

PATENTOVÝ SPIS

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: 2001-1457
(22) Přihlášeno: 19.10.1999
(30) Právo přednosti: 31.10.1998 GB 1998/9823803
(40) Zveřejněno: 15.08.2001
(Věstník č. 8/2001)
(47) Uděleno: 19.09.2005
(24) Oznámení o udělení ve Věstníku: 16.11.2005
(Věstník č. 11/2005)
(86) PCT číslo: PCT/EP1999/007893
(87) PCT číslo zveřejnění: WO 2000/026303

(11) Číslo dokumentu:

295 887

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.⁷:

C 09 B 67/22

C 09 B 67/48

C 09 D 11/00

(56) Relevantní dokumenty:

CS 268 606 B; EP 39 307 A; US 517 456 B.

Zahradník: Barviva používaná v technické praxi / SNTL Praha 1986, str. 181.

(73) Majitel patentu:

CIBA SPECIALITY CHEMICALS HOLDING INC.,
Basel, CH

(72) Původce:

Chisholm Greig, Glasgow, GB
Hay Barry William, Erskine, GB

(74) Zástupce:

Ing. Jan Kubát, Přístavní 24, Praha 7, 17000

(54) Název vynálezu:

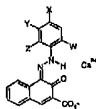
Tuhé roztoky monoazopigmentů a prostředky s jejich obsahem

(57) Anotace:

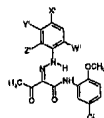
Tuhý roztok monoazopigmentů obsahujících jako hostitelskou mřížku pigmentovou červeň 57:1, pigmentovou žlut' 111 nebo monoazosloučeninu vzorce A a alespoň jeden materiál hosta, který má v případě, že je hostitelskou mřížkou pigmentová červeň 57:1 nebo monoazosloučenina vzorce A, obecný vzorec I, kde W je SO₃H nebo NO₂, X je Cl, CH₃, SO₃H, CO₂H nebo H, Y je CF₃ nebo H a Z je Cl, CH₃ nebo H, přičemž jedna ze skupin SO₃H ve významu W nebo SO₃H nebo CO₂H ve významu X je deprotonovaná, a v případě, že je hostitelskou mřížkou pigmentová žlut' 111, má materiál hosta obecný vzorec II, kde W' je SO₃H, NO₂, OCH₃ nebo CO₂H, a X', Y' a Z' mají stejné významy jako X, Y, respektive Z v obecném vzorci I, s tou výhradou, že se materiál(y) hosta liší molekulární strukturou alespoň v jedné poloze od příslušných hostitelů. Dále se popisují prostředky obsahující tyto tuhé roztoky.



(A)



(I)



(II)

CZ 295887 B6

Tuhé roztoky monoazopigmentů a prostředky s jejich obsahem

Oblast techniky

Vynález se týká tuhých roztoků monoazopigmentů, které mají žádoucí odstín a intenzitu zabarvení. Zejména se vynález týká nových tuhých roztoků monoazopigmentů, způsobu jejich výroby a jejich použití v tiskařských inkoustech, inkoustových lacích, barvách a plastových prostředcích.

Dosavadní stav techniky

Rentgenové paprsky jsou elektromagnetické záření odpovídající vlnové délce přibližně 100 pikometrů. Když toto záření prochází krystalickým materiálem, může dojít k difrakci, jestliže je splněn Braggův zákon:

$$\lambda = 2d \sin \theta,$$

kde je λ rovno vlnové délce rentgenového záření, d je vzdálenost mezi rovinami mřížky a θ je úhel, který dopadající záření svírá s rovinou mřížky. Když se používá tato technika na vzorku prášku, je známá jako prášková rentgenová difrakce (XRD) a je často používána jako otisk prstů při identifikaci krystalických pevných látek. Spojenou komisí pro práškové difrakční standardy je udržováno přes 30 000 takových difrakčních obrazců. Nejen že různé sloučeniny mají obvykle rozdílné difrakční obrazce, ale různé difrakční fáze (polymorfy) téhož materiálu budou mít rozdílné difrakční obrazce. Prášková difrakce je zejména vhodná pro identifikaci organických pigmentů, protože jsou nejčastěji připravovány jako prášky o různém stupni krystaličnosti. Každý organický pigment poskytuje rozdílný difrakční obrazec, čímž umožňuje snadné stanovení identity a krystaličnosti vzorku.

V průmyslu organických pigmentů se obvykle připravují záměrně směsi různých pigmentů, aby se zvýšily požadované specifické vlastnosti jako odstín a intenzita zabarvení. Takové směsi mohou spadat do tří kategorií:

1. Jednoduché fyzikální směsi, ve kterých jsou alespoň dva druhy o rozdílné krystalické struktuře. Výsledný difrakční obrazec takové fyzikální směsi materiálů je pouze kombinací XRD jednoho vzorku položeného nad XRD jiného (jiných) materiálu (materiálů). V takových případech je možno zjistit relativní koncentrace každého materiálu ve směsi analýzou XRD.
2. Může být vytvořen tuhý roztok hostitel–host. V tomto případě působí krystalová mřížka jednoho z materiálů jako hostitel vůči dalšímu materiálu (dalším materiálům), který (které) místo toho, aby měl(y) vlastní krystalovou mřížku, je(jsou) přítomen(mny) jako host v mřížce hostitelského materiálu.
3. Vytvoří se nová krystalická forma smíšením dvou nebo více sloučenin. V tomto případě neodpovídá rentgenový difrakční obrazec žádnému z jednotlivých přítomných materiálů, ale je to nový a specifický obrazec.

