



SUOMI—FINLAND

(FI)

**Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen**

**[B] (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLÄGNINGSSKRIFT 66893**

C (45) Patentti myönnetty 10 12 1984
Patent meddelat

(51) Kv.kk. /Int.Cl.³ C 09 B 35/02

(21) Patentihakemus — Patentansökaning	761794
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	21.06.76
(23) Alkuperäisyys — Giltighetsdag	21.06.76
(41) Tulit julkaistuksi — Blivt offentlig	31.12.76
(44) Nähtäväksiapanon ja kuuljulkaisun pvm. — Ansökan utlagd och utskriften publicerad	31.08.84
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet	30.06.75
05.11.75 Sveitsi-Schweiz(CH)	8466/75, 14261/75

(71) Sandoz A.G., Basel, Sveitsi-Schweiz(CH)

(72) Manfred Greve, Allschwil, Helmut Moser, Reinach, Sveitsi-Schweiz(CH)

(74) Oy Kolster Ab

(54) Väriaineina käyttökelpoiset biskationiset atsoyhdisteet, menetelmä niiden valmistamiseksi ja niiden käyttö - Såsom färgämnen användbara biskatjoniska azoföreningar, förfarande för deras framställning och deras användning

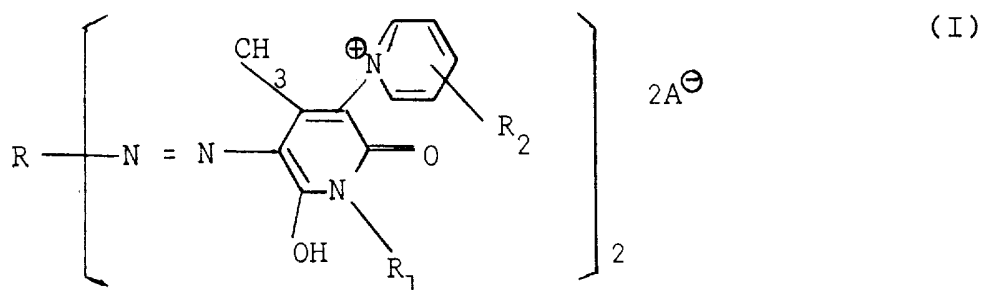
Keksinnön kohteena ovat väriaineina käyttökelpoiset, sulfoni-happoryhmistä vapaat biskationiset, symmetriset ja epäsymmetriset, dis- ja trisatsoyhdisteet ja tällaisten yhdisteiden seokset, jotka sisältävät 4-metyyli-6-hydroksi-3-N-pyridinium-pyridoni-2:ta pääteasemaisina kytkentäkomponentteina, menetelmä niiden valmistamiseksi ja niiden käyttö.

US-patenttijulkaisusta 3 852 261 tunnetaan pyridinium-pyridoni-kytkentäkomponentteja, jotka kuitenkin eroavat keksinnön mukaisista kytkentäkomponenteista siinä, että niissä on vain yksi päätekomponentti. Täten tunnetut väriaineet eivät ole bis-kationisia, vaan ne ovat mono-kationisia.

Paperin värjäyksessä keksinnön mukaiset yhdisteet tarttuvat käytännöllisesti katsoen kvantitatiivisesti paperiin, jolloin syn-

tyvät jätevedet ovat käytännöllisesti katsoen värittömiä, kun taas US-patenttijulkaisun 3 852 261 mukaisilla väriaineilla suoritettussa värjäyksessä syntyvät jätevedet ovat värjäytyneet.

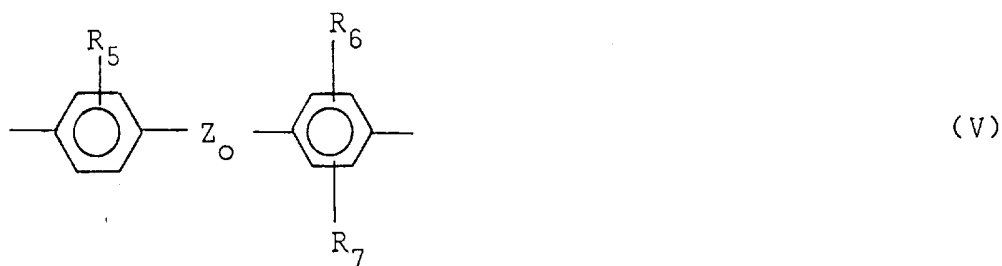
Keksinnön mukaisille diskationisille dis- ja trisatsoyhdisteille ja tällaisten yhdisteiden seoksille on tunnusomaista, että yhdisteillä on kaava



jossa R on 1,4-fenyleeni- tai 2,7-fluoreenitähde tai tähde, jolla on kaava

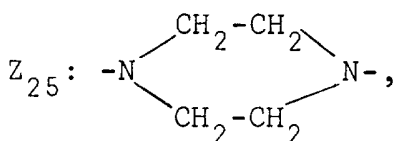
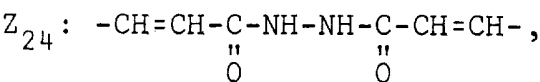
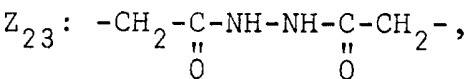
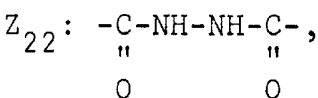
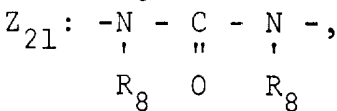
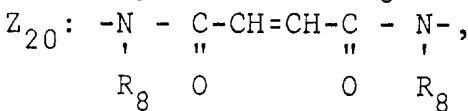
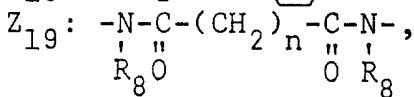
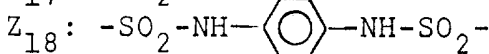
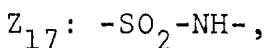
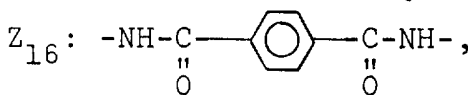
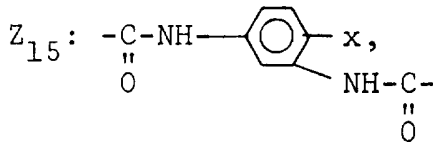
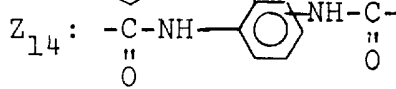
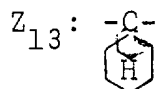
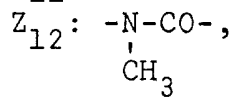
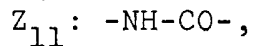
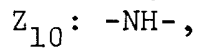
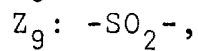
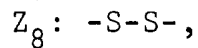
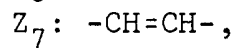
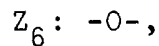


tai

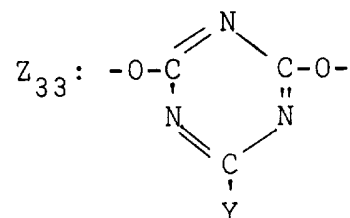
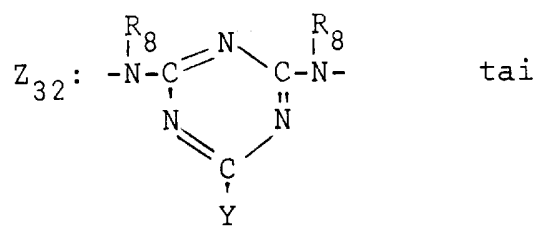
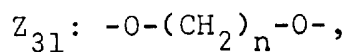
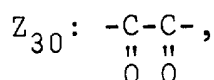
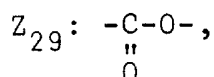
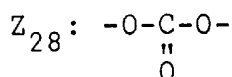
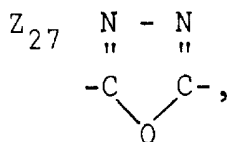
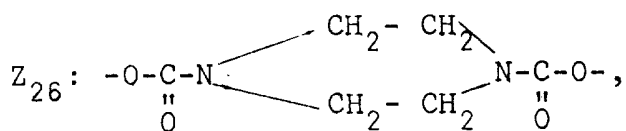


- jossa Z on
- Z₁: suora sidos,
 - Z₂: suoraketjuinen tai haarautunut alkyleenitähde, jossa on 1-6 hiiliatomia,
 - Z₃: $\begin{array}{c} -C- \\ || \\ O \end{array}$,
 - Z₄: $\begin{array}{c} -NH-C-NH- \\ || \\ S \end{array}$,
 - Z₅: -S-,

66893



66893



joissa R_5 on vety, halogeeni, (1-4C)-alkyyli- tai (1-4C)-alkoksitähde,

R_6 on halogeeni, (1-4C)-alkyyli- tai (1-4C)-alkoksitähde,

R_7 on vety, (1-4C)-alkyyli- tai (1-4C)-alkoksitähde

R_8 on vety tai (1-4C)-alkyyli- tai (1-4C)-alkoksitähde,

n on 1, 2, 3 tai 4,

x on halogeeni, (1-4C)-alkyyli- tai (1-4C)-alkoksitähde ja

Y on halogeeni, $-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ tai $-\text{N}(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH})_2$ ja

Z_0 on Z_1 tai

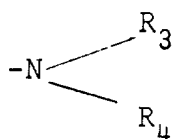
$Z_{34}: -\text{N}=\text{N}-,$

$Z_{35}: -\text{CH}_2-$ tai

$Z_{36}: -\text{CH}_2-\text{CH}_2-$

ja tähde Z on para- tai meta-asemassa atso- tai atsotähdeksiin nähden, ja

R_1 on vety, suoraketjuinen tai haarautunut, mahdollisesti hydroksyyli-ryhmällä substituoitu (1-4C)-alkyyli-tähde tai tähde, jolla on kaava

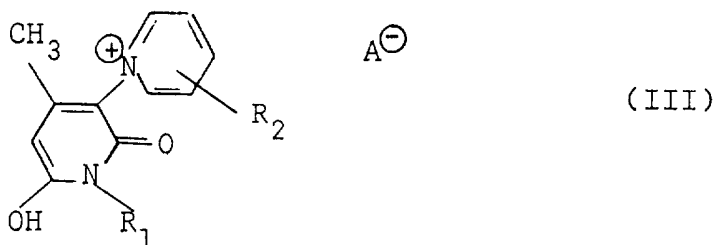


R_2 on vety, suoraketjuinen, mahdollisesti hydroksyyli-ryhmällä substituoitu (1-4C)-alkyyli-tähde tai (1-4C)-alkoksi-tähde, R_3 ja R_4 ovat kumpikin substituoi-maton, suoraketjuinen (1-4C)-alkyyli-tähde ja A^\ominus on orgaanisen tai epäorgaanisen hapon anioni tai kompleksianio-ni, erityisesti kloorisinkkikaksoissuolojen kompleksianioni.

