

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-536201

(P2004-536201A)

(43) 公表日 平成16年12月2日(2004.12.2)

(51) Int.Cl.⁷C08L 101/00
C08K 5/3447
C09B 57/00

F 1

C08L 101/00
C08K 5/3447
C09B 57/00

テーマコード(参考)

4H056
4J002
Z

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 24 頁)

(21) 出願番号 特願2003-515588 (P2003-515588)
 (86) (22) 出願日 平成14年7月18日 (2002.7.18)
 (85) 翻訳文提出日 平成16年1月23日 (2004.1.23)
 (86) 國際出願番号 PCT/EP2002/007988
 (87) 國際公開番号 WO2003/010230
 (87) 國際公開日 平成15年2月6日 (2003.2.6)
 (31) 優先権主張番号 01810735.9
 (32) 優先日 平成13年7月26日 (2001.7.26)
 (33) 優先権主張国 歐州特許庁 (EP)

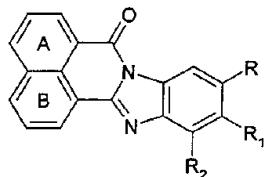
(71) 出願人 396023948
 チバ スペシャルティ ケミカルズ ホーリデイング インコーポレーテッド
 Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.
 スイス国, 4057 バーゼル, クリベツ
 クシュトラーセ 141
 (74) 代理人 100078662
 弁理士 津国 肇
 (74) 代理人 100075225
 弁理士 篠田 文雄
 (74) 代理人 100113653
 弁理士 東田 幸四郎

最終頁に続く

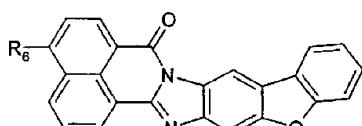
(54) 【発明の名称】合成材料を練り込み着色する方法

(57) 【要約】

本発明は、合成材料を練り込み着色する方法であつて、式(1) (式中、RとR₁とがいっしょになってフェニル又はヘテロアリール基を形成し、R₂が水素であるか、R₁とR₂とがいっしょになってフェニル又はヘテロアリール基を形成し、Rが水素であり、環A及びBは、互いに独立して、C₁～C₄アルキル、C₁～C₄アルコキシ、ハロゲン、-COOR₃、-CONHR₄及び/又は-SR₅によって置換されていてもよく、R₃、R₄及びR₅は、互いに独立して、水素、C₁～C₄アルキル、C₆～C₁₂アリール又はヘテロアリールである)の少なくとも一つの無金属有機顔料を使用することを含む方法、当該無金属有機顔料で着色された合成材料及び式(3) (式中、R₆は水素又は臭素である)の新規な無金属有機顔料に関する。



(1)



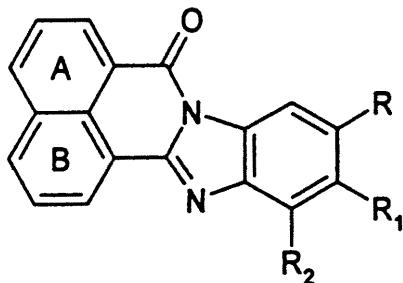
(3)

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

合成材料を練り込み着色する方法であって、式

【化 1】



(1)

10

(式中、

RとR₁とがいっしょになってフェニル又はヘテロアリール基を形成し、R₂が水素であるか、R₁とR₂とがいっしょになってフェニル又はヘテロアリール基を形成し、Rが水素であり、

環A及びBは、互いに独立して、C₁～C₄アルキル、C₁～C₄アルコキシ、ハロゲン、-COOR₃、-CONHR₄及び/又は-SR₅によって置換されていてもよく、R₃、R₄及びR₅は、互いに独立して、水素、C₁～C₄アルキル、C₆～C₁₂アリール又はヘテロアリールである)の少なくとも一つの無金属有機顔料を使用することを含む方法。 20

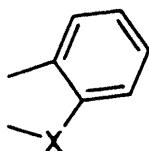
【請求項 2】

RとR₁又はR₁とR₂がいっしょになってフェニル基を形成する、請求項1記載の方法。

【請求項 3】

RとR₁によって又はR₁とR₂によって形成されるヘテロアリール基が、式

【化 2】



(2)

30

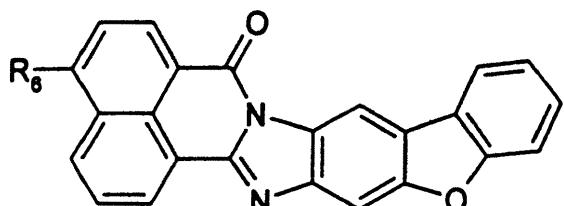
(式中、

Xは、-O-、-S-、-NR₆-であり、R₆は、水素、C₁～C₁₂アルキル又は非置換であるか、ヒドロキシ、ハロゲン、C₁～C₄アルキル及び/又はC₁～C₄アルコキシによって置換されているフェニルである)の基である、請求項1記載の方法。

【請求項 4】

式

【化 3】



(3)