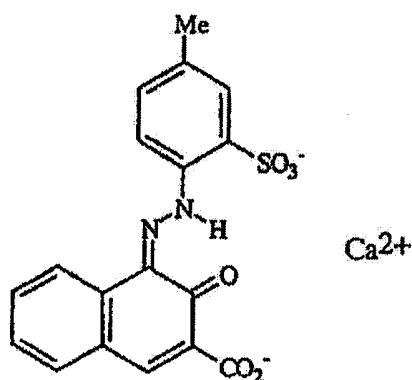
Vynález se týká tuhých roztoků hostitel–host a zejména synergických účinků vytvořených tvorbou tuhých roztoků monoazopigmentů. Takové účinky jsou žádoucí, protože zajišťují zlepšení vlastností takových pigmentů. Tuhé roztoky monoazopigmentů podle vynálezu poskytují zejména zlepšení v intenzitě zabarvení, v disperzi, lesku, zvýšené transparentnosti a v hlubším tónu u inkoustů a zlepšenou tepelnou stabilitu u plastů.

Tvorba tuhých roztoků diarylidové žluti a vysoká účinnost organických pigmentů je známá z diarylidových žlutí a je dokumentovaná v Dyes and Pigments, 1992, 18, 69 a pro vysoce účinné

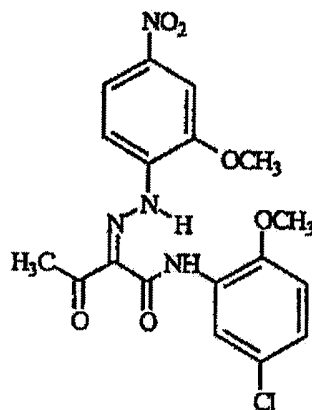
- pigmenty v EP-A 704,497, EP-A 358,148 a EP-A 73,463. Účinek tvorby tuhých roztoků pigmentových materiálů spočívá obecně v tom, že se tvoří menší krystaly. O takových změnách v krystalové morfologii je známo, že ovlivňují intenzitu zabarvení, krycí schopnost, tepelnou stabilitu a dispergační vlastnosti, jak je uvedeno v Chemical Society Reviews 1997, 26, 203. Má se
- 5 zato, že snížení velikosti částic také přispívá k hloubce tónu. Známý způsob přípravy tuhých roztoků diarylidových pigmentů vyžaduje použití dvou kondenzačních materiálů a jediné aminové komponenty. Známý způsob přípravy vysoce účinných pigmentů je vícestupňová syntéza, která nezahrnuje diazotační reakci.
- 10 Vynález se však týká nových tuhých roztoků klasických monoazopigmentů, které se tvoří způsobem, který vyžaduje použití jediné kondenzační komponenty a nejméně dvou aminových materiálů, které mohou být vzájemně diazotovány. Použití podle vynálezu poskytuje způsob vytváření těchto nových tuhých roztoků monoazopigmentů a také demonstruje technické výhody těchto
- 15 tuhých roztoků jak oproti samotnému hostitelskému materiálu, tak proti fyzikální směsi komponent tuhého roztoku.

Podstata vynálezu

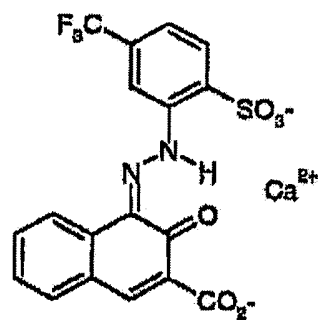
- 20 Předmětem vynálezu jsou nové tuhé roztoky monoazopigmentů obsahující hostitelskou mřížku a nejméně jeden materiál hosta, přičemž hostitelskou mřížkou je pigmentová červeň 57:1 vzorce



pigmentová žlut' 111 vzorce

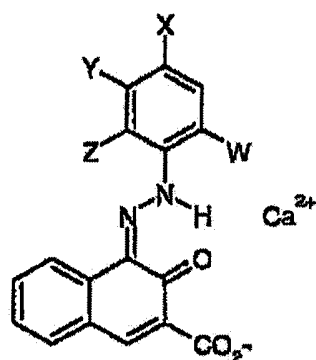


nebo monoazosloučenina vzorce A



(A) ,

a v případě, že je hostitelskou mřížkou pigmentová červeň 57:1 nebo monoazosloučenina vzorce A, má uvedený materiál hosta obecný vzorec I



(I) ,

5

kde

W představuje skupinu SO_3H nebo NO_2 ,

10 X představuje atom chloru, skupinu CH_3 , SO_3H , CO_2H nebo atom vodíku,

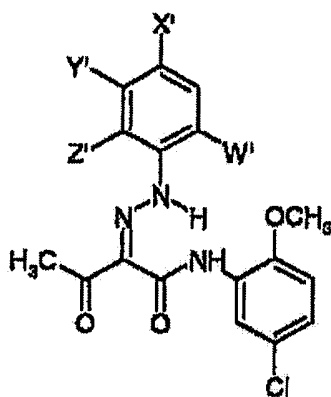
Y je skupina CF_3 nebo atom vodíku a

Z je atom chloru, skupina CH_3 nebo atom vodíku,

15

a jedna ze skupin SO_3H ve významu W nebo SO_3H nebo CO_2H ve významu X je deprotonovaná,

a v případě, že je hostitelskou mřížkou pigmentová žlut' 111, má uvedený materiál hosta obecný vzorec II



(II),

kde

W' představuje skupinu SO_3H , NO_2 , OCH_3 nebo CO_2H ,

X' představuje atom chloru, skupinu CH_3 , SO_3H , CO_2H nebo atom vodíku,

Y' je skupina CF_3 nebo atom vodíku a

Z' je atom chloru, skupina CH_3 nebo atom vodíku,

s tou výhradou, že se materiál(y) hosta liší molekulární strukturou alespoň v jedné poloze od příslušných hostitelů.

