit; esimerkiksi mainittakoon: kloridi, bromidi, jodidi, hydroksyyli, vetysulfaatti, sulfaatti, nitraatti, divetyfosfaatti, vetyfosfaatti, fosfaatti, karbonaatti, metosulfaatti, etosulfaatti, asetaatti, propionaatti, bentseenisulfonaatti, tolueenisulfonaatti, formiaatti, laktaatti, oksalaatti ja metoksiasetaatti; kuitenkin voi esiintyä myös erilaisten anionien seoksia.

Keksinnön mukaisten kaavan (I) metiini-atso-yhdisteiden varaus on määritelmän mukaisesti kationinen. Koska nämä yhdisteet voivat sisältää myös anionisia ryhmiä, kuten SO_3H - ja COOH -ryhmiä, on edellytyksenä, että kaikkien kationisten ja emäksisten ryhmien summa on vähintään 1 suurempi kuin kaikkien anionisten ryhmien summa.

Keksinnön mukaisten kaavan (I) metiini-atso-yhdisteiden valmistus tapahtuu tunnetulla tavalla, esimerkiksi siten, että kaavan



mukainen metiiniyhdiste diatsotoidaan ja kytketään kytkentäkomponenttiin HKK, jolloin yleisillä symboleilla on kaavan (I) yhteydessä esitetty merkitys.

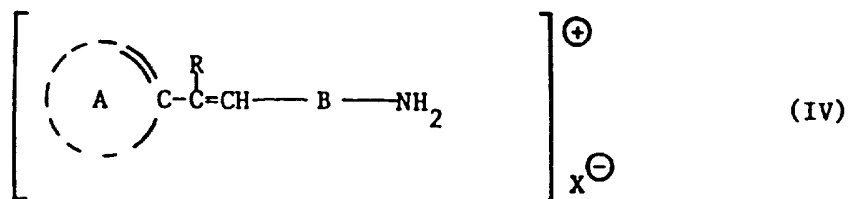
Diatsotointi ja kytkentäreaktio suoritetaan tavanomaisella tavalla, tarkoituksenmukaisesti vesipitoisessa, happamassa....heikosti alkalisessa väliaineessa.

Saadut, keksinnön mukaiset metiiniatsoyhdisteet eristetään tavanomaisella tavalla reaktioväliaineesta tai valmistusmenetelmää ohjataan niin, että saadaan heti käyttövalmis, konsentroitunut liuos.

Jos yhdiste eristetään, niin tapahtuu joko kuivatus tai eristetyistä pastasta valmistetaan suoraan haluttu liuos.

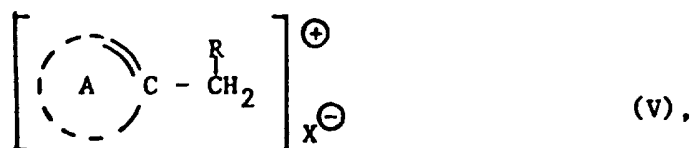
Kytkeäkomponentit H-KK ovat tunnettuja tai ne voidaan valmistaa tunnetulla tavalla. Viitataan alussa mainittuihin kytkentäkomponentteihin KK.

Kaavan



mukaiset metiiniyhdisteet ovat osittain tunnettuja (ks. esim.: DE-A-2 161 413; Zhurnal Obshchei Khimii, Vol. 43, Nr. 8, p. 1789-1794, elok. 1973; US-A 3 185 538, US-A 3 192 195, FR-A 1 391 408, DE-A 1 248 192) tai ne voidaan valmistaa tunnetulla tavalla.

Näitä yhdisteitä saadaan esimerkiksi, kun kaavan



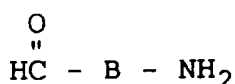
mukaisia kvartäärisuoloja, joissa tähteillä A, R ja X on esitetty merkitys, kondensoidaan mahdollisesti substituotujen aminobentsaldehydien tai aminonafthaldehydien tai niiden johdannaisten (esim. imoniumsuolojen) kanssa.

Kondensointi suoritetaan 20 - 140°C:n lämpötiloissa, mieluummin 50 - 110°C:ssa orgaanisessa liuottimessa. Liuottimiksi soveltuvat esimerkiksi alkoholit, kuten metanoli, etanoli, propanolit ja butanolit, edelleen bentsyylialkoholi, etikkahappoetyyliesteri, bentsoehappometyyliesteri, muura-haishappo, etikkahappo, C₂-C₅-glykolit, dimetyyliformamidi, dimetyyliasetamidi, tetrametyylivirtsa-aine, asetonitriili ja bentsonitriili. Kondensointireaktion kiihdyttämiseksi voidaan lisätä emäksisiä katalysaattoreita, kuten esimerkiksi trietyyliamiinia, pyridiiniä, piperidiiniä, N-etyylipiperidiiniä, N-metyylimorfoliiniä, alkalikarbonaatteja, alkali-asetaatteja ja epäorgaanisten tai orgaanisten typpiemästen asetaatteja, kuten ammoniumasetattia tai piperidiiniasetaattia.

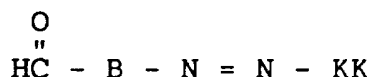
Kaavan V mukaiset kvartäärisuolat ovat tunnettuja tai ne voidaan valmistaa tunnetulla tavalla.

Aminoaldehydien vapaa aminoryhmä voidaan suojata mahdollisesti ennen kondensointia asetyyliryhmällä, joka lohkaistaan tämän jälkeen jälleen suorittamalla hapan saippuointi.

Keksinnön mukaisten metiiniatsoyhdisteiden valmistus voi tapahtua kuitenkin myös niin, että esim. ensin kaavan



mukainen aminobentsaldehydi tai aminonafthaldehydi diatsotoidaan ja kytketään kytkentäkomponenttiin KK-H ja saatu kaavan



mukainen atsoyhdiste kondensoidaan kaavan (V) mukaisen kvartäärisuolan kanssa. Kondensoinnin etusijalla olevat reaktioolosuhteet vastaavat niitä, jotka esitettiin edellä kaavan (IV) mukaisten yhdisteiden valmistuksen yhteydessä. Diatso-tointi ja kytkentä tapahtuvat tunnetulla tavalla.

Kaavan (I) mukaisia metiiniatsoyhdisteitä käytetään ennen kaikkea väriaineina kationisesti värjättävien alustojen, kun villan, silkin, nahan, happamien modifioitujen polyamidimateriaalien, polyakryylinitriilimateriaalien, emäksisesti värjättävien, modifioitujen polyesterimateriaalien, luonnollisten ja regeneroitujen selluloosamateriaalien, kuten puuvillan ja viskoosin värjäykseen, jolloin näillä yhdisteillä on hyvä imeytymiskyky ja saadaan erinomaiset värit, joilla on hyvä kestävyys; niille on ominaista etenkin niiden suuri värinvoimakkuus.

Keksinnön mukaisten kaavan (I) metiiniatsoväriaineiden eräs etusijalla oleva käyttö on käyttää niitä kaikenlaisen paperin, ennen kaikkea valkaistun, liimaamattoman ja liima-tun ligniinivapaan paperin värjäykseen. Aivan erityisesti yhdisteet soveltuvat liimaamattoman paperin (tissues) vär-jäykseen johtuen niiden hyvin korkeasta vakioaffiniteetistä tämän alustan suhteen.

Keksinnön mukaiset metiiniatsoyhdisteet imeytyvät erit-täin hyvin näihin alustoihin, jolloin jätevedet pysyvät vä-rittöminä, mikä on suuri tekninen ja ekologinen etu, etenkin tämän päivän jätevesilait huomioonottaen. Hyvä imeytymisaste on edullista myös sävyn hyvälle jäljennettävyydelle. Imeyty-misasteeseen ei vaikuta myöskään veden kovuus. Paperivärjäyk-sille on ennen kaikkea tunnusomaista niiden värinvoimakkuus, valonkestävyys ja korkea affiniteetti; niillä ei ole taipu-musta levitä, kun värjätty paperi saatetaan määrässä tilassa kosketuksiin kostean valkoisen paperin kanssa. Tämä ominai-suus on erittäin toivottu niin kutsuttujen tissue-papereiden

yhteydessä, joissa on ennakoitavissa, että värjätty paperi tulee määrässä tilassa (esim. kostutettuna vedellä, alkoholilla, tensidiliuoksella) kosketuksiin muiden pintojen kanssa, kuten tapahtuu esim. tekstiileissä tai paperissa, jotka on suojattava likaantumista vastaan.

Keksinnön mukaisten metiiniatsoväriaineiden korkea affiniteetti paperin suhteen ja suuri imeytymisnopeus ovat erittäin edullisia paperin jatkuvatoimisessa värjäyksessä ja mahdollistavat siten hyvin laajan käytön.

GB-patenttijulkaisussa 896 681 on sivulla 3 kuvattu väriaineet j ja k, jotka ovat rakenteeltaan läheisiä keksinnön mukaisille yhdisteille. Näitä yhdisteitä on verrattu keksinnön mukaisiin yhdisteisiin siten kuin seuraavassa koeselostuksessa on esitetty.

Koeselostus

Osa I

Testattiin seuraavat väriaineet:

Väriaine nro (1), joka on GB-patentin 896,681 sivulla 3 esitetyn esimerkin (j) mukainen yhdiste.

Väriaine nro (2), joka on GB-patentin 896,681 sivulla 3 olevan esimerkin (k) mukainen yhdiste.

Väriaine nro (3), joka on em. esimerkin (k) mukainen yhdiste, kytkentäaineena käytettiin kuitenkin p-asetoasetoluididia.

Väriaine nro (4), joka on em. esimerkin (j) mukainen yhdiste, styryylityypiheterosyklisenä välituotteena käytettiin kuitenkin 4-(p-asetamidostyryyli)-1-metyyli-pyridiniumia.

Väriaine nro (5), joka on em. esimerkin (k) mukainen yhdiste, styryylityypiheterosyklisenä välituotteena käytettiin kuitenkin 4-(-asetamidostyryyli)-1-metyyli-pyridiniumin metosulfaattia.

Väriaine nro (6), joka on em. esimerkin (k) mukainen yhdiste, styryylityypiheterosyklisenä välituotteena käytettiin

kuitenkin 4-(p-asetamidostyryyli)-1-metyyli-pyridiniumia ja kytkentäkomponenttina p-asetoasetotoluididia.

Väriaine nro (I), joka on tämän hakemuksen esimerkin 58 mukainen yhdiste.

Väriaine nro (II), joka on tämän hakemuksen esimerkin 61 mukainen yhdiste.

Väriaine nro (III), joka on tämän hakemuksen esimerkin 60 mukainen yhdiste.

