PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

1855-97

(19)

ČESKÁ REPUBLIKA

(22) Přihlášeno: **16. 06. 97**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **17.06.96**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **96/19624065**

(33) Země priority: **DE**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **13. 05. 98**
(Věstník č. 5/98)

(13) Druh dokumentu: **A3**

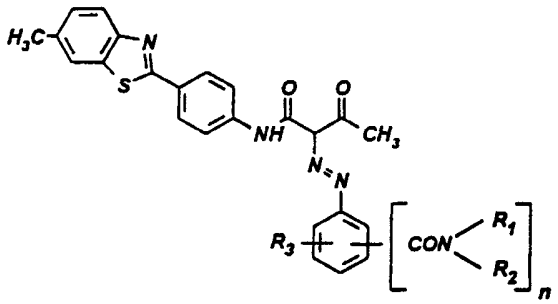
(51) Int. Cl.[6]:
C 09 B 29/36

ÚŘAD PRŮMYSLOVÉHO VLASTNICTVÍ

(71) Přihlášovatel:
HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, Frankfurt am Main, DE;

(72) Původce:
Weber Joachim Dr., Frankfurt, DE;
Metz Hans Joachim Dr., Darmstadt, DE;

(74) Zástupce:
Všetečka Miloš JUDr., Hálkova 2, Praha 2, 12000;



(54) Název přihlášky vynálezu:
Ve vodě nerozpustná azobarviva na basi N-acetoacetyldehydrothiotoluidinu, způsob jejich výroby a jejich použití

(57) Anotace:
Azopigmenty na basi N-acetoacetyldehydrothiotoluidinu a derivátů kyseliny aminobenzoové obecného vzorce I, ve kterém mají substituenty významy uvedené v popisné části, způsob jejich výroby a jejich použití pro pigmentování vysokomolekulárních organických materiálů, laků, nátěrových hmot, tiskových barev, elektrofotografických tonerů a vývojek, triboelektricky nebo elektrokineticky rozprašovatelných prášků a práškových laků a inkoustů.

CZ 1855-97 A3

JUDr. Miloš VŠETEČKA
advokát
120 00 PRAHA 2, Hálkova 8

PV 1855-97
ÚŘAD PRŮMYSLOVÉHO VLASTNICTVÍ
PŘÍL.
DOŠLO
16. VI. 97
č.j.
0 4 5 6 3 3

Ve vodě nerozpustná azobarviva na basi N-acetoacetyldehydrothiotoluidinu, způsob jejich výroby a jejich použití

Oblast techniky

Vznález se týká azopigmentů na basi N-acetoacetyldehydrothiotoluidinu a derivátů kyseliny aminobenzoové, způsobu jejich výroby a jejich použití pro pigmentování.

Dosavadní stav techniky

Německý patent 393 722 popisuje azopigmenty na basi N-acetoacetyldehydrothiotoluidinu a anilinu, jakož i jejich methylsubstituovaných, methoxysubstituovaných, chlorsubstituovaných a nitrosubstituovaných homologů, které však se zřetelem na teplotní stabilitu, barvící mohutnost a dispergovatelnost ve vysokomolekulárních materiálech nepostačují současným požadavkům. Stejně tak již nevyhovují současným požadavkům se zřetelem na barvíví mohutnost při použití v tiskových barvách.

Podstata vynálezu

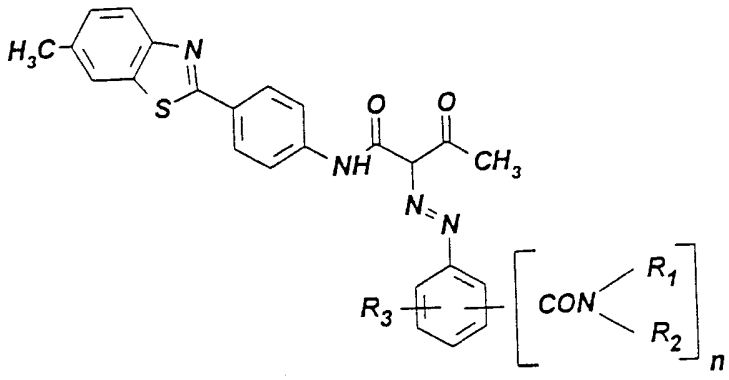
Úkolem předloženého vynálezu je nalezení nových azopigmentů se žlutým barevným tónem, vysokou teplotní stabilitou a vysokou barvící mohutností, které by vyhovovaly současným požadavkům na pigmenty.

Bylo zjištěno, že azopigmenty na basi N-acetoacetyl-

dehydrothiotoluidinu a derivátů kyseliny aminobenzoové překvapivě uvedený úkol řeší.

Předmětem předloženého vynálezu tedy jsou sloučeniny obecného vzorce I

(I)



ve kterém

R_1 a R_2 značí nezávisle na sobě vodíkový atom, alkylovou skupinu s 1 až 4 uhlíkovými atomy, cykloalkylovou skupinu s 5 až 6 uhlíkovými atomy, benzylovou skupinu, nesubstituovanou fenylovou skupinu nebo substituovanou fenylovou skupinu s 1 až 5 , výhodně 1 až 3 substituenty, ze skupiny zahrnující alkylovou skupinu s 1 až 4 uhlíkovými atomy, alkoxyskupinu s 1 až 4 uhlíkovými atomy, atom halogenu, nitroskupinu, kyanoskupinu, hydroxyskupinu, trifluormethylovou skupinu, skupinu $CONH_2$, CONH(cykloalkylovou) skupinu s 5 až 6 uhlíkovými atomy v cykloalkylu, CON(alkylovou)$_2$ skupinu s 1 až 4 uhlíkovými atomy v každém alkylu, CONH(alkylovou) skupinu s 1 až 4 uhlíkovými atomy v alkylu, COO(alkylovou) skupinu s 1 až 4 uhlíkovými atomy v alkylu, COO(cykloalkylovou) skupinu s 5 až 6 uhlíkovými atomy v cykloalkylu a CONH(fenylovou) skupinu,

R_3 začí vodíkový atom, alkylovou skupinu s 1 až 4 uhlíkovými atomy, alkoxyskupinu s 1 až 4 uhlíkovými atomy, atom halogenu, nitroskupinu, kyanoskupinu, hydroxyskupinu, trifluormethylovou skupinu, COO(alkylovou skupinu s 1 až 4 uhlíkovými atomy v alkylu nebo COO(cykloalkylovou) skupinu s 5 až 6 uhlíkovými atomy v cykloalkylu a

n značí číslo 1 nebo 2 .