Tuhé roztoky podle vynálezu obsahují materiál hostitele a nejméně jeden materiál hosta, který je inkorporován v mřížce materiálu hostitele. Rentgenový difrakční obrazec tuhých roztoků podle vynálezu je – podle dosavadních pozorování – ekvivalentní rentgenovému difrakčnímu obrazci materiálu hostitele.

Mez detekce jedné krystalové fáze (materiálu hosta) v jiné (materiálu hostitele) práškovou rentgenovou difrakcí činí přibližně 10 %. Má se zato, že pokud se vytvoří tuhý roztok při 10 % hosta a 90 % hostitele, pak bude tuhý roztok také existovat pod mezí detekce.

Množství materiálu(ů) hosta v hostiteli může být zvoleno v rozmezí od 1 do 50 mol%, s výhodou od 1 do 30 mol%, výhodněji od 5 do 20 mol%, nejvýhodněji od 10 do 20 mol%, vztaženo na množství součtu hostitele a hosta. Do téže hostitelské mřížky může být inkorporován jeden nebo více hostů, tj. molekul hosta o různé molekulární struktuře.

Výhodné materiály hostitele pro použití podle vynálezu jsou buď pigmentová červen' 57:1 nebo pigmentová žlut' 111.

Finální pigmentová kompozice může obsahovat sloučeniny, jaké se obvykle používají jako aditiva pro pigmenty, například pryskyřice, barviva nebo/a povrchově aktivní činidla. Vhodné pryskyřice jsou dřevná pryskyřice, benzinová pryskyřice, pryskyřice tálového oleje, hydrogenovaná pryskyřice, estery pryskyřice, disproportionovaná pryskyřice, dimerovaná pryskyřice, polymerovaná pryskyřice, fenolická pryskyřice a maleinová nebo fumarová pryskyřice obsahující karboxylovou skupinu. Podíl pryskyřice se může pohybovat v širokém rozmezí a může činit například 0,1 až 50 % hmotnostních, vztaženo na hmotnost pigmentu podle vynálezu.

Vhodná povrchově aktivní činidla zahrnují anionaktivní, kationaktivní, amfoterní nebo neiontová povrchově aktivní činidla. Anionaktivní povrchově aktivní činidla, která mohou být použita, jsou např. alkyl-, aryl- nebo aralkylsulfáty nebo -sulfonáty, alkyl-, aryl- nebo aralkylfosfáty nebo -fosfonáty nebo karboxylové kyseliny. Kationaktivní povrchově aktivní činidla, která mohou být použita, jsou např. primární, sekundární nebo terciální aminy nebo kvartérní soli aminů. Neiontová povrchově aktivní činidla, která jsou vhodná k použití, zahrnují alkoholy s dlouhým řetězcem, kondenzáty alkoholu nebo aminu s ethylenoxidem, oxidy aminů nebo oxidy fosfinů a jiné deriváty ricinového oleje. Množství povrchově aktivního činidla se může pohybovat v širokém rozmezí a může činit například 0,1 až 20 % hmotnostních, vztaženo na hmotnost pigmentu podle vynálezu.

Když je přítomno barvivo, je to obvykle ve vodě rozpustná verze pigmentu obsahujícího takové vodou solubilizující skupiny jako je karboxylová skupina nebo skupina kyseliny sulfonové. Množství barviva může být od 1 do 20 % hmotnostních, vztaženo na hmotnost pigmentu podle vynálezu.

Tuhé roztoky organických monoazopigmentů podle vynálezu jsou vhodné k použití v tiskařských inkoustech zahrnujících olejové inkousty a kapalné inkousty, zejména kapalné inkousty v balicí technice, barvy na bázi rozpouštědel a vodné barvy. Takové tuhé roztoky mohou vykazovat zlepšení v jedné nebo více následujících vlastnostech v závislosti na použitém médiu: v disperzi, lesku, intenzitě zabarvení, transparentnosti a tepelné stabilitě.

Pro ilustraci je možno uvést, že pro přípravu tuhých roztoků podle vynálezu lze použít následující metody:

1. Připravená směs aminů vhodná pro tuhý roztok se diazotuje a přidá se k vodnému roztoku nebo suspenzi kondenzačních komponent a povrchově aktivních činidel. Do ukončení kondenzace se příprava ukončí vhodnou úpravou pH a tepelnou úpravou.
2. Připravená směs aminů vhodná pro tuhý roztok se diazotuje a přidá se k vodnému roztoku nebo suspenzi kondenzačních komponent. Po ukončení kondenzace se příprava ukončí přidáním vhodných povrchově aktivních činidel, úpravou pH a tepelnou úpravou.
3. Připravená směs aminů vhodná pro tuhý roztok se diazotuje a přidá se k ní současně vodný roztok nebo suspenze kondenzačních komponent a povrchově aktivních činidel. Po ukončení kondenzace se příprava ukončí vhodnou úpravou pH a tepelnou úpravou.
4. Připravená směs aminů vhodná pro tuhý roztok se diazotuje a přidá se k ní současně vodný roztok nebo suspenze kondenzačních komponent. Po ukončení kondenzace se příprava ukončí přidáním vhodných povrchově aktivních činidel, úpravou pH a tepelnou úpravou.
5. Kromě metod detailně popsanych shora mohou být diazokomponenty připraveny odděleně, stejnými nebo rozdílnými metodami a spojeny před kondenzací nebo přidány současně do kondenzační nádoby.