40

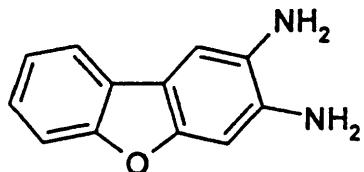
(式中、

R₆は、水素又は臭素である)の、請求項1記載の無金属有機顔料。

【請求項 5】

請求項4記載の式(3)の無金属有機顔料の調製方法であって、式

【化4】



(50)

の化合物を、酢酸中、高温で、非置換又はプロモ置換ナフタレン-1,8-ジカルボン酸無水物及び酢酸カリウムと反応させることを含む方法。

10

【請求項6】
合成材料を練り込み着色する方法であって、請求項1記載の式(1)の少なくとも一つの無金属有機顔料を当該材料の基材に配合することを含む方法。

【請求項7】

合成材料の練り込み着色における、請求項1記載の式(1)の無金属有機顔料の使用。

【請求項8】

請求項6にしたがって請求項1記載の式(1)の無金属有機顔料で着色された合成材料。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、合成材料を練り込み着色する方法及びナフタルイミドに基づく新規な無金属有機顔料(pigment dye)に関する。

20

【0002】

無金属有機顔料によって合成材料を練り込み着色する方法は公知である。しかし、この方法で使用される無金属有機顔料は、特に耐光堅ろう性、熱安定性及び/又は着色力に関してもっとも高い要求を常に十分に満たすわけではなく、所望の色合い範囲を十分にカバーするわけではない。したがって、耐光堅ろう性で熱安定性で着色力が高い着色を特に黄色範囲で生じさせ、良好な万能の堅ろう性を示す新規な無金属有機顔料が要望されている。

【0003】

驚くことに今、本発明の方法で使用される無金属有機顔料が上記規準を相当な程度に満たすということがわかった。

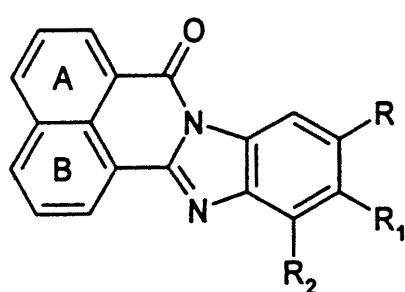
30

【0004】

したがって、本発明は、合成材料を練り込み着色する方法であって、式

【0005】

【化5】



(1)

40

【0006】

(式中、

RとR₁とがいっしょになってフェニル又はヘテロアリール基を形成し、R₂が水素であるか、R₁とR₂とがいっしょになってフェニル又はヘテロアリール基を形成し、Rが水素であり、

環A及びBは、互いに独立して、C₁~C₄アルキル、C₁~C₄アルコキシ、ハロゲン、-COOR₃、-CONHR₄及び/又は-SR₅によって置換されていてもよく、R₃、R₄

50

及び R_5 は、互いに独立して、水素、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_6 \sim C_{12}$ アリール又はヘテロアリールである) の少なくとも一つの無金属有機顔料を使用することを含む方法に関する。

【0007】

環 A 及び / 又は B の置換基としての $C_1 \sim C_4$ アルキルは、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル又は tert-ブチルである。

【0008】

環 A 及び / 又は B の置換基としての $C_1 \sim C_4$ アルコキシは、たとえば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ又はブトキシである。

【0009】

環 A 及び / 又は B の置換基としてのハロゲンは、たとえば、フッ素、塩素又はヨウ素及び 10 好ましくは臭素である。

【0010】

$C_1 \sim C_4$ アルキルとしての R_3 、 R_4 及び R_5 は、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル又は tert-ブチルである。

【0011】

$C_6 \sim C_{12}$ アリールとしての R_3 、 R_4 及び R_5 は、たとえば、非置換であるか、ヒドロキシ、ハロゲン、 $C_1 \sim C_4$ アルキル及び / 又は $C_1 \sim C_4$ アルコキシによって置換されているフェニル又はナフチルである。

【0012】

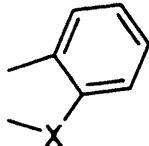
ヘテロアリールとしての R_3 、 R_4 及び R_5 は、たとえば、モルホリン、ピペリジン、チオフェン又はピロールである。 20

【0013】

R と R_1 によって又は R_1 と R_2 によって形成されるヘテロアリールは、たとえば、式

【0014】

【化6】



(2)

30

【0015】

(式中、

X は、-O-、-S-、-NR₆- であり、 R_6 は、水素、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル又は非置換であるか、ヒドロキシ、ハロゲン、 $C_1 \sim C_4$ アルキル及び / 又は $C_1 \sim C_4$ アルコキシによって置換されているフェニルである)

の基である。

【0016】

X は、好ましくは -O- である。

【0017】

R_6 は、好ましくは水素である。 40

【0018】

環 A 及び B は、好ましくは非置換である。

【0019】

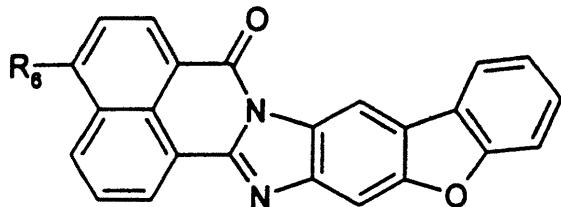
本発明にしたがって使用される式(1)の無金属有機顔料は、いくつかの場合で公知であり、一般に知られる方法にしたがって調製することができる。