Keksinnön mukaiselle menetelmälle kaavan I mukaisten yhdis-teiden valmistamiseksi on tunnusomaista, että 1 mooli tetra-atso-yhdistettä tai kaavan

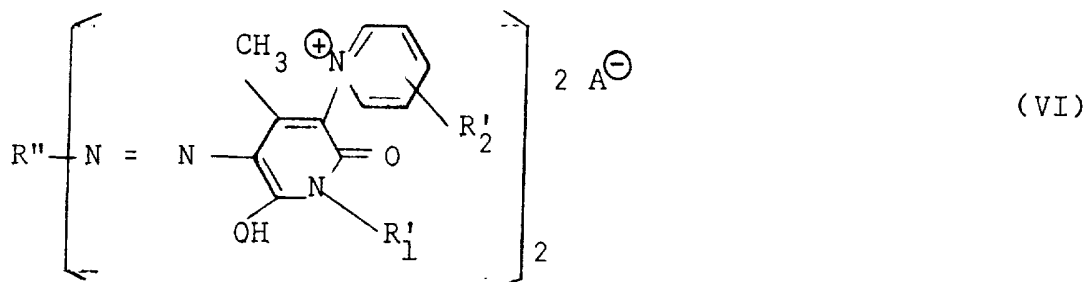


mukaisesta diamiinista peräisin olevien tetra-atsoyhdisteiden seos-ta kytketään 2 mooliin kytkentäkomponenttia, jolla on kaava,



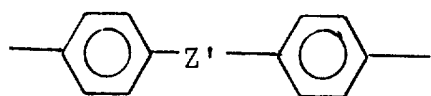
Keksinnön mukaiset väriaineet sopivat käytettäviksi paperin värjäyksessä ja painamisessa.

Edullisena pidetyt keksinnön mukaiset yhdisteet vastaavat kaavaa

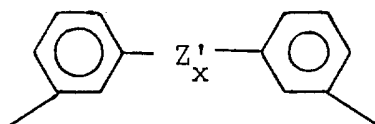


66893

jossa R'' merkitsee tähdettä, jolla on kaava

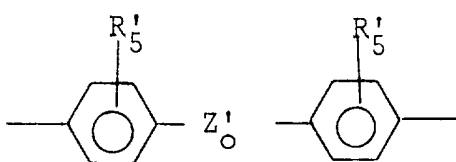


(VII),



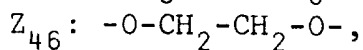
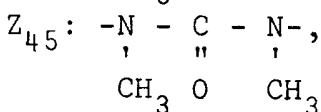
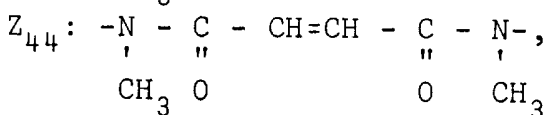
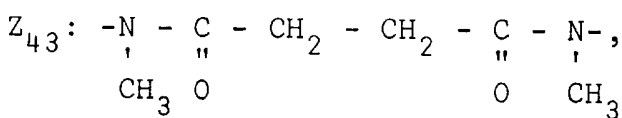
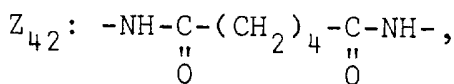
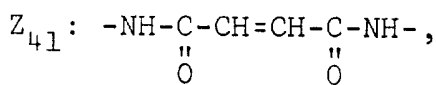
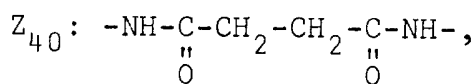
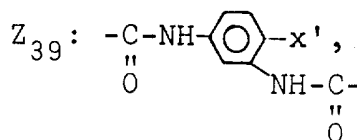
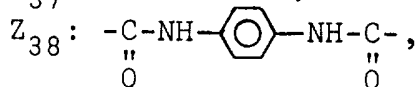
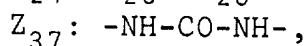
(VIII),

tai



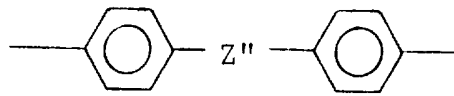
(IX)

jossa Z' on Z₅, Z₆, Z₇, Z₁₀, Z₁₁, Z₁₆, Z₁₇, Z₁₈, Z₂₂, Z₂₃,
 Z₂₄, Z₂₅, Z₂₆, Z₂₇, Z₂₈, Z₂₉, Z₃₀, Z₃₆ tai



jossa R''' merkitsee tähdettä, jolla on kaava,

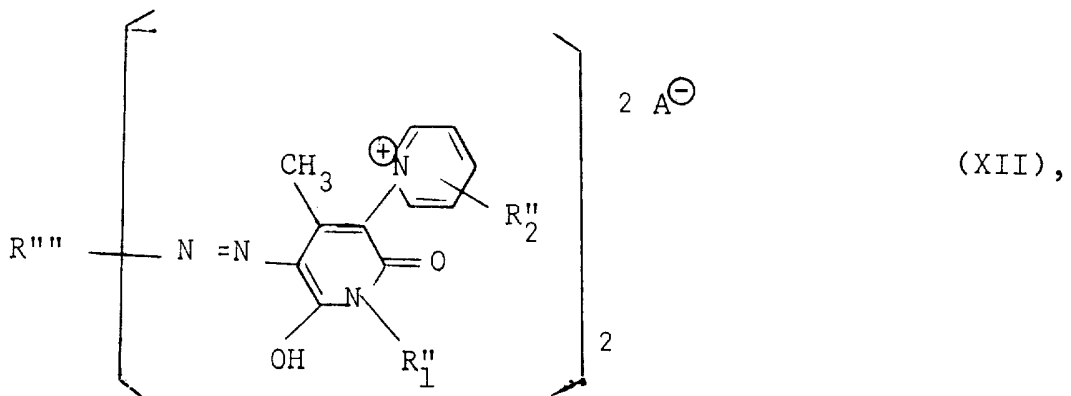
66893



(XI)

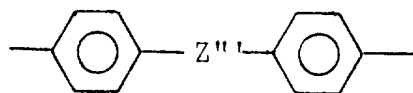
ja Z'' on Z₁₁, Z₁₆, Z₂₃, Z₂₆, Z₂₇, Z₃₆, Z₃₈, Z₄₀, Z₄₁, Z₄₂, Z₄₃, Z₄₄ tai Z₄₇.

Aivan erityisen tärkeitä ovat atsoyhdisteet, joilla on kaava



(XII),

jossa R''' merkitsee tähdettä, jolla on kaava



(XIII)

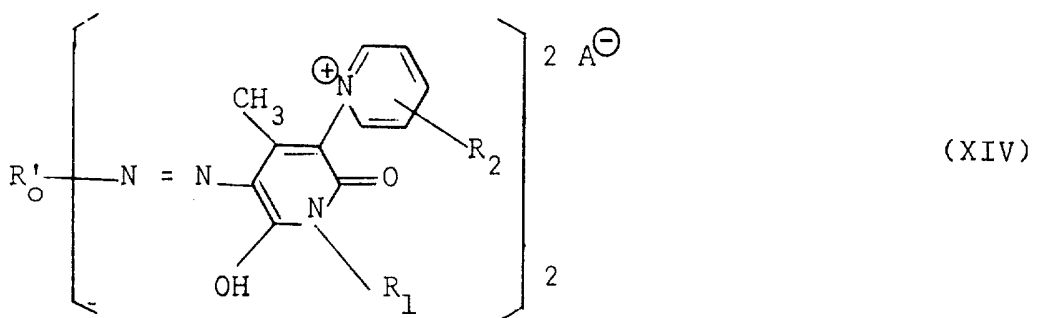
ja

Z''' on Z₁₁, Z₁₆, Z₂₆, Z₂₇, Z₃₆ tai Z₃₈,

R₁'' on vety tai metyyli ja

R₂'' on vety tai metyyli.

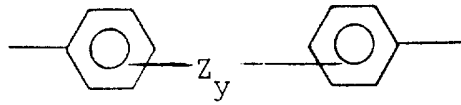
Eräs toinen erittäin tärkeä ryhmä yhdisteitä vastaa kaavaa



(XIV)

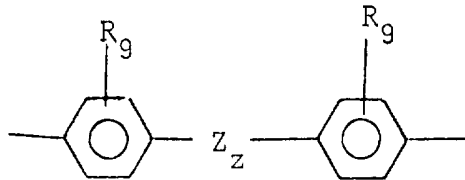
jossa R'_o merkitsee tähdettä, jolla on kaava

66893



(XV)

tai



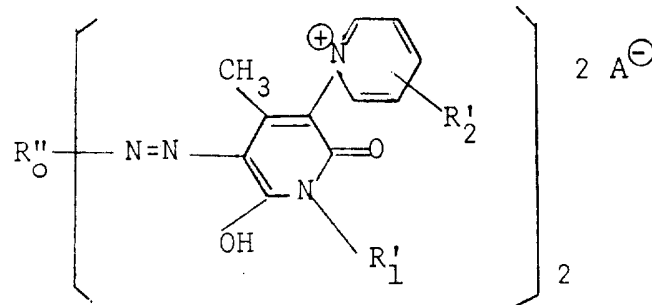
(XVI)

joissa Z_y on Z_{11} tai Z_{14} ,

Z_z on Z_1 , Z_{35} tai Z_{36} ja

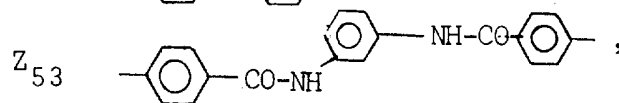
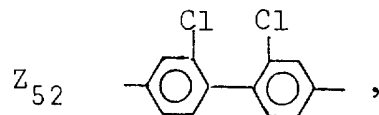
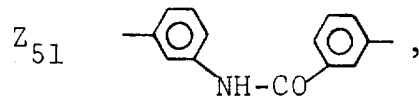
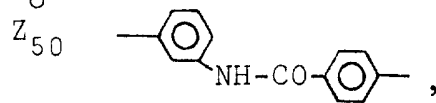
R_g on vety, kloori tai metyyli.