Příklady provedení vynálezu

Jak bylo shora uvedeno, kritickým parametrem definujícím tuhý roztok je, že by měl být charakterizován pouze difrakčním obrazcem krystalové mřížky hostitele. V popsanych příkladech jsou pro hostitelskou mřížku uvedeny pigmentová červeň 57:1, 57: stronciový lak a pigmentová žluť 111. Pigmentová červeň 57:1 může být charakterizována vysoce intenzivními reflexemi při $2\theta=5,0^\circ$, $12,0^\circ$, $15,1^\circ$, $18,7^\circ$, $21,4^\circ$, $26,0^\circ$ a $27,4^\circ$. Pigmentová červeň 57: stronciový lak může být charakterizována vysoce intenzivními reflexemi při $4,9^\circ$, $13,5^\circ$, $18,3^\circ$, $21,0^\circ$, $25,8^\circ$ a $26,5^\circ$. Pig-

mentová žlut' 111 může být charakterizována vysoce intenzivními reflexemi při $2\theta(\text{Cu K}\alpha)$ = 9,8°, 10,9°, 21,0°, 23,8° a 26,4°.

- 5 Následující příklady jsou charakterizovány hostitelskou mřížkou, do které je inkorporován host. Nejsou vidět žádné jiné reflexe, které by bylo možno přičítat tvorbě fyzikální směsi pigmentů.

Příklad 1

- 10 Rozpustí se 0,1 g 2-aminonaftalensulfonové kyseliny, 0,3 g 2-amino-4-trifluormethylbenzen-sulfonové kyseliny a 24,6 g 2-amino-5-methylbenzensulfonové kyseliny ve směsi 200 ml vody a hmotnostně 47% vodného roztoku hydroxidu draselného (16,8 g). Takto získaný roztok se ochladí přidavkem ledu na 0 °C. Za současného chlazení ledem se přidá 36 až 38% roztok kyseliny chlorovodíkové (30,0 g), čímž se získá suspenze. Připraví se roztok 8,4 g dusitanu sodného v 25 ml vody a přidá se postupně během 20 minut k chlazené suspenzi, aby se uskutečnila diazotace. Teplota se udržuje v rozmezí od 3 do 5 °C. Přidávání dusitanu sodného se zastaví, když je diazotace ukončena, což se stanoví obvyklými technikami analýzy konečného bodu. Přidá se vodný roztok (hmotnostně 77 až 80%) chloridu vápenatého (25 g).
- 20 Druhá nádoba, obsahující směs 120 ml vody a hmotnostně 47% vodný roztok hydroxidu draselného (5,8 g), se zahřeje na 80 °C. Přidá se 14,2 g Staybelitu® (částečně hydrogenovaná dřevná pryskyřice vyrobená firmou Hercules) a míchá se, dokud se nerozpustí, načež se přidá 47% vodný roztok hydroxidu draselného (16,8 g) a 25,5 g 2-hydroxy-3-naftoové kyseliny. Směs se míchá, dokud se nerozpustí a postupně se ochladí ledem na 20 °C. Přidá se další roztok hydroxidu draselného (9,4 g).
- 25

- Do třetí nádoby se přidá při 5 °C 300 ml vody. Do této nádoby se pak přidá současně diazoniová suspenze a roztok pryskyřice/2-hydroxy-3-naftoové kyseliny tak, aby pH zůstalo v rozmezí 10,8 až 11,0. Když je přidávání roztoku pryskyřice/2-hydroxy-3-naftoové kyseliny ukončeno, udržuje se pH přidavkem zředěného vodného roztoku hydroxidu draselného. Teplota se udržuje přidavkem ledu na 5 až 8 °C. Kondenzační reakce probíhá po dobu 45 minut.
- 30

- Takto získaná suspenze červeného pigmentu se míchá 1 hodinu. Hodnota pH se upraví na 7,4 a suspenze se zahřívá 50 minut na 80 °C. Pak se suspenze ochladí přidavkem ledu na 65 °C a zfiltruje se, promyje se vodou, suší se při 70 °C 15 minut a zahřívá se další 4 hodiny na 90 °C. Výsledný vysušený pigment se proseje přes síto o velikosti otvorů 250 μm, čímž se získá práškový pigmentový prostředek.
- 35

40 Příklad 2

Jako příklad 1, až na to, že se do diazotační nádoby přidá 1,6 g 2-amino-4-trifluormethylbenzen-sulfonové kyseliny a 23,1 g 2-amino-5-methylbenzensulfonové kyseliny.

45 Příklad 3

Jako příklad 1, až na to, že se do diazotační nádoby přidá 0,3 g 2-amino-3,5-dichlorbenzensulfonové kyseliny a 24,6 g 2-amino-5-methylbenzensulfonové kyseliny.

50

Příklad 4

- Jako příklad 1, až na to, že se do diazotační nádoby přidá 0,5 g 2-amino-3,5-dimethylbenzen-sulfonové kyseliny a 24,6 g 2-amino-5-methylbenzensulfonové kyseliny.
- 55

Příklad 5

5 Jako příklad 1, až na to, že se do diazotační nádoby přidá 5,2 g 2-amino-3,5-dimethylbenzen-sulfonové kyseliny a 22,3 g 2-amino-5-methylbenzensulfonové kyseliny.