【0020】

式

【0021】

【化7】



(3)

【0022】

(式中、

R6は、水素又は臭素である)

10

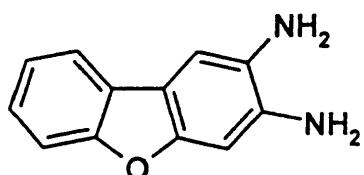
の無金属有機顔料は新規であり、本発明はこの無金属有機顔料にも関する。

【0023】

本発明の式(3)の無金属有機顔料は、たとえば、式

【0024】

【化8】



(50)

20

【0025】

の化合物を、酢酸中、高温で、非置換又はプロモ置換ナフタレン-1,8-ジカルボン酸無水物及び酢酸カリウムと反応させることによって調製される。

【0026】

式(50)の化合物は公知であるか、公知の方法にしたがって調製することができる。

【0027】

本発明はまた、着色されたプラスチック又はポリマー着色剤粒子の製造方法であって、高分子量有機材料と、式(1)の少なくとも一つの無金属有機顔料の着色有効量とを混合することを含む方法に関する。

30

【0028】

式(1)の無金属有機顔料による高分子量有機物質の着色は、たとえば、ロールミル、混合装置又は練磨装置を使用して当該無金属有機顔料を当該基材に混入して、その結果、無金属有機顔料を高分子量材料中に溶解又は微分散させることによって実施される。次いで、無金属有機顔料を添加混合した高分子量有機材料を、それ自体公知の方法、たとえば圧延、圧縮成形、押し出し、コーティング、スピニング、注型又は射出成形により、着色された材料がその最終形状を得るように加工する。また、無金属有機顔料の添加混合は、実際の加工工程の直前に、たとえば、固体物、たとえば微粉、無金属有機顔料及び同時に粒状又は微粉状の高分子量有機材料ならびに場合によってはさらなる成分、たとえば添加物を直接、押し出し機の取り込み区域に連続的に送り、そこで加工の直前に混合を起こさせることによって実施することも可能である。しかし、一般的には、無金属有機顔料を高分子量有機材料に事前に混入することが、より均一な基材の着色を得るために、好ましい。

40

【0029】

多くの場合、非剛性の成形物を製造する又はその脆性を減らすために、成形前にいわゆる可塑剤を高分子量化合物に配合することが望ましい。可塑剤としては、たとえば、リン酸、フタル酸又はセバシン酸のエステルを使用することができる。本発明の方法では、可塑剤は、着色剤を配合する前又は配合した後でポリマーに配合することができる。さらに、異なる色合いを達成するために、高分子量有機材料に、式(1)の無金属有機顔料の他に、さらなる顔料又は他の着色剤を所望の量で、場合によってはさらなる添加物、たとえば

50

充填材又は乾燥剤とともに加えることが可能である。好ましいものは、特に纖維の形態の熱可塑性プラスチックの着色である。本発明にしたがって着色するのに好ましい高分子量有機材料は、ごく一般に、誘電率 2.5 のポリマー、特にポリエステル、ポリカーボネート (P C) 、ポリスチレン (P S) 、ポリメチルメタクリレート (P M M A) 、ポリアミド、ポリエチレン、ポリプロピレン、ステレン / アクリロニトリル (S A N) 又はアクリロニトリル / プタジエン / スチレン (A B S) である。ポリエステル及びポリアミドが特に好ましい。非常に特に好ましいものは、テレフタル酸とグリコール類、特にエチレングリコールとの重縮合によって得ることができる直鎖状芳香族ポリエステル又はテレフタル酸と 1,4 - ビス (ヒドロキシメチル) シクロヘキサンとの縮合物、たとえばポリエチレンテレフタレート (P E T) もしくはポリブチレンテレフタレート (P B T P) 、また、ポリカーボネート、たとえば 1,4 - ジメチル - 4,4 - ジヒドロキシジフェニルメタン及びホスゲンから形成されるポリカーボネート又はポリ塩化ビニル及びポリアミドに基づくポリマー、たとえばポリアミド - 6 もしくはポリアミド - 6,6 である。

10

【0030】

本発明の無金属有機顔料は、上述した材料、特にポリエステル及びポリアミド材料に対し、非常に良好な使用堅ろう性、特に良好な耐光堅ろう性及び良好な熱安定性を有する着色力が強い均一な黄色の色合いを付与する。

【0031】

以下の例が本発明を説明する。断りのない限り、部は重量部であり、% 値は重量 % である。温度は摂氏度で表す。重量部と容量部との関係は、グラムと立方センチメートルとの関係と同じである。

【0032】

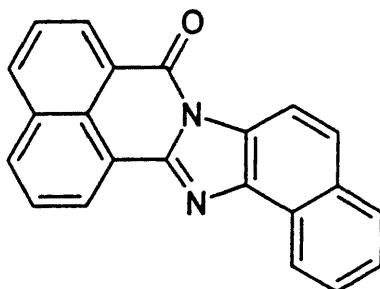
例 1

1,2 - ジアミノナフタレンスルフェート 20.5 重量部をナフタレン - 1,8 - ジカルボン酸無水物 14.2 重量部及び酢酸カリウム 23.8 重量部とともに酢酸 750.0 重量部に導入し、100 に加熱し、その温度で 15 時間攪拌した。その後、反応混合物を冷まし、水 1000 重量部で希釈した。沈殿した生成物を吸引によってろ別し、水洗し、乾燥させた。式

