

UŽITNÝ VZOR

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2006 - 18345**
(22) Přihlášeno: **14.10.1999**
(30) Právo přednosti: **15.10.1998 DE 1998/19847586**
29.05.1999 DE 1999/19924764
(47) Zapsáno: **10.04.2007**

(11) Číslo dokumentu:

17444

(13) Druh dokumentu: **U1**

(51) Int. Cl.:

C09B 45/00	(2006.01)
C09B 45/14	(2006.01)
C09B 67/10	(2006.01)
C09B 67/22	(2006.01)
C07F 19/00	(2006.01)
C09D 11/02	(2006.01)
C09D 17/00	(2006.01)
C08J 3/20	(2006.01)
D06P 5/17	(2006.01)
D01F 1/04	(2006.01)

(73) Majitel:

LANXESS Deutschland GmbH, Leverkusen, DE

(72) Původce:

Linke Frank, Köln, DE
Faubion Kent, Leverkusen, DE
Herrmann Udo, Dormagen, DE
Pfütztenreuter Dirk, Burscheid, DE
Göbel Ronald, Leverkusen, DE

(74) Zástupce:

Společná advokátní kancelář Všetečka Zelený Švorčík Kalenský a partneři, JUDr.
Miloš Všetečka, Hálkova 2, Praha 2, 12000

(54) Název užitého vzoru:

Kovové komplexní pigmenty

CZ 17444 U1

Kovové komplexní pigmentyOblast techniky

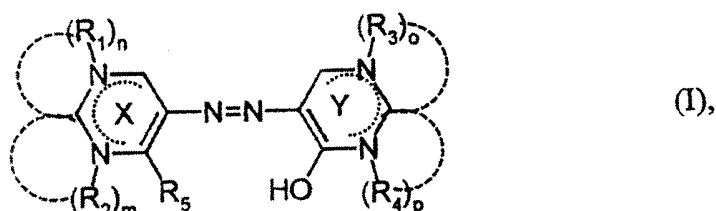
Technické řešení se týká nových komplexních kovových pigmentů.

Dosavadní stav techniky

- 5 Z EP-A-73 463 jsou již známé koloristicky cenné pigmenty. Tyto mají ale ještě provozně technické nevýhody. Tak jsou popsáním způsobem vyrobené pigmenty například velmi zrnité a musejí se pro dosažení požadované koloristiky a tím odpovídající velikosti částic rozmělnovat v relativně časově náročném dispergačním pochodu. Současně mají takovéto pigmenty ještě nevýhody ve své dispergovatelnosti a ve své barvivosti.
- 10 Úkolem předloženého řešení tedy jsou nové formy pigmentů, které by nevykazovaly výše popísané nevýhody.

Podstata technického řešení

Předmětem předloženého technického řešení jsou kovové komplexy azo-sloučeniny, která ve formě svých tautomerních struktur odpovídá vzorci I



15

ve kterém

X a Y označené kruhy mohou nést nezávisle na sobě vždy jeden nebo dva substituenty ze skupiny zahrnující =O, =S, =NR₇, -NR₆R₇, -OR₆, -SR₆, -COOR₆, -CN, -CONR₆R₇, -SO₂R₈, -N-CN,

20



alkylovou skupinu, cykloalkylovou skupinu, arylovou skupinu a aralkylovou skupinu, přičemž suma endo- a exocyklických dvojných vazeb pro každý z kruhů X a Y je tři, přičemž

25

R₆ značí vodíkový atom, alkylovou, cykloalkylovou, arylovou nebo aralkylovou skupinu,

R₇ značí vodíkový atom, kyanovou, alkylovou, cykloalkylovou, arylovou, aralkylovou nebo acylovou skupinu a

R₈ značí alkylovou, cykloalkylovou, arylovou nebo aralkylovou skupinu,

30

R₁, R₂, R₃ a R₄ značí nezávisle na sobě vodíkový atom, alkylovou, cykloalkylovou, arylovou nebo aralkylovou skupinu a dále se mohou tvořit, jak je znázorněno ve vzorci I čárkovanou čarou, pětičlenné nebo šestičlenné kruhy, na které mohou být nakondensované další kruhy,

R₅ značí -OH, -NR₆R₇, alkylovou, cykloalkylovou, arylovou nebo aralkylovou skupinu,

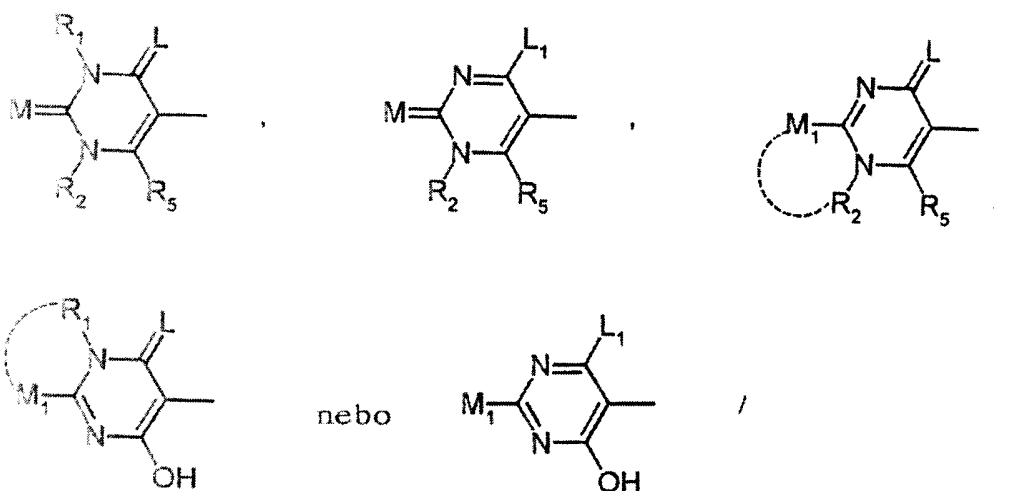
35

přičemž substituenty, obsahující CH-vazby, uvedené pro R₁ až R₈, mohou být samy substituované a

m, n, o a p značí číslo 1 nebo pro případ, že z dusíkových atomů kruhu vycházejí dvojné vazby, jak je ve vzorci I znázorněno tečkovanou čarou, také nulu,

a obsahují alespoň jednu jinou vloženou sloučeninu, které mají dispergační tvrdost nižší než 250 (měřeno podle DIN 53 775).

- 5 Výhodné organické kovové komplexy jsou při tom komplexy takových azo-sloučenin, které ve formě své volné kyseliny odpovídají některé z tautomerních forem vzorce I, ve kterém kruh, označený jako X, značí kruhy vzorců

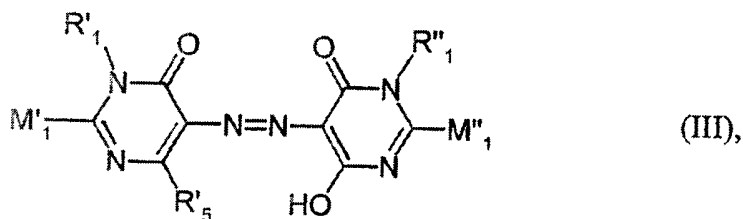
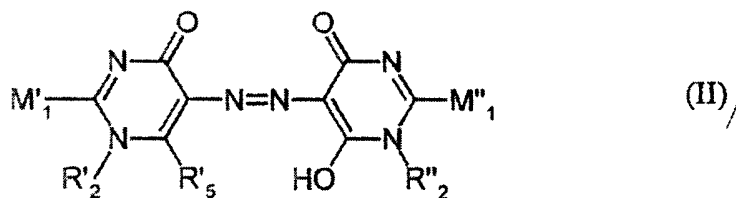


ve kterých

- 10 L a M značí nezávisle na sobě skupiny =O, =S nebo =NR₆,
 L₁ značí skupiny -OR₆, -SR₆, -NR₆R₇, -COOR₆, -CONR₆R₇, CN, alkylovou, cykloalkylovou, arylovou nebo aralkylovou skupinu a
 M₁ značí skupiny -OR₆, -SR₆, -NR₆R₇, -COOR₆, -CONR₆R₇, -CN, -SO₂R₈, -N-CN,
 15 alkylovou, cykloalkylovou, arylovou nebo aralkylovou skupinu,

přičemž substituenty M₁ a R₁ nebo M₁ a R₂ mohou tvořit pětičlenný nebo šestičlenný kruh.

