

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 810868 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 810868

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C09B 67/02

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 20.03.1981

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 20.03.1981

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 22.09.1981

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 12.06.2019

(32) (33) (31) Etuokeus - Prioritet - Priority

21.03.1980 FR 8006319

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •PCUK Produits Chimigues Ugine Kuhlmann, Tour Manhattan - La Defense 2, 5 & 6, Place de l'Iris, F-92400 Courbevoie,
RANSKA, (FR)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Arsac, Aime, France, RANSKA, (FR)

2 •Frank, Pierre, France, RANSKA, (FR)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Berggren Oy Ab, Antinkatu 3 C, 00100 Helsinki

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

Menetelmä, jonka avulla voidaan valmistaa keltaista suoraväriainetta Jaune Direct 11 iuokset ja niiden käyttäminen.

Förfarande för framställning av gult direktfärgämne i form av koncentrerade stabila lösningsningar, sålunda erhållna lösningar samt användning av dessa.

Menetelmä, jonka avulla voidaan valmistaa keltaista suoraväriainetta "Jaune Direct 11" konsentroitujen stabiilien liuosten muodossa, saadut liuokset ja niiden käyttäminen

Kyseessä oleva keksintö koskee menetelmää keltaisen suoraväriaineen "Jaune Direct 11" (väri-indeksi 40000) valmistamiseksi suoraan konsentroitujen, varastointia kestävien liuosten muodossa, näin saatuja liuoksia samoin kuin näiden liuosten käyttämistä.

Anionisia, vesiliukoisia väriaineita myydään ja käytetään tavallisesti jauheiden muodossa, jotka sisältävät suuremman tai pienemmän osan epäorgaanisia suoloja. Tällaiseen valmistustapaan liittyy joitakin etuja, mutta myös useita haittoja. Tärkein etu on näiden tuotteiden hyvä varastoimiskestävyys, ja nimenomaan se ettei havaita minkäänlaista muuttumista niiden säilytyksen aikana edes alle 0°C lämpötiloissa, minkä ansiosta niitä voidaan varastoida kaikkina vuodenaikoina lämmittämättömissä tiloissa.

Sitä vastoin tiedetään hyvin, että jauhemaisilla väriaineilla on hyvin voimakas taipumus pölytä kun niitä käsitellään. On yritetty poistaa tätä haittaa erilaisilla menetelmillä. Siten esimerkiksi lisäämällä öljyjä tai hygroσκοoppisia nesteitä vähennetään huomattavasti pölisemistä; sitä vastoin tulee väriaineiden liuottaminen vaikeammaksi. Samoin on yritetty saattaa nämä väriaineet sellaiseen muotoon, josta lähtee vain vähän pölyä muuttamalla ne granuloiksi; tällöin ovat väriaineet hyvin kompaktissa muodossa ja tästä on tuloksena vaikealiukoisuus erikoisesti silloin kun kyseessä ovat heikosti veteen liukenevat väriaineet,

kuten kyseessä olevan keksinnön tapauksessa silloin kun ne ovat jauheen muodossa.

Anionisten väriaineiden, jollainen on esimerkiksi Jaune Direct 11, vesiliuoksia ja hydro-orgaanisia liuoksia, jotka ovat orgaanisen emäksen suolan muodossa kuten tris- $\sqrt{2}$ -(2-hydroksi-etoksi)-etyyli-amiini, on selostettu ranskalaisessa patentissa 2 289 578. Näiden liuosten valmistusmenetelmässä on kuitenkin varjopuolia, sillä väriaine valmistetaan tavanmukaisen menetelmän avulla käsittelemällä natriumhydroksidin avulla nitro-4-tolueenisulfonihappo-2:ta vesiliuoksessa ja näin saatu väriaineen natriumsuolan suspensio sisältää huomattavan määrän Na^+ -ioneja, jotka heikentävät väriaineen liukoisuutta. Na^+ -ionit täytyy eliminoida heksafluoripiihapon avulla. Tämän hapon ja sen suolojen herkkyydestä alkalisia aineita kohtaan johtuu, että happoa on käytettävä ylimäärin, ja se on sen jälkeen neutraloitava.