Příklad 6

10 Jako příklad 1, až na to, že se do diazotační nádoby přidá 2,4 g 4-amino-3-nitrobenzoové kyseliny a 21,9 g 2-amino-5-methylbenzensulfonové kyseliny.

Příklad 7

15 Jako příklad 1, až na to, že se do diazotační nádoby přidá 11,8 g 4-amino-3-nitrobenzoové kyseliny a 12,4 g 2-amino-5-methylbenzensulfonové kyseliny.

20 Příklad 8

Jako příklad 1, až na to, že se do diazotační nádoby přidá 0,4 g 4-amino-3-nitrobenzensulfonové kyseliny a 24,6 g 2-amino-5-methylbenzensulfonové kyseliny.

25 Příklady 9 až 16

Tiskařské inkousty se připraví dispergováním tuhých roztoků monoazopigmentů, získaných z příkladů 1 až 8, v laku ručním mícháním a 2 průchody trávácovým mlecím zařízením. Tyto inkousty se porovnají se srovnávacími inkousty vyrobenými z obvyklého (netuhého roztoku) pigmentového prostředku za použití vhodného množství 2-amino-5-methylbenzensulfonové kyseliny a 2-aminonaftalensulfonové kyseliny. Výsledky jsou uvedeny níže. Disperze a transparentnost se hodnotí vizuálně za použití následující stupnice: 1 = velmi malé zvýšení, 2 = malé zvýšení, 3 = malé až mírné zvýšení, 4 = mírné zvýšení, 5 = mírné až silné zvýšení. Lesk a intenzita zabarvení se vyhodnocují jako procento standardu použitím Erichsonova miniměřiče lesku a denzitometru Gretag D196, přičemž vyšší hodnoty označují zvýšený lesk a intenzitu zabarvení.

Tabulka 1

Příklad	Pigment z	Disperze	Transparentnost	Intenzita zabarvení	Lesk
9	příkladu 1	-	2	-	-
10	příkladu 2	-	2	-	-
11	příkladu 3	2	-	-	-
12	příkladu 4	2	-	-	-
13	příkladu 5	2	-	-	-
14	příkladu 6	-	2	-	-
15	příkladu 7	3	-	-	109
16	příkladu 8	2	-	109	-

Tabulka 1 ukazuje, že každý z tuhých roztoků monoazopigmentů podle vynálezu má lepší vlastnosti ve srovnání se srovnávacím příkladem netuhého roztoku.

5 Příklad 17

10 Ve směsi 250 ml vody a hmotnostně 47% vodného roztoku hydroxidu sodného (12,1 g) se rozpustí 16,6 g 2-amino-4-trifluormethylbenzensulfonové kyseliny a 13,2 g 2-amino-5-methylbenzensulfonové kyseliny. Takto získaný roztok se ochladí přidavkem ledu na 0 °C. Za současného chlazení ledem se přidá 36 až 38% roztok kyseliny chlorovodíkové (31,7 g), čímž vznikne suspenze. Připraví se roztok 9,4 g dusitanu sodného v 25 ml vody, který se přidá postupně v průběhu 20 minut k chlazené suspenzi, čímž dojde k diazotaci. Teplota se udržuje v rozmezí 3 až 5 °C. Když je diazotace dokončena, zastaví se přidávání dusitanu sodného.

15 Druhá nádoba obsahující směs 50 ml vody a hmotnostně 47% vodný roztok hydroxidu sodného (2,3 g) se zahřívá na 80 °C. Přidá se Burez 9/18 (disproporcionovaná dřevná pryskyřice modifikovaná maleinovou kyselinou vyrobená firmou Eka Nobel) (5,3 g) a míchá se do rozpuštění.

20 Do třetí nádoby se vnese 250 ml vody, 47% vodný roztok hydroxidu sodného (24,2 g), 2,0 g 2-hydroxynaftalen-6-sulfonové kyseliny o 80% čistotě a 24,6 g 2-hydroxy-3-naftoové kyseliny. Směs se míchá, dokud se nerozpustí, načež se spojí s obsahem druhé nádoby. Teplota spojených roztoků se upraví ledem na 0 až 5 °C.

25 K tomuto spojenému obsahu nádob se pak přidá během 30 minut diazoniová suspenze, přičemž se udržuje teplota na 0 až 5 °C. Hodnota pH se sníží na 11,3 a udržuje se přidavkem zředěného vodného roztoku hydroxidu sodného v rozmezí hodnot 11,3 až 11,5.

30 Přidá se hmotnostně 77 až 80% roztok chloridu vápenatého (28,8 g) ve 100 ml vody. Takto získaná suspenze červeného pigmentu se míchá 1 hodinu. Suspenze se zahřeje na 70 °C a udržuje se na této teplotě 10 minut. Hodnota pH se upraví zředěnou vodnou kyselinou chlorovodíkovou tak, aby spadala do rozmezí 7,2 až 7,5. Suspenze se zfiltruje, promyje se vodou, suší se 15 hodin při 70 °C a zahřívá se další 4 hodiny na 90 °C. Výsledný vysušený pigment se proseje přes síto o velikosti otvorů 250 μm, čímž se získá prášková pigmentová kompozice.

35 Příklad 18

40 Připraví se tiskařský inkoust dispergováním pigmentové kompozice, získané v příkladu 17, v nosiči inkoustu na bázi alkohol/nitrocelulóza použitím kuličkového mlýnu. Výsledný inkoust se porovná s kontrolními inkousty, vyrobenými z pigmentové kompozice připravené způsobem podle příkladu 17, až na to, že se vynechá 2-amino-4-trifluormethylbenzensulfonová kyselina a použije se odpovídající množství 2-amino-5-methylbenzensulfonové kyseliny. Jak lesk, tak transparentnost se zhodnotí vizuálně, jak je podrobněji uvedeno pro příklady 9 až 16.

