

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA

(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

266 574

(11)

(13) B2

(51) Int. Cl.⁴
C 09 B 45/04

(21) PV 8584-85

(22) Přihlášeno 27 11 85

(30) Právo přednosti od 30 11 84 CH (5711/84-3)

(40) Zveřejněno 11 04 89

(45) Vydáno 15 10 90

(72) Autor vynálezu

LIENHARD PAUL dr., FRENKENDORF (CH)

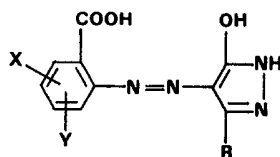
(73) Majitel patentu

CIBA-GEIGY AG, BASILEJ (CH)

(54)

Způsob výroby 1:1-kovových komplexů

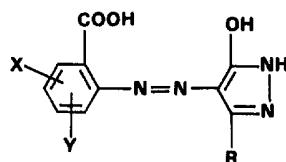
(57) Způsob výroby nových 1:1 kovových komplexů z dvojmocného přechodového kovu zvoleného ze skupiny měď, kobalt, zinek a nikl a azosloučeniny obecného vzorce 1, ve kterém X znamená vodík, halogen, C₁₋₄-alkyl, C₁₋₄-alkoxy, nitro, C₂₋₆-alkanoyl-amino, popřípadě substituovanou fenoxyskupinu, benzoylaminoskupinu, fenylureidoskupinu nebo ureidoskupinu, Y znamená vodík nebo chlor, C₁₋₄-alkyl nebo C₁₋₄-alkoxy, R znamená C₁₋₄-alkyl, karbamoyl, C₂₋₆-alkyl-karbamoyl nebo C₂₋₆-alkoxykarbonyl reakcí azosloučeniny vzorce 1 s činidlem odevzdávajícím dvojmocný přechodový kov. Komplexy jsou vhodné k vybarvování vláken z polymerů, zejména polyolefinů, polyamidů nebo polyesterů ve hmotě.



(1)

Vynález se týká způsobu výroby nových 1:1 kovových komplexů vhodných především k barvení vysokomolekulárních organických látek.

Předmětem předloženého vynálezu je způsob výroby 1:1 kovových komplexů z dvojmocného přechodového kovu zvoleného ze skupiny, která je tvořena mědí, kobaltem, zinkem a niklem, a azosloučeniny obecného vzorce 1



(1)

ve kterém

- X znamená atom vodíku, atom halogenu, alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, alkoxy skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, nitroskupinu, alkanoyl-aminoskupinu se 2 až 6 atomy uhlíku, popřípadě atomy chloru, alkylovými skupinami s 1 až 4 atomy uhlíku nebo alkoxy skupinami s 1 až 4 atomy uhlíku substituovanou fenoxyskupinu, benzoylaminoskupinu nebo fenylureidoskupinu nebo ureidoskupinu,
- Y znamená atom vodíku nebo atom chloru, alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo alkoxy skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku,
- R znamená alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, karbamoylovou skupinu, alkylkarbamoylovou skupinu se 1 až 5 atomy uhlíku v alkylové části nebo alkoxykarbonylovou skupinu se 1 až 5 atomy uhlíku v alkoxylové části.

Znamenají-li substituenty X a Y v obecném vzorci 1 atomy halogenu, pak se jedná výhodně o atomy chloru nebo o atomy bromu.

Představují-li substituenty X, Y a R alkylové skupiny s 1 až 4 atomy uhlíku, pak se jedná přitom výhodně o metylovou skupinu, ethylovou skupinu, n-propylovou skupinu, isopropylovou skupinu, n-butylovou skupinu, isobutylovou skupinu nebo terc.butylovou skupinu.

Znamenají-li substituenty X nebo Y alkoxy skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, pak se jedná výhodně o methoxyskupinu, ethoxyskupinu, propoxyskupinu, isopropoxyskupinu, n-butoxyskupinu, isobutoxyskupinu nebo terc.butoxyskupinu.

Představuje-li substituent X popřípadě substituovanou fenoxyskupinu, pak se jedná například o popřípadě atomy chloru, metylovou skupinu, methoxyskupinu nebo ethoxyskupinu substituovanou fenoxyskupinu.