Väriaine nro (IV), joka on tämän hakemuksen esimerkin 24 mukainen yhdiste.

Väriaine nro (V), joka on tämän hakemuksen esimerkin 28 mukainen yhdiste.

Väriaine nro (VI), joka on tämän hakemuksen esimerkin 27 mukainen yhdiste.

Osa II

Värjäysmenetelmä paperille

10 g kemiallisesti valkaistua ligniinitöntä selluloosaa upotetaan 500 ml:aan vettä 30 minuutin ajaksi, jonka jälkeen sekoitetaan edelleen 30 minuuttia. Suspension pH säädetään 2 N kloorivetyhapolla arvoon 6. Sen jälkeen lisätään 20 ml väri-liuosta, joka sisältää yhden väriaineista 1-6 tai I-VI sellaisena määränä, että saaduilla värjäyksillä on aina sama syvyysaste [0,2 CFU Color Force Units] ja pH säädetään taas arvoon 6. 15 minuutin imeytymisajan jälkeen värineste laimennetaan 200 ml:lla vettä, jonka pH on 6, ja sen jälkeen paperiarkit valmistetaan Franck-arkin-muodostimessa.

Valonkestävyyden määrittäminen

Edellä kuvatulla värjäysmenetelmällä saadut värjäystilkut laitettiin Xenon-Arc-lampun alle. Puolet jokaisesta värjätystä näytteestä altistettiin valolle kaikkiaan 30 tunnin ajaksi ja puolet peitettiin.

Värimuutoksen arviointi suoritettiin vertaamalla asteikon sinisellä skaalalla (katso alla olevaa):

Asteikko

väriaine	väriaineen määrä	värinkestävyys paperilla
1	0,19 %	1
2	0,22 %	1 - 2
3	0,20 %	1 - 2
4	0,17 %	< 1
5	0,19 %	1
6	0,20 %	1 - 2
I	0,20 %	2 - 3
II	0,20 %	3
III	0,25 %	3
IV	0,19 %	2
V	0,20 %	2 - 3
VI	0,16 %	2 - 3

Tulokset

Edellä esitetty taulukko todistaa, että tämän hakemuksen mukaiset väriaineet (I - VI) ovat selvästi ylivoimaisia GB-patentin 896,681 väriaineisiin (1 - 6) verrattuna mitä tulee valonkestävyyteen.

On painotettava, että jokainen tämän keksinnön mukainen väriaine (numeroitu I-VI) on noin kaksi kertaa niin kestävä kuin sitä edeltävä, tunnettu standardi, niin että väriaineella nro I on ainakin kaksi kertaa niin hyvä valonkestävyys kuin väriaineella nro 1, väriaineella nro II on ainakin kaksi kertaa niin hyvä valonkestävyys kuin väriaineella nro 2, jne.

Metiiniatsoväriaineita käytetään sekä jauhe- tai vast. granulaattivalmisteina että konsentroituja liuosten muodossa. Jauhevalmisteita käytetään tavanomaisella tavalla asetusmateriaalien, kuten natriumsulfaatin, natriumfosfaatin, natriumkloridin, natriumasetaatin kanssa pölynestoaaineiden läs-

näollessa tai metiiniatsoväriaineet toimitetaan markkinoille sumutuskuivatusvalmisteina. Konsentroidut liuokset voivat olla vesipitoisia tai orgaanis/vesipitoisia, jolloin käytetään tavanomaisia lisäaineita, kuten orgaanisia happoja, esim. etikkahappoa, muurahaishappoa, maitohappoa, amideja, kuten formamidia, dimetyyliformamidia, virtsa-ainetta, alkoholeja, kuten glykolia, diglykolia, diglykolieetteriä, ennen kaikkea metyyli- tai etyyllieetteriä.

Tällaisten nestemäisten valmisteiden eräs edullinen koostumus on esimerkiksi seuraava:

100 osaa kaavan (I) mukaista
metiiniatsoyhdistettä

1-100 osaa orgaanista happoa, kuten muurahais-, etikka-, maito-, sitruunahappoa

100-800 osaa vettä ja

0-500 osaa liukoiseksi tekevää ainetta (esim. glykoleja, kuten dietyleeniglykolia, trietyleeniglykolia, heksyleeniglykolia, glykolieetteriä, kuten metyyllisellosoivia, metyylikarbitolia, butyyli-polyglykolia, virtsa-ainetta, formamidia, dimetyyliformamidia).

Seuraavat esimerkit havainnollistavat lisää keksintöä sekä lähtötuotteiden valmistusta. Osat ja prosenttimäärät koskevat painoa, mikäli toisin ei ole esitetty.

A. Lähtötuotteet

Esimerkki 1:

a) 85,8 g N-metyyli-4-metyyli-pyridiniumkloridia ja 103,1 g 4-asetaminobentsaldehydiä suspendoidaan 720 ml:aan isopropanolia huoneenlämpötilassa. Lisätään 10 ml piperidiiniä ja kuumennetaan 2 tunnin ajan palautusjäähdyttäen. Annetaan ensin jäähtyä sekoittaen huoneenlämpötilaan ja jäähdytetään lopuksi vielä jäähauteessa. Sitten kellertävän ruskea kide-massa imusuodatetaan ja pestään kaikkiaan 150 ml:lla kylmää isopropanolia. Kuivatuksen jälkeen saadaan 155 g keltaista kidejauhetta.

b) 57,7 g kohdan a) mukaisesti saatua jauhetta kuumen-

netaan liuoksessa, jossa on 200 ml vettä ja 200 ml suolahappoa (32%), tunnin ajan palautusjäähdyttäen. Muodostunut keltainen liuos säädetään jäähtymisen jälkeen vedellä 493 g:n painoon. Tämä liuos käytetään tällaisenaan diatsotointiin, se sisältää kaavan

mukaisen yhdisteen.

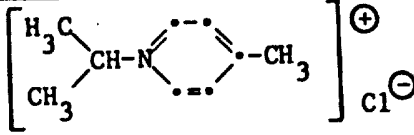
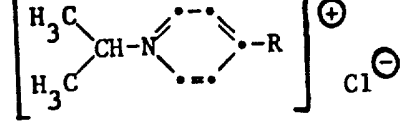
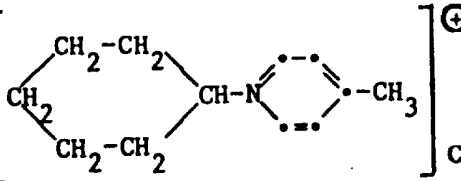
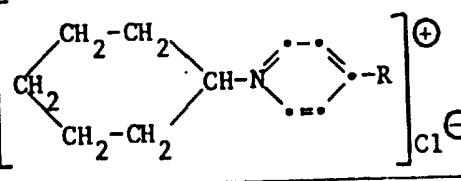
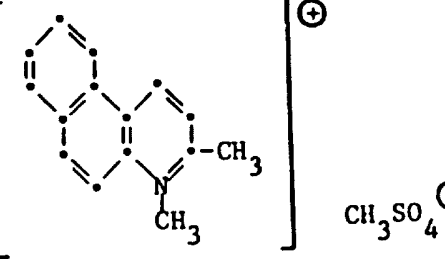
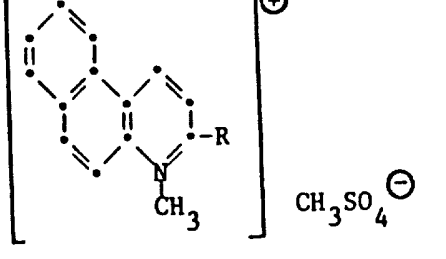
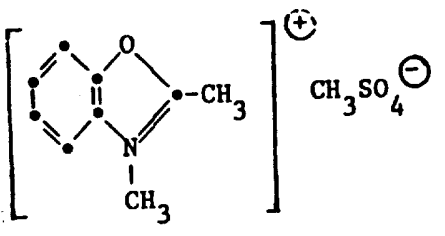
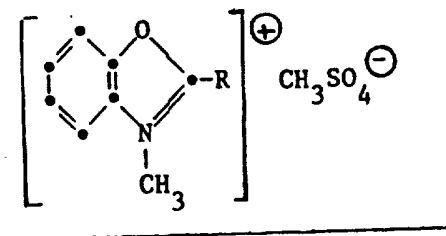
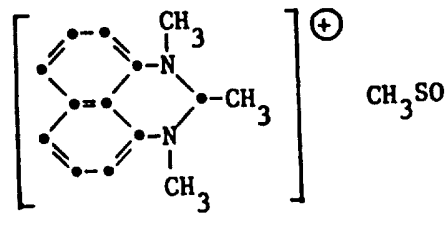
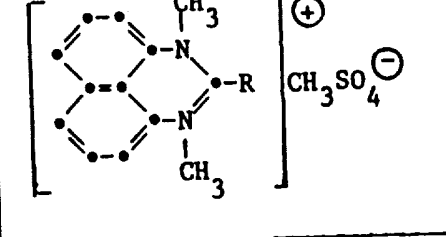
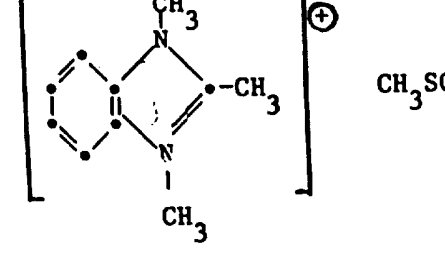
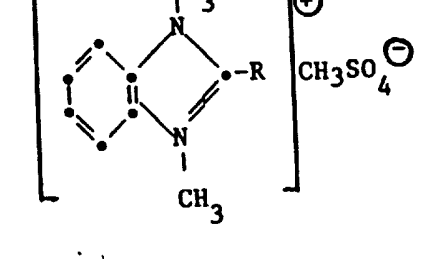
Esimerkit 2-13:

Jos korvataan esimerkissä 1a) N-metyyli-4-metyylipyridinium-kloridi taulukossa 1 sarakkeessa II esitetyillä kvar-täärisuoloilla ja menetellään muutoin samoin kuin esimerkissä 1, niin saadaan sarakkeessa III esitetyt tuotteet.