【0033】

【化 9】

20



(4)

【0034】

40

の無金属有機顔料 31 重量部が得られた。この顔料は、ポリエステル及びポリアミドを、非常に良好な熱安定性を有する耐光堅ろう性の緑を帯びた黄色に練り込み着色した。

【0035】

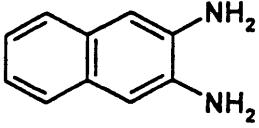
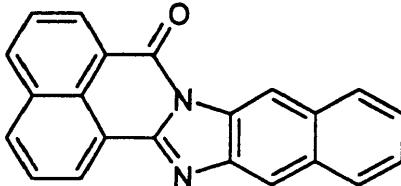
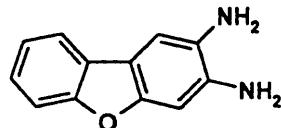
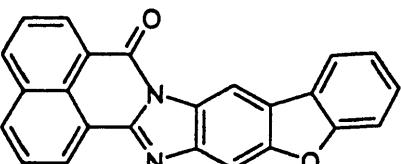
例 2 及び 3

例 1 で、1,2 - ジアミノナフタレンスルフェート 20.5 重量部の代わりに表 1 の 2 列目に示すジアミノ化合物を等しい量で使用すると、4 列目に示す色合いを有する無金属有機顔料が同様に得られた。

【0036】

【表 1】

表1

例	ジアミノ化合物	無金属有機顔料	PETでの色合い
2			緑を帯びた 黄色
3			緑を帯びた 黄色

10

【0037】

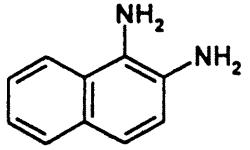
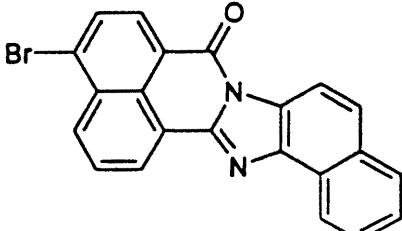
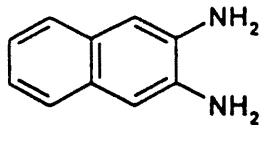
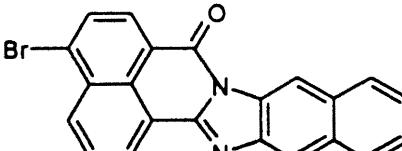
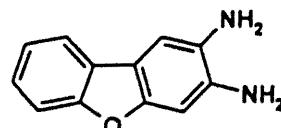
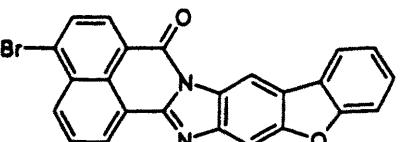
例4～6

例1～3で、ナフタレン-1,8-ジカルボン酸無水物14.2重量部の代わりに4-ブロモナフタレン-1,8-ジカルボン酸無水物を等しい量で使用すると、表2の4列目に示す色合いを有する、表2に示す無金属有機顔料が得られた。

【0038】

【表2】

表2

例	ジアミノ化合物	無金属有機顔料	PETでの色合い
4			黄色
5			黄色
6			緑を帯びた 黄色

30

40

【0039】

染色例1

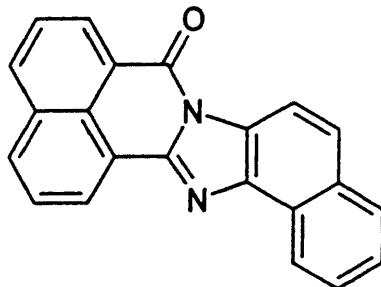
ポリエスチル顆粒(PET Arnite D04-300、DSM)1200.00gを130で4

50

時間予備乾燥させたのち、「ローララック」混合装置中、毎分 60 回転で 15 分間、式

【0040】

【化10】



(4)

10

【0041】

の無金属有機顔料 2.4 g と均一に混合した。均一な混合物を、最大温度 275 の 6 個の加熱区域を有する押出し機（二軸スクリュー 25 mm、Collin社（D-85560 Ebersberg））で押出しし、水冷し、グラニュレータ（MAPAG社（CH-3001 Bern）のTurb Etuve TE 25）中で粗碎したのち、130 で 4 時間乾燥させた。

【0042】

得られた黄色に着色されたポリエステル顆粒は、良好な万能の堅ろう性、特に非常に良好な耐光堅ろう性及び高温耐光堅ろう性を有していた。

20

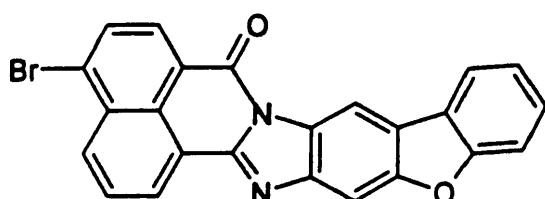
【0043】

染色例 2

ポリアミド-6 顆粒（Ultramid B3K、BASF）1200.00 g を 75 で 4 時間予備乾燥させたのち、「ローララック」混合装置中、毎分 60 回転で 15 分間、式