Obzvláště výhodné organické kovové komplexy jsou při tom takové komplexy azo-sloučenin, které ve formě své volné kyseliny odpovídají některé z tautomerních struktur vzorců II nebo III



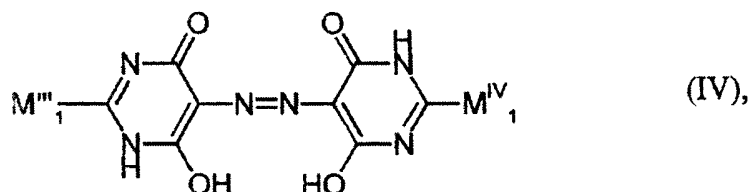
ve kterých

R'_5 značí skupinu -OH nebo -NH₂,

R'_1, R''_1, R'_2 a R''_2 značí vždy vodíkový atom a

5 N'_1 a M''_1 značí nezávisle na sobě vodíkový atom, skupinu -OH, -NH₂ nebo -NHCN nebo arylaminovou nebo acylaminovou skupinu.

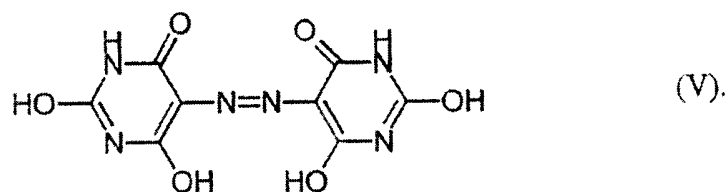
Zcela obzvláště výhodné kovové komplexy jsou při tom komplexy azo-sloučenin obecného vzorce I, které ve formě své volné kyseliny odpovídají některé z tautomerních struktur vzorce IV



ve kterém

10 M''' a M'' značí nezávisle na sobě skupinu -OH nebo -NHCN.

Především výhodné jsou při tom organické kovové komplexy takových azo-sloučenin obecného vzorce I, které ve formě své volné kyseliny odpovídají některé z tautomerních struktur vzorce V



Ve výše uvedených vzorcích mají substituenty výhodně následující významy.

15 Substituenty ve významu alkylové skupiny značí výhodně alkylovou skupinu s 1 až 6 uhlíkovými atomy, která může být substituovaná například atomem halogenu, jako je chlor, brom nebo fluor, skupinou -OH, -CN nebo -NH₂ nebo alkoxy skupinou s 1 až 6 uhlíkovými atomy.

Substituenty ve významu cykloalkylové skupiny značí výhodně cykloalkylovou skupinu se 3 až 7 uhlíkovými atomy, obzvláště s 5 až 6 uhlíkovými atomy, která může být substituovaná například alkylovou skupinou s 1 až 6 uhlíkovými atomy, alkoxy skupinou s 1 až 6 uhlíkovými atomy, atomem halogenu, jako je chlor, brom nebo fluor, alkoxy skupinou s 1 až 6 uhlíkovými atomy nebo skupinou -OH, -CN nebo -NH₂.

Substituenty ve významu arylové skupiny značí výhodně fenylovou nebo naftyllovou skupinu, které mohou být substituované například atomem halogenu, jako je fluor, chlor nebo brom, hydroxy skupinou, alkylovou skupinou s 1 až 6 uhlíkovými atomy, alkoxy skupinou s 1 až 6 uhlíkovými atomy nebo skupinami -NH₂, -NO₂ nebo -CN.

Substituenty ve významu aralkylové skupiny značí výhodně fenylalkylovou nebo naftylalkylovou skupinu se vždy 1 až 4 uhlíkovými atomy v alkyly, které mohou být v aromatických zbytcích substituované například atomem halogenu, jako je fluor, chlor nebo brom, hydroxy skupinou, alkylovou skupinou s 1 až 6 uhlíkovými atomy, alkoxy skupinou s 1 až 6 uhlíkovými atomy nebo skupinami -NH₂, -NO₂ nebo -CN.

Substituenty ve významu acylové skupiny značí výhodně alkylkarbonylovou skupinu s 1 až 6 uhlíkovými atomy v alkyly, fenylkarbonylovou skupinu, alkylsulfonylovou skupinu s 1 až 6 uhlíkovými atomy, fenylsulfonylovou skupinu, karbamoylovou skupinu, popřípadě substituovanou alkylovou skupinou s 1 až 6 uhlíkovými atomy, fenylovou nebo naftyllovou skupinou, sulfamoy-

lovou skupinu, popřípadě substituovanou alkylovou skupinou s 1 až 6 uhlíkovými atomy, fenylovou nebo naftylovou skupinou nebo guanylovou skupinu, popřípadě substituovanou alkylovou skupinou s 1 až 6 uhlíkovými atomy, fenylovou nebo naftylovou skupinou, přičemž uvedené alkylové zbytky mohou být substituované například atomem halogenu, jako je chlor, brom nebo fluor, skupinami -OH, -CN nebo NH_2 nebo alkoxy skupinou s 1 až 6 uhlíkovými atomy a uvedené fenylové a naftylové zbytky mohou být substituované například atomem halogenu, jako je chlor, brom nebo fluor, hydroxy skupinou, alkylovou skupinou s 1 až 6 uhlíkovými atomy, alkoxy skupinou s 1 až 6 uhlíkovými atomy nebo skupinami - NH_2 , - NO_2 nebo -CN.

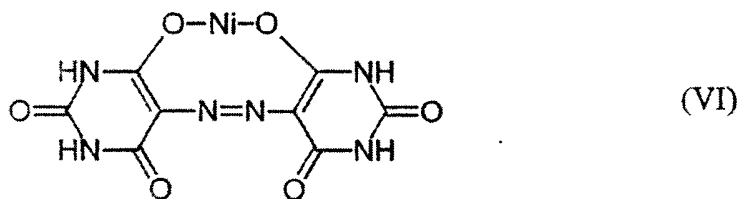
V případě, že M_1R_1 nebo M_1R_2 nebo M_1R_3 , popřípadě R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , jak jsou ve vzorci I znázorněné přerušovanými čarami, vytvářejí pětičlenné nebo šestičlenné kruhy, jedná se výhodně o triazolové, imidazolové, benzimidazolové, pyrimidinové nebo chinazolinové kruhové systémy.

Jako kovové komplexy, pod čímž se rozumí také soli, obecných vzorců I až V, přicházejí v úvahu výhodně soli a komplexy mono-, di-, tri- a tetraaniontů s kovy Li, Cs, Mg, Cd, Co, Al, Cr, Sn, Pb a obzvláště výhodně Na, K, Ca, Sr, Ba, Zn, Fe, Ni, Cu a Mn.

Obzvláště výhodné jsou soli a komplexy vzorců I až V se dvojmocnými nebo trojmocnými kovy, zcela obzvláště výhodné jsou soli a komplexy niklu.

Kovové komplexy, které obsahují vloženou alespoň jednu sloučeninu, obzvláště organickou sloučeninu, se mohou vyskytovat jako vložené sloučeniny, interkalační sloučeniny, jakož i jako pevné roztoky.

Zcela obzvláště výhodně se jedná o klatráty, interkalační sloučeniny a pevné roztoky, u kterých odpovídá komplex kyseliny azobarbiturové a niklu 1 : 1 některé z tautomerních forem vzorce VI



a obsahuje vloženou alespoň jednu jinou organickou sloučeninu.

Všeobecně tvoří kovový komplex vrstevnatou krystalovou mřížku, u které je vazba uvnitř vrstvy tvořena v podstatě přes vodíkové můstky a/nebo kovové ionty. Výhodně se při tom jedná o kovové komplexy, které vytvářejí krystalovou mřížku, která sestává ze v podstatě rovinných vrstev.

V rámci předloženého technického řešení jsou označovány kovové komplexy azosloučenin obecného vzorce I, které obsahují vloženou alespoň jednu sloučeninu a mají dispergační tvrdost méně než 250, jako pigmenty podle předloženého technického řešení. Při výhodné formě provedení mají pigmenty podle předloženého technického řešení dispergační tvrdost nižší než 200, obzvláště nižší než 150.

Dispergační tvrdost se měří podle DIN 53 775, část 7, přičemž teplota válcování za studena činí 25 °C a válcování za tepla 150 °C.

Veškeré dispergační tvrdosti, uváděné v této přihlášce, byly zjišťovány pomocí tohoto modifikovaného DIN-předpisu.

Při výhodné formě provedení má pigment podle předloženého technického řešení specifický povrch BET nižší než 150 m²/g, obzvláště 50 až 130 m²/g.

Jako kovové komplexy přicházejí v úvahu také takové, u kterých je zabudována kov obsahující sloučenina, například sůl nebo kovový komplex, do krystalové mřížky niklového komplexu. V tomto případě může být ve vzorci VI například nahrazena část niklu jiným kovovým iontem nebo mohou další kovové ionty vstupovat do více nebo méně silného vzájemného působení s kovem, výhodně s komplexem niklu.