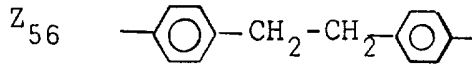
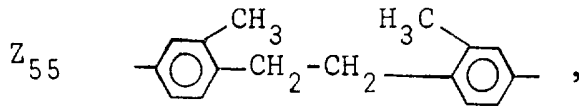
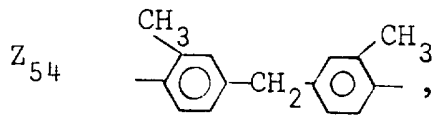
Erittäin tärkeitä ovat yhdisteet, joilla on kaava



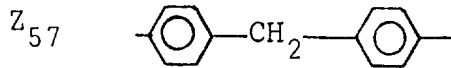
(XVII)

jossa R''_o merkitsee tähdettä, jolla on kaava,



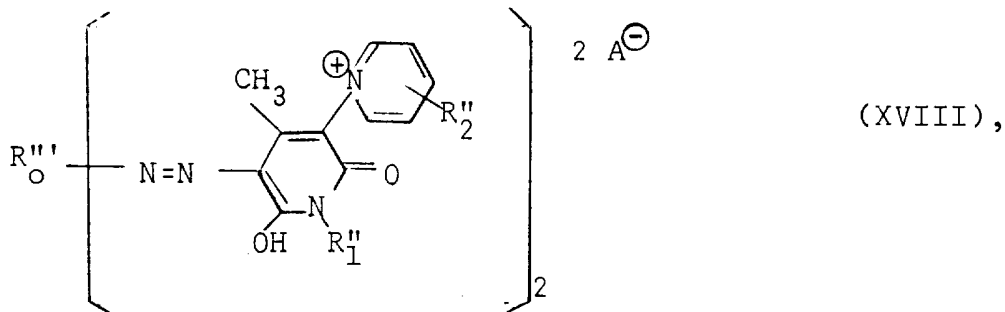


tai



66893

Aivan erityisen tärkeitä ovat yhdisteet, joilla on kaava,



jossa R'''' on Z_{52} , Z_{54} , Z_{55} , Z_{56} tai Z_{57} ja aivan erityisesti Z_{55} , Z_{56} tai Z_{57} .

Edullisissa kaavan I mukaisissa yhdisteissä R on lisääntyvässä merkityksessä

R' , R'' , R''' tai R'''' tai lisääntyvässä merkityksessä

R' , R'_0 , R''_0 tai R'''_0 ;

R_1 on lisääntyvässä merkityksessä R'_1 tai R''_1 ;

R_2 on lisääntyvässä merkityksessä R'_2 tai R''_2 ;

R_3 ja R_4 merkitsevät pääasiallisesti metyyliä;

R_5 on pääasiallisesti R'_5 ;

R_6 on pääasiallisesti R'_5 ;

R_8 on pääasiallisesti vety tai metyyli;

x on pääasiallisesti x';

y on pääasiallisesti y';

n on pääasiallisesti 2 ja 4;

Z on lisääntyvässä merkityksessä Z' ja Z'_x , tai Z'' , tai Z''' ;

Z_0 on pääasiallisesti Z'_0 .

Jos R_1 on substituomaton alkyylitähde, niin merkitsee se edullisesti metyyliä tai etyyliä; jos se on hydroksyyllillä substituoitu, niin sisältää se pääasiallisesti 2 tai 3 hiiliatomia; hydroksyyliiryhmä on edullisesti β -asemassa. Tällaisissa tapauksissa on alkyylitähde suoraketjuinen tai haarautunut.

Jos R_2 on substituomaton alkyylitähde, merkitsee se pääasiallisesti metyyliä, jos se on hydroksyyllillä substituoitu niin se sisältää edullisesti kaksi hiiliatomia.

Halogeeni on kloori, bromi tai fluori, edullisesti kuitenkin kloori.

Anionilla A^{\ominus} ymmärretään sekä orgaanisia että epäorgaanisia ioneja, kuten esimerkiksi halogenidia, kuten kloridi- tai bromidi-, sulfaatti-, bisulfaatti-, metyyli-sulfaatti-, aminosulfonaatti-, perklooraatti-, propionaatti-, laktaatti-, sukkinatti-, bentseenisulfonaatti-, oksalaatti-, maleinaatti-, asetaatti-, tartraatti-, malaatti-, metaanisulfonaatti-, tetrafluoriboraatti- tai bentsoaatti-ioneja tai kompleksisia anioneja, kuten kloorisinkkikaksoisuolojen anionia; edelleen seuraavien happojen anioneja: boorihapon, sitruunahapon, glykolinahapon, diglykolinahapon, adipiinihapon, jne. anioneja.

Uusissa kationisissa yhdisteissä, esimerkiksi kaavan (I) mukaisissa yhdisteissä voidaan anioni[⊖] vaihtaa toisiin anioneihin, esim. ioninvaihtajan avulla tai antamalla sen reagoida suolojen tai happojen kanssa, mahdollisesti useammassa vaiheissa, esim. hydroksidin tai bikarbonaatin kautta.

Kaavan (II) mukaiset yhdisteet ovat tunnettuja; samoin pyridinium-pyridonisarjan kytkentäkomponentit, esim. kaavan (III) mukaiset yhdisteet, esim. saksalaisesta hakemusjulkaisusta 2 054 697 tunnetut yhdisteet.

Kytkeminen voidaan suorittaa tunnettujen menetelmien mukaisesti. Edullisesti kytketään vesipitoisessa, happamassa, neutraalissa tai alkalisessa väliaineessa, lämpötilan ollessa -10°C :sta huoneen lämpötilaan, mahdollisesti kytkentää kiihdyttävän aineen läsnäollessa, kuten pyridiinin, virtsa-aineen jne. läsnäollessa. Kytkentä voidaan myös suorittaa liuottimien seoksessa, kuten esim. veden ja orgaanisen liuottimen seoksessa.

Uudet yhdisteet voidaan muuttaa väriainevalmisteiksi. Työstäminen stabiileiksi, nestemäisiksi väriainevalmisteiksi voi tapahtua yleisesti tunnetulla tavalla, edullisesti liuottamalla sopiviin liuottimiin, mahdollisesti lisäämällä apuainetta, esim. stabilisaattoria; esim. ranskalaisen patenttijulkaisun 1 572 030 ohjeiden mukaisesti.

Sopivia nestemäisiä valmisteita saadaan esim. siten, että liuotetaan 1 osa 100 %:sta kaavan (I) mukaista väriainetta väriaine-emäksen muodossa 1-6 osaan orgaanista karboksyylihappoa tai orgaanisen karboksyylihapon seokseen ja 1-4 osaan vettä, mutta erityisesti siten, että 1 osa väriainetta liuotetaan 1,5 - 4 osaan orgaanista happoa ja 1,5 - 4 osaan vettä.

Orgaanisilla karboksyylihapoilla ymmärretään yksi-, kaksi- tai kolme-emäksisiä, kuitenkin edullisesti yksiemäksisiä, pienimolekyylisiä karboksyylihappoja, kuten muurahaishappoa, etikkahappoa tai propionihappoa.

Esimerkki a: Nestemäinen valmiste

16 osaa esimerkin 1 väriainetta väriaine-emäksen muodossa liuotetaan 40-60°C:ssa 300 osaan etikkahappoa ja 320 osaan vettä. Saadaan stabiili, kirkas liuos.

Työstäminen kiinteiksi granuloiduiksi väriainevalmisteiksi voi tapahtua samoin yleisesti tunnetulla tavalla, edullisesti granuloiduimalla ranskalaisen patenttijulkaisun 1 581 900 mukaisesti.

Yksi granulaattivalmiste sisältää esimerkiksi 1 osan 100 %:sta kaavan (I) mukaista väriainetta, 0,1 - 0,7 osaa orgaanista karboksyylihappoa ja 0-1,5 osaa kiinteätä ei-ionista, värjäyksessä tavallisesti käytettyä laimennusainetta ("Coupage"), kuitenkin erityisesti 1 osan kaavan (I) mukaista väriainetta, 0,25-0,65 osaa orgaanista karboksyylihappoa ja 0-1,5 osaa edellä mainittua ("Coupagemittel") laimennusainetta. Orgaanisella karboksyylihapolilla granulaatinvalmistuksessa ymmärretään mahdollisesti hydroksyyli-ryhmiä sisältäviä yksi-, kaksi- tai kolme-emäksisiä, edullisesti kuitenkin yksi- tai kaksiemäksisiä, pienimolekyylisiä tyydytetyjä tai yksinkertaisesti tyydyttämättömiä karboksyylihappoja, kuten muurahaishappoa, etikkahappoa, propionihappoa, oksaalihappoa, meripihkahappoa, malonihappoa, fumaarihappoa, maitohappoa, omenahappoa, sitruunahappoa, jne.

Kiinteällä, ei-ionisella, värjäyksessä tavallisesti käytetyllä laimennusaineella ymmärretään esim. dekstriiniä tai sokeria, kuten glukoosia, fruktoosia tai galaktoosia, jne.

Granulaatit valmistetaan edullisesti liuoksista tai suspensioista sumuttamalla, jolloin näiden liuosten tai suspensioiden koostumus on seuraavanlainen:

- 1 osa väriainetta 100 %,
- 0,1-0,7 osaa orgaanista karboksyylihappoa,
- 0-1,5 osaa ei-ionista värjäyksessä tavanomaista laimennusainetta ja
- 1,5-6 osaa vettä

tai edullisesti

- 1 osa väriainetta 100 %,
- 0,5-0,65 osaa orgaanista karboksyylihappoa,
- 0-1,5 osaa laimennusainetta ja
- 2-4 osaa vettä.

Esimerkki b: Granuloitu väriainevalmiste

160 osaa esimerkin 1 väriainetta väriaine-emäksen muodossa ja 80 osaa dekstriiniä liuotetaan 40-60°C:ssa 47 osaan maitohappoa ja 320 osaan vettä ja seos granuloidaan tunnettujen menetelmien mukaisesti.

Uudet väriaineet soveltuvat edullisesti paperin värjäykseen, esim. massassa värjätyyn, liimatun tai liimaamattoman paperin valmistukseen. Mutta niitä voidaan samoin käyttää paperin värjäykseen upotusmenetelmän mukaan. Paperin värjäys tapahtuu tunnettujen menetelmien mukaan.

Uusilla väriaineilla on hyvät liukoisuusominaisuudet, erityisesti ne liukenevat hyvin kylmään veteen. Edelleen ne eivät värjää paperinvalmistuksessa jätevesiä käytännössä juuri ollenkaan tai ainoastaan hyvin vähän, mikä on erittäin edullista vesien puhtaanapitoa silmälläpitäen. Ne eivät sekoitu paperille värjättyinä ja edelleen eivät ole herkkiä pH:lle. Värjäykset paperilla ovat loistavia ja niillä on hyvät valonkesto-ominaisuudet. Pitemmän valottamisen jälkeen muuttuu vivahdus sävy sävyiltä. Värjätyt paperit ovat märkälujia, ei ainoastaan vettä kohtaan vaan samoin maitoa, hedelmämehuja ja makeutettuja mineraalivesiä kohtaan, ja hyvän alkoholinkestävyytensä johdosta ovat ne pysyviä myös alkoholi-

lipitoisia juomia vastaan. Väriaineilla on hyvä substanttisuus, so. ne kiinnittyvät käytännössä kvantitatiivisesti pinnalle; ne voidaan lisätä paperimassaan käytännössä suoraan, so. ilman edeltäkäsinkin tapahtuvaa liuottamista, kuivajauheena tai granulaattina, ilman että tapahtuu loiston huononemista tai väriainesaaliin pienenemistä. Värjätyt paperit ovat sekä hapettaen että myös pelkistään valkaistavissa, mikä on tärkeätä hylky- ja jätteen uudelleenkäyttöä ajatellen.