Taulukko I

I	II	III
Esim.	Kvartäärisuolat	Tuotteet $R = \text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$
2		
3		
4		
5		
6		
7		
8		

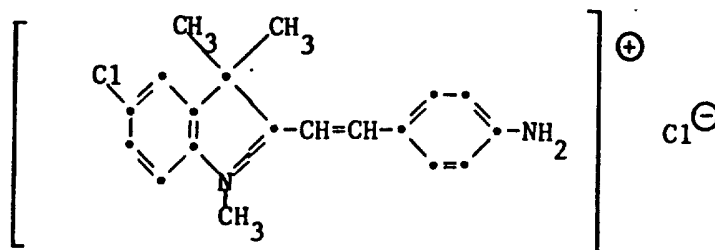
Taulukko I (jatkoa)

I	II	III
Esim.	Kvartäärisuolat	Tuotteet $R = -CH=CH-\text{C}_6\text{H}_4-NH_2$
9		
10		
11		
12		
13		
14		

Esimerkki 15:

24,5 g kloori-Fischer-emäksen (1,2,3,3-tetrametyyli-5-kloori-indoleniinin) hydrokloridia ja 17,3 g 4-asetaminobentsaldehydiä kuumennetaan 750 ml:ssa n-butanolia tunnin ajan palautusjäähdyttäen. Voimakkaan punainen liuos haihdutetaan kiertoahduttimessa n. 200 ml:n tilavuuteen ja saostetaan jäähtymisen jälkeen noin 600 ml:lla eetteriä. Saostunut tuote suodatetaan pois, pestään eetterillä ja kuivataan. Sadaan 41,3 g punaista jauhetta. Tätä kuumennetaan 400 ml:ssa vettä ja 400 ml:ssa kons. suolahappoa tunnin ajan palautusjäähdyttäen. Jäähtymisen jälkeen suodatetaan, pestään vedellä ja kuivataan.

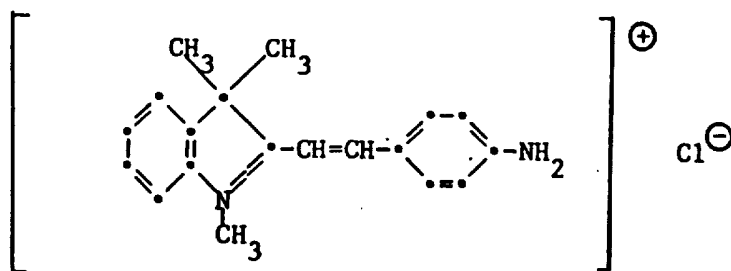
Sadaan 22,15 g kaavan



mukaista lähtötuotetta.

Esimerkki 16:

Esimerkin 15 mukaisesti valmistetaan Fischer-emäksestä kaavan



mukaista yhdistettä.

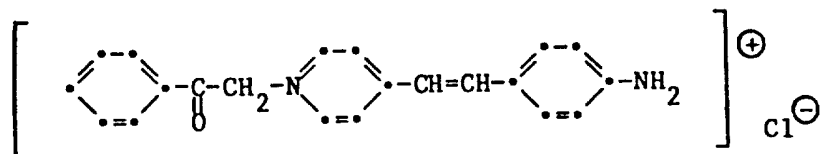
Esimerkki 17:

47,5 g 4-pikoliiniä kuumennetaan isopropanolin (150 ml) ja fenasylikloridin (81,3 g) kanssa autoklaavissa 3 tunnin kuluessa 150°C:seen. Jäähtymisen jälkeen ruskea suspensio

suodatetaan ja pestään hyvin eetterillä. Kuivatuksen jälkeen saadaan 113 g beigeä kidejauhetta.

49,5 g tätä jauhetta kuumennetaan 240 ml:ssa isopropanolia 4-asetaminobentsaldehydin (34,3 g) ja piperidiinin (3,5 ml) kanssa 32 tunnin ajan palautusjäähdyttären. Jäähauteessa suoritettun jäähdyttämisen jälkeen suodatetaan ja jäännös pestään pienellä määrällä isopropanolia. Jäännös kiteytetään uudelleen 300 ml:ssa n-butanolia; saadaan 44,6 g punaisenruskeaa jauhetta.

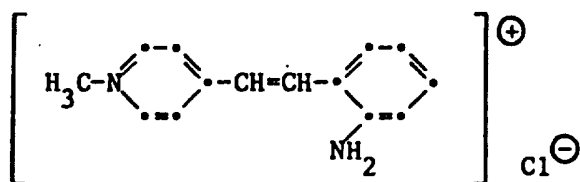
19,6 g tätä jauhetta liuotetaan 50 ml:aan kuumaa jääetikkaa ja sitten siihen lisätään 50 ml vettä ja 50 ml 32 %:ista suolahappoa. Pidetään tunnin ajan palautusjäähdytyksessä, minkä jälkeen sekoitetaan kylmäksi, jäähdytetään sitten jäähauteessa, suodatetaan ja pestään pienellä määrällä kylmää vettä. Kuivatuksen jälkeen saadaan 9,3 g kaavan



mukaista yhdistettä.

Esimerkki 18:

5,5 g N-metyyli-4-metyyli-pyridiniumkloridia, 5 g 2-aminobentsaldehydiä ja 0,65 ml piperidiiniä kuumennetaan 75 ml:ssa isopropanolia 5 tunnin ajan palautusjäähdyttären. Sitten tunnin kuluttua tislataan noin 70 ml liuotinta pois. Jäähtyneeseen, öljyiseen jäännökseen lisätään tipoittain sekoittaen hitaasti 400 ml asetonia ja sekoitetaan yön ajan. Jäännös suodatetaan pois, liuotetaan uudelleen 20 ml:aan metanolia, suodatetaan kirkkaaksi ja saostetaan jälleen 1 litralla asetonia. Saostunut jäännös suodatetaan ja kuivataan. Saadaan 4,5 g kaavan



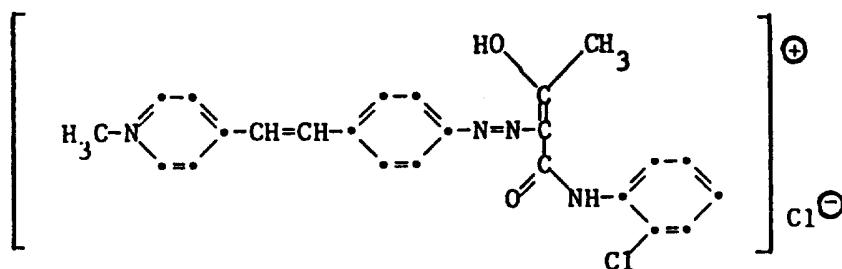
mukaista yhdistettä.

B. Lopputuotteet

Esimerkki 19:

12,8 g esimerkissä 1b esitettyä liuosta jäähdytetään 0-5°C:seen ja diatsotoidaan 5,0 ml:lla 1 N natriumnitriittiliuosta. Sekoitetaan 1/2 tuntia 0-5°C:ssa, minkä jälkeen hajotetaan mahdollinen nitriittiylimäärä pienellä määrällä sulfamiinihappoa. Saadaan keltainen liuos.

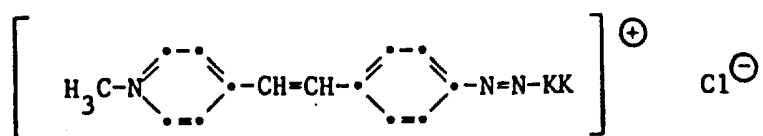
Tämä diatsoliuos lisätään 1,1 g:aan asetetikkahappo-2-kloorianilidia, joka on liuotettu 30 ml:aan dimetyyliformamiidin ja veden 1:1-seosta. Muodostuu heikosti oranssinkeltainen liuos. Nyt pH saatetaan kiteisellä Na-asetaatilla suunnilleen arvoon 4-5. Väriaine saostuu tällöin kiteisessä muodossa. Sekoitetaan 2 tunnin ajan huoneenlämpötilassa, suodatetaan pois ja pestään 5 %:isella NaCl-liuoksella. Kuivatuksen jälkeen saadaan kaavan



mukainen yhdiste keltaisena jauheena, joka on erittäin vesiliukoinen ja soveltuu erinomaisesti paperin ja polyakryylnitriilin värjäykseen hieman vihertävästi keltaisissa värisävyissä.

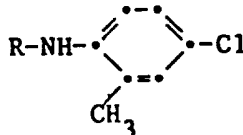
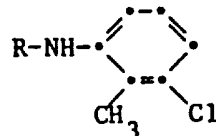
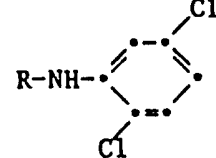
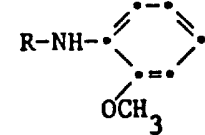
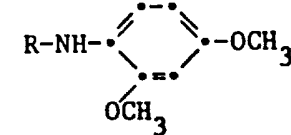
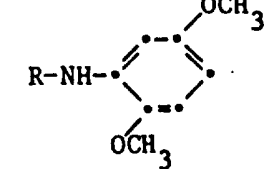
Esimerkit 20-50:

Menetellään esimerkissä 19 esitetyllä tavalla, mutta käytetään kuitenkin taulukossa 2 sarakkeessa II esitettyjä kytkentäkomponentteja, jolloin saadaan kaavan

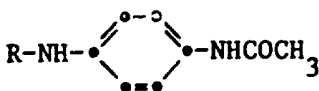
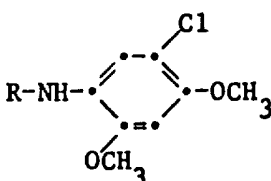
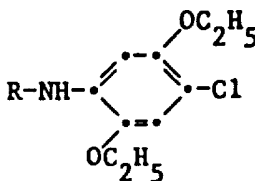
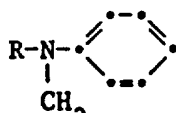
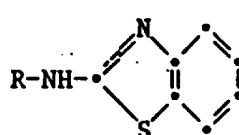
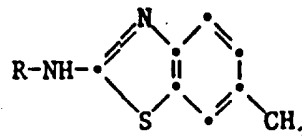


mukaisia yhdisteitä, joiden sävy paperilla ja polyakryylinitriilillä on esitetty sarakkeessa III.