Lisäksi on heksafluoripiihappo, verrattuna sellaisiin happoihin kuin kloorivety- ja rikkihappoon, hyvin vähän käytetty aine väriaineteollisuudessa ja suhteellisen kallis kun otetaan huomioon sen molekyylipaino. Saatu väriaine on omakustannuksiltaan kallis, kun taas nykyään kaupassa myytävä jauhe on eräs halvimpia maailmassa käytettyjä väriaineita.

Lopuksi, kuten mainitussa patentissa korostetaan, saadut liuokset eivät ole varastoimista kestäviä muuta kuin lämpötilavälillä $0-40^{\circ}\text{C}$, mikä asettaa omat vaikeutensa riippuen vuodenaajoista ja seuduista.

Nyt on havaittu, että on mahdollista valmistaa Jaune Direct 11-väriainetta (väri-indeksi 40000) suoraan

konsentroitujen, varastointia kestävien liuosten muodossa, jotka soveltuvat erikoisen hyvin selluloosaa olevien aineiden ja nahkan värjäämiseen käyttämättä yhtään ainoata lähtöainetta, jota ei käytettäisi väriaineteollisuudessa.

Keksinnön mukaisessa menetelmässä pannaan reagoimaan lämpötilavälillä 40-90°C vesiliuoksessa oleva natriumhydroksidi ja liuos, joka sisältää nitro-4-tolueenisulfonihappo-2:ta, yksi tai useampia alkanoliamiineja ja yksi tai useampia alkoholeja, joissa on eetterioksidiryhmä tai toinen alkoholiryhmä, jonka jälkeen neutraloidaan natriumhydroksidi rikkihapon avulla ja eristetään näin muodostunut natriumsulfaatti suodattamalla.

100 paino-osaa kohti nitro-4-tolueenisulfonihappo-2:ta käytetään etupäässä 180-400 osaa yhtä tai useampaa alkoholia, 70-150 osaa yhtä tai useampaa alkanoliamiinia ja 200-300 osaa natriumhydroksidia vesiliuoksessa. Käytetty nitro-4-tolueenisulfonihappo-2 on joko puhdasta ainetta tai teollisuustuotetta, joka sisältää korkeintaan 20 osaa rikkihappoa ja 60 osaa vettä.

Käytetystä lämpötilasta riippuen kestää reaktio puolesta tunnista 4 tuntiin.

Alkoholeista pidetään parhaana etaanidiolia tai etyleeniglykolia, dietyleeniglykolia, monoetyleeniglykolin metyylietteriä, monoetyleeniglykolin etyylietteriä, dietyleeniglykolin metyylietteriä, dietyleeniglykolin etyylietteriä tai näiden alkoholien seoksia.

Alkanoliamiineista voidaan mainita monoetanoliamiini, dietanoliamiini ja erikoisesti trietanoliamiini tai näiden alkanoliamiinien seokset.

Kun vaihdellaan reaktio-olosuhteita kuten lämpötilaa, natriumhydroksidin määrää tai reaktioaikaa, voidaan valmistaa liuoksia, jotka vivahtavat keltaisesta oranssiin.

Keksinnön erään erikoisen muodon mukaan käytetään teollista nitro-4-tolueenisulfonihappo-2:ta, joka sisältää 100 osaa kohti happoa 0-15 osaa rikkihappoa ja 0-40 osaa vettä, liuotettuna 230-350 osaan dietyleeniglykolin metyylietteriä tai alkoholiseokseen, joka sisältää ainakin 60 % dietyleeniglykolin metyylietteriä ja 70-120 osaa trietanoliamiinia tai mono-, di- ja trietanoliamiinien seosta, jossa on ainakin 90 % trietanoliamiinia.

Keksinnön mukaisen menetelmän ansiosta on mahdollista valmistaa stabiileja liuoksia, jotka sisältävät 10-25 % ja etupäässä 10-15 % keltaista suoraväriainetta Jaune Direct 11 laskettuna sen vapaan hapon muodosta.

Samoin on mahdollista säätää liuosten konsentraatio vakioarvoon niiden valmistuksen jälkeen lisäämällä vettä ja/tai alkoholia ja/tai alkanoliamiinia.