Znamená-li substituent X popřípadě substituovanou benzoylaminoskupinu, pak se jedná například o benzoylaminoskupinu, která je popřípadě substituována atomy chloru, metylovými skupinami nebo methoxyskupinami.

Znamená-li substituent X popřípadě substituovanou fenylureidoskupinu, pak se jedná například o fenylureidoskupinu, která je popřípadě substituována atomy chloru, metylovými skupinami nebo methoxyskupinami.

Jestliže substituent R znamená alkoxykarbonylovou skupinu se 2 až 6 atomy uhlíku, pak se jedná například o methoxykarbonylovou skupinu, ethoxykarbonylovou skupinu, propoxykarbonylovou skupinu nebo o butoxykarbonylovou skupinu.

Znamená-li R alkylkarbamoylovou skupinu se 2 až 6 atomy uhlíku, pak se jedná například

o methylkarbamoylovou skupinu, ethylkarbamoylovou skupinu, n-propylkarbamoylovou skupinu, isopropylkarbamoylovou skupinu, n-butylkarbamoylovou skupinu, isobutylkarbamoylovou skupinu nebo terc.butylkarbamoylovou skupinu.

Jako přechodové kovy přicházejí v úvahu zejména ionty kovů se dvěma pozitivními náboji, jako Ni^{++} , Cu^{++} , Co^{++} a Zn^{++} . V úvahu přicházejí dále směsi takových kovových komplexů, jako například směsi komplexů Ni a Zn nebo Co a Zn, avšak také Ni-komplexy směsí dvou azosloučenin vzorce 1.

Výhodnými pro svoji stálost, zejména pro svoji stálost za tepla, jsou kovové komplexy azosloučenin obecného vzorce I, ve kterém

X znamená atom vodíku nebo atom chloru, methylovou skupinu, nitroskupinu, alkanoylaminoskupinu se 2 až 5 atomy uhlíku, popřípadě atomy chloru, alkylovými skupinami s 1 až 4 atomy uhlíku nebo alkoxykupinami s 1 až 4 atomy uhlíku substituovanou fenoxyskupinu nebo fenyلكarbamoylovou skupinu,

Y znamená atom vodíku nebo atom chloru a

R znamená methylovou skupinu nebo alkoxykarbonylovou skupinu se 2 až 3 atomy uhlíku,

a zvláště takové sloučeniny obecného vzorce 1, ve kterém

X znamená atom vodíku, atom chloru nacházející se v p-poloze ke karboxylové skupině, nebo fenoxyskupinu nacházející se v p-poloze k azoskupině,

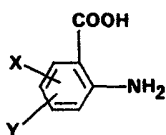
Y znamená atom vodíku a

R znamená methylovou skupinu,

a kovem je nikl nebo měď.

Podle tohoto vynálezu se 1:1 kovové komplexy azosloučenin obecného vzorce 1 působí činně uvolňujícími dvojmocné přechodové kovy, zejména měď, zinek, kobalt nebo nikl.

Azosloučeniny obecného vzorce 1 se získají kopulací diazosloučeniny aminobenzoové kyseliny obecného vzorce 2

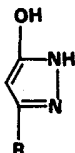


(2),

ve kterém

X a Y mají shora uvedený význam,

s pyrazolonem obecného vzorce 3



(3),

v němž

R má shora uvedený význam.

Jako příklady aminobenzoových kyselin vzorce 2 lze uvést:

2-aminobenzoovou kyselinu,
2-amino-3-, -4-, -5- nebo -6-chlorbenzoovou kyselinu,
2-amino-4-methyl-5-acetylaminobenzoovou kyselinu,
2-amino-3-methoxy-6-chlorbenzoovou kyselinu,
2-amino-3-ethylbenzoovou kyselinu,
2-amino-4-nitrobenzoovou kyselinu,
2-amino-5-nitrobenzoovou kyselinu,
2-amino-6-nitrobenzoovou kyselinu,
2-amino-5-acetylaminobenzoovou kyselinu,
2-amino-3-methylbenzoovou kyselinu,
2-amino-5-methylbenzoovou kyselinu,
2-amino-6-methylbenzoovou kyselinu,
2-amino-5-fenoxibenzoovou kyselinu,
2-amino-5-benzoylaminobenzoovou kyselinu,
2-amino-5-(4'-methoxyfenoxi)benzoovou kyselinu,
2-amino-5-(2',4'-dichlorfenoxi)benzoovou kyselinu,
2-amino-4-jodbenzoovou kyselinu,
2-amino-5-(3'-methoxyfenoxi)benzoovou kyselinu,
2-amino-5-propionylaminobenzoovou kyselinu,
2-amino-5-ureidobenzoovou kyselinu,
2-amino-5-(N-fenylureido)benzoovou kyselinu,
2-amino-3,5-dimethoxybenzoovou kyselinu,
2-amino-5-brombenzoovou kyselinu,
2-amino-4,5-dimethylbenzoovou kyselinu,
2-amino-3-fluorbenzoovou kyselinu,
2-amino-3-nitro-5-methylbenzoovou kyselinu,

Jedná se přitom o známé sloučeniny nebo o sloučeniny, které jsou snadno dostupné známými metodami.

Jako příklady pyrazolonů obecného vzorce 3 lze uvést:

3-methyl-5-pyrazolon,
3-ethoxykarbonyl-5-pyrazolon,
3-methoxykarbonyl-5-pyrazolon,
3-karbamoyl-5-pyrazolon,
3-(N-methylkarbamoyl)-5-pyrazolon.

Také zde se jedná o známé sloučeniny.

Diazotace aminobenzoových kyselin a jejich kopulace s pyrazolony se provádí o sobě známým způsobem.

K zavádění kovů (metalizaci) se používá odpovídajících solí kovů, jako chloridů, síranů, dusičnanů nebo octanů, například chloridu, síranu, dusičnanu nebo fosforečnanu nikelnatého, měďnatého, kobaltnatého nebo zinečnatého. K tomuto zavádění je možno používat také koordinačních sloučenin přechodových kovů, jako například niklacetylacetonátu nebo měď-tetraamino-sulfátu. Přitom se účelně používá organických rozpouštědel.

Jako rozpouštědla lze například uvést: methanol, ethanol, butanol, ethylenglykol, ethylenglykolmonomethylether, ethylenglykolmonoethylether, dimethylformamid, nitrobenzen, dichlorbenzen, toluen a ledovou kyselinu octovou. Pro tento účel se mohou rovněž používat směsi organických rozpouštědel, směsi organických rozpouštědel a vody, jakož i samotné vody.

Reakce probíhá při zvýšené teplotě, výhodně při teplotě mezi 50 °C a teplotou varu použitého rozpouštědla popřípadě směsi rozpouštědel.

Takto získané komplexy kovů se dají snadno izolovat filtrací. Případné nečistoty se mohou odstranit vymytím.

Vždy podle druhu svých substituentů a podle druhu vybarvovaných polymerů se mohou kovové komplexy azosloučenin vzorce 1 používat jako barviva rozpustná v polymerech nebo zejména jako pigmenty. V posléze uvedeném případě je výhodné převést produkty vznikající při syntéze na jemně dispergovanou formu. To se může provádět různým způsobem, například mletím neob hnětením, účelně v přítomnosti pomocných mlecích prostředků, jako anorganických nebo organických solí bez nebo s přidavkem organických rozpouštědel. Po mletí se pomocné mlecí prostředky odstraní obvyklým způsobem, rozpustné anorganické soli například vodou a ve vodě nerozpustná organická rozpouštědla se odstraní například destilací s vodní parou.

Může se ukázat také účelným, jestliže se kovové komplexy azosloučenin vzorce 1 dodatečně zpracovávají působením organických rozpouštědel, výhodně takových, která mají teplotu varu nad 100 °C.

Jako zvláště vhodné pro tyto účely se ukázaly atomy halogenu, alkylovými skupinami nebo nitroskupinami substituované benzeny, jako xyleny, chlorbenzen, o-dichlorbenzen nebo nitrobenzen, jakož i alkoholy, jako isopropylalkohol nebo isobutylalkohol, dále ketony, jako cyklohexanon, ethery, jako ethylenglykolmonomethylether nebo ethylenglykolmonoethylether, amidy, jako dimethylformamid, N-methylpyrrolidon, jakož i dimethylsulfoxid, sulfolan nebo samotná voda, popřípadě za tlaku. Toto dodatečné zpracování se může provádět také ve vodě v přítomnosti organických rozpouštědel nebo/a za přidavku povrchově aktivních látek nebo alifatických aminů nebo v kapalném amoniaku.