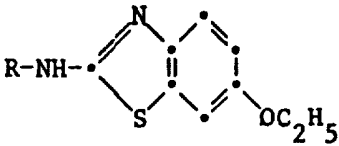
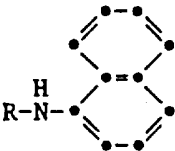
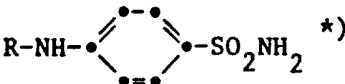
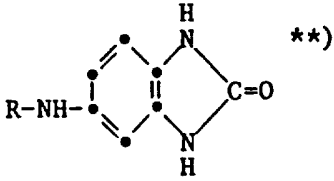
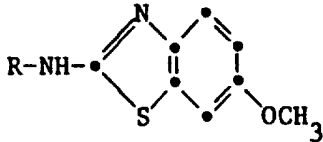
Taulukko 2

I	II	III
Esim. Nr.	H-KK (R = CH ₃ COCH ₂ CO-)	Sävy
20	R-NH-  -Cl	keltainen
21	R-NH-  -Cl	keltainen
22	R-NH-  -Cl	keltainen
23	R-NH-  -Cl	keltainen
24	R-NH-  -Cl	keltainen
25	R-NH-  -OCH ₃	kullankeltainen
26	R-NH-  -OCH ₃	keltainen

Taulukko 2 (jatkoa)

I	II	III
Esim. Nr.	H-KK (R = CH ₃ COCH ₂ CO-)	Sävy
27		keltainen
28		keltainen
29		keltainen
30		keltainen
31		punertavan keltainen
32		keltainen
33		keltainen
34		keltainen

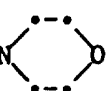
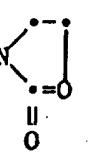
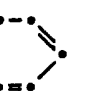
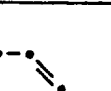
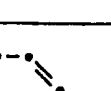
Taulukko 2 (jatkoa)

I	II	III
Esim. Nr.	H-KK (R = CH ₃ COCH ₂ CO-)	Sävy
35		keltainen
36	R-NH ₂	keltainen
37		keltainen
38		keltainen
39		keltainen
40		keltainen

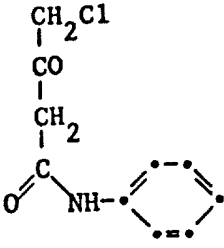
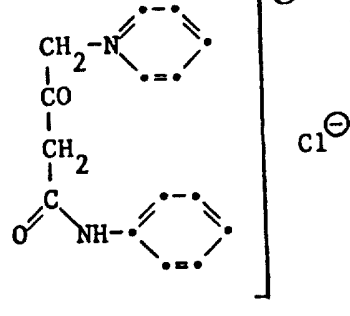
*) Sulamispiste : 194-198°C

**) Sulamispiste : 225-230°C

Taulukko 2 (jatkoa)

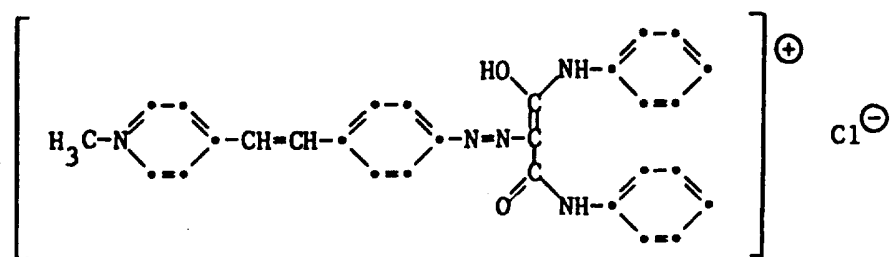
I	II	III
Esim. Nr.	H-KK (R = CH ₃ COCH ₂ CO-)	Sävy
41	R-NH-CH ₂ - 	keltainen
42	R-NH-CH ₂ - 	keltainen
43	R-NH- 	keltainen
44	R-N- 	keltainen
45	R-N- 	keltainen
46	R-NH-C(=O)- 	vihertävän keltainen
47	R-OCH ₂ - 	keltainen
48	R-O- 	keltainen

Taulukko 2 (jatkoa)

I	II	III
Esim. Nr.	H-KK (R = CH ₃ COCH ₂ CO-)	Sävy
49		punertavan keltainen
50		keltainen

Esimerkki 51:

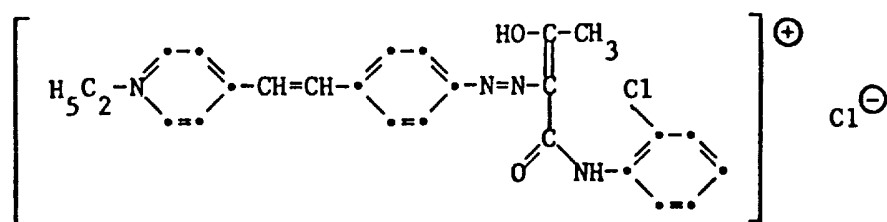
Diatsotoidaan esimerkin 1b mukainen yhdiste ja kaadetaan se liuokseen, jossa on 1,27 g malonihappodianilidia (US-A-3 252 968) 30 ml:ssa dimetyyliformamidia. Pidetään 15-20°C:ssa ja säädetään pH vedettömällä Na-asetaatilla arvoon 5. Sekoitetaan 2 tunnin ajan huoneenlämpötilassa, lisätään sitten 30 ml vettä, suodatetaan ja pestään vedellä. Kuivatuksen jälkeen saadaan 1,75 g kaavan



mukaista väriainetta, jolla paperi voidaan värjätä loistavalla punertavan keltaisella sävyllä. Väriaineen sulamispiste 210-215°C.

Esimerkki 52:

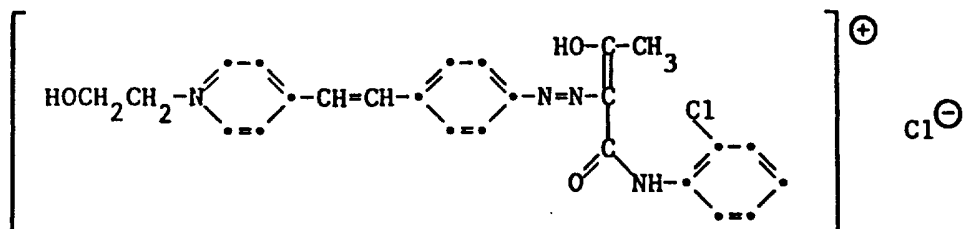
Jos esimerkissä 19 käytetään esimerkin 1 mukaisen lähtöyhdisteen sijasta esimerkin 5 mukaista lähtöyhdistettä, niin saadaan kaavan



mukainen yhdiste. Se värjää paperin keltaisella sävyllä, joka on hivenen punaisempi kuin vastaava esimerkin 19 väriaine.

Esimerkki 53:

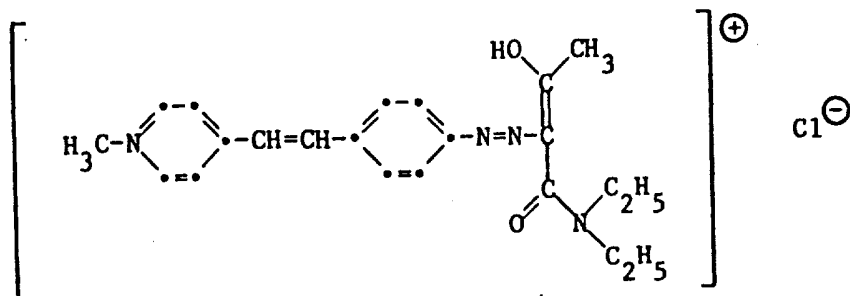
Jos korvataan esimerkissä 19 esimerkin 1 mukainen lähtöyhdiste esimerkin 6 mukaisella lähtöyhdisteellä, niin saadaan kaavan



mukainen yhdiste. Se värjää paperin keltaisella sävyllä, joka on puolestaan hivenen punaisempi kuin esimerkin 52 mukaisen väriaineen sävy.

Esimerkki 54:

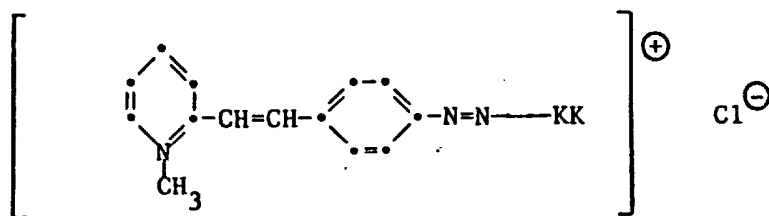
Jos korvataan esimerkissä 19 asetetikkahappo-2-kloorianilidi 0,8 g:lla asetetikkahappo-dietyyliamidia, joka on liuotettu 10 ml:aan vettä ja 0,5 ml:aan suolahappoa (32 %), niin saadaan 3,1 g kaavan



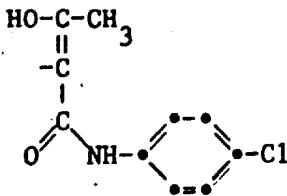
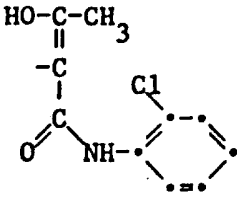
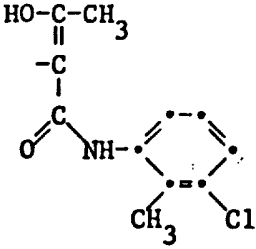
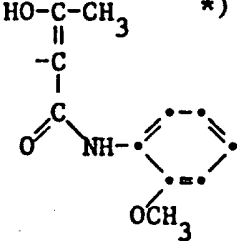
mukaista väriainetta. Tämä väriaine värjää polyakryyliniiriin loistavalla vihertävän keltaisella sävyllä.

Esimerkit 55-68:

Jos esimerkeissä 20, 19, 22, 24, 33, 27, 28, 25, 26, 37, 30, 39, 40 ja 46 esimerkin 1b) mukainen lähtöaine korvataan esimerkin 2 mukaisella lähtötuotteella, niin saadaan kaavan



mukaiset väriaineet.