Paperin värjäykseen soveltuvat erityisesti kaavojen (VI), (X) ja (XII) mukaiset väriaineet.

Mutta väriaineet soveltuvat myös tekstiilimateriaalin, joka koostuu akryylinitriili- tai disyanoetyleenipolymerisaateista tai -sekapolymerisaateista, tai synteettisten polyesterien, jotka on modifioitu happamilla ryhmillä, mutta erityisesti synteettisten polyamidien, jotka ovat modifioitu happamilla ryhmillä, ja näiden joukossa erityisesti niin sanottujen "differential dyeing polyamidien", so. differentiaalisesti värjättävän polyamidin, tai tekstiilimateriaalin seosten, jotka koostuvat suuremmasta osuudesta ensiksi mainittuja tekstiilimateriaaleja tai sisältävät tällaisia - värjäämiseen, fulardoimiseen ja painamiseen. Tällaisiin värjäykseen soveltuvat erityisesti kaavojen (XIV), (XVII) tai (XVIII) väriaineet.

Akryylinitriilisekapolymerisaatteina värjätään tai painetaan edullisesti kopolymeerejä, jotka koostuvat 80-95 % akryylinitriiliä ja 20-5 % vinyyliaasettaattia, vinyylipyridiiniä, vinyylilokloridia, vinydeenikloridia, akryylihappoa, akryylihappoesteriä, meta-akryylihappoa, meta-akryylihappoesteriä tai epäsymmetristä disyanetyleeniiä.

Polyesterimateriaalina värjätään tai painetaan edullisesti sellaista materiaalia, jota on kuvattu US-patenttijulkaisussa 3 379 723, esim. synteettisiä polyestereitä, jollaisia saadaan polykondensoimalla alifaattiset tai aromaattiset dikarboksyylit hapot tai niiden polyestereitä muodostavat johdannaiset

- a) alifaattisten tai alisyklisten diolien kanssa
 - b) ja mahdollisesti aromaattisten dihydroksiyhdisteiden kanssa,
 - c) ja/tai niiden glykolieettereiden kanssa,
- ja joissa on anionisia ryhmiä sisältäviä yhdisteitä.

Voidaan myös värjätä tai painaa aivan yhtä hyvin sellaista anionisilla ryhmällä modifioitua polyesterimateriaalia, jollaista on kuvattu US-patenttijulkaisussa 3 018 272 tai brittiläisessä patenttijulkaisussa 1 406 387 tai japanilaisessa kuulutusjulkaisussa 10 497/59.

Polyamidimateriaalina, joka on modifioitu anionisilla ryhmällä, värjätään tai painetaan edullisesti sellaista materiaalia, joka on tunnettu belgialaisista patenttijulkaisuista 549 179 ja 706 104 tai US-patenttijulkaisuista 2 893 816 ja 3 890 257 tai julkaisusta "Textilveredlung 2 (1967), 11, S. 856-864, niin sanottua "Nylon-Dye-Resist" tyyppisiä, tai julkaisusta "Textilpraxis" 1967, Heft 2 (helmikuu) S. 737-740" tai julkaisusta "Du Pont Preliminary Information" joka on ilmestynyt 14.7.1966 koskien "tyyppejä 844 Du Pont BCF Nylon", tai 19.9.1966 "Cationic Dyeable Nylon Stable".

Polyakrylinitriilistä tai anionisilla ryhmällä modifioituista polyesteristä tai polyamidista koostuva tekstiilimateriaali voidaan värjätä DE-hakemusjulkaisun 2 509 095 ohjeiden mukaan, esim. vetomenetelmän mukaisesti vesipitoisessa väliaineessa, lämpötiloissa, jotka ovat 60-100°C tai 100°C:een yläpuolella olevissa lämpötiloissa paineen alaisena, jolloin pH-arvo voi vaihdella suuresti.

Voidaan myös värjätä tai painaa tavanomaisten värjäysapua-aineiden läsnäollessa, esim. anftaliinisufloonihapoista ja formaldehydistä koostuvien kondensaatiotuotteiden läsnäollessa, tai riisiiniöljyn ja etyleenioksidin reaktiotuotteiden, jne. läsnäollessa. Mainittujen tekstiilimateriaalien painaminen tapahtuu impregnoimalla painetahnalla, joka sisältää kaavan (I) mukaista väriainetta, vettä orgaanista happoa, esim. etikkahappoa, muurahaishappoa ja paksuntamisainetta ja lopuksi kiinnittämällä kuituun.

Painetahna painetaan šablonien tai valssien avulla, painos kuivataan mahdollisesti välillä ja väriaine kiinnitetään esim. höyrystämällä esim. noin 100°C:een lämpötilassa ja painos saateetaan valmiiksi.

Väriaineen kiinnittäminen tapahtuu Pad-Steam-menetelmän mukaan tai Thermosol-menetelmän mukaan, tai Pad-Roll-menetelmän mukaan, jolloin tulisi välttää 200°C:een yläpuolella olevia lämpötiloja.

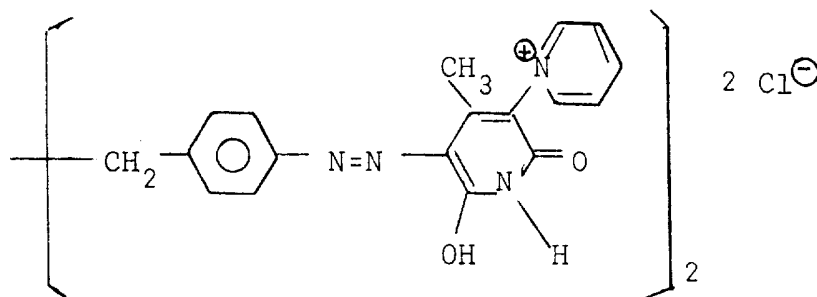
Väriaineet soveltuvat myös mainittujen tekstiilimateriaalien massassa värjäykseen, kuten esim. niin sanotun Neocron-menetelmän mukaan tapahtuvaan geelivärjäykseen, esim. englantilaisen patenttijulkaisun 673 738 mukaisesti.

Saadaan edellä mainituissa aineissa kestäviä, tasaisia värjäyksiä, joilla on hyvä kestävyys, kuten esim. hyvä valonkestävyys.

Seuraavissa esimerkeissä merkitsevät osat paino-osia ja prosentit paino-%; lämpötilat on ilmoitettu Celsius-asteina.

Esimerkki 1

10,6 osaa 4,4'-diaminodibentsyyliä liuotetaan 0°:ssa 100 osaan vettä ja 31 osaan 30 %:sta suolahappoa ja tetra-atsotoidaan tunnettujen menetelmien mukaisesti 6,9 osalla natriumnitriittiä. Lopuksi tiputetaan jääkylmään diatsoliuokseen, liuos, joka koostuu 25 osasta 3-pyridinium-4-metyyli-6-hydroksi-pyridoni-2-kloridia ja 100 osasta vettä ja sirotellaan samanaikaisesti annoksina 15 osaa kiteistä natriumasettaattia. Kytkennän jälkeen saatetaan reaktioseos suolahapolla mineraalihapoksi, jolloin väriaine saostuu. Väriaine suodatetaan. Kuivattuna ja jauhettuna saadaan vesiliukoinen jauhe, joka värjää paperin keltaiseksi värissävyiksi. Väriaine vastaa kaavaa



Värjäysohje A

Holanterissa jauhetaan 70 osaa kemiallisesti valkaistua sulfiittiselluloosaa (havupuusta) ja 30 osaa kemiallisesti valkaistua sulfiittiselluloosaa (koivupuusta) 2000 osassa vettä. Tähän massaan sirotellaan 0,2 osaa esimerkissä 1 kuvattua väriainetta. Sen jälkeen kun on sekoitettu 20 min. ajan valmistetaan tästä massasta paperia. Tällä tavalla saatu, imukykyinen paperi on keltaiseksi värjäytynyt. Jätevesi on käytännöllisesti katsoen väritöntä.

Värjäysohje B

0,5 osaa esimerkin 1 väriainetta liuotetaan 100 osaan kuumaa vettä ja jäädytetään huoneen lämpötilaan. Tämä liuos lisätään 100 osaan kemiallisesti valkaistua sulfiittiselluloosaa, joka jauhettiin 2000 osan vettä kanssa holanterissa. Sen jälkeen kun on sekoitettu 15 min. ajan hyvin, tapahtuu liimaus. Paperilla, joka valmistetaan tästä aineesta on keltainen värisävy ja hyvä märkäljuus, intesiteetin ollessa keskinkertainen.

Värjäysohje C

Liimaamattomasta paperista koostuva imukykyinen paperiraina vedetään 40-50°:ssa väriaineliuoksen, jolla on seuraava koostumus, läpi:

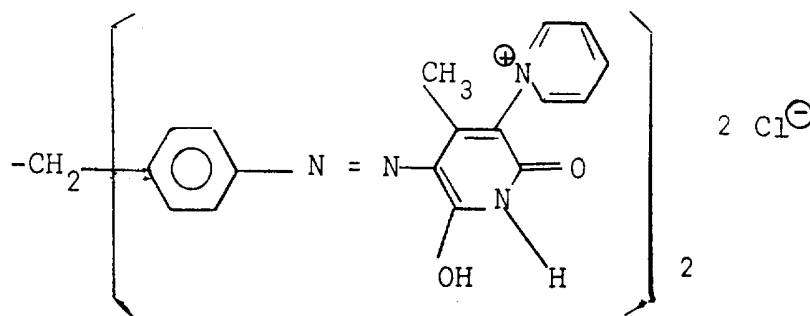
- 0,5 osaa esimerkin 1 väriainetta
- 0,5 osaa tärkkelystä ja
- 99,0 osaa vettä.

Ylimääräinen väriaineliuos puristetaan kahden valssin läpi. Kuivattu paperiraina on keltaiseksi värjäytynyt.

Samat hyvät paperivärjäykset saadaan, kun lisätään edellä olevissa värjäysohjeissa A, B ja C ekvivalenttiset määrät esimerkin a mukaista nestemäistä valmistetta tai esimerkin b mukaista granulattivalmistetta.

Esimerkki 2

20 osaa väriainetta, jolla on kaava,



ja 80 osaa dekstriiniä jauhetaan 4 tunnin ajan jauhemyllyssä. Sama väriaineseos voidaan saada samoin alustamalla 100 osaan vettä ja lopuksi sumutinkuivattamalla.

1 osa näin saatua valmistetta alustetaan 1 osan 40 %:sta etikkahappoa kanssa, puuron päälle kaadetaan 200 osaa deionisoitua

vettä ja kiehautetaan lyhyesti. Laimennetaan 7000 osalla deionisoitua vettä, lisätään 2 osaa jääetikkaa ja asetetaan 60° :ssa 100 osan polyakryylinitriilikudosta kanssa kylpyyn. Ainetta voidaan sitä ennen esikäsitellä 60° :ssa kylvyssä, joka koostuu 8000 osasta vettä ja 2 osasta jääetikkaa.