Kyseessä olevan keksinnön mukaisen menetelmän avulla saaduille liuoksille on luonteenomaista erittäin hyvä varastoimiskestävyys lämpötiloissa yli 40 - -15°C, jopa useiden viikkojen ajan. Kun liuoksia säilytetään alle -15°C lämpötiloissa, ne tulevat enemmän viskoo-seiksi, mutta pysyvät homogeenisina eikä niissä tapahdu kiteytymistä, vaan ne tulevat juokseviksi heti kun lämpötila nousee -5°C:een.

Nämä liuokset soveltuvat erikoisen hyvin selluloosaa olevien aineiden kuten puuvillan tai paperin samoin kuin nahan värjäämiseen keltaisesta oranssiin. Nämä

värit ovat ainakin yhtä kestäviä ja joskus jopa kestävämpia kuin jauhemaisilla väriaineilla saadut.

Seuraavat esimerkit valaisevat keksintöä sitä rajoittamatta, ja ilmoitetut osat ovat paino-osia.

Esimerkki 1

Liuotetaan 307 osaa raakaa nitro-4-tolueenisulfonihappo-2:ta, joka sisältää 217 osaa puhdasta ainetta, 20 osaa rikkihappoa ja 70 osaa vettä 700 osaan dietyleeniglykolin metyylietteriä käyttämällä apuna 226 osaa trietanoliamiinia. Annetaan lämpötilan nousta 45°C:een ja lisätään 30 min aikana 533 osaa 30-prosenttista natriumhydroksidin liuosta. Lämpötila pidetään 1 h aikana välillä 45-48°C ja lisätään sitten 220 osaa 94-prosenttista rikkihappoa, jolloin lämpötila nousee suunnilleen 70°C:een. Erotetaan muodostunut natriumsulfaatti pois suodattamalla. Saadaan liuosta, joka sisältää 12,6 % keltaisen suoraväriaineen Jaune Direct 11:n vapaata happoa. Tämä liuos on täysin stabiilia eikä kiteydy edes alle 0°C:en lämpötiloissa. Saadun liuoksen paino on 1560 osaa, mikä vastaa 1160 osaa jauhemaista kaupasta saatavaa ainetta. Tämän liuoksen konsentraatio voidaan saada sellaiseksi, että 150 osaa liuosta vastaa 100 osaa jauhetta, lisäämällä 180 osaa vettä, trietanoliamiinia, dietyleeniglykolin metyyli- tai etyylietteriä, etyleeniglykolia, dietyleeniglykolia tai etyleeniglykolin metyyli- tai etyylietteriä. Saatua liuos, joka sisältää 1,4 % sulfaatti-ioneja, pysyy juoksevana jopa -20°C:ssa eikä kiteydy varastoitaessa.

Jos korvataan 226 osaa puhdasta trietanoliamiinia samalla määrällä seosta, jossa on 93 osaa puhdasta trietanoliamiinia, 4 osaa dietanoliamiinia ja 3 osaa monoetanoliamiinia 100 osaa kohti raakaa tuotetta, saadaan aivan yhtä hyvää väriainetta.

Esimerkki 2

Kun työskennellään samoissa olosuhteissa kuin esimerkissä 1, mutta käyttäen 500 osaa dietyleeniglykolin metyylietteriä 700 osan asemesta, saadaan 1320 osaa liuosta, joka sisältää 14,5 % saman väriaineen vapaata happoa.

Esimerkki 3

Työskennellään esimerkin 1 ohjeiden mukaan, mutta käyttäen 600 osaa dietyleeniglykolin metyylietteriä ja lämpötilaa 50-55°C 45-48°C:en asemesta. Saadaan 1450 osaa liuosta, joka sisältää 13,5 % väriaineen vapaata happoa, joka värjää selluloosakuituja tai nahkaa keltaiseksi, joka vivahtaa oranssiin.

Esimerkki 4

Kun työskennellään kuten on ilmoitettu esimerkissä 3, mutta lämpötilassa 60-65°C, on saatu väriaine oranssinen, joka vivahtaa keltaiseen.

Esimerkki 5

Kun työskennellään esimerkin 3 mukaisesti lämpötilavälillä 80-85°C, saadaan oranssiin vivahtavaa väriainetta.