【0044】

【化11】



(5)

30

【0045】

の無金属有機顔料 2.4 g と均一に混合した。均一な混合物を、最大温度 220 の 6 個の加熱区域を有する押出し機（二軸スクリュー 25 mm、Collin社（D-85560 Ebersberg））で押出しし、水冷し、グラニュレータ（MAPAG社（CH-3001 Bern）のTurb Etuve TE 25）中で粗碎したのち、75 で 4 時間乾燥させた。

【0046】

得られた黄色に着色されたポリアミド顆粒は、良好な万能の堅ろう性、特に非常に良好な耐光堅ろう性及び高温耐光堅ろう性を有していた。

40

【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
6 February 2003 (06.02.2003)

PCT

(10) International Publication Number
WO 03/010230 A1(51) International Patent Classification: C08K 5/00,
5/347, D06P 1/00, C09B 5/00, C07D 217/00[FR/FR]; Rue de Village-Nerf 60 D, F-68300 Rosenau
(FR). BACHER, Jean-Pierre [FR/FR]; Rue des Vergers
9, F-68220 Buschwiller (FR).

(21) International Application Number: PCT/EP02/07988

(74) Common Representative: CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC.; Patentabteilung, Klybeckstrasse
141, CH-4027 Basel (CH).

(22) International Filing Date: 18 July 2002 (18.07.2002)

(25) Filing Language:

English

(81) Designated States (regional): AL, AG, AI, AM, AT, AU,
AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU,
CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GI,
GM, IIR, IIU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC,
LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW,
MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG,
SI, SK, SL, TI, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(26) Publication Language:

English

(84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM,
KE, LS, MW, MZ, SD, SI, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
European patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IL, LU, MC, NL, PT, SE, SK,

(30) Priority Data: 01/810735.9 26 July 2001 (26.07.2001) EP

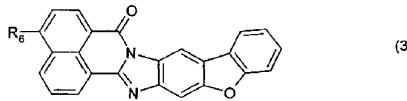
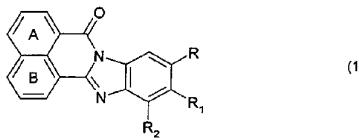
[Continued on next page]

(71) Applicant (for all designated States except US): CIBA
SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC. [CH/CH];
Klybeckstrasse 141, CH-4027 Basel (CH).

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (for US only): ADAM, Jean-Marie

(54) Title: METHOD OF MASS-COLOURING SYNTHETIC MATERIALS



WO 03/010230 A1

A1

(57) Abstract: The present invention relates to a method of mass-colouring synthetic materials, which comprises using at least one pigment dye of formula (1) wherein R and R₁ together form a phenyl or heterocaryl radical and R₂ is hydrogen, or R₁ and R₂ together form a phenyl or heterocaryl radical and R is hydrogen, and the rings A and B may each independently of the other be substituted by C₁-C₁₂alkyl, C₁-C₁₂alkoxy, halogen, -COOR₃, -CONHR₄ and/or -SR₅, wherein R₃, R₄ and R₅ are each independently of the others hydrogen, C₁-C₁₂alkyl, C₆-C₁₂aryl or heterocaryl, to synthetic materials coloured with such pigment dyes, and to novel pigment dyes of formula (3), wherein R₆ is hydrogen or bromine.

WO 03/010230 A1

TR), OAPI patent (BJ, CJ, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NH, SN, TD, TG).

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

Published:

- *with international search report*
- *before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of receipt of amendments*

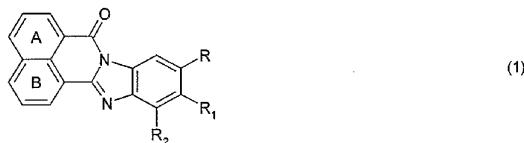
Method of mass-colouring synthetic materials

The present invention relates to a method of mass-colouring synthetic materials, as well as to novel pigment dyes based on naphthalimide.

Methods of mass-colouring synthetic materials with pigment dyes are known. It has been shown, however, that the pigment dyes used in that method do not always fully satisfy the highest demands, especially in respect of light fastness, thermostability and/or tinctorial strength, and also do not fully cover the desired range of shades. There is therefore a need for new pigment dyes that yield light-fast, thermostable, tinctorially strong colorations especially in the yellow colour range and that exhibit good allround fastness properties.

It has now been found, surprisingly, that the pigment dyes used in the method according to the invention meet the criteria given above to a considerable degree.