Lämmitetään 30 minuutin sisällä $98-100^{\circ}\text{C}$:een, keitetään 1 1/2 tunnin ajan ja huuhdellaan. Saadaan keltainen värjäys, jolla on hyvä valonkestävyys ja hyvä märkäluku. Väriainetta voidaan saada vastaavasti kuten esimerkissä 1, jos käytetään 4,4'-diaminodibentsyylin sijasta ekvivalenttista määrää 4,4'-diaminodifenyyylimetaania.

Esimerkki 3

20 osaa esimerkissä 2 mainittua väriainetta sekoitetaan 80 osan dekstriiniä kanssa kuulamylyssä 48 tunnin ajan.

1 osa näin saatua valmistetta alustetaan 1 osan 40 %:sta etikahappoa kanssa, puuron päälle kaadetaan 200 osaa deionisoitua vettä ja kiehautetaan lyhyesti. Tällä kantaliuoksella värjätään seuraavasti:

a) Laimennetaan 7000 osalla de-ionisoitua vettä, lisätään 21 osaa kalsinoitua natriumsulfaattia, 14 osaa ammoniumsulfaattia 14 osaa muurahaishappoa ja 15 osaa kuljetinainetta, jonka perustana ovat, etyleenioksidin reaktiotuotteet dikloorifenolien kanssa ja asetetaan 60° :ssa 100 osan kanssa polyesterikudosta, joka on modifioitu happamalla ryhmällä, kylpyyn. Ainetta voidaan edeltäksin esikäsitellä 10-15 min. ajan 60° :ssa kylvyssä, joka koostuu 8000 osasta vettä ja 2 osasta jääetikkaa.

Lämmitetään 30 min. aikana $98-100^{\circ}$:een, keitetään 1 tunnin ajan ja huuhdellaan. Saadaan tasainen, keltainen värjäys, jolla on hyvä kestävyys, esim. valonkestävyys ja märkäluku.

b) Laimennetaan 3000 osalla de-ionisoitua vettä, lisätään 18 osaa kalsinoitua natriumsulfaattia sekä kulloinkin 6 osaa ammoniumsulfaattia ja muurahaishappoa ja asetetaan 60° :ssa 100 osan kanssa polyesterikudosta, joka on modifioitu happamalla ryhmällä, kylpyyn. Lämmitetään suljetussa astiassa 45 min. ajan 110° :ssa, pidetään tätä lämpötilaa ravistellaan 1 tunnin ajan, jäädytetään senjälkeen 25 min. sisällä 60° :een ja huuhdellaan värjös.

Saadaan tasainen kestävä keltainen värjäys, jonka märkäluku on hyvä.

Esimerkki 4

20 osaa esimerkissä 2 mainittua väriainetta sekoitetaan 80 osan dekstriiniä kanssa kuulamylyssä 48 tunnin ajan 1 osa näin saatua valmistetta alustetaan 1 osan 40 %:sta etikkahappoa kanssa, puuron päälle kaadetaan 200 osaa de-ionisoitua vettä ja kiehautetaan lyhyesti. Tämä liuos lisätään seuraavassa valmistettuun värjäysliemeen:

Liuos laimennetaan 7000 osalla de-ionisoitua vettä, lisätään 21 osaa kalsinoitua natriumsulfaattia, 14 osaa ammoniumsulfaattia, 14 osaa muurahaishappoa ja 15 osaa kuljetinainetta, jonka pohjana on etyleenioksidin reaktiotuotteet dikloorifenolien kanssa ja liuos puskuroidaan happamalla puskuriliuoksella pH-arvoon 6 ja asetetaan 25^o:ssa 100 osan kanssa polyamidikudosta, joka on modifioitu anionisilla ryhmillä, kylpyyn, liuos-suhteen ollessa 1:80. Kylpyä lämmitetään 45 min. sisällä 98^o:een, keitetään 1 tunnin ajan ja huuhdellaan 70-80^o:lla juoksevalla vedellä ja lopuksi kylmällä vedellä. Kuivaamista varten kudoksesta sentrifugoidaan ja lopuksi silitetään. Saadaan keltainen värjäys, kestävyyksien ollessa hyvät.

Esimerkki 5

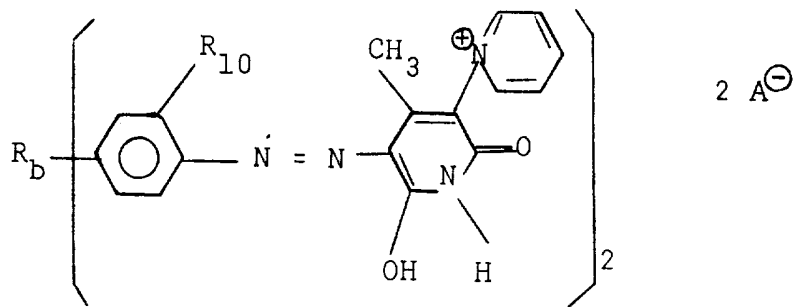
Painetahnaa valmistetaan seuraavasti:

1 osa väriainetta esimerkistä 2 alustetaan 30 osan etikkahappoa kanssa ja kaadetaan päälle 280 osaa kiehuvaa vettä. Näin saatuun liuokseen lisätään 50 osaa bentsyylialkoholia ja 500 osaa paksunnusainetta, jonka pohjana on karboksimeetyyliselluloosa, jonka annettiin turvota suhteessa 1:4 vedessä, ja 10 osaa turvotusainetta.

Tällä painetahnalla painetaan tunnetulla tavalla polyakryylinitriilikudos tai polyesteri- tai polyamidikudos, joka on modifioitu happamalla ryhmällä. Painokset kuivataan ja höyrytetään autoklaavis- sa 110^oC:ssa 30 min. ajan ja 1,8 atmosfäärin paineessa; voidaan myös höyryttää jatkuvasti 5-30 minuutin ajan. Senjälkeen kun on huuhdeltu kylmällä vedellä poistetaan kiinnittymätön väriaine pesemällä 5 min. ajan 70^o:ssa 0,1 %:sella saippualliuoksella; lopuksi huuhdellaan vielä kerran kylmällä vedellä ja kuivataan painos tunnetulla tavalla. Saadaan tasainen kestävä keltainen painos kestävyys- ollessa hyvä.



Edullisesti värjätään esimerkin 4 ohjeiden mukaan niinsanottu "differential dyeing Polyamid"-aine, joka on tyyppiä 844, 845 tai 846 tai 847 ja peräisin firmasta Du Pont.

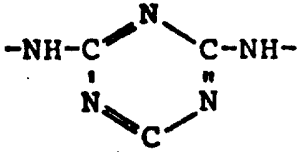
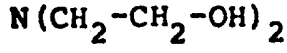
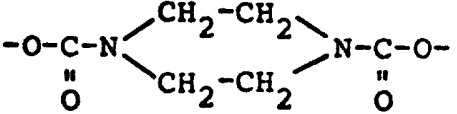
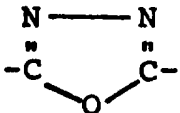

Seuraavassa taulukossa I on ilmoitettu eräiden keksinnön mukaisten värvineiden rakenteellinen koostumus ja se miten niitä voidaan valmistaa esimerkin 1 ohjeiden mukaan. Ne vastaavat kaavaa



jossa R_D:llä ja R₁₀:llä on taulukossa ilmoitetut merkitykset. Anionina A[⊖] tulevat kysymykseen selityksessä esitetyt anionit.

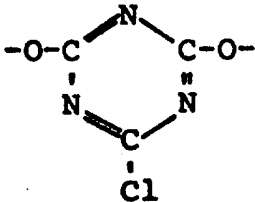
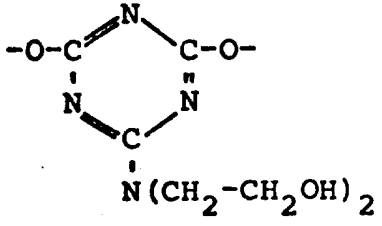
Taulukko I

Esim. N:o	R_b	R_{10}
6	-NH-CO-NH-	H
7	-NH-CO-	H
8	-NH-	H
9	-CH ₂ -	-CH ₃
10		H
11	-S-	H
12	suora sidos	H
13		OCH ₃
14		H
15	-S-S-	H
16	-CH ₂ -CH ₂ -	OCH ₃
17	-CO-	H
18	-NH-CS-NH-	H
19	-O-	H.

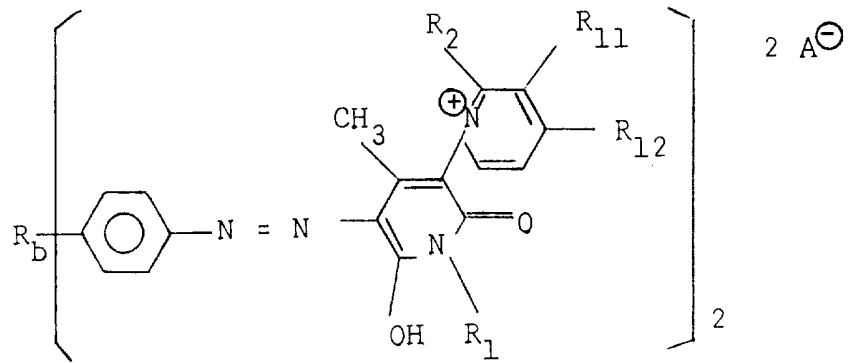
Esim. N:o	R_b	R_{10}
20	-CH=CH-	H
21	-SO ₂ -	H
22		H
23	 -CH ₂ -CH ₂ -	Cl
24	-CH ₂ -CH ₂ -	CH ₃
25	-CH ₂ -CH ₂ -	OCH ₃
26	suora sidos	Cl
27	-NH-CO-CH ₂ -CH ₂ -CO-NH-	H
28	-NH-CO-CH=CH-CO-NH-	H
29		H
30		H
31	-NH-CO-  -CO-NH-	H
32	-SO ₂ -NH-	H.