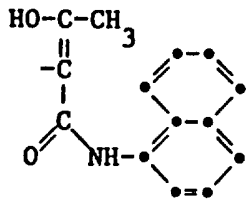
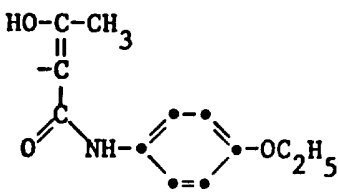
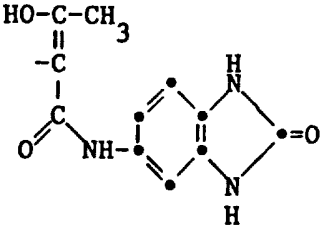
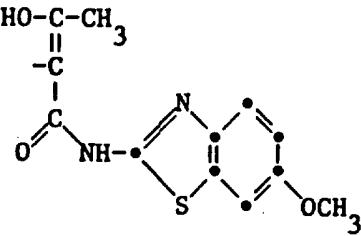
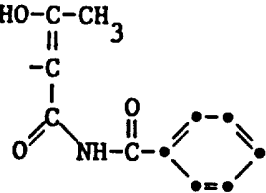
	KK
Esimerkki 55	
Esimerkki 56	
Esimerkki 57	
Esimerkki 58	 *)

*) Sulamispiste: 244-248°C

	KK
Esimerkki 59	$ \begin{array}{c} \text{HO}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \parallel \\ -\text{C}- \\ \\ \text{O}=\text{C}-\text{NH}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N} \end{array} $
Esimerkki 60	$ \begin{array}{c} \text{HO}-\text{C}-\text{CH}_3 \quad *) \\ \parallel \\ -\text{C}- \\ \\ \text{O}=\text{C}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_2-\text{NHCOCH}_3 \end{array} $
Esimerkki 61	$ \begin{array}{c} \text{HO}-\text{C}-\text{CH}_3 \quad **) \\ \parallel \\ -\text{C}- \\ \\ \text{O}=\text{C}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_2-\text{OCH}_3 \end{array} $
Esimerkki 62	$ \begin{array}{c} \text{HO}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \parallel \\ -\text{C}- \\ \\ \text{O}=\text{C}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_2-\text{OCH}_3 \\ \quad \quad \quad \text{OCH}_3 \end{array} $
Esimerkki 63	$ \begin{array}{c} \text{HO}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \parallel \\ -\text{C}- \\ \\ \text{O}=\text{C}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_2-\text{OCH}_3 \\ \quad \quad \quad \text{OCH}_3 \end{array} $

*) Sulamispiste : 114-118°C

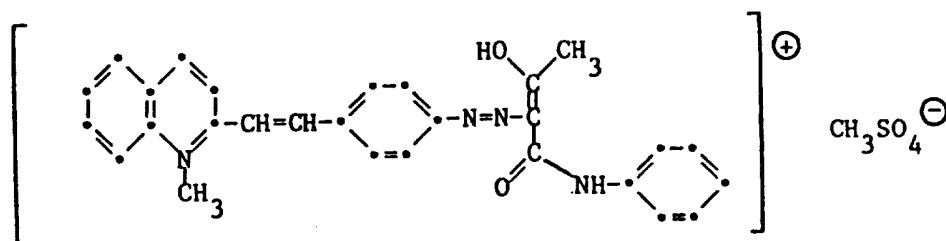
**) Sulamispiste:180-185°C

	KK
Esim. 64	
Esim. 65	
Esim. 66	
Esim. 67	
Esim. 68	

Näiden tuotteiden sävy on paperilla hieman hypsokromisesti siirtynyt vastaaviin 4-pikoliini-väriaineisiin verrattuna.

Esimerkki 69:

19,1 g esimerkissä 4 saatua suolahappoista suspensiota keitetään lyhyesti ja tällöin se liukenee. Kaadetaan 25 g:aan jäätä, jäädytetään tämän lisäksi jäähauteessa ja lisätään 5 ml 1 N natriumnitriittiliuosta. Sekoitetaan puoli tuntia 0-5°C:ssa, minkä jälkeen lähes kaikki on liuennut. Tämä diatsoliuos suodatetaan kirkkaaksi lasivillan läpi ja kaadetaan liuokseen, jossa on 0,9 g asetetikkahappoanilidia, joka on liuotettu 30 ml:aan dimetyyliformamidia ja 30 ml:aan vettä. pH saatetaan kiteisellä natriumasetaatilla arvoon 4-5 ja sekoitetaan 2 tunnin ajan huoneenlämpötilassa. Hyvin hieno suspensio suodatetaan ja pestään 5 %:isella NaCl-liuoksella. Saadaan 2,4 g kaavan

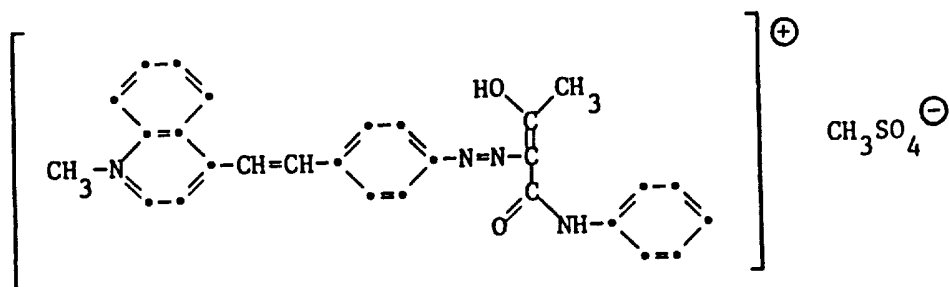


mukaista väriainetta. Sulamispiste: 210-220°C.

Tämä värjää paperin epätavallisen loistavalla keltaisen-oranssilla sävyllä. Polyakryylnitriilillä se tuottaa puhtaasti fluoresoivan kullankeltaisen värin.

Esimerkki 70:

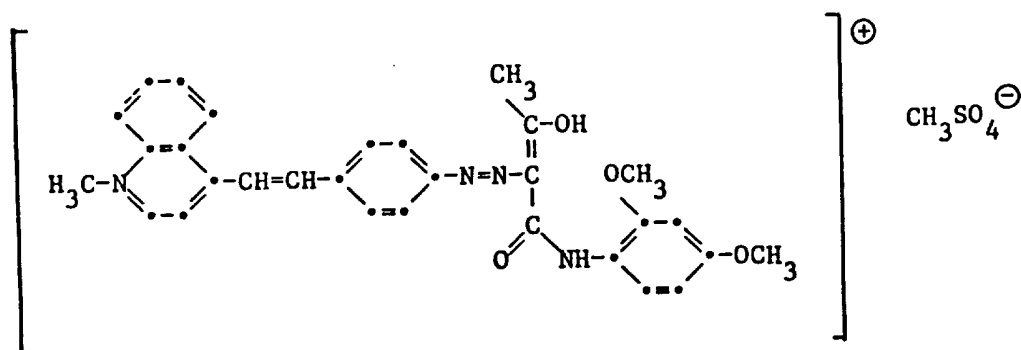
Jos korvataan esimerkissä 69 esimerkin 4 mukainen lähtötuote esimerkin 3 mukaisen lähtötuotteen suspensiolla, menettellään muutoin samoin kuin esimerkissä 69 ja lisätään ennen suodatusta vielä 20 g keittosuolaa, niin saadaan 1,6 g kaavan



mukaista väriainetta (sulamispiste: 165-170°C), joka värjää sekä paperin että polyakryylnitriilin fluoresoivalla oranssilla sävyllä, hieman batokromisemmin kuin esimerkin 69 väriaine.

Esimerkki 71:

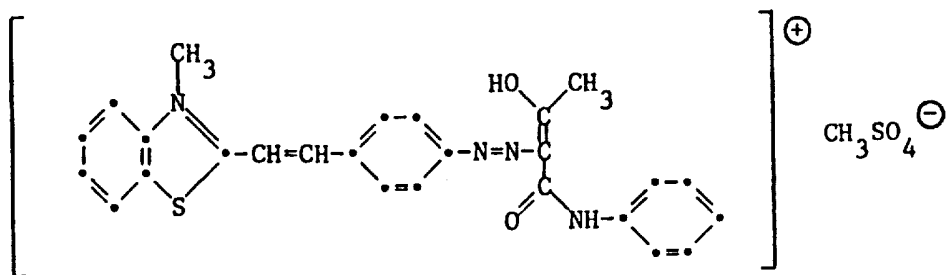
Jos korvataan esimerkissä 70 asetetikkahappoanilidi 2,4-dimetoksi-asetetikkahappoanilidilla, niin saadaan kaavan



mukainen väriaine, joka värjää paperin ruskeanoranssilla sävyllä.

Esimerkki 72:

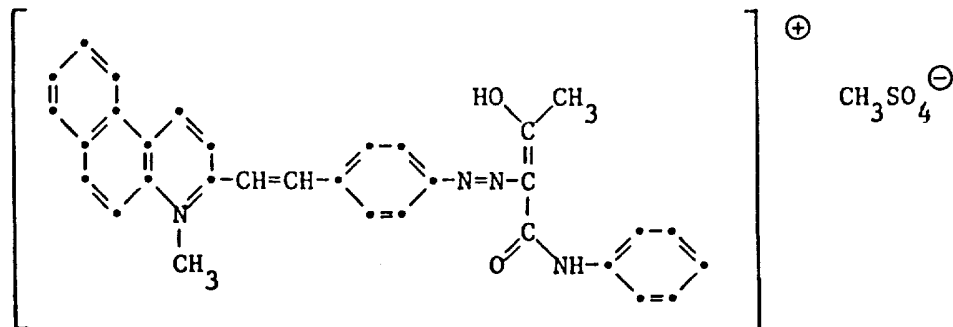
19,5 g esimerkin 9 mukaista suolahappoista suspensiota laimennetaan 45 ml:lla vettä ja siihen lisätään 0-5°C:ssa 5 ml 1 N natriumnitriittiliuosta; sitten sekoitetaan 3 tunnin ajan 0-5°C:ssa; muodostuu oranssinkeltainen liuos. Tämä kaadetaan liuokseen, jossa on 0,9 g asetetikkahappoanilidia 15 ml:ssa dimetyyliformamidia ja 15 ml:ssa vettä, ja pH saateetaan kiteisellä natriumasetaatilla arvoon 4-5. Sekoitetaan vielä tunnin ajan huoneenlämpötilassa, suodatetaan ja pestään 5 %:isella NaCl-liuoksella. Kuivatuksen jälkeen saadaan 2,6 g kaavan



mukaista väriainetta, joka värjää paperin loistavalla oranssilla värillä.

Esimerkki 73:

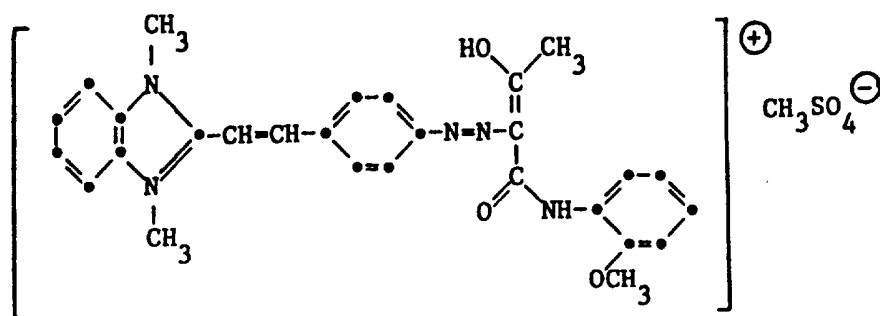
Jos korvataan esimerkissä 69 esimerkin 4 mukainen lähtötuote esimerkin 11 mukaisella lähtötuotteella, niin saadaan kaavan



mukainen väriaine, joka värjää polyakryylnitriilin loistavan oranssilla sävyllä.