The present invention accordingly relates to a method of mass-colouring synthetic materials, which comprises using at least one pigment dye of formula



wherein

R and R₁ together form a phenyl or heteroaryl radical and R₂ is hydrogen, or R₁ and R₂ together form a phenyl or heteroaryl radical and R is hydrogen, and the rings A and B may each independently of the other be substituted by C₁-C₄alkyl, C₁-C₄-alkoxy, halogen, -COOR₃, -CONHR₄ and/or by -SR₅, wherein R₃, R₄ and R₅ are each independently of the others hydrogen, C₁-C₄alkyl, C₆-C₁₂aryl or heteroaryl.

C₁-C₄Alkyl as a substituent of the rings A and/or B is methyl, ethyl, propyl, isopropyl, n-butyl, isobutyl, sec-butyl or tert-butyl.

C_1-C_4 Alkoxy as a substituent of the rings A and/or B is, for example, methoxy, ethoxy, propoxy or butoxy.

Halogen as a substituent of the rings A and/or B is, for example, fluorine, chlorine or iodine and preferably bromine.

R_3 , R_4 and R_5 as C_1-C_4 alkyl are methyl, ethyl, propyl, isopropyl, n-butyl, isobutyl, sec-butyl or tert-butyl.

R_3 , R_4 and R_5 as C_6-C_{12} aryl are, for example, phenyl or naphthyl, which may be unsubstituted or substituted by hydroxy, halogen, C_1-C_4 alkyl and/or by C_1-C_4 alkoxy.

R_3 , R_4 and R_5 as heteroaryl are, for example, morpholine, piperidine, thiophene or pyrrole.

The heteroaryl radicals formed by R and R_1 or by R_1 and R_2 are, for example, the radicals of formula



(2),

wherein

X is -O-, -S-, -NR₆- and R₆ is hydrogen, C_1-C_{12} alkyl, or phenyl that is unsubstituted or substituted by hydroxy, halogen, C_1-C_4 alkyl and/or by C_1-C_4 alkoxy.

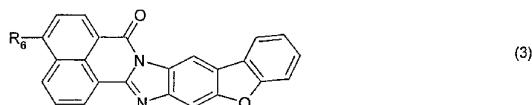
X is preferably -O-.

R₆ is preferably hydrogen.

The rings A and B are preferably unsubstituted.

The pigment dyes of formula (1) used in accordance with the invention are known in some cases and can be prepared according to generally known methods.

The pigment dyes of formula



wherein

R_6 is hydrogen or bromine,

are novel, and the present invention relates also thereto.

The pigment dyes of formula (3) according to the invention are prepared, for example, by reacting a compound of formula



with an unsubstituted or bromo-substituted naphthalene-1,8-dicarboxylic anhydride and potassium acetate in acetic acid at elevated temperature.

The compounds of formula (50) are known or can be prepared according to known methods.

The present invention relates also to a method for the production of coloured plastics or polymeric colour particles, which comprises mixing together a high molecular weight organic material and a tintorially effective amount of at least one pigment dye of formula (1).

The colouring of the high molecular weight organic substances with the pigment dye of formula (1) is carried out, for example, by mixing such a pigment dye into those substrates using roll mills, mixing apparatus or grinding apparatus, with the result that the pigment dye is dissolved or finely dispersed in the high molecular weight material. The high molecular weight organic material with the admixed pigment dye is then processed using processes known *per se*, for example calendering, compression moulding, extrusion, coating, spinning,

casting or injection moulding, whereby the coloured material acquires its final form. It is also possible for the admixing of the pigment dye to be carried out immediately prior to the actual processing step, for example by continuously feeding a solid, for example pulverulent, pigment dye and, at the same time, a granulated or pulverulent high molecular weight organic material, and optionally also additional ingredients, e.g. additives, directly into the intake zone of an extruder, where mixing takes place just before processing. In general, however, it is preferable for the pigment dye to be mixed into the high molecular weight organic material beforehand, because more even coloration of the substrates can be obtained.

In order to produce non-rigid mouldings or to reduce their brittleness, it is often desirable to incorporate so-called plasticisers into the high molecular weight compounds prior to shaping. There may be used as plasticisers, for example, esters of phosphoric acid, phthalic acid or sebatic acid. In the method according to the invention the plasticisers may be incorporated into the polymers before or after the incorporation of the colorant. It is also possible, in order to achieve different shades of colour, to add to the high molecular weight organic materials, in addition to the pigment dye of formula (1), also further pigments or other colorants in any desired amounts, optionally together with further additives, e.g. fillers or siccatives.

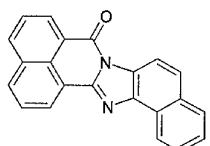
Preference is given to the colouring of thermoplastic plastics, especially in the form of fibres. Preferred high molecular weight organic materials to be coloured according to the invention are very generally polymers having a dielectric constant of ≥ 2.5 , especially polyester, polycarbonate (PC), polystyrene (PS), polymethyl methacrylate (PMMA), polyamide, polyethylene, polypropylene, styrene/acrylonitrile (SAN) or acrylonitrile/butadiene/styrene (ABS). Polyester and polyamide are especially preferred. Very special preference is given to linear aromatic polyesters obtainable by polycondensation of terephthalic acid and glycols, especially ethylene glycol, or condensation products of terephthalic acid and 1,4-bis(hydroxymethyl)cyclohexane, for example polyethylene terephthalate (PET) or polybutylene terephthalate (PBTP); also polycarbonates, e.g. those from α,α -dimethyl-4,4-dihydroxy-diphenylmethane and phosgene, or polymers based on polyvinyl chloride and on polyamides, e.g. polyamide-6 or polyamide-6,6.