Obzvláště zajímavé jsou sloučeniny obecného vzorce I , ve kterém

R_1 značí vodíkový atom, alkylovou skupinu s 1 až 4 uhlíkovými atomy, výhodně methylovou skupinu, ethylovou skupinu, isopropylovou skupinu nebo n-butylovou skupinu, benzylovou skupinu nebo fenylovou skupinu,

R_2 značí vodíkový atom, alkylovou skupinu s 1 až 4 uhlíkovými atomy, výhodně methylovou skupinu, ethylovou skupinu, isopropylovou skupinu nebo n-butylovou skupinu, nebo fenylovou skupinu s 1 až 3 substituenty ze skupiny zahrnující alkylovou skupinu s 1 až 4 uhlíkovými atomy, alkoxyskupinu s 1 až 4 uhlíkovými atomy, atom fluoru, chloru nebo bromu, trifluormethylovou skupinu, skupinu $CONH_2$, CONH(alkylovou) skupinu s 1 až 4 uhlíkovými atomy v alkylu a COO(alkylovou) skupinu s 1 až 4 uhlíkovými atomy v alkylu,

R_3 značí vodíkový atom, methylovou skupinu, ethylovou skupinu, methoxyskupinu, ethoxyskupinu, atom fluoru, chloru nebo bromu, nitroskupinu, trifluormethylovou

skupinu, nebo skupinu $COOCH_3$ a $COOC_2H_5$ a

n značí číslo 1 nebo 2 .

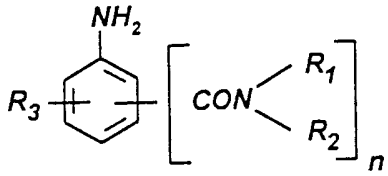
Obzvláště významné jsou sloučeniny obecného vzorce I, ve kterém R_1 značí vodíkový atom, methylovou skupinu, ethylovou skupinu, isopropylovou skupinu nebo n-butylovou skupinu.

Obzvláště významné jsou sloučeniny obecného vzorce I, ve kterém R_2 značí vodíkový atom, methylovou skupinu, ethylovou skupinu, isopropylovou skupinu, n-butylovou skupinu, cyklohexylovou skupinu, benzylovou skupinu, dimethylfenylovou skupinu, methoxyfenylovou skupinu, dimethoxyfenylovou skupinu, chlorfenylovou skupinu, dichlorfenylovou skupinu, dimethoxychlorfenylovou skupinu, karboxymethylfenylovou skupinu, karbonamidofenylovou skupinu, trifluormethylfenylovou skupiu nebo trifluormethylchlorfenylovou skupinu.

Obzvláště významné jsou sloučeniny obecného vzorce I, ve kterém R_3 značí vodíkový atom, methylovou skupinu, ethylovou skupinu, methoxyskupinu, ethoxyskupinu, atom fluoru, chloru nebo bromu, nitroskupinu, trifluormethylovou skupinu nebo skupinu $COOCH_3$ a $COOC_2H_5$.

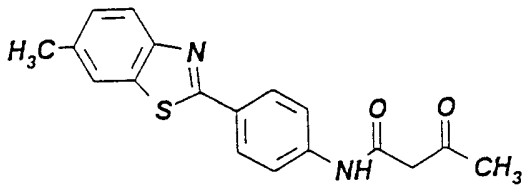
Obecnému vzorci I je možno rozumět jako idealisované formě, přičemž zahrnuje také odpovídající tautomerní sloučeniny, jakož i možné konfigurační isomery každé tautomerní formy. Sloučeniny obecného vzorce I se vyskytují normálně v hydrazonové formě, obecný vzorec I tedy zahrnuje především také hydrazonovou formu.

Předmětem předloženého vynálezu je také způsob výroby sloučenin obecného vzorce I , jehož podstata spočívá v tom, že se jeden nebo několik aminů obecného vzorce II



(II)

ve kterém mají R_1, R_2, R_3 a n výše uvedený význam, diazotuje a kopuluje se v molárním poměru 1 : 0,9 až 1 : 1 , výhodně 1 : 0,95 až 1 : 0,5 se sloučeninou obecného vzorce III



(III).

Obecným vzorcům II a III je třeba rozumět jako idealisovaným vzorcům, které zahrnují také odpovídající tautomerní sloučeniny, jakož i možné konfigurační isomery každé tautomerní formy.

Aminy obecného vzorce II jsou například amid kyseliny 4-aminobenzoové, jakož i amidy kyseliny 4-aminobenzoové, které mají v poloze 2- nebo 3- , obzvláště v poloze 3- , substituent ze skupiny zahrnující alkylovou skupinu s 1 až 4 uhlíkovými atomy, obzvláště methylovou skupinu, alkoxyskupinu s 1 až 4 uhlíkovými atomy, obzvláště methoxyskupinu, atom halogenu, obzvláště chloru, COO(alkylovou) skupinu