45 Lesk: 2, transparentnost: 5

Příklad 19

50 Ve směsi 260 ml vody a hmotnostně 47% vodného roztoku hydroxidu sodného (9,0 g) se rozpustí 0,2 g 2-aminonaftalensulfonové kyseliny, 2,4 g 2-amino-4-trifluormethylbenzensulfonové kyseliny a 17,4 g 2-amino-5-methylbenzensulfonové kyseliny. Takto získaný roztok se ochladí přidavkem ledu na 0 °C. Připraví se roztok 6,5 g dusitanu sodného v 25 ml vody a převážná část tohoto roztoku se přidá k roztoku aminu. Za současného ochlazení ledem se přidá 36 až 38% vodný roztok kyseliny chlorovodíkové (25,0 g). Zbytek dusitanového roztoku se přidá postupně

v průběhu 20 minut k chlazené suspenzi, aby došlo k diazotaci. Teplota se udržuje pod 10 °C. Přidávání dusitanu sodného se zastaví, když je diazotace dokončena. Přidá se hmotnostně 77 až 80% roztok chloridu vápenatého (24,8 g) ve 100 ml vody.

- 5 Druhá nádoba obsahující směs 130 ml vody a hmotnostně 47% vodný roztok hydroxidu sodného (2,9 g) se zahřeje na 70 °C. Přidá se 8,8 g pryskyřice Portuguese WW (pryskyřice vyráběná firmou Langley Smith and Co.) a výsledná směs se míchá, až se získá úplný roztok. Roztok se ochladí na 10 °C.

- 10 Do třetí nádoby se vnese 300 ml vody, následované hmotnostně 47% vodným roztokem hydroxidu sodného (9,5 g) a 19,2 g 2-hydroxy-3-naftoové kyseliny. Směs se míchá do rozpuštění a postupně se ochladí ledem na 10 °C.

- 15 Obsahy nádob s pryskyřicí a s 2-hydroxy-3-naftoovou kyselinou se spojí. V průběhu 30 minut se pak přidá diazosuspenze, přičemž se dbá na to, aby teplota zůstala pod 10 °C. Když pH dosáhne rozmezí hodnot 11,2 až 11,4, udržuje se na této hladině přidávkem zředěného vodného hydroxidu sodného.

- 20 Takto získaná suspenze červeného pigmentu se míchá jednu hodinu. Hodnota pH se upraví na 7,5 použitím zředěné vodné kyseliny chlorovodíkové a suspenze se zahřeje na 70 °C. Přidávkem ledu se suspenze ochladí na 65 °C a zfiltruje se, promyje se vodou, suší se 15 hodin při 70 °C a zahřívá se další 4 hodiny při 90 °C. Výsledný vysušený pigment se proseje sítem o velikosti otvorů 250 µm, čímž se získá prášková pigmentová kompozice.

25

Příklad 20

- 30 Postup podle příkladu 19 se zopakuje, avšak za použití 0,2 g 2-aminonaftalensulfonové kyseliny, 4,9 g 2-amino-4-trifluormethylbenzensulfonové kyseliny a 15,4 g 2-amino-5-methylbenzensulfonové kyseliny.

Příklad 21

- 35 Práškové pigmentové kompozice připravené v příkladech 19 a 20, se dispergují v polyethylenu o vysoké hustotě a testují se na tepelnou stabilitu v tomto médiu. Kontrolní plasty se připraví dispergačním pigmentových prostředků připravených identickým způsobem jako v příkladech 19 a 20, ale vynecháním 2-amino-4-trifluormethylbenzensulfonové kyseliny a použitím vhodného množství 2-amino-5-methylbenzensulfonové kyseliny. Tepelná stabilita se změní jako poslední pozorovaná teplota, kde ΔE je $<1,6$. To odpovídá znatelnému rozdílu ve vzhledu plasty.

40

Tabulka 2

Vzorek	Tepelná stabilita (°C)
Kontrola	200
Příklad 19	220
Příklad 20	240
Kontrola (bílá redukce)	220
Příklad 19 (bílá redukce)	240
Příklad 20 (bílá redukce)	260

Příklad 22

5 17,7 g 2-methoxy-4-nitroanilinu a 100 ml vody se míchá na pastu. Přidá se 36 až 38% vodný roztok kyseliny chlorovodíkové (16,6 g) a výsledný roztok se míchá 30 minut. Teplota se sníží rozdrčeným ledem na 0 °C. Připraví se roztok 7,4 g dusitanu sodného v 25 ml vody a jeho větší část se přidá k roztoku aminu. Zbytek dusitanového roztoku se přidá postupně v průběhu 30 minut k chlazené suspenzi, čímž dojde k diazotaci. Přidá se 0,3 g Sequestrenu, 0,2 g Celitu a 0,2 g Actibonu C a diazotovaný roztok se zfiltruje.

10 V druhé nádobě se rozpustí 2,8 g 2-amino-3,5-dichlorbenzensulfonové kyseliny ve směsi 50 ml vody a hmotnostně 47% vodného roztoku hydroxidu sodného (1,2 g). Takto získaný roztok se ochladí přídavkem ledu na 0 °C. Za současného chlazení ledem se přidá 36 až 38% vodný roztok kyseliny chlorovodíkové (1,8 g). Připraví se roztok 0,8 g dusitanu sodného v 10 ml vody a jeho větší část se přidá k roztoku aminu. Zbytek dusitanového roztoku se přidá postupně k chlazené suspenzi, aby se vyvolala diazotace. Teplota se udržuje pod 5 °C. Přidá se hmotnostně 77 až 80% vodný roztok chloridu vápenatého (2,8 g). Obsahy prvních dvou nádob se spojí, přičemž se teplota udržuje pod 5 °C.