Esimerkki 74:

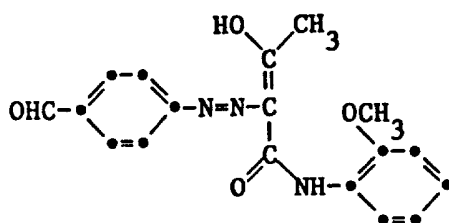
2,8 g esimerkin 13a mukaista lähtötuotetta diatsotoidaan 50 ml:ssa vettä ja 2,25 ml:ssa 30 %:sta suolahappoa tavanomaisen menetelmän mukaisesti natriumnitriitillä. Diatsoliuos kaadetaan liuokseen, jossa on 1,44 g asetoaset-o-anisidiä, joka on liuotettu 20 ml:aan dimetyyliformamidia ja 20 ml:aan vettä, ja pH saatetaan natriumasetaatilla arvoon 5,2. Sekoitetaan 3 tunnin ajan, minkä jälkeen suodatetaan, pestään pienellä määrällä 5 %:ista soolia ja kuivataan. Saadaan 4,1 g kaavan



mukaista yhdistettä, joka värjää paperin loistavan keltaisella värisävyllä, jossa on hyvä värinkestävyys.

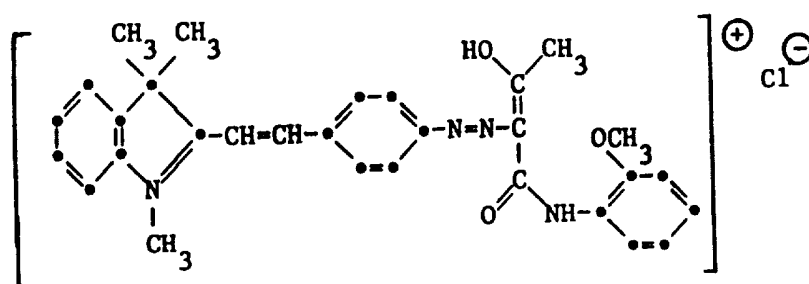
Esimerkki 75:

1,21 g 4-aminobentsaldehydiä (valmistettu julkaisun DE-A-86874 mukaisesti) sekoitetaan 15 ml:aan vettä ja 3 ml:aan 30 %:ista suolahappoa. Jäähdytetään 0-5°C:seen, minkä jälkeen lisätään 10 ml 1 N natriumnitriittiliuosta. Sekoitetaan 30 minuutin ajan, minkä jälkeen diatsoliuos suodatetaan kirkkaaksi ja kaadetaan liuokseen, jossa on 2,12 g asetoaseto-anisididiä 30 ml:ssa dimetyyliformamidia ja 30 ml:ssa vettä. Muutamien minuuttien kuluttua saostuu oranssinkeltainen sakka. PH saatetaan nyt natriumasetaatilla arvoon 4,5. Sekoitetaan puolen tunnin ajan, suodatetaan ja pestään runsaalla vedellä. Kuivatuksen jälkeen saadaan 2,6 g kaavan



mukaista yhdistettä keltaisena jauheena. Se voidaan kiteyttää uudelleen n-butanolista.

1,7 g tätä jauhetta kuumennetaan Fischer-emäksen hydrokloridin (1,15 g) kanssa 25 ml:ssa n-butanolia 5 tunnin ajan palautusjäähdyttäen. Tumman oranssipunaisesta liuoksesta saostuu jäähtyessä sakka. Tämä imusuodatetaan ja pestään butanolilla. Kuivatuksen jälkeen saadaan 1,9 g kaavan



mukaista yhdistettä (sulamispiste 225-228°C), joka värjää paperin loistavalla oranssilla värillä, jossa on hyvä valonkestävyys.

Esimerkki 76:

0,2 g esimerkin 24 mukaisesti valmistettua väriainetta vaivataan 2 g:aan 40 %:sta etikkahappoa ja saatetaan liuokseksi lisäämällä 4000 ml kuumaa vettä. Lisätään vielä 1 g natriumasetaattia ja 2 g dimetyylisulfaattilla kvaternoitua liitostuotetta, jossa on 15-20 ekvivalenttia etyleenioksidia ja N-oktadekyylidietyleenitriamiinia, ja kutistetaan 100 g:lla polyakryylnitriilikudosta 60°C:ssa. 30 minuutin kuluessa haude kuumennetaan 100°C:seen ja värjätään sitten keittäen 90 minuutin kuluessa. Tämän jälkeen värikylvyn annetaan jäähtyä 30 minuutin kuluessa 60°C:seen. Näin värjätty materiaali otetaan sitten pois ja huuhdotaan tämän jälkeen haalealla ja kylmällä vedellä. Saadaan vihertävän keltaisesti värjätty polyakryylnitriilikudos. Värjäyksellä on hyvä valonkestävyys.

Esimerkki 77:

Polyakryylnitriili-sekapolymeraatti, joka koostuu 93 %:sta akryylnitriiliä ja 7 %:sta vinyyliasetaattia, liuotetaan dimetyyliasetamidissa 15 %:sesti. Kehruumassa suulakepuristetaan saostuskylpyyn, joka koostuu 40 %:sta dimetyyliasetamidia ja 60 %:sta vettä. Tämän jälkeen muodostunut touvi venytetään tunnettujen menetelmien mukaisesti ja vapautetaan dimetyyliasetamidista huuhtomalla kuumalla ja kylmällä vedellä.

Tämä märkä touvi värjätään upottamalla 42°C:een kylpyyn, jossa on seuraava koostumus:

4,5 g/l esimerkin 33 mukaista väriainetta
pH 4,5 etikkahapolla.

Kuitukaapelin ja värikylvyn välinen kosketusaika on 3-5 sekuntia. Tämän jälkeen ylimääräinen värikylpy puristetaan pois ja touvi ohjataan kuivatuslaitteeseen. Saadaan keltaiseksi värjäytynyt kuitukaapeli, jolla on hyvät värinkestävyydet.

Esimerkki 78:

Valmistetaan painotahna, joka sisältää
10 g esimerkin 26 mukaisesti saatua väriainetta,
30 g tiodiglykolia,
20 ml etikkahappoa (80 %:ista),
350 ml kiehuvaa vettä,
500 g johanneksenleipäpuun ydinjauhositkua,
30 g viinihappoa,
15 g di-(β -syaanietyyli)-formamidia ja
30 g naftaliinisulfonihappoformaldehydi-kondensointituotetta.

Tällä painotahnalla painettu polyakryylnitriilikudos kiinnitetään tämän jälkeen HT-riippusilmukkahöyryttimellä 20 - 30 minuutin ajan 101-103°C:ssa ja viimeistellään tavanomaisella tavalla. Saadaan keltainen painatus.

Esimerkki 79:

Valmistetaan paperiraina valkaistusta pyökkisulfiitista (22° SR) keskeytymättä toimivalla laboratoriopaperikoneella. Kymmenen sekuntia ennen massan syöttöä viiralle esimerkin 60 mukaisen väriaineen vesipitoinen liuos lisätään voimakkaassa turbulenssissa jatkuvasti hienomassaan (0,2 %:inen värjäys, värikylpysuhde 1:400, vedenkovuus 10° dH, pH 6, lämpötila 20°C).

Paperirainalle muodostuu vihertävän keltainen sävy. Jätevesi on täysin väritön.

Esimerkki 80:

Sekoitetaan 50 g kemiallisesti valkaistua pyökkisulfiittia ja 50 g valkaistua mäntysulfiittia (jauhatusaste 22° SR) ja 0,2 g esimerkin 39 mukaista vedessä olevaa väriainetta

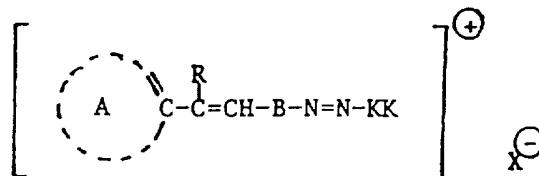
(pH 6, veden kovuus 10° dH, lämpötila 20°C, värikylpysuhde 1:40). Sekoitetaan 15 minuuttia, minkä jälkeen valmistetaan paperiarkkeja Frank-arkinmuodostimessa.

Paperi on värjäytynyt hyvin voimakkaalla vihertävän keltaisella sävyllä. Jätevesi on täysin väritön. Imeytymisaste saavuttaa käytännöllisesti katsoen 100 %. Märkävärinkestävyydet ovat erinomaiset.

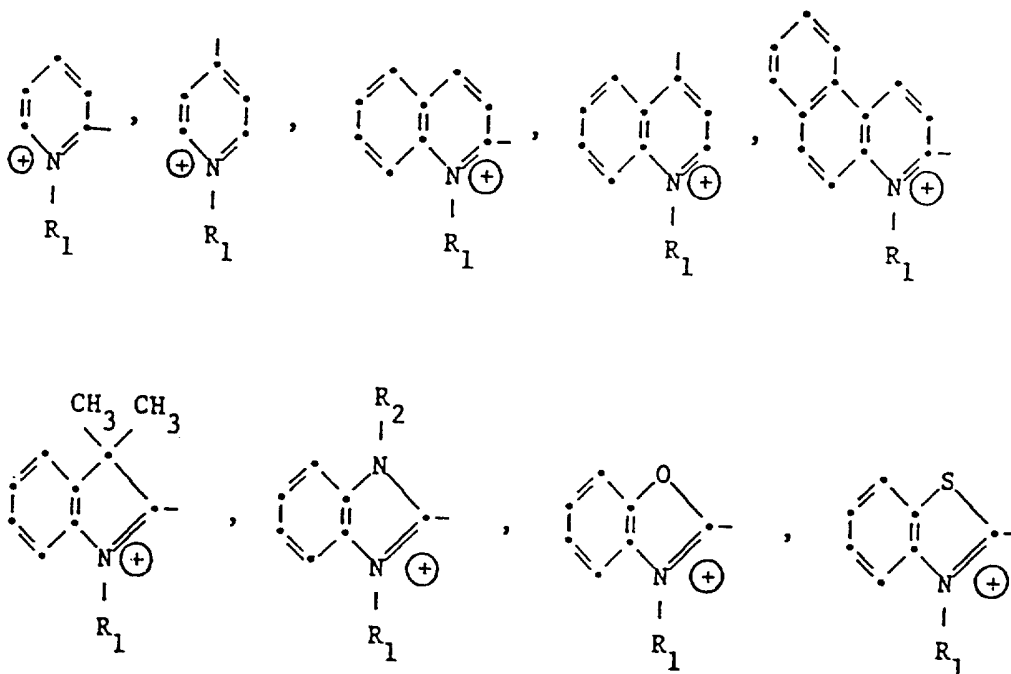
Jos käytetään esimerkeissä 76-80 muita esimerkkien 19-75 mukaisia yhdisteitä väriaineina, niin saadaan samoin hyvät ja kestävät värjäykset kulloinkin kyseessä olevilla alustoilla.