s 1 až 4 uhlíkovými atomy v alkylu, obzvláště skupinu $COOCH_3$, nitroskupinu a trifluormethylovou skupinu. Významný je dále amid kyseliny 3-aminobenzoové, jakož i amidy kyseliny 3-aminobenzoové, které mají v poloze 4- nebo 5- substituent ze skupiny zahrnující alkylovou skupinu s 1 až 4 uhlíkovými atomy, obzvláště methylovou skupinu, alkoxyskupinu s 1 až 4 uhlíkovými atomy, obzvláště methoxyskupinu, atom halogenu, obzvláště chloru, COO(alkylovou) skupinu s 1 až 4 uhlíkovými atomy v alkylu, obzvláště skupinu $COOCH_3$, nitroskupinu a trifluormethylovou skupinu. Jak v případě amidů kyseliny 4-aminobenzoové, tak také v případě amidů kyseliny 3-aminobenzoové, mohou být nezávisle na substituci v poloze 2- nebo 3- (v případě amidů kyseliny 4-aminobenzoové) , popřípadě v poloze 4- nebo 5- (v případě amidu kyseliny 3-aminobenzoové) na dusíku amidové skupiny jeden nebo dva substituenty ze skupiny zahrnující alkylovou skupinu s 1 až 4 uhlíkovými atomy, obzvláště methylovou skupinu, ethylovou skupinu, isopropylovou skupinu nebo n-butylovou skupinu, benzylovou skupinu, fenylovou skupinu nebo fenylovou skupinu s 1 až 3 substituenty ze skupiny zahrnující alkylovou skupinu, obzvláště methylovou skupinu, ethylovou skupinu, isopropylovou skupinu nebo n-butylovou skupinu, alkoxyskupinu s 1 až 4 uhlíkovými atomy, obzvláště methoxyskupinu, atom halogenu, obzvláště atom chloru, trifluormethylovou skupinu, skupinu $CONH_2$, CONH(alkylovou) skupinu s 1 až 4 uhlíkovými atomy v alkylu, přičemž alkyl je obzvláště methylová skupina, ethylová skupina, isopropylová skupina nebo n-butylová skupina, nebo COO(alkylovou) skupinu s 1 až 4 uhlíkovými atomy v alkylu, přičemž alkyl je obzvláště methylová skupina.

Výroba aminů obecného vzorce II je popsána v literatuře, například v publikaci Houben-Weyl, díl VIII, str. 647

a další. Výhodně se používá amid kyseliny 4-aminobenzoové, dimethylamid kyseliny 4-aminobenzoové, n-butylamid kyseliny 4-aminobenzoové, cyklohexylamid kyseliny 4-aminobenzoové, (4'-amid)fenylamid kyseliny 4-aminobenzoové, (3',5'-dimethoxy-4'-chlor)fenylamid kyseliny 4-aminobenzoové, amid kyseliny 3-amino-4-methylbenzoové, methylamid kyseliny 3-amino-4-methylbenzoové, (5'-methyl-3'-n-butylamid)fenylamid kyseliny 3-amino-4-methylbenzoové, amid kyseliny 3-amino-4-methoxybenzoové, (2'-chlor-5'-trifluormethyl)-fenylamid kyseliny 3-amino-4-methoxybenzoové, (4'-amid)-fenylamid kyseliny 3-amino-4-methoxybenzoové, amid kyseliny 3-amino-4-chlorbenzoové, amid kyseliny 3-amino-4-karbomethoxybenzoové, (2',5'-dichlor)fenylamid kyseliny 3-amino-4-karbomethoxybenzoové a bisamid kyseliny 5-amino-isoftalové.

Kopulační komponentou vzorce III je N-acetoacetyl-dehydrothiotoluidin. Výroba této sloučeniny je popsána v literatuře, například v D.R.P. 409 949.

Výroba sloučenin podle předloženého vynálezu obecného vzorce I se provádí pomocí o osbě známých metod kopulací diazotovaných aminů s uvedenými kopulačními komponentami ve vodném mediu, popřípadě za přítomnosti neionogenních, aniónaktivních nebo kationaktivních povrchově aktivních látek, které mohou mít bod zákalu ve vodném mediu. Popřípadě je možno použít také jiných pomocných činidel, jako jsou přírodní nebo syntetické pryskyřice nebo deriváty pryskyřic, nebo obvyklá additiva pro lakové barvy, tiskové barvy nebo plastické hmoty. Kopulace se může také zcela nebo částečně provádět v organických rozpouštědlech.

Kopulační reakce se provádí poocí obvyklých metod ve

vodném mediu tak, že se

a) roztok, suspense nebo disperse diazoniové soli přidá k suspensi nebo dispersi kopulační komponenty, nebo se

b) roztok, suspense nebo disperse diazoniové soli a roztok, suspense nebo disperse kopulační komponenty nadávkuje současně nebo pomocí směšovací trysky do roztoku pufru, nebo se

c) roztok kopulační komponenty přidá k roztoku, suspensi nebo dispersi diazoniové soli, nebo se

d) suspense nebo disperse kopulační komponenty přidá k roztoku, suspensi nebo dispersi diazoniové soli.

Parametry způsobu, totiž doba, teplota a hodnota pH, se odlišují pouze málo od parametrů v dosavadních kopulačních způsobech a tedy jsou pro odborníky známé.

Při způsobech podle předloženého vynálezu jsou výhodné metody a) a d) .

Sloučeniny podle předloženého vynálezu obecného vzorce I představují cenná ve vodě nerozpustná barviva a mohou se po kopulační reakci isolovat obvyklým způsobem. Často je účelné podrobit azopigmenty, získané po kopulační reakci, pro dosažení plné barvící mohutnosti a obzvláště výhodné krystalické struktury dodatečnému zpracování (finiš). Například je možno k tomuto účelu zahřívat vlhké nebo usušené pigmenty v organických rozpouštědlech, jako je například pyridin, n-methyl-2-pyrrolidon, dimethylformamid, dimethylsulfoxid, alkoholy, chlorbenzenen, ledová kyselina octová,

chinolin, glykolen, nitrobenzenen nebo aromatické uhlovodíky, po určitou dobu, popřípadě za zvýšeného tlaku a popřípadě za přídavku neionogenních, anionaktivních nebo kationaktivních povrchově aktivních látek. V některých případech umožňuje převedení na výhodnou krystalovou strukturu nebo dosažení úplné barvící mohutnosti také již zahřívání s vodou, popřípadě za tlaku a popřípadě za přídavku neionogenních, anionaktivních nebo kationaktivních povrchově aktivních látek, které mohou mít bod zákalu ve vodném mediu, nebo s organickými rozpouštědly, například výše uvedených druhů.