Vložené mohou být jak organické, tak také anorganické sloučeniny. Sloučeniny, které mohou být vložené, pocházejí z nejrůznějších tříd sloučenin. Z čistě praktického hlediska jsou výhodné takové sloučeniny, které jsou za normálních podmínek (25 °C, 0,1 MPa) kapalné nebo pevné.

- Z kapalných látek jsou opět výhodné takové, které mají teplotu varu 100 °C a vyšší, výhodně vyšší než 150 °C za tlaku 0,1 MPa. Vhodné sloučeniny jsou výhodně acyklické a cyklické organické sloučeniny, například alifatické a aromatické uhlovodíky, které mohou být substituované, například skupinami -OH, -COOH, -NH₂, substituovaná -NH₂, -CONH₂, substituovaná -CONH₂, -SO₂NH₂, substituovaná -SO₂NH₂, -SO₃H, halogen, -NO₂, -CN, -SO₂-alkyl, -SO₂-aryl, -O-alkyl, -O-aryl a -O-acyl.
- Jednotlivě je možno například uvést parafíny a parafinové oleje, triisobutylen, tetraisobutylen, směsi alifatických a aromatických uhlovodíků, které se například získávají při frakcionaci ropy, chlorované parafinické uhlovodíky, jako je například dodecylchlorid nebo stearylchlorid, alkoholy s 10 až 30 uhlíkovými atomy, jako je 1-dekanol, 1-dodekanol, 1-hexadekanol, 1-oktadekanol a jejich směsi, oleinalkohol, 1,12-oktadekandiol, mastné kyseliny a jejich soli a směsi, například kyselina mravenčí, kyselina octová, kyselina dodekanová, kyselina hexadekanová, kyselina oktadekanová a kyselina olejová, estery mastných kyselin, například methylestery mastných kyselin s 10 až 20 uhlíkovými atomy, amidy mastných kyselin, jako je amid kyseliny stearové, monoethanolamid kyseliny stearové, diethanolamid kyseliny stearové, nitril kyseliny stearové, mastné aminy, například dodecylamin, cetylamin, hexadecylamin, oktadecylamin a podobně, soli mastných aminů se sulfonovými a karboxylovými kyselinami, isocyklické uhlovodíky, jako je cyklododekan, dekahydronaftalen, o-xylen, m-xylen, p-xylen, mesytilen, směs dodecylbenzenů, tetralin, naftalen, 1-methylnaftalen, 2-methylnaftalen, bifenyl, difenylmethan, acenaften, fluoren, anthracen, fenantren, m-terfenyl, p-terfenyl, o-dichlorbenzen, p-dichlorbenzen, nitrobenzen, 1-chlor-naftalen, 2-chlor-naftalen, 1-nitronaftalen, isocyklické alkoholy a fenoly a jejich odvozeniny, jako je banzylalkohol, dekahydro-2-naftol, difenylether, sulfony, například difenylsulfon, methylfenylsulfon a 4,4'-bis-2-(hydroxyethoxy)-difenylsulfon, isocyklické karboxylové kyseliny a jejich deriváty, jako je kyselina benzoová, kyselina 3-nitrobenzoová, kyselina skořicová, kyselina 1-naftalenkarboxylová, kyselina fталová, dibutylester kyseliny fталové, dioktylester kyseliny fталové, kyselina tetrachlorfталová, 2-nitrobenzamid, 3-nitrobenzamid, 4-nitrobenzamid a 4-chlorbenzamid, sulfonové kyseliny, jako je kyselina 2,5-dichlorbenzensulfonová, kyselina 3-nitrobenzensulfonová, kyselina 4-nitrobenzensulfonová, kyselina 2,4-dimethylbenzensulfonová, kyselina 1-naftalensulfonová, kyselina 2-naftalensulfonová, kyselina 5-nitro-1-naftalensulfonová, kyselina 5-nitro-2-naftalensulfonová, směs kyselin di-sek.-butylnaftalensulfonových, kyselina bifenyl-4-sulfonová, kyselina 1,4-naftalendisulfonová, kyselina 1,5-naftalendisulfonová, kyselina 2,6-naftalendisulfonová, kyselina 2,7-naftalendisulfonová, kyselina 3-nitro-1,5-naftalendisulfonová, kyselina 1-anthrachinonsulfonová, kyselina 2-anthrachinonsulfonová, kyselina difenyl-4,4'-disulfonová, kyselina 1,3,6-naftalentrisulfonová a soli těchto sulfonových kyselin, například sodné, draselné, vápenaté, zinečnaté a měďnaté, sulfonamidy, jako je benzensulfonamid, 2-nitrobenzensulfonamid, 3-nitrobenzensulfonamid, 4-nitrobenzensulfonamid, 2-chlorbenzensulfonamid, 3-chlorbenzensulfonamid, 4-chlorbenzensulfonamid, 4-methoxy-benzensulfonamid, 3,3'-sulfonylbisbenzensulfonamid, amid kyseliny 4,4'-oxybisbenzensulfonové, amid kyseliny 1-naftalensulfonové a amid kyseliny 2-naftalensulfonové.

Amidy karboxylových a sulfonových sloučenin jsou výhodnou skupinou vložených sloučenin, obzvláště vhodné jsou také močovina a substituované močoviny, jako je fenyльмоčovina, dodecylmočovina a jiné, jakož i jejich polykondensáty s aldehydy, obzvláště formaldehydem, heterocykly, jako je kyselina barbiturová, benzimidazolon, kyselina benzimidazolon-5-sulfonová, 2,3-dihydroxychinoxalin, kyselina 2,3-dihydroxychinoxalin-6-sulfonová, karbazol, kyselina karbazol-3,6-disulfonová, 2-hydroxychinolin, kaprolaktam, melamin, 6-fenyl-1,3,5-triazin-2,4-diamin, 6-methyl-1,3,5-triazin-2,4-diamin a kyselina kyanurová.

Výhodné pevné roztoky, interkalací sloučeniny nebo vložené sloučeniny obsahují vložené povrchově aktivní sloučeniny, obzvláště tensidy, které jsou známé například z publikace K. Lindner, Tenside-Textilhilfsmittel-Waschrohstoffe, 2. vydání, díl I, Wissenschaftliche verlags-

gesellschaft mbH, Stuttgart, 1964. Při tom se jedná o anionaktivní, neionogenní nebo kation-
 aktivní sloučeniny nebo o amfolyty. Vhodné anionaktivní sloučeniny jsou například pravá mýd-
 la, soli aminokarboxylových kyselin, soli nižších, popřípadě vyšších acylovaných aminokarbo-
 xylových kyselin, sulfáty mastných kyselin, sulfáty esterů mastných kyselin, amidů mastných
 5 kyselin a podobně, primární alkylsulfáty, sulfáty oxoalkoholů, sekundární alkylsulfáty, sulfáty
 esterifikovaných nebo etherifikovaných polyoxysloučenin, sulfáty substituovaných polyglykol-
 etherů (sulfátované adukty ethylenoxidu), sulfáty acylovaných nebo alkylovaných alkanolaminů,
 sulfonáty mastných kyselin, jejich esterů, amidů a podobně, primární alkylsulfonáty, sekundární
 10 alkylsulfonáty, alkylsulfonáty s esterově vázanými acyly, alkylethersulfonáty, popřípadě alkylfe-
 nylethersulfonáty, sulfonáty esterů polykarboxylových kyselin, alkylbenzensulfonáty, alkyl-naft-
 talensulfonáty, mastné aromatické sulfonáty, alkylbenzimidazolsulfonáty, fosfáty, polyfosfáty,
 fosfonáty, fosfináty, thiosulfáty, hydrosulfity, sulfínáty a persulfáty. Vhodné neionogenní slou-
 čeniny jsou například estery a ethery polyalkoholů, alkylpolyglykolether, acylpolyglykolether,
 15 alkylarylpolyglykolether a acylované, popřípadě alkylované alkanolaminpolyglykolethery. Vhod-
 né kationaktivní sloučeniny jsou například alkylaminové soli, kvartérní amoniové soli, alkylpyri-
 diniové soli, jednoduché a kvartérní imidazolinové soli, alkyldiaminy, popřípadě alkylpoly-
 aminy, acyldiaminy, popřípadě acylpolyaminy, estery alkanolaminu, alkyl-OCH₂-N-pyridiniové
 soli, alkyl-CO-NH-CH₂-N-pyridiniové soli, alkylethylenmočoviny, sulfoniové sloučeniny, fosfo-
 20 niové sloučeniny, arseniové sloučeniny, alkylguanidiny a acylbiguanidy. Vhodné amfolyty jsou
 například alkylbetainy, sulfobetainy a aminokarboxylové kyseliny. Výhodně se používají ne-
 ionogenní tensidy, obzvláště adiční produkty ethylenoxidu s mastnými alkoholy, mastnými
 aminy, jakož i s oktylfenolem nebo nonylfenolem.