The pigment dyes according to the invention impart to the mentioned materials, especially polyester and polyamide materials, tinctorially strong, level yellow colour shades having very good in-use fastness properties, especially good light fastness and good thermostability.

The following Examples serve to illustrate the invention. Unless otherwise indicated, the parts are parts by weight and the percentages are percentages by weight. The temperatures are given in degrees Celsius. The relationship between parts by weight and parts by volume is the same as that between grams and cubic centimetres.

Example 1:

20.5 parts by weight of 1,2-diaminonaphthalene sulfate together with 14.2 parts by weight of naphthalene-1,8-dicarboxylic anhydride and 23.8 parts by weight of potassium acetate are introduced into 750.0 parts by weight of acetic acid, heated to 100°C and stirred at that temperature for 15 hours. The reaction mixture is then cooled and diluted with 1000 parts by weight of water. The precipitated product is filtered off with suction, washed with water and dried. 31 parts by weight of the pigment dye of formula



(4)

are obtained. The dye mass-colours polyester and polyamide in light-fast greenish yellow shades having very good thermal stability.

Examples 2 and 3:

If in Example 1 the 20.5 parts by weight of 1,2-diaminonaphthalene sulfate are replaced by an equivalent amount of a diamino compound indicated in column 2 of Table 1, pigment dyes having the shades indicated in column 4 are likewise obtained.

Table 1

Example	Diamino compound	Pigment dye	Shade in PET
2			greenish yellow
3			greenish yellow

Examples 4-6:

If in Examples 1 to 3 the 14.2 parts by weight of naphthalene-1,8-dicarboxylic anhydride are replaced by an equivalent amount of 4-bromo-naphthalene-1,8-dicarboxylic anhydride, the pigment dyes indicated in Table 2 having the shades indicated in column 4 are obtained.

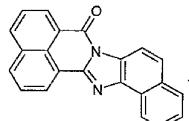
Table 2

Example	Diamino compound	Pigment dye	Shade in PET
4			yellow
5			yellow

Example	Diamino compound	Pigment dye	Shade in PET
6			greenish yellow

Dyeing Example 1:

1200.00 g of polyester granules (PET Arnite D04-300, DSM) are pre-dried for 4 hours at 130°C and then mixed homogeneously with 2.4 g of the pigment dye of formula



(4)

in a "roller rack" mixing apparatus for 15 minutes at 60 revolutions per minute.

The homogeneous mixture is extruded in an extruder (twin screw 25 mm from Collin, D-85560 Ebersberg) with 6 heating zones at a maximum temperature of 275°C, cooled with water, granulated in a granulator (Turb Etuve TE 25 from MAPAG AG, CH-3001 Bern) and then dried for 4 hours at 130°C.

The resulting yellow-coloured polyester granules have good allround fastness properties, especially very good light fastness and high-temperature light fastness properties.

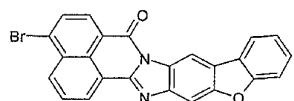
Dyeing Example 2:

1200.00 g of polyamide-6 granules (Ultramid B3K, BASF) are pre-dried for 4 hours at 75°C and then mixed homogeneously with 2.4 g of the pigment dye of formula

WO 03/010230

PCT/EP02/07988

- 8 -

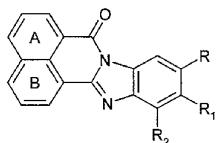


(5)

in a "roller rack" mixing apparatus for 15 minutes at 60 revolutions per minute. The homogeneous mixture is extruded in an extruder (twin screw 25 mm from Collin, D-85560 Ebersberg) with 6 heating zones at a maximum temperature of 220°C, cooled with water, granulated in a granulator (Turb Etuve TE 25 from MAPAG AG, CH-3001 Bern) and then dried for 4 hours at 75°C. The resulting yellow-coloured polyamide granules have good allround fastness properties, especially very good light fastness and high-temperature light fastness properties.

What is claimed is:

1. A method of mass-colouring synthetic materials, which comprises using at least one pigment dye of formula



(1)

wherein

R and R₁ together form a phenyl or heteroaryl radical and R₂ is hydrogen, or R₁ and R₂ together form a phenyl or heteroaryl radical and R is hydrogen, and the rings A and B may each independently of the other be substituted by C₁-C₄alkyl, C₁-C₄-alkoxy, halogen, -COOR₃, -CONHR₄ and/or by -SR₅, wherein R₃, R₄ and R₅ are each independently of the others hydrogen, C₁-C₄alkyl, C₆-C₁₂aryl or heteroaryl.

2. A method according to claim 1, wherein R and R₁ or R₁ and R₂ together form a phenyl radical.

3. A method according to claim 1, wherein the heteroaryl radicals formed by R and R₁ or by R₁ and R₂ are the radicals of formula

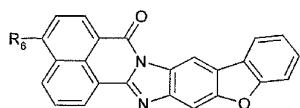


(2),

wherein

X is -O-, -S-, -NR₆- and R₆ is hydrogen, C₁-C₁₂alkyl, or phenyl that is unsubstituted or substituted by hydroxy, halogen, C₁-C₄alkyl and/or by C₁-C₄alkoxy.