Sloučeniny podle předloženého vynálezu obecného vzorce I jsou vhodné obzvláště pro pigmentování vysokomolekulárních organických materiálů, laků, nátěrových hmot, tiskových barev, elektrofotografických tonerů a vývojek, triboelektricky nebo elektrokineticky rozprašovatelných prášků a práškových laků a inkoustů. Vysokomolekulární organické materiály jsou například ethery a estery celulosy, jako je ethylcelulosa, nitrocelulosa, acetát celulosy, butyrát celulosy, přírodní pryskyřice nebo umělé pryskyřice, jako jsou například polymerační pryskyřice nebo kondensační pryskyřice, například aminoplasty, obzvláště močovino-formaldehydové a melamin-formaldehydové pryskyřice, alkylové pryskyřice, akrylové pryskyřice, fenoplasty, polykarbonáty, polystyren, polyvinylové sloučeniny, obzvláště polyvinylchlorid a polyvinylacetát, polyolefiny, obzvláště polyethylen a polypropylen, polyakrylové sloučeniny, obzvláště polyakrylonitril a estery kyseliny polyakrylové, polyamidy, polyurethany nebo polyestery, guma, kasein, silikon a silikonové pryskyřice, jednotlivě nebo ve směsi. Jako medium jsou obzvláště výhodné estery celulosy, jako je nitrocelulosa a polyolefiny, jako je například polyethylen a polypropylen.

Při tom nehraje žádnou roli, zda se uvažované vysokomolekulární organické sloučeniny vyskytují jako plastické hmoty, taveniny nebo ve formě spřádacích roztoků, nebo zda jsou obsažené v lacích, nátěrových hmotách nebo tiskových barvách. Vždy podle účelu použití se jeví jako výhodné využít podle předloženého vynálezu získané pigmentové přípravky jako řezy nebo ve formě preparátů nebo dispersí. Vztaženo na pigmentovaný vysokomolekulární oérganický materiál, používají se pigmenty podle předloženého vynálezu v množství výhodně 0,1 až 10 % hmotnostních.

Sloučeniny podle předloženého vynálezu obecného vzorce I se vyznačují obzvláště vysokou teplotní stabilitou, dobrou dispergovatelností ve vysokomolekulárních organických materiálech a vysokou barvící mohutností. Jsou dále vhodné jako barviva v elektrofotografických tonerech a vývojkách, jako jsou například jednokomponentní nebo dvoukomponentní práškové tonery (zvané také jednokomponentní nebo dvoukomponentní vývojky) , magnetové tonery, kapalné tonery, polymerační tonery a speciální tonery (L. B. Schein, "Elektrophotography and Development Physics", Springer Series in Electrophysics 14, Springer Verlag, 2. edice, 1992) .

Typická pojiva tonerů jsou polymerační, polyaddiční a polykondensační pryskyřice, jako jsou styrenové, styrenakrylátové, styrenbutadienové, akrylátové, polyesterové a fenol-epoxidové pryskyřice, polysulfony, polyurethany, jednotlivě nebo v kombinacích, jakož i polyethylen a polypropylen, které ještě mohou obsahovat další obsahové látky, jako jsou prostředky ovlivňující náboj, vosky nebo pomocné prostředky pro tečení, nebo mohou být těmito přísadami dodatečně modifikována.

Za další jsou sloučeniny podle předloženého vynálezu obecného vzorce I vhodné jako barviva v práškách a práškových lacích, obzvláště ve triboelektricky nebo elektrokineticky rozprašovatelných práškových lacích, které se používají pro nanášení na povrch předmětů z například z kovů, dřeva, plastických hmot, skla, keramiky, betonu, textilních materiálů, papíru nebo kaučuku (J. F. Hughes, "Electrostatics Powder Coating" Research Studies, John Wiley & Sons, 1984).

Jako pryskyřice pro práškové laky se používají typicky epoxidové pryskyřice, karboxylové skupiny a hydroxylové skupiny obsahující polyesterové pryskyřice, polyurethanové a akrylové pryskyřice společně s obvyklými tužidly. Použití nacházejí také kombinace pryskyřic. Tak se mohou použít často epoxidové pryskyřice v kombinaci s polyesterovými pryskyřicemi, obsahujícími karboxylové nebo hydroxylové skupiny. Typické tužidlové komponenty (v závislosti na systému pryskyřice) jsou například anhydridy kyselin, imidazoly, dikyandiamid a jeho deriváty, kapované isokyanáty, bisacylurethany, fenolové a melaminové pryskyřice, triglycidylisokyanuráty, oxazoliny a dikarboxylové kyseliny.

Kromě toho jsou sloučeniny podle předloženého vynálezu obecného vzorce I vhodné jako barviva v Ink-Jet inkoustech na vodné a nevodné basi, jakož i v takových inkoustech, se kterými se pracuje způsobem hot-melt.

Pro zjištění vlastností pigmentů, vyrobených podle předloženého vynálezu , pro lakařský sektor, byl zvolen z velkého počtu známých laků aromáty obsahující alkydmelaminový pryskyřičný lak (AM) na basi středně olejovité

nevysychavé alkydové pryskyřice.

Pro zjištění vlastností pigmentů, vyrobených podle předloženého vynálezu , pro sektor plastických hmot, byl zvolen z velkého počtu známých plastických hmot měkký polyvinylchlorid a polyethylen.

Pro zjištění vlastností pigmentů, vyrobených podle předloženého vynálezu , pro tiskařský sektor, byl zvolen z velkého počtu známých tiskařských systémů ofsetový tiskařský systém na basi alkydové pryskyřice a ilustrační hlubokotiskový systém na basi nitrocelulosy.