Patenttivaatimukset:

1. Kaavan



mukaiset metiiniatsoyhdisteet, jossa kaavassa A merkitsee täydennystä johonkin seuraavista renkaista



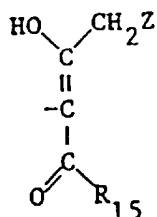
joissa R₁ ja R₂ merkitsevät toisistaan riippumatta C₁-C₈-alkyyliä, jolloin alkyyliketju voi olla substituoitu hydroksilla,

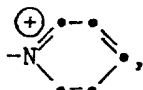
R merkitsee vetyä,

B merkitsee fenyleeniä,

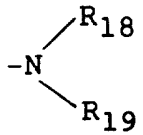
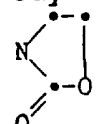
X⁻ merkitsee anionia ja

KK merkitsee tähdettä, jonka kaava on

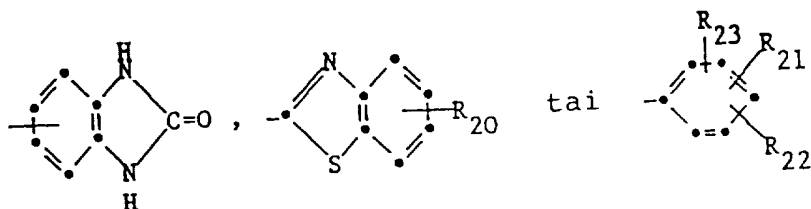


jossa Z merkitsee vetyä, halogeenia tai ryhmää ,

mieluummin vetyä, ja R_{15} merkitsee tähdettä $-\text{OR}_{16}$, jossa R_{16} merkitsee C_1 - C_4 -alkyyliä tai fenyyliä, tai tähdettä $-\text{NH}-\text{R}_{17}$

tai , jossa R_{18} merkitsee C_1 - C_4 -alkyyliä, R_{19} merkitsee C_1 - C_4 -alkyyliä tai fenyyliä tai R_{18} ja R_{19} yhdessä merkitsevät täydennystä morfoliini-, piperidiini-, pyrroliidiini- tai -renkaaseen ja R_{17} merkitsee vetyä, C_1 - C_4 -

alkyyliä, fenyyli- $(\text{C}_1$ - $\text{C}_4)$ -alkyyliä, sykloheksyyliä, sykloheksyyli- $(\text{C}_1$ - $\text{C}_4)$ -alkyyliä, bentsoyyliä, naftyyliä tai ryhmää, jonka kaava on

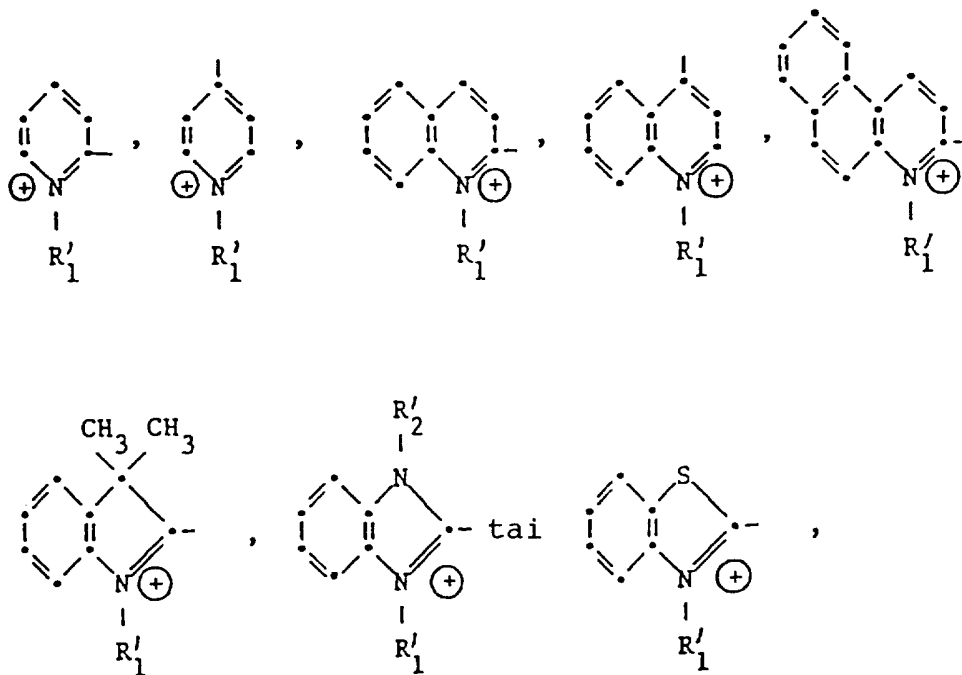


joissa R_{20} merkitsee vetyä, halogeenia, C_1 - C_4 -alkyyliä tai C_1 - C_4 -alkoksia, R_{21} merkitsee vetyä, halogeenia, C_1 - C_4 -alkyyliä, C_1 - C_4 -alkoksia, $-\text{NHCO}-(\text{C}_1$ - $\text{C}_4)$ -alkyyliä tai $-\text{SO}_2\text{NH}_2$:ta, R_{22} merkitsee vetyä, halogeenia, C_1 - C_4 -alkyyliä tai C_1 - C_4 -alkoksia ja R_{23} merkitsee vetyä tai halogeenia, jolloin siinä tapauksessa, että A merkitsee täydennystä pyridiniumrenkaaseen, KK ei voi merkitä substituomattoman tai aniliinirenkaassa alkyyli-substituoidun asetoasetanilidin tähdettä.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukaiset metiiniatsoyhdisteet,

joissa B merkitsee 1,4-fenyleeniä.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukaiset metiiniatsoyhdisteet, joissa A merkitsee täydennystä johonkin seuraavista renkaista



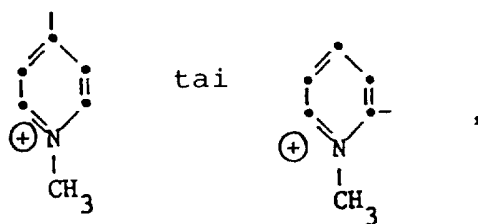
joissa R_1' ja R_2' merkitsevät toisistaan riippumatta C_1 - C_4 -alkyyliä tai hydroksialkyyliä.

4. Patenttivaatimuksen 3 mukaiset metiiniatsoyhdisteet, joissa A merkitsee täydennystä pyridinium- tai 3,3-dimetyyli-indoleniniumrenkaaseen, jossa R_1 merkitsee metyyliä.

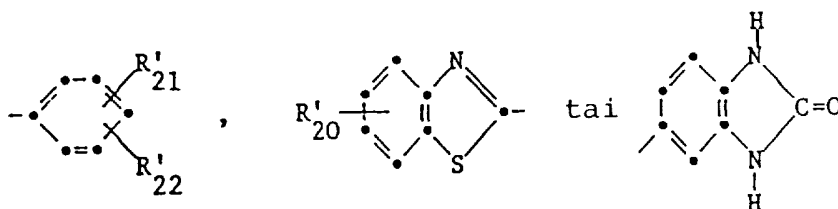
5. Patenttivaatimuksen 1 mukaiset metiiniatsoyhdisteet, joissa Z merkitsee vetyä.

6. Patenttivaatimuksen 1 mukaiset metiiniatsoyhdisteet, joissa ainakin yksi tähteistä R_{21} , R_{22} ja R_{23} poikkeaa vedystä ja C_1 - C_4 -alkyylistä.

7. Patenttivaatimuksen 1 mukaiset metiiniatsoyhdisteet, joissa A merkitsee täydennystä kaavan

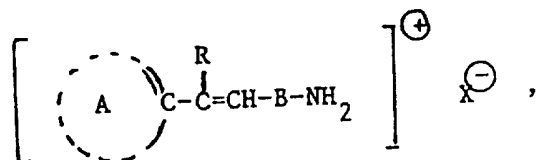


mukaiseen renkaaseen, B merkitsee 1,4-fenyleeniä, Z merkitsee vetyä ja R₁₅ merkitsee ryhmää -NH-R₁₇', jossa R₁₇' merkitsee bentsoyyliä, naftyyliä tai ryhmää



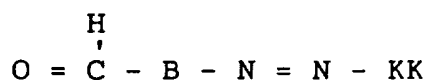
jolloin R₂₁' merkitsee C₁-C₄-alkoksia tai NHCO-(C₁-C₄)-alkyyliä ja R₂₂' merkitsee vetyä, C₁-C₄-alkyyliä tai C₁-C₄-alkoksia ja R₂₀' merkitsee vetyä tai C₁-C₄-alkoksia.

8. Menetelmä patenttivaatimuksessa 1 määriteltujen metiiniatsoyhdisteiden valmistamiseksi, tunnettu siitä, että kaavan

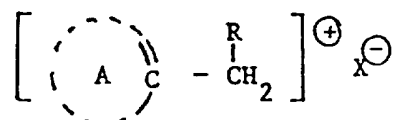


mukaiset metiiniyhdisteet, joissa yleisillä symboleilla on patenttivaatimuksessa 1 määritellyt merkitykset, diatsotoidaan ja kytketään kytkentäkomponenttiin HKK, jolloin symbolilla KK on patenttivaatimuksessa 1 määritelty merkitys.

9. Menetelmä patenttivaatimuksessa 1 määriteltujen metiiniatsoyhdisteiden valmistamiseksi, tunnettu siitä, että kaavan



mukainen atsoyhdiste kondensoidaan kaavan

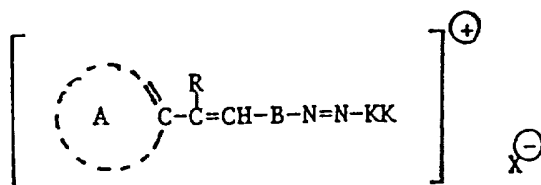


mukaisen yhdisteen kanssa, jolloin yleisillä symboleilla on patenttivaatimuksessa 1 määritellyt merkitykset.