4. A pigment dye according to claim 1 of formula

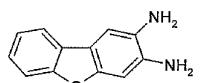


(3),

wherein

R6 is hydrogen or bromine.

5. A process for the preparation of a pigment dye of formula (3) according to claim 4, which comprises reacting a compound of formula



(50)

with an unsubstituted or bromo-substituted naphthalene-1,3-dicarboxylic anhydride and potassium acetate in acetic acid at elevated temperature.

6. A method of mass-colouring synthetic materials, which comprises incorporating at least one pigment dye of formula (1) according to claim 1 into the substance of those materials.

7. The use of a pigment dye of formula (1) according to claim 1 in the mass-colouring of synthetic materials.

8. A synthetic material coloured according to claim 6 with a pigment dye of formula (1) according to claim 1.

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/EP 02/07988
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08K5/00 C08K5/3447 D06P1/00 C09B53/00 C07D217/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08K D06P C09B C07D		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 911 332 A (CLARIANT FINANCE BVI LTD) 28 April 1999 (1999-04-28) claims 1,7-10	1,6-8
X	TSUTSUI, TETSUO ET AL: "Organic thin films for electroluminescence displays" POLYM. MICROELECTRON. PROC. INT. SYMP. (1990), MEETING DATE 1989, 591-600. EDITOR(S): TABATA, YONEH. PUBLISHER: KODANSHA, TOKYO, JAPAN., XP001033463 page 595	5 1,6-8
A	RU 2 061 811 C (AKTSIONERNOE OBSHCHESTVO OTKRY) 10 June 1996 (1996-06-10) abstract	1-8 -/-
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.
* Special categories of cited documents: *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which may be cited to establish the publication date of another claim or for special reasons (as annotated) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *V* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *W* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken in combination with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art *S* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 25 November 2002	Date of mailing of the international search report 05/12/2002	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patenttaan 2 NL-1000 HV Amsterdam Tel: (+31-20) 340-2340, Tx: 31 651 epo nl Fax: (+31-20) 340-3016	Authorized officer Rose, E	

Form PCT/ISM210 (second sheet) (July 1999)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		I nternational Application No PCT/EP 02/07988
C(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 759 212 A (HALL NIGEL) 2 June 1998 (1998-06-02) figure 23 ----	1-8
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1995, no. 09 31 October 1995 (1995-10-31) & JP 07 157681 A (KONICA CORP), 20 June 1995 (1995-06-20) abstract ----	1-8
A	US 3 743 624 A (ARNOLD F ET AL) 3 July 1973 (1973-07-03) claims 1,2 ----	1-8
A	EP 0 559 392 A (XEROX CORP) 8 September 1993 (1993-09-08) claim 1 ----	1-8
A	CH 676 241 A (SANDOZ AG) 28 December 1990 (1990-12-28) claims 1,6 ----	1-8

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Original Application No
PCT/EP 02/07988

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0911332	A	28-04-1999	DE 19747395 A1 US 6046335 A EP 0911332 A1 JP 11222487 A	29-04-1999 04-04-2000 28-04-1999 17-08-1999
RU 2061811	C	10-06-1996	RU 2061811 C1	10-06-1996
US 5759212	A	02-06-1998	AU 1463495 A CA 2181817 A1 DE 69505648 D1 DE 69505648 T2 EP 0748411 A1 WO 9523890 A1 JP 9509702 T TR 28890 A ZA 9500930 A	18-09-1995 08-09-1995 03-12-1998 27-05-1999 18-12-1996 08-09-1995 30-09-1997 11-11-1996 14-12-1995
JP 07157681	A	20-06-1995	NONE	
US 3743624	A	03-07-1973	NONE	
EP 0559392	A	08-09-1993	US 5248580 A DE 69310423 D1 DE 69310423 T2 EP 0559392 A1 JP 5341538 A	28-09-1993 12-06-1997 27-11-1997 08-09-1993 24-12-1993
CH 676241	A	28-12-1990	CH 676241 A5 DE 3831202 A1 FR 2620713 A1 GB 2210053 A ,B HK 3895 A IT 1224524 B JP 1129036 A JP 2523818 B2 SG 164794 G US 5510403 A	28-12-1990 13-04-1989 24-03-1989 01-06-1989 20-01-1995 04-10-1990 22-05-1989 14-08-1996 28-04-1995 23-04-1996

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,N0,NZ,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 アダン , ジャン - マリー

フランス国、6 8 1 2 8 ロズノー、リュ・ドゥ・ヴィラージュ - ヌフ 6 0 デ

(72)発明者 バッシェ , ジャン - ピエール

フランス国、エフ - 6 8 2 2 0 ピュッシュヴィエ、リュ・デ・ヴエルジエ 9

F ターム(参考) 4H056 DD04 DD06 DD15 DD29 EA13 FA01

4J002 BB031 BB121 BC031 BC061 BG061 BN151 CF061 CF071 CG001 CL011

CL031 EU116 FD096