Pro zjištění vlastností pigmentů, vyrobených podle předloženého vynálezu , pro tonerový sektor, byl zvolen z velkého počtu známých tonerových systémů tonerový systém na basi polyesterové pryskyřice.

Pro zjištění vlastností pigmentů, vyrobených podle předloženého vynálezu , pro sektor práškových laků, byl zvolen z velkého počtu známých systémů práškových laků systém pryskyřice.

Příklady provedení vynálezu

V následujících příkladech provedení značí díly hmotnostní díly a procenta hmotnostní procenta, pokud není uvedeno jinak.

P ř í k l a d 1

a) Roztok diazoniové soli

18,2 dílů amidu kyseliny 3-amino-4-methoxybenzoové se rozmíchá v 75 objemových dílech ledové kyseliny octové a 30 objemových dílech 31% kyseliny chlorovodíkové. Po ochlazení na teplotu v rozmezí 5 až 10 °C se během 5 minut přikape 13,2 objemových dílů 40% roztoku dusitanu sodného. Reakční směs se míchá po dobu 1,5 hodiny, filtrací se vyčiří a přebytek dusitanu se rozloží kyselinou amidosulfonovou.

b) Roztok kopulační komponenty

32,4 dílů N-acetoacetyldehydrothiotoluidinu se rozpustí ve 400 objemových dílech ledové kyseliny octové při teplotě v rozmezí 50 až 60 °C .

c) Kopulace

V kopulační nádobě se předloží vodný roztok kopulační komponenty a 25,6 dílu 10% vodného roztoku polyglykoletheru mastného alkoholu na basi alkoholu se 16 až 18 uhlíkovými atomy, zreagovaného s asi 25 díly ethylenoxidu. Hodnota pH se nastaví pomocí 250 objemových dílů 4 N roztoku octanu sodného na 3,6 až 3,7 , přičemž se vysráží kopulační komponenta. Tato směs se v průběhu 50 až 60 minut smísí s roztokem diazoniové soli. Po ukončení kopulace se zahřeje suspense ppigmentu zaváděním páry na teplotu 98 °C a tato teplota se udržuje po dobu jedné hodiny. Potom se směs ochladí na teplotu 80 °C , pigment se odfiltruje a promyje se vodou.

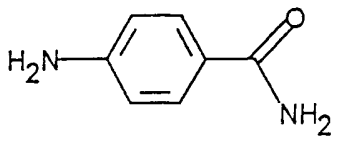
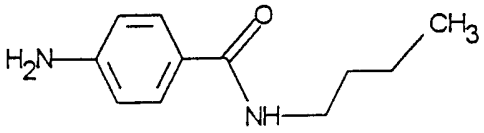
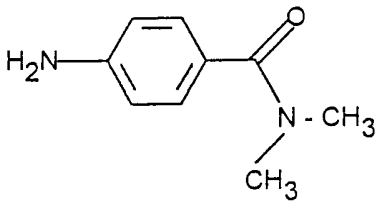
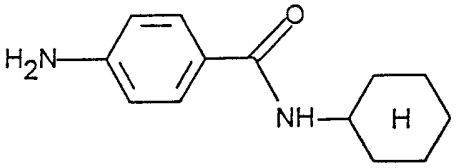
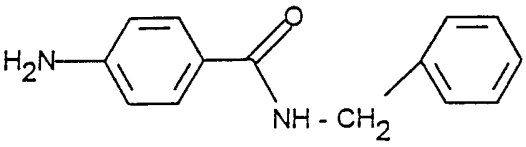
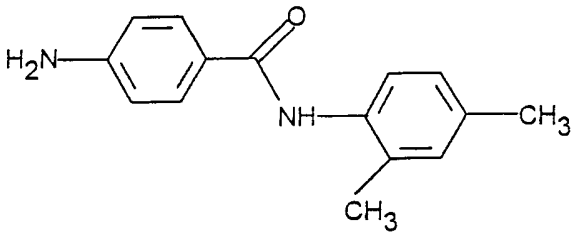
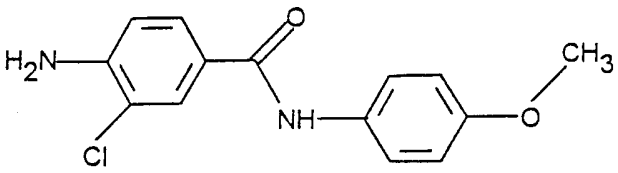
d) Dodatečné zpracování

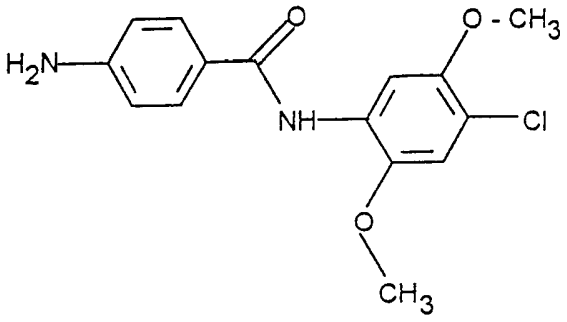
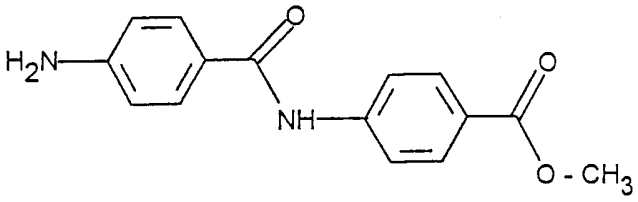
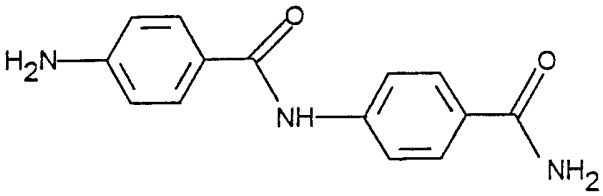
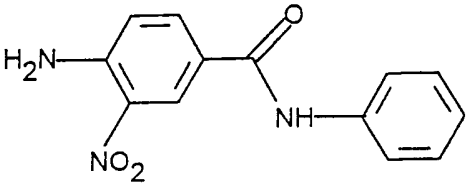
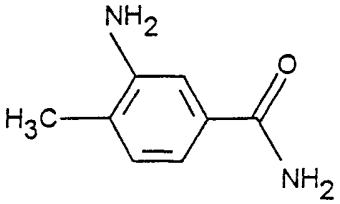
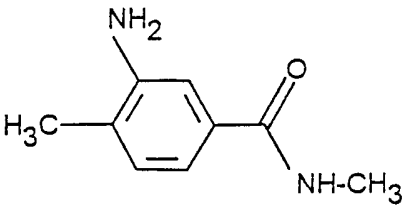
Vlhký filtrační koláč se v 1100 objemových dílech N-methylpyrrolidonu zahřeje za míchání na teplotu 130 °C. Po ochlazení na teplotu 130 °C se pigment odsaje, promyje se N-methylpyrrolidonem a potom acetonem a usuší se při teplotě 65 °C . Po rozemletí se získá 46 dílů zelenavě žlutého pigmentu.