Esim. N:o	R_b	R_{10}
33	$-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\text{SO}_2-$	H
34	$-\text{NH}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}-\text{NH}-$	H
35	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \qquad \qquad \qquad \text{CH}_3 \\ \qquad \qquad \qquad \\ -\text{N}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{N}- \end{array}$	H
36	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \qquad \qquad \qquad \text{CH}_3 \\ \qquad \qquad \qquad \\ -\text{N}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{N}- \end{array}$	H
37	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{O} \quad \text{CH}_3 \\ \quad \parallel \quad \\ -\text{N} - \text{C} - \text{N}- \end{array}$	H
38	$-\text{CO}-\text{NH}-\text{NH}-\text{CO}-$	H
39	$-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}-\text{NH}-\text{CO}-\text{CH}_2-$	H
40	$-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{NH}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-$	H
41	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ / \quad \backslash \\ -\text{N} \quad \quad \quad \text{N}- \\ \backslash \quad / \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$	H
42	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \qquad \qquad \qquad \text{CH}_3 \\ \qquad \qquad \qquad \\ -\text{N} - \text{C} = \text{N} - \text{C} - \text{N}- \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{N} \qquad \qquad \qquad \text{N} \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{HNCH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH} \end{array}$	H
43	$\begin{array}{c} \text{N} \\ / \quad \backslash \\ -\text{NH}-\text{C} \quad \quad \quad \text{C}-\text{NH}- \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{N} \qquad \qquad \qquad \text{N} \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{Cl} \end{array}$	H

66893

Esim. N:o	R_b	R_{10}
44	 <chem>O=C1N=C(Cl)N=C1O</chem>	H
45	 <chem>O=C1N=C(N(CCO)CO)N=C1O</chem>	H
46	-O-CO-O-	H
47	-CO-O-	H
48	-O-CH ₂ -CH ₂ -O-	H

Seuraavassa taulukossa II on ilmoitettu eräiden keksinnön mukaisten väriaineiden rakenteellinen koostumus ja se miten niitä voidaan valmistaa esimerkin 1 ohjeiden mukaan. Ne vastaavat kaavaa

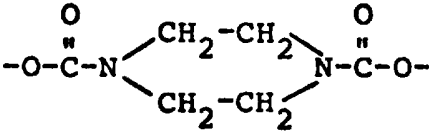
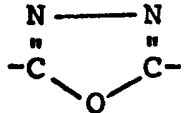
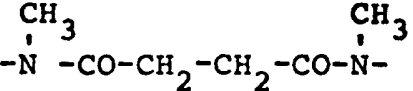
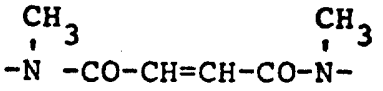
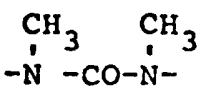


jossa R_b , R_1 , R_2 , R_{11} ja R_{12} merkitsevät samaa kuin taulukossa II. Anionina A^{\ominus} tulevat kysymykseen selityksessä esitetyt anionit.

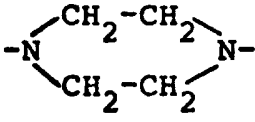
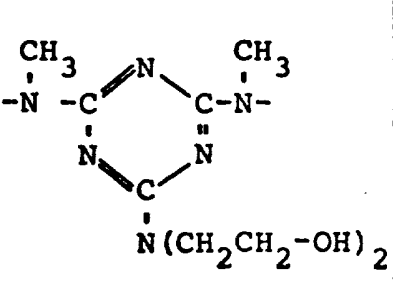
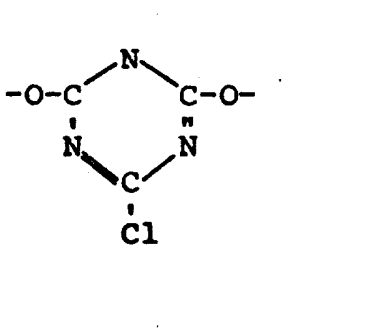
Taulukko II

Esim. N:o	R _b	R ₁	R ₂	R ₁₁	R ₁₂
49	-CH ₂ -CH ₂ -	H	-CH ₃	H	H
50	sama	H	H	-CH ₃	H
51	sama	H	H	-C ₂ H ₄ -OH	H
52	sama	H	-C ₂ H ₄ -OH	H	H
53	sama	H	-OCH ₃	H	H
54	sama	H	H	H	-CH ₃
55	sama	-CH ₃	H	H	H
56	sama	-N(CH ₃) ₂	H	H	H
57	sama	-C ₂ H ₄ -OH	H	H	H
58	sama	-CH ₂ -CHOH-CH ₃	H	H	H
59	sama	-CH ₂ - CH ₃ CH ₂ OH H	H	H	H
60	-NH-CO-	H	-CH ₃	H	H
61	sama	H	H	-CH ₃	H
62	sama	H	H	-C ₂ H ₄ OH	H
63	sama	H	-C ₂ H ₄ -OH	H	H
64	sama	H	-OCH ₃	H	H
65	sama	H	H	H	-CH ₃
66	sama	-CH ₃	H	H	H
67	sama	-N(CH ₃) ₂	H	H	H
68	sama	-C ₂ H ₄ -OH	H	H	H
69	sama	-CH ₂ -CHOH-CH ₃	H	H	H
70	sama	-CH ₂ - CH ₃ CH ₂ -OH	H	H	H

66893

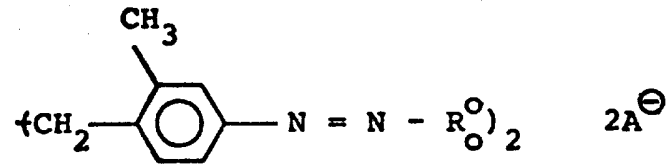
Esim. N:o	R _b	R ₁	R ₂	R ₁₁	R ₁₂
71	NH-CO-CH ₂ -CH ₂ -CO-NH-	-CH ₃	H	H	H
72	sama	-C ₂ H ₄ OH	-CH ₃	H	H
73	sama	-CH(CH ₃)CH ₂ OH	H	H	H
74	sama	-CH ₂ CH ₃	H	CH ₃	H
75	suora sidos	H	CH ₃	H	H
76	-NH-CO-CH=CH-CO-NH-	CH ₃	CH ₃	H	H
77		H	CH ₃	H	H
78		H	CH ₃	H	H
79	-NH-CO-C ₆ H ₄ -CO-NH-	CH ₃	CH ₃	H	H
80	-SO ₂ -NH-	H	H	CH ₃	H
81	-SO ₂ -NH-C ₆ H ₄ -NH-SO ₂ -	H	H	H	CH ₃
82	-NH-CO-(CH ₂) ₄ -CO-NH-	H	H	CH ₃	H
83		CH ₃	CH ₃	H	H
84		-C ₂ H ₄ OH	CH ₃	H	H
85		-N(CH ₃) ₂	CH ₃	H	H
86	-CO-NH-NH-CO-	H	CH ₃	H	H

66893

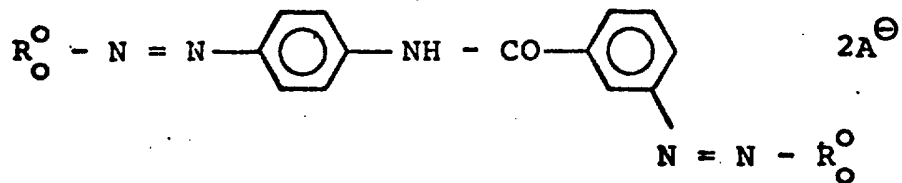
Esim. N:o	R_b	R_1	R_2	R_{11}	R_{12}
87	$-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}-\text{NH}-\text{CO}-\text{CH}_2-$	H	CH_3	H	H
88	$-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{NH}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-$	H	H	CH_3	H
89		$-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_3$	CH_3	H	H
90	$-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-$	H	CH_3	H	H
91	$-\text{CO}-\text{O}-$	H	CH_3	H	H
92	$-\text{CO}-\text{CO}-$	H	CH_3	H	H
93	$-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$	H	CH_3	H	H
94		H	CH_3	H	H
95		H	CH_3	H	H

Seuraavassa esitettyjä väriaineita voidaan valmistaa esimerkin 1 ohjeiden mukaisesti ja ne vastaavat kaavoja.

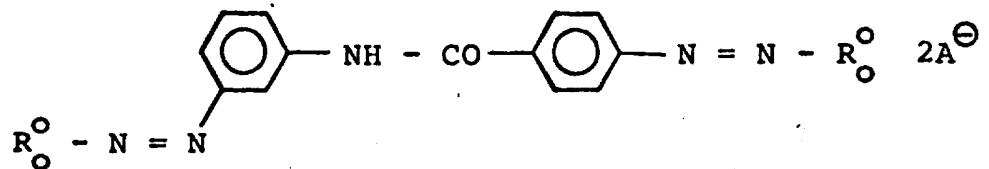
Esimerkki 96



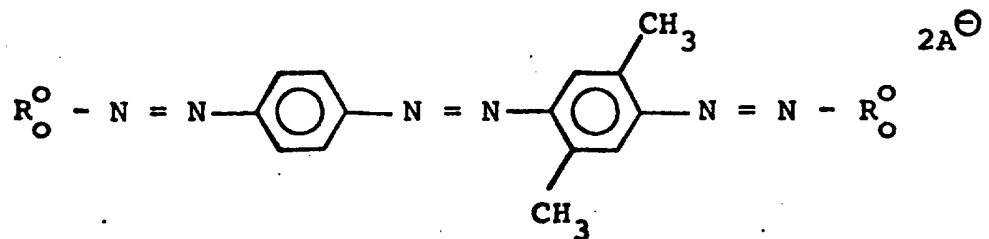
Esimerkki 97

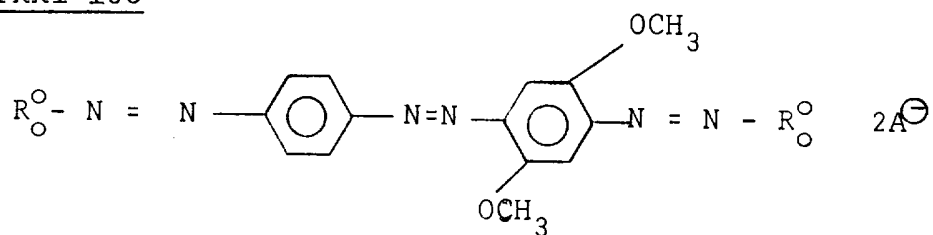
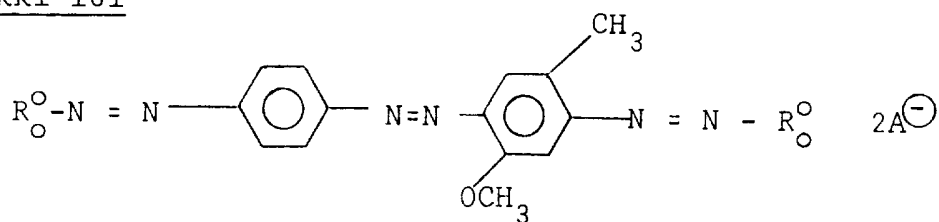
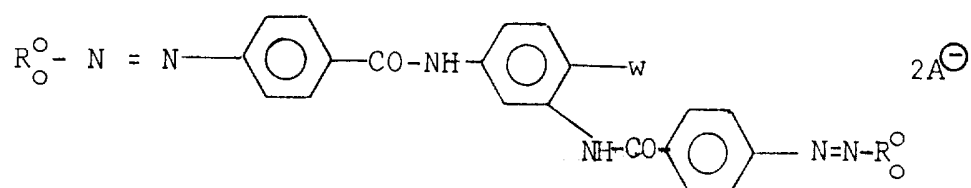