Další důležitou skupinou vložených sloučenin jsou přírodní pryskyřice a pryskyřičné kyseliny,
 jako je například kyselina abietová a její produkty přeměny a soli. Takovéto produkty přeměny
 25 jsou například hydrogenované, dehydrogenované a disproportionované kyseliny abietové. Tyto
 mohou být dále dimerisované, polymerisované nebo modifikované adicí anhydrihu kyseliny ma-
 leinové a kyseliny fumarové. Zajímavé jsou také na karboxylové skupině modifikované prysky-
 řičné kyseliny, jako je například methylester, hydroxyethylester, glykolester, glycerolester a
 pentaerytritolester, jakož i nitrily pryskyřičných kyselin a aminy pryskyřičných kyselin, jakož i
 30 dehydroabietylalkohol.

Rovněž jsou pro vložení vhodné polymery, výhodně ve vodě rozpustné polymery, například
 ethylen-propylenoxid-blokové polymery, výhodně s M_n vyšší než 1000, obzvláště 1000 až
 10000 g/mol, polyvinylalkohol, poly-(meth)-akrylové kyseliny, modifikované celulosy, jako jsou
 35 karboxymethylcelulosy, hydroxymethylcelulosy, hydroxypropylcelulosy, methylhydroxyethylce-
 lulosy a ethylhydroxyethylcelulosy.

Rovněž jsou vhodné pro vložení kondenzační produkty na basi

- A) sulfonovaných aromátů,
- B) aldehydů a/nebo ketonů a popřípadě
- 40 C) jedné nebo více sloučenin, zvolených ze skupiny nesulfonovaných aromátů, močoviny a
 derivátů močoviny.

Výraz „na basi“ znamená, že kondenzační produkt byl vyroben popřípadě z jiných reaktantů
 vedle A), B) a popřípadě C). Výhodně se však kondenzační produkty vyrábějí v rámci předlože-
 ného technického řešení pouze z A), B) a popřípadě C).

Jako sulfonované aromáty komponenty A) se rozumí v rámci předloženého technického řešení
 45 také sulfomethylované aromáty. Jako výhodné sulfonované aromáty je možno uvést naftalensul-
 fonové kyseliny, fenolsulfonové kyseliny, dihydroxysulfonové kyseliny, sulfonované ditolyl-
 ethery, sulfomethylovaný 4,4'-dihydroxydifenylsulfon, sulfonovaný difenylmethan, sulfonovaný
 bifenyl, sulfonovaný hydroxybifenyl, obzvláště 2-hydroxybifenyl, sulfonovaný terfenyl nebo
 benzensulfonové kyseliny.

Jako aldehydy a/nebo ketony komponenty B) přicházejí v úvahu obzvláště alifatické, cykloalifatické a aromatické aldehydy nebo ketony. Výhodné jsou alifatické aldehydy, přičemž obzvláště výhodný je formaldehyd, jakož i jiné alifatické aldehydy se 3 až 5 uhlíkovými atomy.

Jako nesulfonované aromáty komponenty C) přicházejí v úvahu například fenol, kresol, 4,4'-dihydroxydifenylsulfon nebo dihydroxydifenylmethan.

Jako deriváty močoviny je možno například uvést dimethylolmočovinu, alkyльмоčoviny, melamin nebo guanidin.

Jako výhodný kondenzační produkt se používá produkt na basi

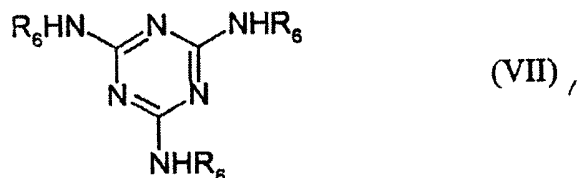
A) alespoň jednoho sulfonovaného aromátu, zvoleného ze skupiny zahrnující naftalensulfonové kyseliny, fenolsulfonové kyseliny, dihydroxybenzensulfonové kyseliny, sulfonované ditolyethery, sulfonovaný 4,4'-dihydroxydifenylsulfon, sulfonovaný difenylmethan, sulfonovaný bifenyl, sulfonovaný hydroxybifenyl, obzvláště 2-hydroxybifenyl, sulfonovaný terfenyl a benzensulfonové kyseliny,

B) formaldehydu a popřípadě

C) jedné nebo více sloučenin, zvolených ze skupiny zahrnující fenol, kresol, 4,4'-dihydroxydifenylsulfon, dihydroxydifenylmethan, močovinu, dimethylolmočovinu, melamin a guanidin.

Výhodné kondenzační produkty jsou produkty na basi 4,4'-dihydroxydifenylsulfonu, sulfonovaného ditolyetheru a formaldehydu; 4,4'-dihydroxydifenylsulfonu, kyseliny fenolsulfonové a formaldehydu; 4,4'-dihydroxydifenylsulfonu, siřičitanu sodného, formaldehydu a močoviny; kyseliny naftalensulfonové, 4,4'-dihydroxydifenylsulfonu a formaldehydu; sulfonovaného terfenylu a formaldehydu a/nebo sulfonovaného 2-hydroxybifenylu a formaldehydu, jakož i kyseliny naftalensulfonové a formaldehydu.

Obzvláště výhodně se jako vložené sloučeniny používají melamin nebo deriváty melaminu, obzvláště sloučeniny obecného vzorce VII .



ve kterém

R_6 značí vodíkový atom nebo alkylovou skupinu s 1 až 4 uhlíkovými atomy, která je popřípadě substituovaná hydroxyskupinami,

přičemž zcela obzvláště výhodně

R_6 značí vodíkový atom.

Množství látky, které se může vložit do krystalové mřížky kovové sloučeniny, je zpravidla 5 % hmotnostních až 200 % hmotnostních, obzvláště 10 % hmotnostních až 100 % hmotnostních, vztaheno na množství hostitelské sloučeniny. Jedná se při tom o množství látky, které není vymytelné vhodným rozpouštědlem a které vyplývá z elementární analýsy. Přirozeně je možno přidat více nebo méně této látky, než je uváděné množství, přičemž se nemusí brát zřetel na to, že se přebytek vymyje. Výhodná jsou množství 10 % hmotnostních až 150 % hmotnostních.

Pigmenty podle předloženého technického řešení se vyrobí tak, že se azosloučeniny obecného vzorce I, které obsahují alespoň jednu jinou vloženou sloučeninu a mají dispergační tvrdost větší než 250, vyrobené reakcí azosloučeniny obecného vzorce I s kovovou sloučeninou při $\text{pH} \leq 2$ a následující interkalaci při $\text{pH} 1$ až 7 , s tím opatřením, že pokud se interkalace provádí při $\text{pH} < 4$, následně se pH zvýší na $> 4,5$, temperují za přítomnosti vody a popřípadě organických rozpouštědel buď při $\text{pH} 1$ až 4 , výhodně 1 až 3 , obzvláště $1,5$ až $2,5$, nebo při pH v rozmezí až 13 , vý-

hodně 10 až 11 a při teplotě 90 až 140 °C, obzvláště 95 až 110 °C. Postup je ukončen výhodně tehdy, když se dosáhne dispergační tvrdosti méně než 250. Způsob se provádí při teplotách nad 100 °C, výhodně v autoklávu.

5 Jako možná organická rozpouštědla je možno uvést ve vodě rozpustná nebo s vodou mísitelná rozpouštědla. V úvahu přicházejí také směsi různých rozpouštědel, jakož i popřípadě také polymery a vysokovroucí rozpouštědla s teplotou varu vyšší než 250 °C. Podle předloženého technického řešení není žádné omezení se zřetelem na použitá rozpouštědla. Obzvláště jsou vhodné sloučeniny ze skupiny alifatických, cykloalifatických nebo aromatických uhlovodíků a terpenových uhlovodíků, dále alkoholy, glykoly a polyglykoethery, estery a ketony. V úvahu přicházejí
10 také aminická rozpouštědla, obzvláště na basi primárních, sekundárních a terciárních alifatických, jakož i aromatických nebo cykloalifatických aminů, jakož i jejich směsi a deriváty.