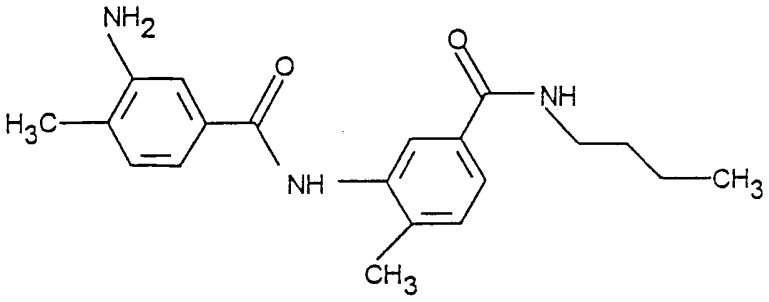
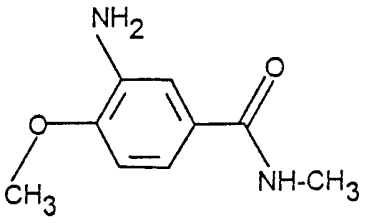
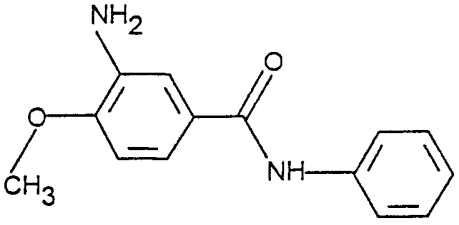
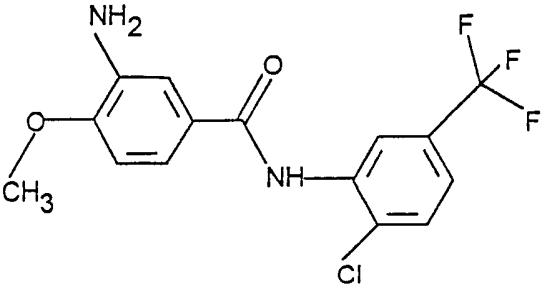
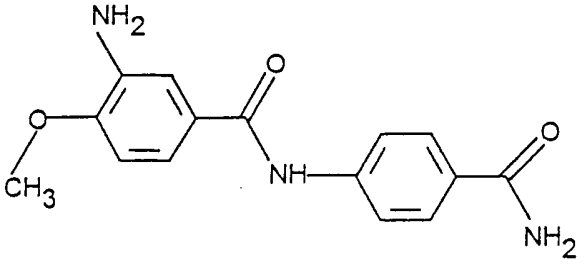
IR-spektrum : 3410 cm^{-1}, 3174 cm^{-1}, 2919 cm^{-1}, 2859 cm^{-1}, 2361 cm^{-1}, 2335 cm^{-1}, 1659 cm^{-1}, 1606 cm^{-1}, 1583 cm^{-1}, 1543 cm^{-1}, 1516 cm^{-1}, 1499 cm^{-1}, 1458 cm^{-1}, 1448 cm^{-1}, 1297 cm^{-1}, 1280 cm^{-1}, 1254 cm^{-1}, 1183 cm^{-1}, 1096 cm^{-1}, 1016 cm^{-1}, 972 cm^{-1}, 951 cm^{-1}, 895 cm^{-1}, 842 cm^{-1}, 819 cm^{-1}, 613 cm^{-1}.

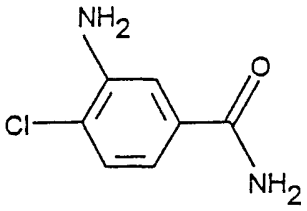
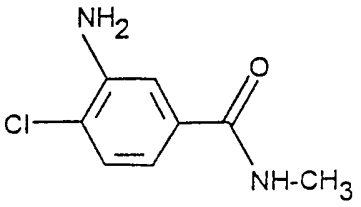
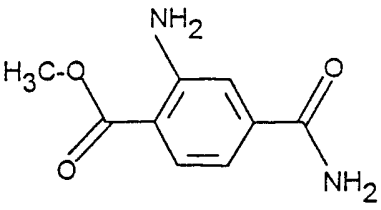
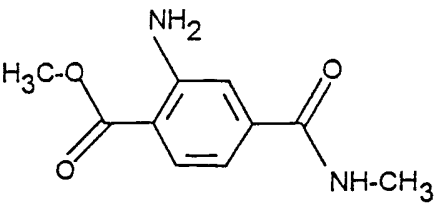
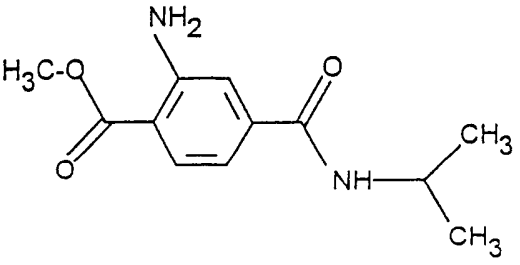
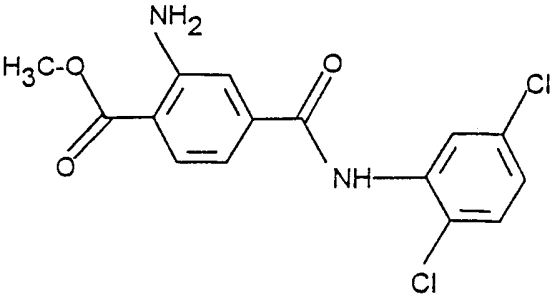
Když se postupuje analogicky, jako bylo popsáno v příkladě provedení a použijí se namísto amidu kyseliny 3-amino-4-methoxybenzoové jako base jiné base, uvedené v následující tabulce 1 , tak se dospěje rovněž k cenným pigmentům tam uvedeným.