Esimerkki 6

Kostutetaan uudelleen 100 osaa puhdasta kromiparkittua mokkanahkaa pienellä määrällä ammoniakkia, huuhdotaan ja pannaan vanutusastiaan, joka sisältää liuoksen, jossa on 10 osaa esimerkin 1 väriainetta 2000 osassa vettä lämpötilassa 60°C. Vanutetaan 1 h ajan 60°C:ssa ja sen jälkeen lisätään 3 osaa muurahaishappoa ja vanutetaan vielä 30 min ajan. Kuivataan nahka ja tehdään sille tavanmukaiset käsittelyt. Saadaan tasaisesti värjättyä nahkaa, joka on voimakkaan keltaista.

Esimerkki 7

Valmistetaan sulputtimessa valkaistua bisulfiittiselloosamassaa ja säädetään sen konsentraatio 25 g:ksi/litra. 1600 osaan tätä massaa lisätään 0,6 osaa esimerkin 3 väriainetta, sekoitetaan ja lisätään 4 osaa 10-prosenttista kolofaaniliuosta vedessä ja sitten 12 osaa 10-prosenttista aluminiumsulfaatin vesiliuosta ja muodostetaan sitten arkeiksi koneessa. Saadaan arkkeja, jotka ovat tasaisen oranssin keltaisia väriltään.

Esimerkki 8

Liutetaan 2 osaa esimerkissä 1 saatua väriainetta ja yksi osa natriumkarbonaattia 1000 osaan vettä, joka on 40-asteista. 100 osaa puuvillakangasta pannaan tähän liuokseen ja lisätään sitten 10 osaa natriumsulfaattia. Värjätään 1 h ajan 90°C:ssa, huuhdotaan kylmällä vedellä ja kuivataan. Kangas on värjäytynyt voimakkaan keltaiseksi.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä, jonka avulla voidaan valmistaa keltaista suoraväriainetta Jaune Direct 11, suoraan staabiilien konsentroitujen liuosten muodossa, t u n n e t t u siitä, että pannaan reagoimaan lämpötilavälillä 40-90°C natriumhydroksidin vesiliuos ja liuos, joka sisältää nitro-4-tolueenisulfonihappo-2:ta, yksi tai useampia alkanoliamiineja ja yksi tai useampia alkoholeja, jotka sisältävät eetterioksidiryhmän tai toisen alkoholiryhmän, ja neutraloidaan sitten natriumhydroksidi rikkihapolla ja erotetaan näin muodostunut natriumsulfaatti suodattamalla.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että käytetään 100 osaa kohti nitro-4-tolueenisulfonihappo-2:ta 180-400 osaa yhtä tai useampaa alkoholia, 70-150 osaa yhtä tai useampaa alkanoliamiinia ja 200-300 osaa natriumhydroksidia vesiliuoksessa.
3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että nitro-4-tolueenisulfonihappo-2 on teollista tuotetta, joka sisältää 100 osaa happoa kohti 20 osaa rikkihappoa ja 60 osaa vettä.
4. Jonkin patenttivaatimuksista 1-3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että reaktioaika vaihtelee käytetystä lämpötilasta riippuen, puolesta tunnista 4 tuntiin.
5. Jonkin patenttivaatimuksista 1-4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että alkoholi on etaanidioli tai etyleeniglykoli, dietyleeniglykoli, monoetyleeniglykolin metyyli- tai etyylieetteri, dietyleeniglykolin metyyli- tai etyylieetteri tai näiden alkoholien seos.

6. Jonkin patenttivaatimuksista 1-5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että alkanoliamiini on monoetanoliamiini, dietanoliamiini, trietanoliamiini tai näiden alkanoliamiinien seos.

7. Jonkin patenttivaatimuksista 1-6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että käytetään nitro-4-tolueenisulfonihappo-2:ta, joka sisältää 100 osaa happoa kohti 0-15 osaa rikkihappoa ja 0-40 osaa vettä, liuotettuna 230-350 osaan dietyleeniglykolin metyylietteriä tai alkoholien seokseen, joka sisältää ainakin 60 % dietyleeniglykolin metyylietteriä ja 70-120 osaa trietanoliamiinia tai mono-, di- ja trietanoliamiinien seosta, joka sisältää ainakin 90 % trietanoliamiinia.

8. Jonkin patenttivaatimuksista 1-7 mukaisten konsentroitujen liuosten käyttäminen selluloosaa olevien materiaalien ja nahan värjäämiseen.



Missing
part