Jako vhodná organická rozpouštědla je možno uvést alifatické alkoholy s 1 až 4 uhlíkovými atomy, jako je methylalkohol, ethylalkohol, isopropylalkohol, n-propylalkohol, n-butylalkohol, isobutylalkohol a terc.-butylalkohol, alifatické ketony, jako je aceton, methylethylketon, methyl-
15 isobutylketon nebo diacetonalkohol, polyoly, jako je ethylenglykol, propylenglykol, butylenglykol, diethylenglykol, triethylenglykol, trimethylolpropan, polyethylenglykol se střední molekulovou hmotností 100 až 4000, výhodně 400 až 1500 g/mol, nebo glycerol, monohydroxyethery, výhodně monohydroxyalkylethery, obzvláště výhodně monoalkylglykoethery s 1 až 4 uhlíkovými atomy v alkylech, jako jsou ethylenglykolmonoalkylethery, výhodně ethylenglykolmono-
20 methylether, diethylenglykolmonomethylether, diethylenglykolmonoethylether, diethylenglykolmonobutylether, dipropylenglykolmonoethylether, thiodiglykol, triethylenglykolmonomethylether nebo triethylenglykolmonoethylether a dále 2-pyrrolidon, N-methyl-2-pyrrolidon, N-ethylpyrrolidon, N-vinylpyrrolidon, 1,3-dimethyl-imidazolidon, dimethylacetamid a dimethylformamid.

25 Výhodně mají teplotu varu vyšší než 100 °C za normálního tlaku.

Pro nastavení hodnoty pH se výhodně používají anorganické nebo organické kyseliny a base.

Jako výhodné kyseliny se používají kyselina chlorovodíková, kyselina fosforečná, kyselina sírová, kyselina jodovodíková, kyselina bromovodíková, kyselina octová a/nebo kyselina mravenčí.

30 Jako výhodné base se používají hydroxid lithný, hydroxid draselný, hydroxid sodný, hydroxid vápenatý, amoniak, ethanolamin, diethanolamin, triethanolamin a/nebo dimethylethanolamin.

Při výhodné formě provedení se temperování provádí při hodnotě pH v rozmezí 1 až 4.

Obzvláště výhodně se jako pigmenty s dispergační tvrdostí vyšší než 250 používají takové, které se bezprostředně získají reakcí azosloučenin obecného vzorce I s kovovými solemi, výhodně s takovými, které mají rozpustnost ve vodě větší než 20 g/l, obzvláště větší než 50 g/l při teplotě
35 20 °C a následující reakci s interkalující sloučeninou.

Pigmenty s dispergační tvrdostí větší než 250, v následujícím nazývané edukty, se výhodně získají tak, že se reakce se sloučeninou kovu provádí při hodnotě $\text{pH} \leq 2$. Následující interkalace se provádí při hodnotě pH v rozmezí 1 až 7. Pokud se provádí interkalace při $\text{pH} < 4$, je výhodné v následujícím zvýšit pH na hodnotu vyšší než 4,5, výhodně na 4,5 až 7.

40 Tato suspense eduktu se může nyní jednak filtrovat a zbylý edukt promýt výhodně vodou, obzvláště horkou vodou, aby se oddělily neinterkalované podíly, soli a jiné nečistoty. Takto meziisolovaný, popřípadě usušený edukt se může potom temperovat při hodnotě pH 1 až 4 nebo 9 až 13 při teplotě v rozmezí 80 °C až 180 °C.

Na druhé straně je možno hodnotu pH této suspense eduktu opět upravit na 1 až 4 nebo 9 až 13 a
45 temperovat při teplotě v rozmezí 80 °C až 180 °C.

Temperovaná suspense, obsahující pigment podle předloženého technického řešení, se výhodně po temperování znovu upraví na hodnotu pH v rozmezí 4,5 až 7, načež se výhodně filtruje. Takto získaný filtrační koláč se může popřípadě po promytí vodou sušit.

Pro sušení přicházejí v úvahu obvyklé způsoby sušení, jako je sušení s lopatkovým míchadlem. Pomocí takového způsobu sušení a následujícího mletí pigmentu obvyklým způsobem se získají práškovité pigmenty.

- 5 Výhodně se filtrační koláč sprejově suší jako vodná břečka. Obzvláště výhodně se toto provádí rozstřikováním brečky, která pro zvýšení podílu pevné látky obsahuje amoniak. Rozstřikovaná břečka má podíl pevné látky 10 až 40 % hmotnostních, obzvláště 15 až 30 % hmotnostních.

Dále je možno použít přísady, snižující viskozitu brečky, jako jsou amidy karboxylových kyselin a sulfonových kyselin, v množství až 10 % hmotnostních, vztaženo na břečku.

- 10 Jako amidy karboxylových a sulfonových kyselin jsou například vhodné močovina a substituované močoviny, jako je například fenylmočovina, dodecylmočovina a podobně, heterocykly, jako je kyselina barbiturová, benzimidazol, kyselina benzimidazol-5-sulfonová, 2,3-dihydroxy-chinoxalin, kyselina 2,3-dihydroxychinoxalin-6-sulfonová, karbazol, kyselina karbazol-3,6-disulfonová, 2-hydroxychinolin, 2,4-dihydroxychinolin, kaprolaktam, melamin, 6-fenyl-1,3,5-triazin-2,4-diamin, 6-methyl-1,3,5-triazin-2,4-diamin a kyselina kyanurová.

- 15 Pokud se mají použít přísady, přidávají se tyto výhodně před sušením. Jako takové přicházejí v úvahu například dále uvedené obsahové látky preparátů podle předloženého technického řešení.

Jako sušárny, vhodné pro sušení, přicházejí v úvahu v zásadě všechny obvyklé sušárny, například vakuová sušárna, teplovzdušná sušárna, obzvláště sprejová sušárna nebo jednolátková a dvoulátková, jakož i rotační talířová sušárna. Dále přicházejí v úvahu způsoby sušení s vířivým ložem.

- 20 Jako sušárny s jednolátkovou tryskou přicházejí v úvahu sušárny s tryskou vstřikovací komory.

- Při zcela obzvláště výhodné formě provedení výroby se použije jako base amoniak, popřípadě společně s další basí, netěkavou při sušení, a takto získaná vodná břečka, výhodně s obsahem sušiny 5 až 40 % hmotnostních, se sprejově suší. Tato forma provedení vede k obzvláště výhodným granulátům, které se vyznačují velmi dobrou dispergovatelností, barvivostí a brilancí v substrátu. Kromě toho je sypký a extrémně bezprašný.

- 25 Technické řešení se dále týká pigmentových preparátů, obsahujících alespoň jeden výše uvedený pigment a alespoň jedno dispergační činidlo.

- Pod pojmem dispergační činidlo se v rámci předloženého technického řešení rozumí látky, stabilizující ve vodných médiích pigmentové částičky v jejich jemné partikulární formě. Pod pojmem jemná partikulární forma se rozumí jemné rozdělení 0,001 až 5 μm , obzvláště 0,005 až 1 μm a obzvláště výhodně 0,005 až 0,5 μm .

Vhodná dispergační činidla jsou například anionická, kationická, amfoterní nebo neionogenní činidla.

- 35 Vhodná anionická dispergační činidla jsou obzvláště kondenzační produkty aromatických sulfonových kyselin s formaldehydem, jako jsou kondenzační produkty z formaldehydu a alkylnaftalensulfonových kyselin nebo z formaldehydu, naftalensulfonových kyselin a/nebo benzensulfonových kyselin a kondenzační produkty z popřípadě substituovaného fenolu s formaldehydem a hydrogensířičitanem sodným. Vhodné jsou kromě toho dispergační činidla ze skupiny esterů kyseliny sulfojantarové, jakož i alkylbenzensulfonátů a také sulfatované alkoxylované alkoholy 40 mastných kyselin nebo jejich solí. Jako alkoxylované alkoholy mastných kyselin se rozumí obzvláště takové alkoholy mastných kyselin se 6 až 22 uhlíkovými atomy, opatřené 5 až 120, výhodně 5 až 60 a obzvláště 5 až 30 ethylenoxidovými jednotkami, které jsou nasycené nebo nenasycené, obzvláště stearylalkohol. Obzvláště výhodný je stearylalkohol, alkoxylovaný 8 až 10 ethylenoxidovými jednotkami. Sulfatované alkoxylované alkoholy mastných kyselin se vyskytují 45 výhodně jako soli, obzvláště jako soli s alkalickými kovy nebo aminy, výhodně jako diethylaminové soli. Dále přicházejí v úvahu především ligninsulfonáty, například takové, které byly získány sulfitovým nebo sulfátovým způsobem. Výhodně se jedná o produkty, které jsou zčásti hydrolysované, oxidované, propoxylované, sulfonované, sulfomethylované nebo desulfonované

a pomocí známých způsobů frakcionované, například podle molekulové hmotnosti nebo podle stupně sulfonace. Dobře účinné jsou také směsi ze sulfitových a sulfátových ligninsulfonátů. Obzvláště vhodné jsou ligninsulfonáty s průměrnou molekulovou hmotností v rozmezí 1000 až 100000, obsahem aktivního ligninsulfonátu alespoň 80 % a výhodně s nízkým obsahem více-