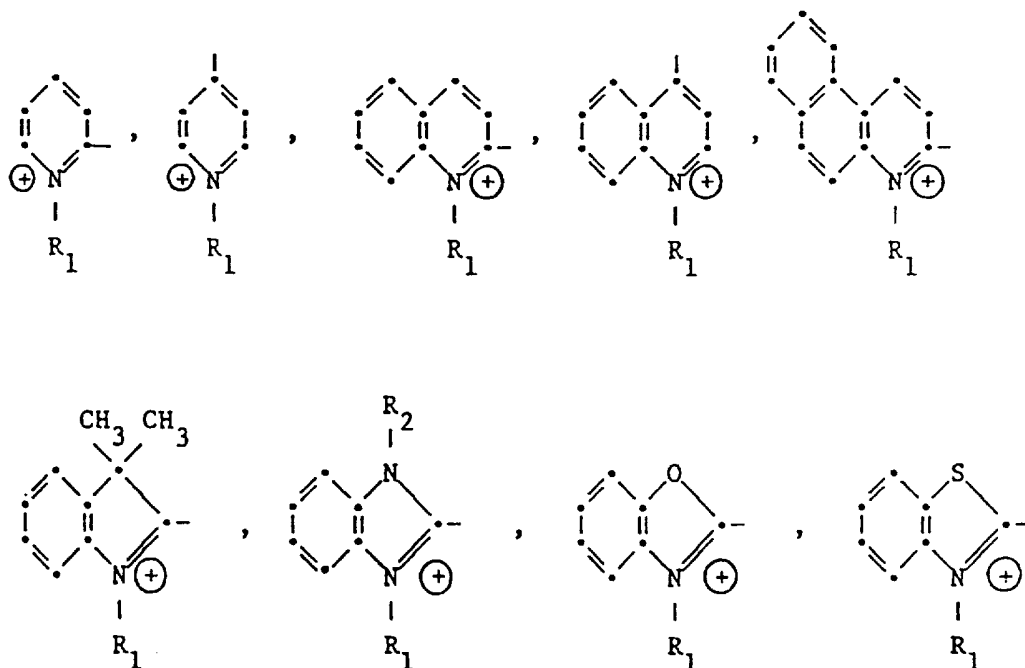
10. Patenttivaatimuksessa 1 määritellyjen metiiniatsoyhdisteiden käyttö väriaineina polyakrylinitriilimateriaalien, happamesti modifioitujen polyamidi- tai polyesterimateriaalien, puuvillan ja ennen kaikkea paperin ja kartongin värjäämiseksi tai painamiseksi.

Patentkrav:

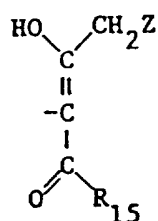
1. Metinazoföreningar med formeln

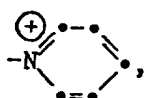


i vilken formel A betecknar en komplettering till en av följande ringar

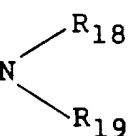


i vilka R_1 och R_2 oberoende av varandra betecknar C_1 - C_8 -alkyl, varvid alkylkedjan kan vara substituerad med hydroxi, R betecknar väte, B betecknar fenylene, x^θ betecknar en anjon och KK betecknar en rest med formeln

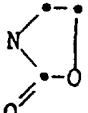


i vilken Z betecknar väte, halogen eller gruppen ,

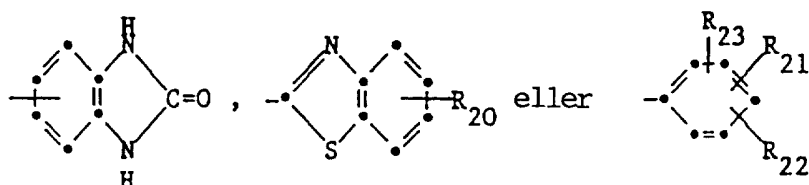
helst väte, och R_{15} betecknar en rest $-OR_{16}$, i vilken R_{16} betecknar C_1 - C_4 -alkyl eller fenyl, eller en rest $-NH-R_{17}$

eller $-N$ , i vilken R_{18} betecknar C_1 - C_4 -alkyl, R_{19}

betecknar C_1 - C_4 -alkyl eller fenyl eller R_{18} och R_{19} tillsammans betecknar en komplettering till en morfolin-, pipe-

ridin-, pyrrolidin- eller  -ring och R_{17} betecknar vä-

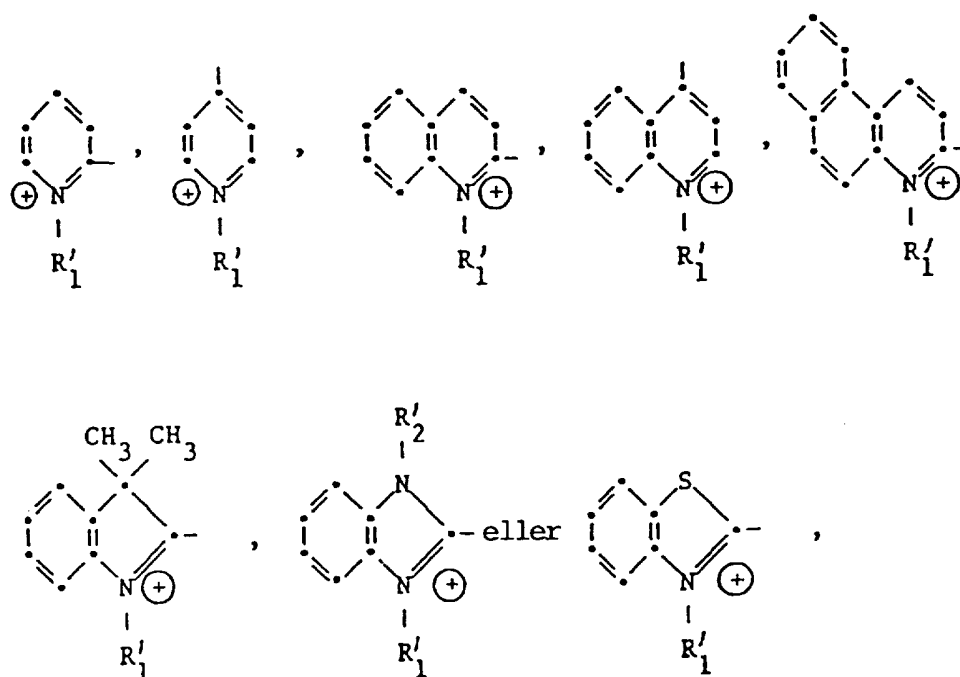
te, C_1 - C_4 -alkyl, fenyl- $(C_1$ - $C_4)$ -alkyl, cyklohexyl, cyklohexyl- $(C_1$ - $C_4)$ -alkyl, bensoyl, naftyl eller en grupp med formeln



i vilka R_{20} betecknar väte, halogen, C_1 - C_4 -alkyl eller C_1 - C_4 -alkoxi, R_{21} betecknar väte, halogen, C_1 - C_4 -alkyl, C_1 - C_4 -alkoxi, $-NHCO-(C_1$ - $C_4)$ -alkyl eller $-SO_2NH_2$, R_{22} betecknar väte, halogen, C_1 - C_4 -alkyl eller C_1 - C_4 -alkoxi och R_{23} betecknar väte eller halogen, varvid i det fall, att A betecknar en komplettering till en pyridiniumring, kan KK inte beteckna en rest av osubstituerad eller i anilinringen alkylsubstituerad acetoacetanilid.

2. Metinazoföreningar enligt patentkravet 1, i vilka B betecknar 1,4-fenylene.

3. Metinazoföreningar enligt patentkravet 1, i vilka A betecknar en komplettering till en av de följande ringarna



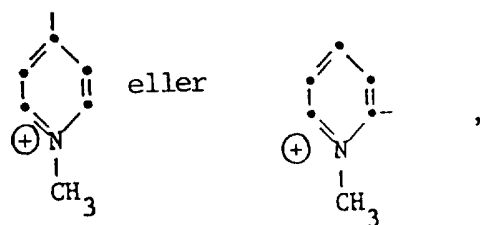
i vilka R_1' och R_2' betecknar oberoende av varandra C_1 - C_4 -alkyl eller hydroxialkyl.

4. Metinazoföreningar enligt patentkravet 3, i vilka A betecknar en komplettering till en pyridinium- eller 3,3-dimetyl-indoleniniumring, vari R_1 betecknar metyl.

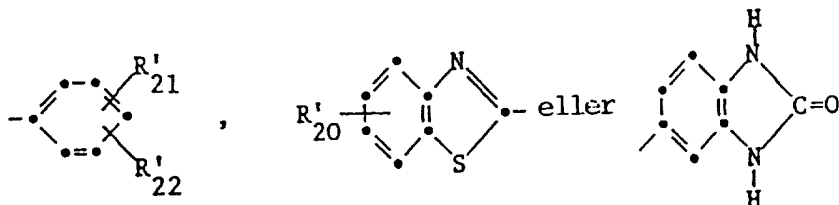
5. Metinazoföreningar enligt patentkravet 1, i vilka Z betecknar väte.

6. Metinazoföreningar enligt patentkravet 1, i vilka åtminstone en av resterna R_{21} , R_{22} och R_{23} är annat än väte eller C_1 - C_4 -alkyl.

7. Metinazoföreningar enligt patentkravet 1, i vilka A betecknar en komplettering till en ring med formeln

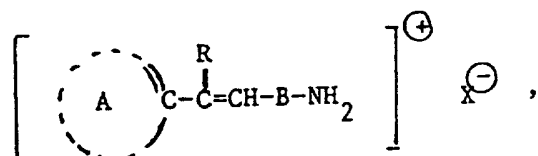


B betecknar 1,4-fenylen, Z betecknar väte och R_{15} betecknar en grupp $-NH-R_{17}'$, i vilken R_{17}' betecknar bensoyl, naftyl eller en grupp



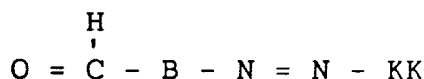
varvid R_{21}' betecknar C_1 - C_4 -alkoxi eller $NHCO-(C_1-C_4)$ -alkyl och R_{22}' betecknar väte, C_1 - C_4 -alkyl eller C_1 - C_4 -alkoxi och R_{20}' betecknar väte eller C_1 - C_4 -alkoxi.

8. Förfarande för framställning av de i patentkravet 1 definierade metinazoföreningarna, k ä n n e t e c k n a t därav, att man diazoterar metinföreningar med formeln

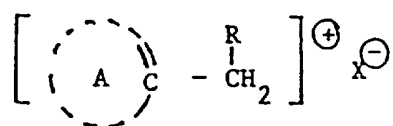


i vilken de allmänna symbolerna har de i patentkravet 1 definierade beteckningarna, och kopplar dem till kopplingskomponenten HKK, varvid symbolen KK har den i patentkravet 1 definierade beteckningen.

9. Förfarande för framställning av de i patentkravet 1 definierade metinazoföreningarna, k ä n n e t e c k n a t därav, att man kondenserar en azoförening med formeln



med en förening med formeln



varvid de allmänna symbolerna har de i patentkravet 1 definierade beteckningarna.

10. Användning av de i patentkravet 1 definierade metinazoföreningarna såsom färgämnen för färgning eller tryckning av polyakrylnitrilmaterial, surt modifierade polyamid- eller polyestermaterial, bomull och framför allt papper och kartong.