Esimerkki 98

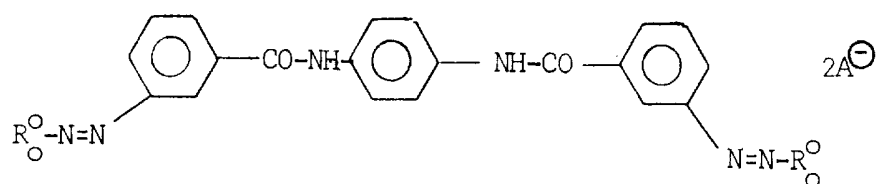


Esimerkki 99

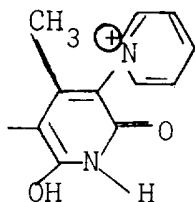


Esimerkki 100Esimerkki 101Esimerkki 102

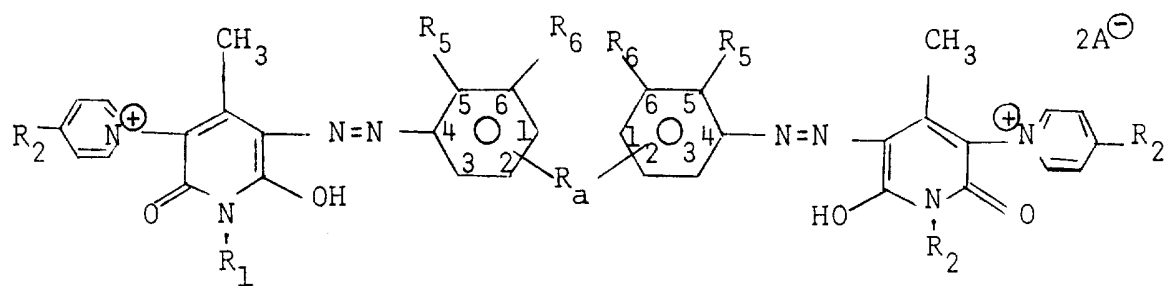
jossa w on H, Cl, CH₃ tai OCH₃;

Esimerkki 103

jossa R^o merkitsee tähdettä, jolla on kaava



Seuraavassa taulukossa III on ilmoitettu eräiden keksinnön mukaisten väriaineiden rakenteellinen koostumus ja se, miten niitä voidaan valmistaa esimerkin 1 ohjeiden mukaan. Ne vastaavat kaavaa



jossa R_a, R₁, R₂, R₅ ja R₆ merkitsevät samaa kuin taulukossa III:
 R_a:n sarakkeessa ilmoitetaan sidoksen asema vieressä olevissa aromaattisissa renkaissa.

Anionina A[⊖] tulevat kysymykseen selityksessä esitetyt anionit.

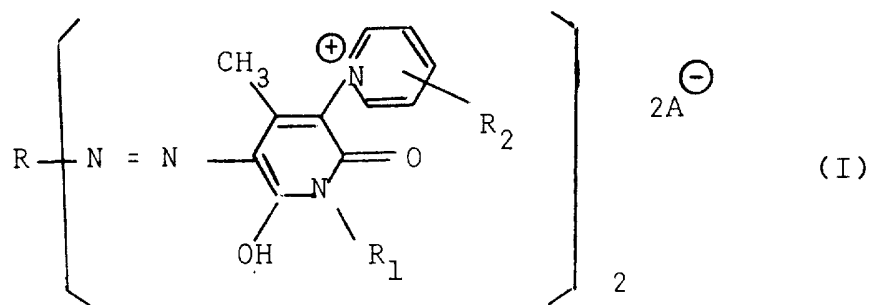
Taulukko III

66893

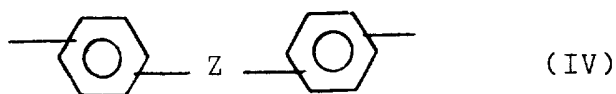
Esim. n:o	R _a	R ₁	R ₂	R ₅	R ₆
104	-CH ₂ -(1,1)	H	H	H	H
105	-CH ₂ -CH ₂ -(1,1)	H	H	H	H
106	-CH ₂ -(1,1)	H	H	CH ₃	H
107	suora sidos	H	H	H	Cl
108	-CH ₂ -(1,1)	H	CH ₃	H	H
109	-CH ₂ -CH ₂ -(1,1)	H	CH ₃	H	H
110	-CH ₂ -(1,1)	C ₂ H ₅	H	H	H
111	sama	CH ₃	H	H	H
112	-CH ₂ -CH ₂ -(1,1)	C ₂ H ₅	H	H	H
113	sama	CH ₃	H	H	H
114	-HN-CO-(2,1)	H	H	H	H
115	-HN-CO-(2,2)	H	H	H	H
116	-CO-NH <chem>c1ccc(NC(=O)c1)cc1</chem> -NH-CO-(1,1)	H	H	H	H

Esimerkkien 9, 10, 14, 15, 17, 19, 21, 24-59, 71-96, 98 102 ja 103 väriaineet värjäävät paperin keltaisiksi värisävyiksi; esimerkkien 7, 11, 16, 22, 23, 60-70 ja 97 värjäävät paperin oranssinvärisiksi sävyiksi; esimerkkien 6, 12, 18 väriaineet värjäävät paperin punaisiksi värisävyiksi; esimerkkien 13, 20, 99-101 värjäävät paperin violeteiksi värisävyiksi ja esimerkin 8 väriaine värjää paperin sinisiksi värisävyiksi. Esimerkkien 104-116 väriaineet värjäävät polyakrylinitriilimateriaalin tai happamalla ryhmällä modifioidun polyamidimateriaalin keltaisiksi värisävyiksi.

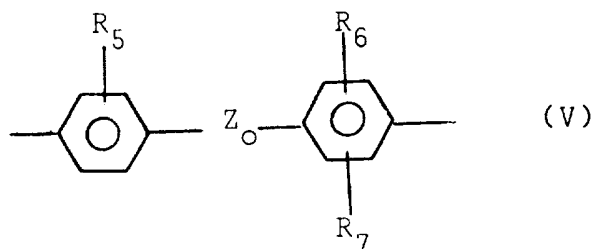
1. Väriaineina käyttökelpoiset, sulfonihapporyhmistä vapaat biskationiset dis- ja trisatsoyhdisteet ja tällaisten yhdisteiden seokset, t u n n e t u t siitä, että yhdisteillä on kaava



jossa R on 1,4-fenyleeni- tai 2,7-fluoreenitähde tai merkitsee tähdettä, jolla on kaava

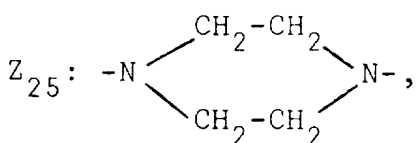
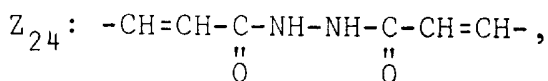
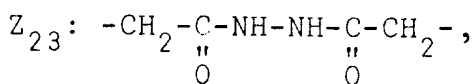
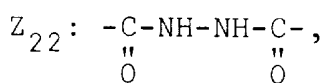
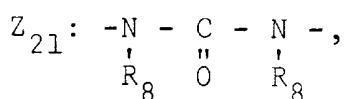
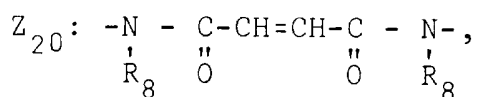
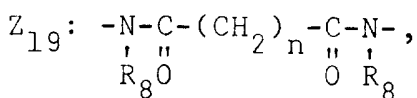
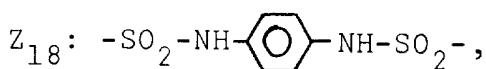
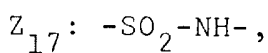
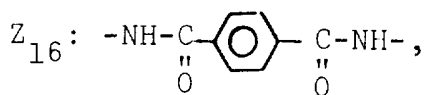
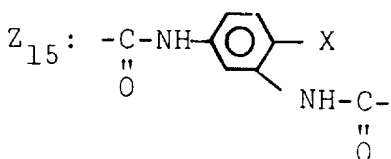
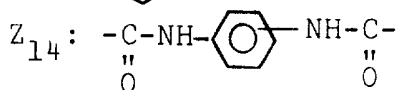
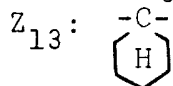
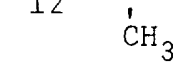
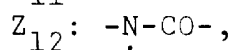
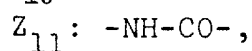
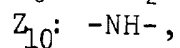
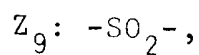


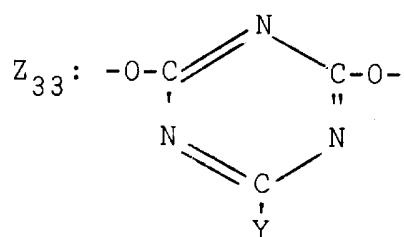
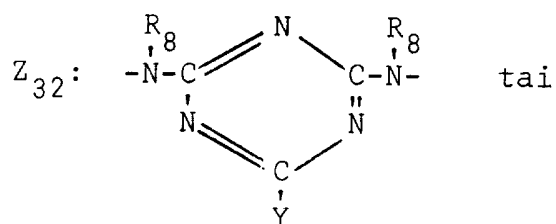
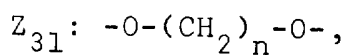
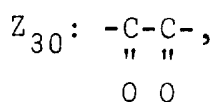
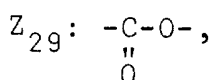
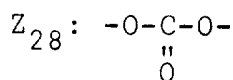
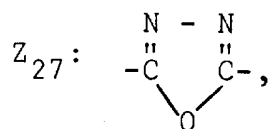
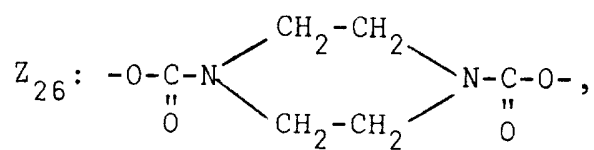
tai



joissa Z on Z₁: suora sidos,
 Z₂: suoraketjuinen tai haarautunut alkyleenitähde,
 jossa on 1-6 hiiliatomia,
 Z₃: $\begin{matrix} -C-, \\ || \\ O \end{matrix}$,
 Z₄: $\begin{matrix} -NH-C-NH-, \\ || \\ S \end{matrix}$,
 Z₅: -S-,
 Z₆: -O-,
 Z₇: -CH=CH-,
 Z₈: -S-S-,

66893





joissa R_5 on vety, halogeeni, (1-4C)-alkyyli- tai (1-4C)-alkoksi-
tähde,

R_6 on halogeeni, (1-4C)-alkyyli- tai (1-4C)-alkoksitähde,

R_7 on vety, (1-4C)-alkyyli- tai (1-4C)-alkoksitähde,

R_8 on vety tai (1-4C)-alkyyli- tai (1-4C)-alkoksitähde,

n on 1, 2, 3 tai 4,

x on halogeeni, (1-4C)-alkyyli- tai (1-4C)-alkoksitähde ja

y on halogeeni, $-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ tai $-\text{N}(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH})_2$ ja

66893

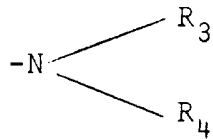
Z_0 on Z_1 tai

Z_{34} : $-N=N-$,

Z_{35} : $-CH_2-$ tai

Z_{36} : $-CH_2-CH_2-$

ja tähde Z on para- tai meta-asemassa atsohähteisiin nähden, ja R_1 on vety, suoraketjuinen tai haarautunut, mahdollisesti hydroksyyli-ryhmällä substituoitu (1-4C)-alkyyli- tai tähde, jolla on kaava,

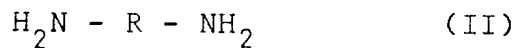


R_2 on vety, suoraketjuinen, mahdollisesti hydroksyyli-ryhmällä substituoitu (1-4C)-alkyyli- tai (1-4C)-alkoksi- tai -hede,

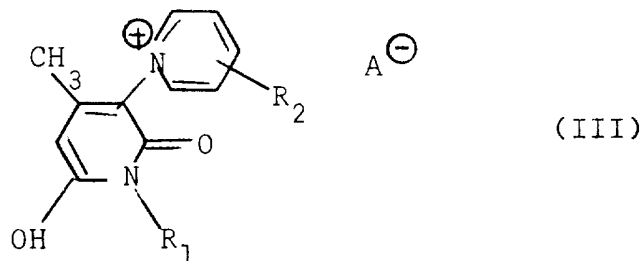
R_3 ja R_4 ovat kumpikin substituuton, suoraketjuinen (1-4C)-alkyyli- tai -hede ja

A^{\ominus} on orgaanisen tai epäorgaanisen hapon anioni tai kompleksianioni, erityisesti kloorisinkkikaksoissuolojen kompleksianioni.