mocných kationtů. Stupeň sulfonace se může pohybovat v širokém rozmezí. Jako neionogenní dispergační činidla přicházejí například v úvahu reakční produkty alkylenoxidů s alkylovatelnými sloučeninami, jako jsou například mastné alkoholy, mastné aminy, mastné kyseliny, fenoly, alkylfenoly, arylalkylfenoly, jako jsou styren-fenolové kondensáty, amidy karboxylových kyselin a pryskyřičné kyseliny. Při tom se jedná například o ethylenoxidové adukty ze třídy reakčních produktů ethylenoxidu s:

a1) nasycenými a/nebo nenasyčenými mastnými alkoholy se 6 až 22 uhlíkovými atomy nebo

b1) alkylfenoly se 4 až 12 uhlíkovými atomy v alkylovém zbytku nebo

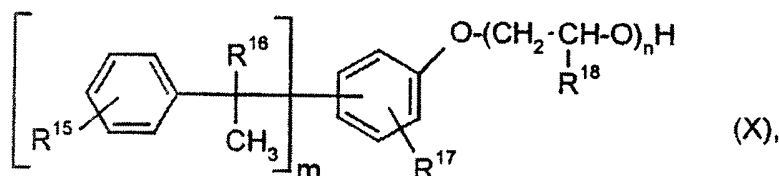
c1) nasycenými a/nebo nenasyčenými mastnými aminy se 14 až 20 uhlíkovými atomy nebo

d1) nasycenými a/nebo nenasyčenými mastnými kyselinami se 14 až 20 uhlíkovými atomy nebo

e1) hydrogenovanými a/nebo nehydrogenovanými pryskyřičnými kyselinami.

Jako ethylenoxidové adukty přicházejí obzvláště v úvahu pod a1) až e1) uvedené alkylovatelné sloučeniny s 5 až 120, obzvláště 5 až 100, obzvláště výhodně 5 až 60 a zcela obzvláště výhodně 5 až 30 mol ethylenoxidu.

Jako dispergační činidla jsou rovněž vhodné z prioritně starších DE-A 19 712 486 nebo DE-A 19 535 246 známé estery alkoxylačního produktu obecného vzorce X, které odpovídají obecnému vzorci XI, jakož i tyto popřípadě ve směsi s odpovídajícími sloučeninami obecného vzorce X. Alkoxylační produkt styren-fenolového kondensátu obecného vzorce X je definován vzorcem



ve kterém

R^{15} značí vodíkový atom nebo alkylovou skupinu s 1 až 4 uhlíkovými atomy,

R^{16} značí vodíkový atom nebo methylovou skupinu,

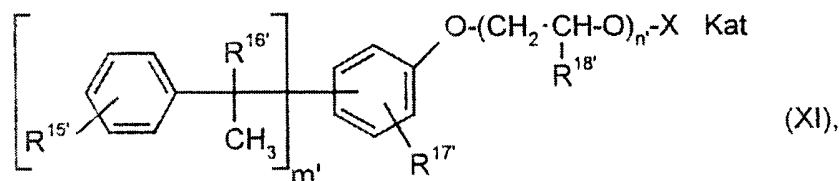
R^{17} značí vodíkový atom, alkylovou skupinu s 1 až 4 uhlíkovými atomy, alkoxy skupinu s 1 až 4 uhlíkovými atomy, alkoxykarbonylovou skupinu s 1 až 4 uhlíkovými atomy v alkoxylo nebo fenylovou skupinu,

m značí číslo 1 až 4,

n značí číslo 6 až 120 a

R^{18} je pro každou přes n indikovanou jednotku stejné nebo různé a značí vodíkový atom, methylovou skupinu nebo fenylovou skupinu, přičemž v případě spolupřítomnosti methylové skupiny v různých $\text{---}(\text{CH}_2\text{---CH}(\text{R}^{18})\text{---O})\text{---}$ skupinách v 0 až 60 % celkové hodnoty n R^{18} značí methylovou skupinu a ve 100 až 40 % celkové hodnoty n R^{18} značí vodíkový atom a přičemž v případě spolupřítomnosti fenylové skupiny v různých $\text{---}(\text{CH}_2\text{---CH}(\text{R}^{18})\text{---O})\text{---}$ skupinách v 0 až 40 % celkové hodnoty n R^{18} značí fenylovou skupinu a ve 100 až 60 % celkové hodnoty n R^{18} značí vodíkový atom.

Estery alkoxylačních produktů obecného vzorce X odpovídají obecnému vzorci XI



ve kterém

$\text{R}^{15'}$, $\text{R}^{16'}$, $\text{R}^{17'}$, $\text{R}^{18'}$, m' a n' odpovídají rozsahu významů R^{15} , R^{16} , R^{17} , R^{18} , m a n , avšak nezávisle na nich,

X značí skupinu $-\text{SO}_3$, $-\text{SO}_2$, $-\text{PO}_3$ nebo $-\text{CO}(\text{R}^{19})-\text{COO}$,

Kat značí kationt ze skupiny zahrnující H, Li, Na, K, NH_4 nebo $\text{HO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_3$, přičemž v případě $\text{X} = -\text{PO}_3$ se vyskytují dva kationty a

R^{19} značí dvojmocný alifatický nebo aromatický zbytek, výhodně alkylenovou skupinu s 1 až 4 uhlíkovými atomy, obzvláště ethylenovou skupinu, jednoduše nenasycené zbytky se 2 až 4 uhlíkovými atomy, obzvláště acetylen a popřípadě substituovanou fenylenevou skupinu, obzvláště orto-fenylenevou skupinu, přičemž jako možné substituenty přicházejí v úvahu výhodně alkylová skupina s 1 až 4 uhlíkovými atomy, alkoxy skupina s 1 až 4 uhlíkovými atomy, alkoxykarbonylová skupina s 1 až 4 uhlíkovými atomy v alkoxyly nebo fenylvá skupina.

Speciální jednotlivé sloučeniny obecného vzorce XI jsou například známe z DE-A 19 712 486 a směsi sloučenin obecného vzorce X a XI jsou například známe z DE-A 19 535 246, které jsou součástí této přihlášky.

Jako výhodné dispergační činidlo se použije sloučenina obecného vzorce XI, obzvláště sloučenina obecného vzorce XI, ve kterém značí X zbytek vzorce $-\text{CO}(\text{R}^{19})-\text{COO}^-$ a R^{19} má výše uvedený význam.

Výhodná je rovněž jako dispergační činidlo sloučenina obecného vzorce XI společně se sloučeninou obecného vzorce X, přičemž obzvláště výhodně obsahuje dispergační činidlo v tomto případě 5 až 99 % hmotnostních sloučeniny obecného vzorce XI a 1 až 95 % hmotnostních sloučeniny obecného vzorce X.

Jako polymerní dispergační činidla přicházejí například v úvahu ve vodě rozpustné, jakož i ve vodě emulgovatelné typy, například homopolymery, jakož i kopolymery, jako jsou statistické polymery nebo blokové polymery.

Obzvláště výhodná dispergační činidla jsou polymerní dispergační činidla, jako jsou například AB-, BAB- a ABC-blokové kopolymery. V AB- nebo BAB-blokových kopolymerech je A-segment hydrofobní homopolymer nebo kopolymer, který zajišťuje spojení k pigmentu a B-blok je hydrofilní homopolymer nebo kopolymer nebo jeho sůl a zajišťuje dispergování pigmentu ve vodném médiu. Takováto polymerní dispergační činidla a jejich syntéza jsou známe z EP-A 518 225 a EP-A 556 649.

Dispergační činidlo se výhodně používá v pigmentovém preparátu v množství 0,1 až 100 % hmotnostních, obzvláště 0,5 až 60 % hmotnostních, vztaheno na použitý pigment v pigmentovém preparátu.

Samozřejmě mohou preparáty obsahovat ještě další přísady. Tak se mohou například přidávat jako viskozitu vodné suspence snižující a obsah pevné látky zvyšující přísady, jako jsou výše uvedené amidy karboxylových kyselin a sulfonových kyselin, v množství až 10 % hmotnostních, vztaheno na preparát. Rovněž jsou možné přísady, obvyklé pro pigmentové preparáty.

Obzvláště výhodně obsahuje preparát podle předloženého technického řešení ale více než 90 % hmotnostních, obzvláště více než 95 % hmotnostních a výhodně více než 97 % hmotnostních pigmentu a popřípadě dispergačního činidla.

5 Rovněž výhodné jsou pigmentové preparáty, které mají viskozitu nižší než 80 mPa.s v alkydme-laminovém lakovém systému, nebo menší než 50 mPa.s ve vodném lakovém systému nebo nižší než 300 mPa.s ve vodném pojivovém systému, vždy měřeno podle DIN 53 019.