20 Do 100 ml vody se vnese 28,1 g acetoacet-o-methoxy-m-chloranilidu. Přidá se hmotnostně 47% vodný roztok hydroxidu sodného (10 ml) a směs se míchá až do rozpuštění. Teplota roztoku se sníží přídavkem ledu na 0 °C a objem se upraví vodou na 230 ml.

25 Diazoroztok se přidá v průběhu 1 hodiny do nádoby, která obsahuje acetoacet-o-methoxy-m-chloranilid, přičemž se udržuje teplota pod 15 °C. Když reakce proběhla do konce, přidá se dalších 2,6 g acetoacet-o-methoxy-m-chloranilidu v 50 ml vody a hmotnostně 47% vodný hydroxid sodný (2 ml). V přidávání diazoroztoku se pokračuje, dokud není dosaženo koncového bodu.

30 Takto získaná pigmentová suspenze se zahřívá 20 minut na 70 °C, načež se zfiltruje, promyje vodou a suší 15 hodin při 70 °C. Výsledný vysušený pigment se proseje přes síto o velikosti otvorů 250 µm za zisku práškového pigmentového prostředku.

Příklad 23

35 Postup z příkladu 22 se zopakuje, avšak s použitím 15,7 g 2-methoxy-4-nitroanilinu a 5,7 g 2-amino-3,5-dichlorbenzensulfonové kyseliny.

Příklady 24 a 25

40 Tiskařský inkoust se připraví dispergováním pigmentové kompozice získané v příkladech 22 a 23 v alkohol/nitrocelulóзовém nosiči pigmentu použitím kuličkového mlýnu. Porovná se s kontrolními inkousty vyrobenými z pigmentové kompozice připravené stejným postupem jako v příkladu 22, avšak s vynecháním 2-amino-3,5-dichlorbenzensulfonové kyseliny a použitím pouze vhodného množství 2-methoxy-4-nitroanilinu. Lesk a transparentnost se zhodnotí vizuálně, jak je podrobně uvedeno v příkladech 9 až 16. Pozitivní výsledek naznačuje lesklejší nebo transparentnější vzorek.

50

Tabulka 3 – tiskařské inkousty

Příklad	Pigmentová kompozice z	Transparentnost	Lesk
24	příkladu 22	4	3
25	příkladu 23	5	4

5 Příklad 26 a 27

Tiskařské inkousty se připraví dispergováním pigmentových prostředků, získaných v příkladech 7 a 8, stejným způsobem jako v příkladech 9 až 16. Kontrolní inkousty se připraví s inkousty vyrobenými použitím fyzikální směsi komponent tuhého roztoku. Intenzita zabarvení se změří 10 denzitometrem Gretag D196. Výsledky se vyjádří jako procento kontrolního inkoustu, přičemž vyšší hodnoty znamenají vyšší účinnost.

Tabulka 4 – tiskařské inkousty

Pigmentová kompozice z	Intenzita ve srovnání se standardem	Standard (kontrolní inkousty)
příkladu 26	106 %	fyzikální směs 1 % 4-amino-3-nitrobenzoové kyseliny na 2-hydroxy-3-naftoové kyselině s 99 % pigmentové červeně 57:1
příkladu 27	122 %	fyzikální směs 50 % 4-amino-3-nitrobenzoové kyseliny na 2-hydroxy-3-naftoové kyselině s 50 % pigmentové červeně 57:1

15

Příklad 28

20 Ve směsi 200 ml vody a hmotnostně 47% vodného roztoku hydroxidu draselného (16,8 g) se rozpustí 0,1 g 2-aminonaftalensulfonové kyseliny, 3,2 g 2-amino-4-trifluormethylbenzensulfonové kyseliny a 22,3 g 2-amino-5-methylbenzensulfonové kyseliny. Takto získaný roztok se ochladí přidávkem ledu na 0 °C. Za současného chlazení ledem se přidá 36 až 38% roztok kyseliny chlorovodíkové (30,0 g), čímž se získá suspenze. Připraví se roztok 8,4 g dusitanu sodného v 25 ml vody, který se postupně přidá v průběhu 20 minut k chlazené suspenzi, čímž dojde 25 k diazotaci. Teplota se udržuje v rozmezí 0 až 5 °C. Přidávání dusitanu sodného se zastaví, když je diazotace dokončena.

30 Druhá nádoba obsahující směs 120 ml vody a hmotnostně 47% vodný roztok hydroxidu draselného (5,8 g) se zahřeje na 80 °C. Přidá se 14,2 g Staybelitu® a míchá se do rozpouštění, načež se přidá hmotnostně 47% vodný roztok hydroxidu draselného (16,8 g) a 25,5 g 2-hydroxy-3-nafto-

ové kyseliny. Směs se míchá do rozpuštění a postupně se ochladí ledem na 20 °C. Pak se přidá další roztok hydroxidu draselného (9,4 g).