2. Menetelmä patenttivaatimuksen 1 mukaisten atsoyhdisteiden valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että 1 mooli tetra-atsoyhdistettä tai kaavan



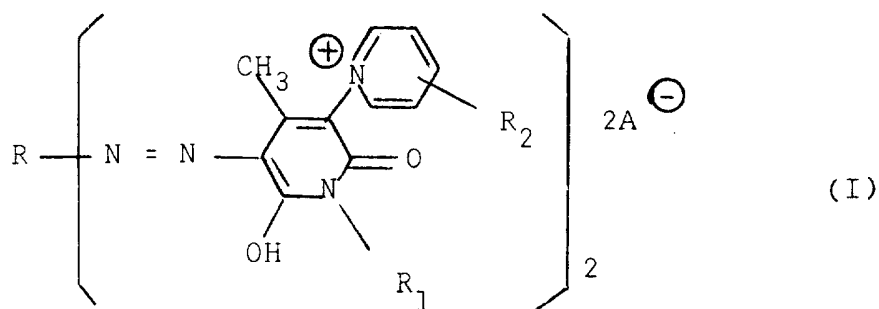
mukaisesta diamiinista peräisin olevien tetra-atsoyhdisteiden seosta kytketään 2 mooliin kytkentäkomponenttia, jolla on kaava



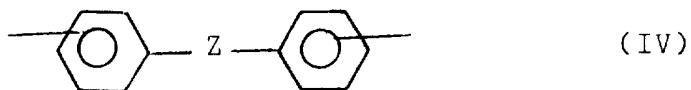
3. Patenttivaatimuksen 1 mukaisten väriaineiden käyttö paperin värjäyksessä tai painamisessa.

Patentkrav

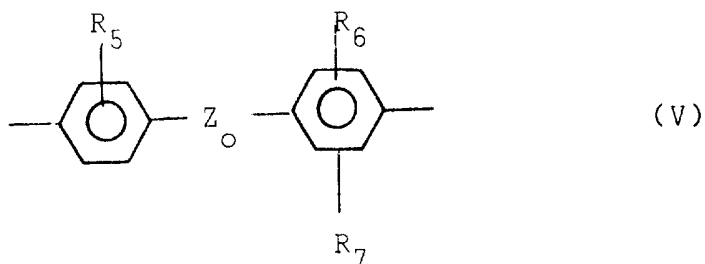
1. Såsom färgämnen användbara sulfonsyragruffria biskatjoniska dis- och trisazoföreningar samt blandningar av sådana föreningar, k ä n n e t e c k n a d e därav, att föreningarna har formeln



vari R är 1,4-fenylen- eller 2,7-fluorenrest eller står för en rest med formeln



eller



vari Z står för Z₁: den direkta bindningen,

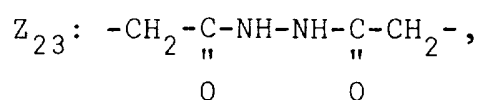
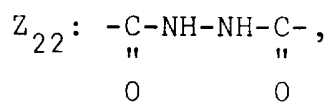
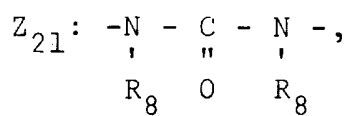
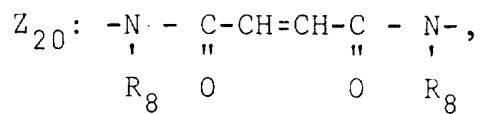
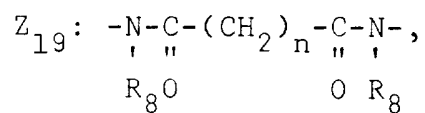
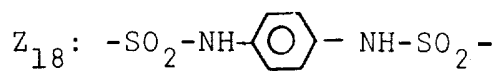
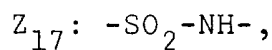
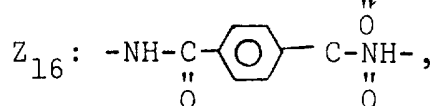
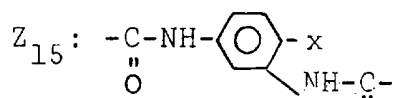
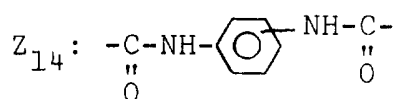
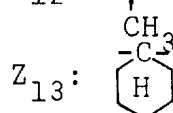
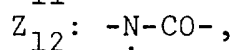
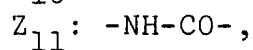
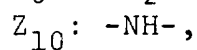
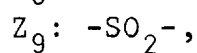
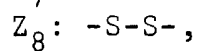
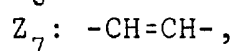
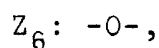
Z₂: en rakkedjig eller förgrenad alkylrest med 1-6 kolatomer,

Z₃: $\begin{matrix} -C-, \\ || \\ O \end{matrix}$

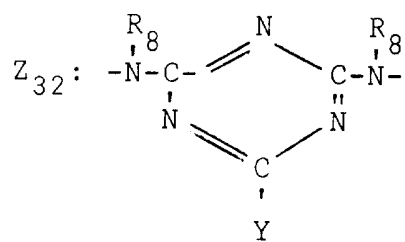
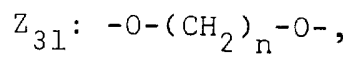
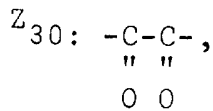
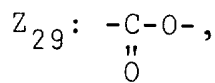
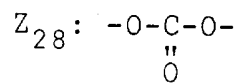
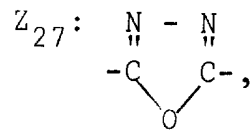
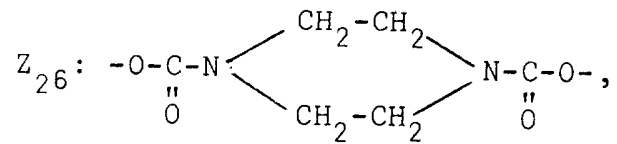
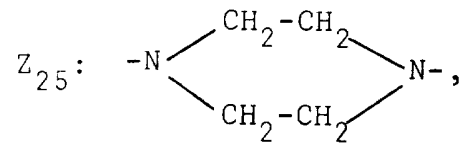
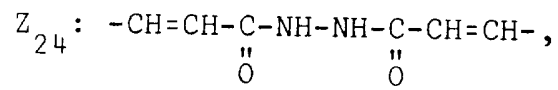
Z₄: $\begin{matrix} -NH-C-NH-, \\ || \\ S \end{matrix}$

Z₅: -S-

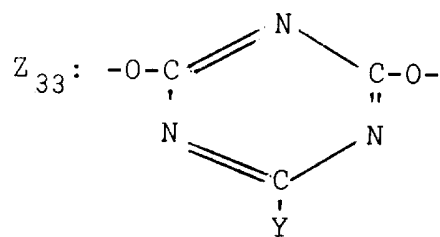
66893



66893



eller



vari R_5 är väte, halogen, en (1-4C)-alkyl- eller (1-4C)-alkoxirest,
 R_6 är halogen, en (1-4C)-alkyl- eller (1-4C) alkoxirest,
 R_7 är väte, en (1-4C)-alkyl- eller (1-4C)-alkoxirest,
 R_8 är väte eller en (1-4C)-alkylrest,

n är 1, 2, 3 eller 4,

x är halogen, en (1-4C)-alkyl- eller (1-4C)-alkoxirest och

y är halogen, $-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ eller $-\text{N}(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH})_2$ och

Z_0 står för Z_1 eller för

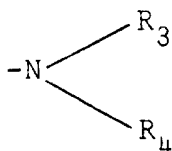
Z_{34} : $-\text{N}=\text{N}-$,

Z_{35} : $-\text{CH}_2-$ eller

Z_{36} : $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$,

och resten Z står i para- eller meta-ställning till azoresterna,
och

R_1 står för väte, en rakkedjig eller grenad, eventuellt med en hydroxylgrupp substituerad (1-4C)-alkylrest eller en rest med formeln



R_2 står för väte, en rakkedjig, eventuellt med en hydroxylgrupp substituerad (1-4C)-alkylrest eller en (1-4C)-alkoxirest,

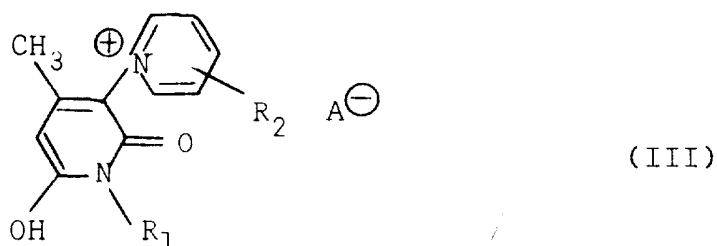
R_3 och R_4 betecknar var för sig en osubstituerad, rakkedjig (1-4C)-alkylrest och

A^\ominus står för en anjon av en organiskt eller oorganisk syra eller en komplexanjon, särskilt av klorzink-dubbelsalter.

2. Förförande för framställning av azoföreningar enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att man kopplar 1 mol av en tetrazoförening eller en blandning av tetrazoföreningar av en diamin med formeln



med 2 mol av en kopplingskomponent med formeln



3. Användning av färgämnen enligt patentkravet 1 för färgning eller tryckning av papper.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: USA(US) 3 852 261 (C 09 b 29/36).