Vložené sloučeniny, interkalační sloučeniny a pevné roztoky kovových sloučenin jsou o sobě z literatury známy. Jsou stejně jako jejich výroba popsány například v EP 0 074 515 a EP 0 073 463. U produktů, které se získají pomocí zde popsaných způsobů výroby, se však jedná o 10 zrnité a těžko dispergovatelné formy, což jejich použití jako pigmentů velmi podstatně ztěžuje.

Výroba těchto sloučenin, jaká je popsána například v EP 0 073 464, se provádí tak, že se po syntese azosloučeniny komplexuje s kovovou solí a potom se s nebo bez meziisolace kovového komplexu provádí reakce s interkalierující sloučeninou. V případě technicky zajímavých inter- 15 kalačních sloučenin kovových komplexů dvojmocných a trojmocných kovů, obzvláště technicky a hospodářsky důležité interkalační sloučeniny komplexu niklu a kyseliny azobarbiturové, se provádí komplexace a interkalace, jakož i následující izolace v kyselé oblasti pH.

Při sušení takto vyrobených produktů se získá ale nezávisle na podmínkách sušení většinou velmi tvrdě zrnité a těžko dispergovatelné pigmenty, které často nemají požadovanou barvivost. Problém tvrdé zrnitosti a dispergovatelnosti nastává obzvláště také u technicky zajímavých inter- 20 kalačních sloučenin komplexu niklu a kyseliny azobarbiturové a zde ve zcela obzvláštní míře u interkalační sloučeniny s melaminem, které se přikládá jak technický, tak také hospodářský vý-razný význam.

Je známo, že je možno tvrdou zrnitost, dispergovatelnost a barvivost pigmentů zlepšovat pomocí 25 nejrůznějších metod. Takovéto způsoby jsou například známy z DE-A-2 214 700, DE-A-2 064 093 a DE-A-2 753 357.

Všechny tyto metody jsou ale velmi nákladné a vedou kromě toho ne vzácně ke ztrátám ve výtěžcích za jednotku času na jednotku prostoru.

Úplně překvapivě bylo nyní zjištěno, že pigmentové preparáty podle předloženého technického řešení mají podstatně měkčí zrna a jsou podstatně lépe dispergovatelné. Kromě toho vykazují 30 proto pigmentované substráty srovnatelně vyšší sílu barvy jakož i vyšší brilantnost.

Rovněž výhodné pigmentové preparáty jsou takové, které v alkyd-/melaminovém pryskyřičném systému mají podle DIN 53 238, část 31 po době dispergace již 2 hodiny o alespoň 3 %, výhodně o více než 10 %, obzvláště o více než 20 % vyšší sílu barvy, než pigment, jehož dispergační tvr- 35 dost činí > 250 po odpovídající dispergaci po dobu 2 hodin.

Pevné pigmentové preparáty jsou výborně vhodné pro účely pigmentování.

Například jsou vhodné pro pigmentování laků všech druhů pro výrobu tiskových barev, lepicích barev nebo pojivových barev a pro barvení ve hmotě syntetických, polosyntetických nebo pří- 40 rodních makromolekulárních látek, jako je například polyvinylchlorid, polystyren, polyamid, polyethylen nebo polypropylen. Mohou se také použít při barvení ve hmotě při předení přírod-ních, regenerovaných nebo umělých vláken, jako jsou například celulosová, polyesterová, poly-karbonátová, polyakrylonitrilová nebo polyamidová vlákna, jakož i pro potiskování textilií a papíru. Z těchto pigmentů se mohou vyrobit jemnozrné, stabilní pigmentace dispersních a nátě-rových barev, které jsou použitelné pro barvení papíru, pro pigmentový tisk textilií, pro potisk laminátů nebo pro barvení ve hmotě při předení viskosity, mletím nebo hnětením za přítomnosti 45 neionogenních, anionaktivních nebo kationaktivních tensidů.

Příklady provedení

Příklad 1

- 425 g vodou zvlhčené pasty sodné soli kyseliny azobarbiturové s obsahem sušiny 40 %, což odpovídá 170 g sušiny, se pomocí laboratorního míchadla homogenně rozmíchá v 5000 ml destilované vody. Potom se smísí se 122,4 g hexahydrátu chloridu nikelnatého a 126,1 g melaminu, načež se zahřeje na teplotu 95 °C a míchá se po dobu 2 hodin při této teplotě. Potom se hodnota pH suspence upraví pomocí octanu sodného na 5,0. Suspence se oddělí na savé nuči, promyje se do nepřítomnosti elektrolytů, usuší se při teplotě 80 °C ve vakuové sušárně a mele se po dobu asi 2 minut na běžném laboratorním mlýnku.
- 10 Takto získaný pigmentový prášek má povrch 160 m²/g. Dispergační tvrdost: vyšší než 250.

Příklad 2

- 657 g vodou zvlhčené pasty podle příkladu 1 vyrobené melamin-interkalační sloučeniny komplexu kyseliny azobarbiturové a niklu s obsahem sušiny 45 %, což odpovídá 295,6 g sušiny, se vnese do předlohy 5000 ml destilované vody, homogenně se rozmíchá pomocí laboratorního míchadla a hodnota pH se upraví pomocí kyseliny chlorovodíkové do kyselé oblasti. Potom se v autoklávu zahřeje na určenou teplotu a při této teplotě a pH se temperuje (viz tabulka 1). Potom se ochladí na teplotu 95 °C a pro izolaci se upraví hodnota pH na 5,0.

Suspence se oddělí na savé nuči, promyje se do nepřítomnosti elektrolytů, usuší se při teplotě 80 °C ve vakuové sušárně a mele se po dobu asi 2 minut na běžném laboratorním mlýnku.

- 20 Analogicky jako je popsáno v příkladě 2 se za různých teplotních podmínek dosáhne podobných vlastností (viz tabulka 1).

Tabulka 1: Temperování

Př.	teplota °C	čas h	pH	specifický povrch BET m ² /g	dispergační tvrdost ²⁾	viskozita mPa.s ³⁾
2	100	2	2	88	< 250	
3	120	2	2	70	< 250	
4	140	2	2	67	< 250	
5	160	2	2	54	< 250	
6	95	2	1,5	80	< 250	
7	95	2	11	130	< 250	
8 ¹⁾	95	2	2,5	120	< 250	
9	90	2	2,0	130	< 250	
10a	98	0	2,0	160	530	1477 ⁴⁾
10b	98	3	2,0	110	410	901 ⁴⁾
10c	98	5	2,0	90	312	754 ⁴⁾
10d	98	8	2,0	85	143	269 ⁴⁾
11a	98	0	2,0	160	530	155 ⁵⁾
11b	98	3	2,0	110	410	61 ⁵⁾
11c	98	5	1,0	90	312	43 ⁵⁾
11d	98	8	2,0	85	143	23 ⁵⁾
12a	98	0	2,0	160	530	100 ⁶⁾
12b	98	3	2,0	110	410	90 ⁶⁾
12c	98	5	2,0	90	312	75 ⁶⁾
12d	98	8	2,0	85	143	75 ⁶⁾
13	97	2	2,0	120	220	425

Vysvětlivky k tabulce 1:

- 1) Temperování bez meziisolace; pigmentová suspence se při pH 5 neisoluje, ale opět se upraví na pH 2 (pomocí kyseliny chlorovodíkové) a temperuje se při teplotě 95 °C po dobu 2 hodin. Potom se hodnota pH upraví na 5 a izolace a zpracování se provádí podle příkladu 2.
- 2) Měřeno podle DIN 53 775, část 7.
- 3) Měřeno pomocí rotačního viskosimetru Haake RV20.
- 4) Po zapracování do vodného pojiva.
- 5) Po zapracování do vodného lakového systému.
- 6) Po zapracování do rozpouštědlo obsahujícího lakového systému (alkyd-melamin podle DIN 53 019).

Příklad 14

a) 425 g vodou zvlhčené pasty sodné soli kyseliny azobarbiturové s obsahem sušiny 40 %, což odpovídá 170 g sušiny, se pomocí laboratorního míchadla homogenně rozmíchá v 5000 ml destilované vody. Potom se smísí se 122,4 g hexahydrátu chloridu nikelnatého a 126,1 g melaminu, načež se zahřeje na teplotu 95 °C a míchá se po dobu 2 hodin při této teplotě. Potom se hodnota pH suspence upraví pomocí octanu sodného na 5,0. Suspence se oddělí na savé nuči a promyje se do nepřítomnosti elektrolytů.

b) Potom se polovina pasty rozmíchá ve 2500 ml destilované vody, hodnota pH se upraví pomocí kyseliny chlorovodíkové na 2,0, zahřeje se na teplotu 97 °C a při této teplotě se míchá po dobu 5 hodin. Suspence se oddělí na savé nuči a promyje se do nepřítomnosti elektrolytů.