- 5 Do třetí nádoby se při 5 °C vnese 300 ml vody. Do této nádoby se pak přidá současně diazoniová suspenze a roztok pryskyřice/2-hydroxy-3-naftoové kyseliny tak, aby hodnota pH zůstala v rozmezí 10,8 až 11,0. Po ukončeném přidávání roztoku pryskyřice/2-hydroxy-3-naftoové kyseliny se upraví hodnota pH prostřednictvím zředěného vodného roztoku hydroxidu draselného. Teplota se udržuje přidáváním ledu na 5 až 8 °C. Kondenzační reakce proběhne v průběhu 45 minut.
- 10 Takto získaná suspenze červeného pigmentu se míchá 1 hodinu. Suspenze se zahřeje na 50 °C a přidá se roztok 49,0 g dusitanu strontnatého ve 100 ml vody. Pokračuje se 30 minut v zahřívání na 80 °C. Upraví se hodnota pH na 7,4 a teplota se udržuje na 80 °C dalších 30 minut. Suspenze se ochladí přidávkem ledu na 65 °C a zfiltruje se, promyje se vodou, suší se 15 hodin při 70 °C a zahřívá další 4 hodiny na 90 °C. Výsledný vysušený pigment se proseje sítem o velikosti otvorů
- 15 250 μm za zisku práškové pigmentové kompozice.

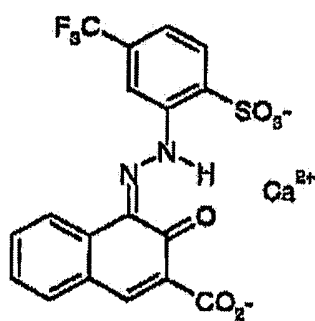
Příklad 29

- 20 Připraví se tiskařský inkoust dispergováním práškové kompozice získané v příkladu 28 v olejovém nosiči inkoustu za použití kolového mísiče. Připraví se kontrolní inkoust z fyzikální směsi komponent tuhého roztoku z příkladu 28. Intenzita barvy se změří denzitometrem Gretag D196. Výsledky se vyjádří jako procento kontrolního inkoustu s vyššími hodnotami ukazujícími na vyšší účinnost: intenzita: 110 %.

PATENTOVÉ NÁROKY

30

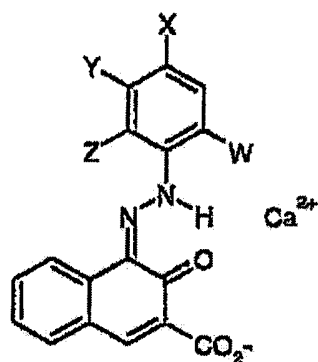
1. Tuhý roztok monoazopigmentů obsahujících hostitelskou mřížku a nejméně jeden materiál hosta, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že hostitelskou mřížkou je pigmentová červen 57:1, pigmentová žluť 111 nebo monoazosloučenina vzorce A



35

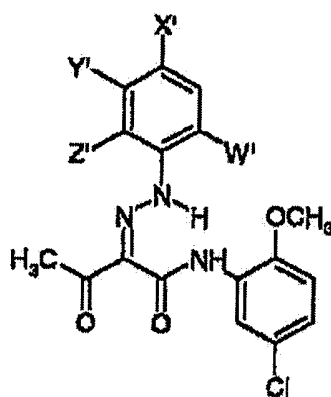
(A),

přičemž uvedený materiál hosta má v případě, že je hostitelskou mřížkou pigmentová červen 57:1 nebo monoazosloučenina vzorce A, obecný vzorec I



(I) ,

kde

W představuje skupinu SO_3H nebo NO_2 ,X představuje atom chloru, skupinu CH_3 , SO_3H , CO_2H nebo atom vodíku,Y je skupina CF_3 nebo atom vodíku aZ je atom chloru, skupina CH_3 nebo atom vodíku,a jedna ze skupin SO_3H ve významu W nebo SO_3H nebo CO_2H ve významu X je deprotonovaná,přičemž uvedený materiál hosta má v případě, že je hostitelskou mřížkou pigmentová žlut' 111,
obecný vzorec II

(II) ,

kde

W' představuje skupinu SO_3H , NO_2 , OCH_3 nebo CO_2H ,X' představuje atom chloru, skupinu CH_3 , SO_3H , CO_2H nebo atom vodíku,Y' je skupina CF_3 nebo atom vodíku aZ' je atom chloru, skupina CH_3 nebo atom vodíku,

s tou výhradou, že se materiál(y) hosta liší molekulární strukturou alespoň v jedné poloze od příslušných hostitelů.

2. Tuhý roztok monoazopigmentů podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že materiál(y) hosta je(jsou) do materiálu hostitele inkorporován(y) v množství od 1 do 50 mol%, vztaženo na množství hostitele a hosta.
- 5 3. Pigmentová kompozice, **vyznačující se tím**, že obsahuje tuhý roztok monoazopigmentu podle libovolného z nároku 1 nebo 2 v kombinaci s přídatnými materiály zvolenými z pryskyřic, barviv nebo/a povrchově aktivních činidel.
- 10 4. Použití tuhých roztoků monoazopigmentů podle libovolného z nároků 1 nebo 2 nebo pigmentové kompozice podle nároku 3 při přípravě pigmentových kompozic.
- 15 5. Použití tuhých roztoků monoazopigmentů podle libovolného z nároků 1 nebo 2 nebo pigmentové kompozice podle nároku 3 pro přípravu tiskařských inkoustů, laků a plastových kompozic.
6. Tiskařské inkousty nebo laky nebo plastové kompozice, **vyznačující se tím**, že obsahují tuhý roztok podle nároku 1 nebo 2 nebo pigmentovou kompozici podle nároku 3.

20

Konec dokumentu