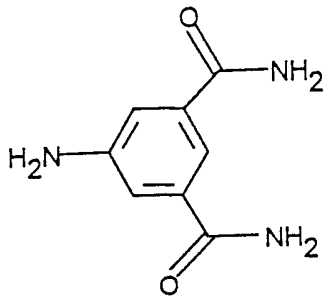
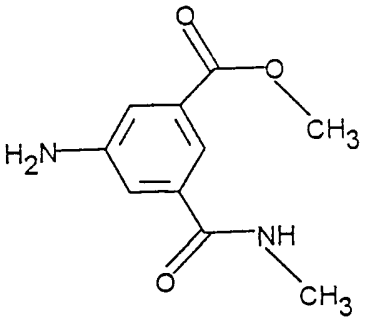
Tabulka 1

Př.	base	barva pigmentu
2		neutrální žlutá
3		zelenavě žlutá
4		zelenavě žlutá
5		zelenavě žlutá
6		zelenavě žlutá
7		zelenavě žlutá
8		červenavě žlutá

Př.	base	barva pigmentu
9		neutrálně žlutá
10		zelenavě žlutá
11		neutrálně žlutá
12		červenavě žlutá
13		zelenavě žlutá
14		zelenavě žlutá

Př.	base	barva pigmentu
15		zelenavě žlutá
16		zelenavě žlutá
17		zelenavě žlutá
18		zelenavě žlutá
19		zelenavě žlutá

Př.	base	barva pigmentu
20		zelenavě žlutá
21		zelenavě žlutá
22		zelenavě žlutá
23		zelenavě žlutá
24		zelenavě žlutá
25		zelenavě žlutá

Př.	base	barva pigmentu
26		zelenavě žlutá
27		zelenavě žlutá

Příklady použití

Pigment z příkladu 1 poskytuje v AM-laku kryjící a barevně silný povlak, který má vysokou stálost vůči působení světla. Při offsetovém tisku a ilustračním hlubokotisku se získají lesklé, transparentní a barevně silné tisky. V měkkém polyvinylchloridu se dosáhne dobré dispergovatelnosti, vysoké barvící mohutnosti a čistého barevného tónu. Zkouška v polyethylenu vykazuje vysokou teplotní stabilitu a vysokou barvící mohutnost. Zkouška v tonerovém systému vykazuje kompatibilitu a homogenní dispergovatelnost v pojivu, vysokou barvící sílu a dobrou transparentnost. Výhodný je obzvláště konstantní elektrostatický vliv na tonerový systém při triboelektrickém nabíjení. Zkoušky v systému práškového laku dokládají rozprašovatelnost laku a jeho vylučování na

materiálu.

Pigmenty z příkladů 2 až 27 poskytují v AM-laku barevně silné povlaky s čistými barevnými tóny.

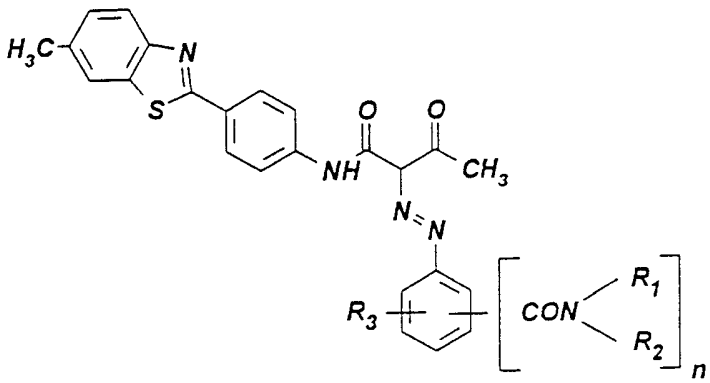
JUDr. Miloš VEŠETEČKA
advokát
120 00 PRAHA 2, Hálkova 3

PV 1855-97

ÚŘAD PRŮMYSLOVÉHO VLASTNICTVÍ
PŘÍL.
DOŠLO
16. VI. 97
č.j.
456333

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Ve vodě nerozpustná azobarviva na basi N-acetoacetyldehydrothiotoluidinu obecného vzorce I