Potom se 3287,4 g vodou zvlhčené pasty z příkladu 14a) s obsahem sušiny 45 %, což odpovídá 147,8 g sušiny, se vnese do předlohy 29,6 g roztoku amoniaku 25 % hmotnostních, 363 g odsoolené vody, 2,4 g diethanolaminu a 2,3 g epsilon-kaprolaktamu, načež se směs homogenně rozmíchá pomocí laboratorního míchadla, přičemž získaná suspence má obsah sušiny 20,9 %.

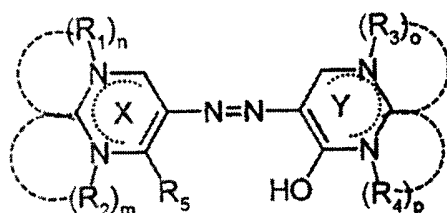
Melamin-interkalační sloučenina komplexu kyseliny azobarbiturové a niklu, vyrobená podle příkladu 14b), se vnese do předlohy 29,6 g roztoku amoniaku 25 % hmotnostních, 130 g odsoolené vody, 2,4 g diethanolaminu a 2,3 g epsilon-kaprolaktamu, načež se směs homogenně rozmíchá pomocí laboratorního míchadla, přičemž získaná suspence má na rozdíl od suspence z příkladu 14a) obsah sušiny 30,9 %.

Tato suspence se použije pro sprejové sušení.
Dispergační tvrdost : > 250.

Získá se takto sypký bezprašný granulát.

N Á R O K Y N A O C H R A N U

1. Kovové komplexy azo-sloučeniny, která ve formě svých tautomerních struktur odpovídá vzorci I



(I),

ve kterém

X a Y označené kruhy mohou nést nezávisle na sobě vždy jeden nebo dva substituenty ze skupiny zahrnující =O, =S, =NR₇, -NR₆H₇, -OR₆, -SR₆, -COOR₆, -CN, -CONR₆R₇, -SO₂R₈, -N-CN,

5



alkylovou skupinu, cykloalkylovou skupinu, arylovou skupinu a aralkylovou skupinu, přičemž suma endo- a exocyklických dvojných vazeb pro každý z kruhů X a Y je tři, přičemž

10

R₆ značí vodíkový atom, alkylovou, cykloalkylovou, arylovou nebo aralkylovou skupinu,

R₇ značí vodíkový atom, kyanovou, alkylovou, cykloalkylovou, arylovou, aralkylovou nebo acylovou skupinu a

R₈ značí alkylovou, cykloalkylovou, arylovou nebo aralkylovou skupinu,

15

R₁, R₂, R₃ a R₄ značí nezávisle na sobě vodíkový atom, alkylovou, cykloalkylovou, arylovou nebo aralkylovou skupinu a dále se mohou tvořit, jak je znázorněno ve vzorci I čárkovanou čarou, pětičlenné nebo šestičlenné kruhy, na které mohou být nakondensované další kruhy,

R₅ značí -OH, -NR₆R₇, alkylovou, cykloalkylovou, arylovou nebo aralkylovou skupinu,

20

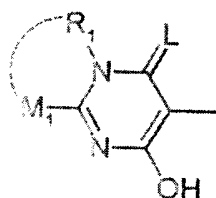
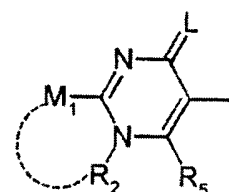
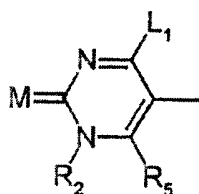
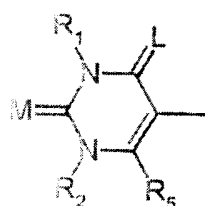
přičemž substituenty, obsahující CH-vazby, uvedené pro R₁ až R₈, mohou být samy substituované a

m, n, o a p značí číslo 1 nebo pro případ, že z dusíkových atomů kruhu vycházejí dvojně vazby, jak je ve vzorci I znázorněno tečkovanou čarou, také nulu,

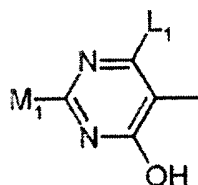
a obsahují alespoň jednu jinou vloženou sloučeninu, které mají dispergační tvrdost nižší než 250.

25

2. Kovové komplexy podle nároku 1, kde ve sloučenině obecného vzorce I kruh, označený jako X, značí kruhy vzorců



nebo



ve kterých

L a M značí nezávisle na sobě skupiny =O, =S nebo =NR₆,

30

L₁ značí skupiny -OR₆, -SR₆, -NR₆R₇, -COOR₆, -CONR₆R₇, CN, alkylovou, cykloalkylovou, arylovou nebo aralkylovou skupinu a

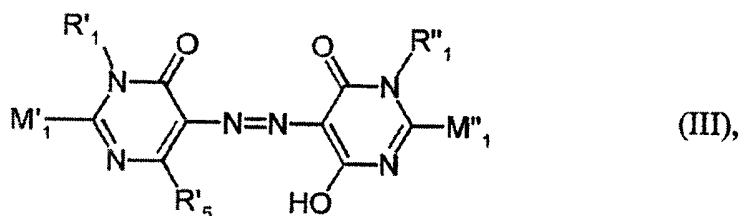
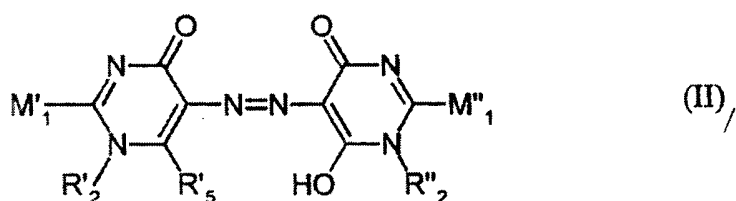
M₁ značí skupiny -OR₆, -SR₆, -NR₆R₇, -COOR₆, -CONR₆R₇, -CN, -SO₂R₈, -N-CN,

$\begin{array}{c} | \\ R_8 \end{array}$

alkylovou, cykloalkylovou, arylovou nebo aralkylovou skupinu,

5 přičemž substituenty M_1 a R_1 nebo M_1 a R_2 mohou tvořit pětičlenný nebo šestičlenný kruh a R_1 , R_2 a R_5 mají v nároku 1 uvedený význam.

3. Kovové komplexy podle nároku 1, kde azo-sloučenina ve formě své volné kyseliny odpovídá vzorci II nebo III nebo některé z jejich tautomerních struktur



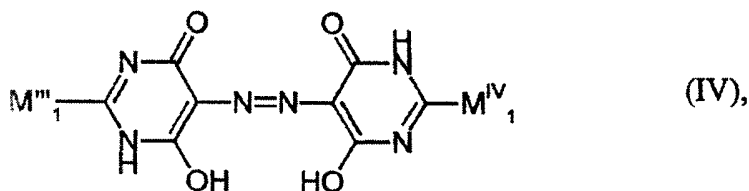
10 ve kterých

R'₅ značí skupinu -OH nebo -NH₂,

R'_1, R''_1, R'_2 a R''_2 značí vodíkový atom a

N₁ a Mⁿ₁ značí nezávisle na sobě vodíkový atom, skupinu -OH, -NH₂ nebo -NHCN nebo arylaminovou nebo acylaminovou skupinu.

15 **4.** Kovové komplexy podle nároku 1, kde azo-sloučenina obecného vzorce I odpovídá obecnému vzorci V nebo některé z jeho tautomerních struktur



5. Kovové komplexy podle nároku 1, kde jako kovové sloučeniny azo-sloučeniny obecného vzorce I jsou použity soli a komplexy mono-, di-, tri- a tetraaniontů s kovy Li, Cs, Mg, Cd, Co, Al, Cr, Sn, Pb, Na, K, Ca, Sr, Ba, Zn, Fe, Ni, Cu a Mn.

6. Kovové komplexy podle nároku 1, kde je jako kovová sloučenina použita nikelnatá sůl, popřípadě nikelnatý komplex azosloučeniny obecného vzorce I.

7. Kovové komplexy podle nároku 1, které obsahují vloženou cyklickou nebo acyklickou organickou sloučeninu, obzvláště melamin.
8. Kovové komplexy podle nároku 1, které mají specifický povrch BET menší než $150 \text{ m}^2/\text{g}$.
9. Pigmentový preparát, obsahující alespoň jeden kovový komplex podle nároku 1 a dispergační činidlo.

Konec dokumentu