(I),

ve kterém

R_1 a R_2 značí nezávisle na sobě vodíkový atom, alkylovou skupinu s 1 až 4 uhlíkovými atomy, cykloalkylovou skupinu s 5 až 6 uhlíkovými atomy, benzylovou skupinu, nesubstituovanou fenylovou skupinu nebo substituovanou fenylovou skupinu s 1 až 5 , výhodně 1 až 3 substituenty, ze skupiny zahrnující alkylovou skupinu s 1 až 4 uhlíkovými atomy, alkoxyskupinu s 1 až 4 uhlíkovými atomy, atom halogenu, nitroskupinu, kyanoskupinu, hydroxyskupinu, trifluormethylovou skupinu, skupinu $CONH_2$, CONH(cykloalkylovou) skupinu s 5 až 6 uhlíkovými atomy v cykloalkylu, CON(alkylovou)$_2$ skupinu s 1 až 4 uhlíkovými atomy v každém alkylu, CONH(alkylovou) skupinu s 1 až 4 uhlíkovými atomy v alkylu, COO(alkylovou) skupinu s 1 až 4 uhlíkovými atomy v alkylu, COO(cykloalkylovou) skupi-

nu s 5 až 6 uhlíkovými atomy v cykloalkylu a CONH(fenylovou) skupinu,

R_3 značí vodíkový atom, alkylovou skupinu s 1 až 4 uhlíkovými atomy, alkoxyskupinu s 1 až 4 uhlíkovými atomy, atom halogenu, nitroskupinu, kyanoskupinu, hydroxyskupinu, trifluormethylovou skupinu, COO(alkylovou skupinu s 1 až 4 uhlíkovými atomy v alkylu nebo COO(cykloalkylovou) skupinu s 5 až 6 uhlíkovými atomy v cykloalkylu a

n značí číslo 1 nebo 2 .

2. Azobarviva podle nároku 1 , obecného vzorce I , ve kterém

R_1 značí vodíkový atom, alkylovou skupinu s 1 až 4 uhlíkovými atomy, benzylovou skupinu nebo fenylovou skupinu,

R_2 značí vodíkový atom, alkylovou skupinu s 1 až 4 uhlíkovými atomy, fenylovou skupinu s 1 až 3 substituenty ze skupiny zahrnující alkylovou skupinu s 1 až 4 uhlíkovými atomy, alkoxyskupinu s 1 až 4 uhlíkovými atomy, atom fluoru, chloru nebo bromu, trifluormethylovou skupinu, skupinu $CONH_2$, CONH(alkylovou) skupinu s 1 až 4 uhlíkovými atomy v alkylu a COO(alkylovou) skupinu s 1 až 4 uhlíkovými atomy v alkylu,

R_3 značí vodíkový atom, methylovou skupinu, ethylovou skupinu, methoxyskupinu, ethoxyskupinu, atom fluoru, chloru nebo bromu, nitroskupinu, trifluormethylovou

skupinu, nebo skupinu $COOCH_3$ a $COOC_2H_5$ a

n značí číslo 1 nebo 2 .

3. Azobarviva podle nároku 1 nebo 2 , obecného vzorce I, ve kterém

R_1 značí vodíkový atom, methylovou skupinu, ethylovou skupinu, isopropylovou skupinu nebo n-butylovou skupinu.

4. Azobarviva podle alespoň jednoho z nároků 1 až 3 , obecného vzorce I, ve kterém

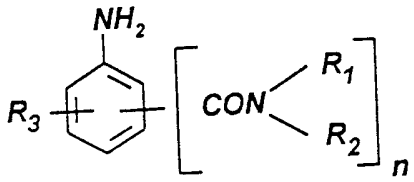
R_2 značí vodíkový atom, methylovou skupinu, ethylovou skupinu, isopropylovou skupinu, n-butylovou skupinu, cyklohexylovou skupinu, benzylovou skupinu, dimethylfenylovou skupinu, methoxyfenylovou skupinu, dimethoxyfenylovou skupinu, chlorfenylovou skupinu, dichlorfenylovou skupinu, dimethoxychlorfenylovou skupinu, karboxymethylfenylovou skupinu, karbonamidofenylovou skupinu, trifluormethylfenylovou skupiu nebo trifluormethylchlorfenylovou skupinu.

5. Azobarviva podle alespoň jednoho z nároků 1 až 4, obecného vzorce I, ve kterém

R_3 značí vodíkový atom, methylovou skupinu, ethylovou skupinu, methoxyskupinu, ethoxyskupinu, atom fluoru, chloru nebo bromu, nitroskupinu, trifluormethylovou skupinu nebo skupinu $COOCH_3$ a $COOC_2H_5$.

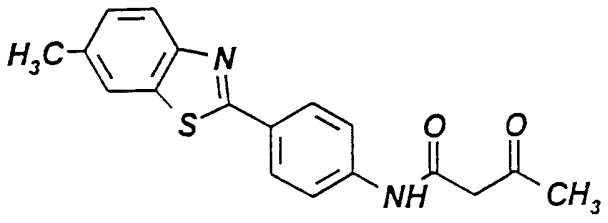
6. Způsob výroby azobarviv obecného vzorce I , podle

alespoň jednoho z nároků 1 až 5 ,
v y z n a č u j í c í s e t í m , že se jeden nebo několik aminů obecného vzorce II



(II),

ve kterém mají R_1, R_2, R_3 a n výše uvedený význam, diazotuje a kopuluje se v molárním poměru 1 : 0,9 až 1 : 1 , výhodně 1 : 0,95 až 1 : 0,5 , se sloučeninou obecného vzorce III



(III).

7. Způsob podle nároku 6 ,
v y z n a č u j í c í s e t í m , že roztok, suspense nebo disperse diazotovaného aminu obecného vzorce II přidá k suspensi nebo dispersi sloučeniny obecného vzorce III , nebo se suspense nebo disperse sloučeniny obecného vzorce III přidá k roztoku, suspensi nebo dispersi diazotovaného aminu obecného vzorce II .

8. Použití azobarviv obecného vzorce I podle jednoho nebo několika z nároků 1 až 5 pro pigmentování vysokomolekulárních organických materiálů, laků, nátěrových hmot, tiskových barev, elektrofotografických tonerů a vývojek,

triboelektricky nebo elektrokineticky rozprašovatelných prášků a práškových laků a inkoustů.

9. Použití podle nároku 8 , v y z n a č u j í c í s e t í m , že vysokomolekulárním organickým materiálem je polyolefin, výhodně polyethylen nebo polypropylen.

10. použití podle nároku 8 jako barviva v nitrocelulosovém ilustračním hlubokotisku.