Těmito shora zmíněnými dodatečnými úpravami se dají kovové komplexy azosloučenin vzorce 1 zlepšit popřípadě optimalizovat co do velikosti částic a pokud jde o vlastnosti pigmentu, jako je sytost vybarvení, migrační stálost, stálost na světle a stálost za povětrnostních podmínek jakož i krycí schopnost popřípadě transparence.

Vždy podle účelu použití se ukázalo výhodným používat pigmenty jako tonery nebo ve formě přípravků.

Vysokomolekulární organický materiál, který se vybarvuje postupem podle vynálezu, může být původu přírodního nebo syntetického. Může se jednat například o přírodní pryskyřice nebo vysychavé oleje, kaučuk nebo kasein nebo o obměněné přírodní látky, jako je chlorkaučuk, alkydové pryskyřice modifikované olejem, viskózu, o acetobutyráty celulózy nebo nitrocelulózy, zejména však o plně syntetické organické polymery (tvrditelné hmoty a termoplasty), jak se získávají polymerací, polykondenzací nebo polyadící. Ze skupiny pryskyřic získaných polymerací nutno uvést především polyolefiny, jako polyethylen, polypropylen nebo polyisobutylen, dále substituované polyolefiny, jako polymery z vinylchloridu, vinylacetátu, styrenu, akrylonitrilu, esterů akrylové kyseliny nebo/a esterů methakrylové kyseliny nebo butadienu, jakož i kopolymery zmíněných monomerů, zejména ABS nebo EVA.

Z řady pryskyřic získaných polyadící a pryskyřic získaných polykondenzací nutno uvést kondenzační produkty formaldehydu s fenoly, tzv. fenoplasty, a kondenzační produkty formaldehydu a močoviny, thiomčoviny a melaminu, tzv. aminoplasty, polyester, které se používají jako lakové pryskyřice, a to jak nasycené, jako například alkydové pryskyřice, tak i nenasyčené, jako například maleinátové pryskyřice, dále lineární polyester a polyamidy nebo silikony.

Zmíněné vysokomolekulární sloučeniny mohou být přítomny jednotlivě nebo ve směsích, jako plastické hmoty nebo taveniny, které se mohou popřípadě zvláknovat na vlákna.

Mohou se vyskytovat také ve formě svých monomerů nebo polymerovaném stavu v rozpuštěné formě jako filmotvorné látky nebo pojidla pro laky nebo tiskací barvy, jako například lněná fermež, nitrocelulóza, alkydové pryskyřice, melaminové pryskyřice a močovino-formaldehydové pryskyřice nebo akrylové pryskyřice.

Pigmentace vysokomolekulárních organických látek kovovými komplexy azosloučenin obecného vzorce 1 se provádí například tak, že se takový pigment popřípadě ve formě "master batches" přimísí k těmto látkám za použití válcovacích strojů, míšičů nebo mlecích zařízení. Pigmentovaný materiál se potom převede na žádanou formu o sobě známými postupy, jako válcováním, lisováním, zpracováním na vytlačovacím stroji, natíráním, zvlákňováním, litím nebo vstřikováním. Často je žádoucí za účelem výroby netuhých výlisků nebo ke snížení jejich křehkosti přidávat k vysokomolekulárním sloučeninám před tvarováním tzv. změkčovadla. Jako taková změkčovadla mohou sloužit například estery fosforečné kyseliny, ftalové kyseliny nebo sebakové kyseliny. Změkčovadla se mohou při postupu podle vynálezu zapracovávat do polymeru před nebo po přidání pigmentu. Dále je rovněž možné přidávat za účelem dosažení různých barvených odstínů do vysokomolekulárních organických látek vedle kovových komplexů azosloučenin vzorce 1 ještě plnidla popřípadě další složky ovlivňující barevnost, jako bílé pigmenty, pestrobarevné pigmenty nebo černé pigmenty v libovolných množstvích.

Zvláštní význam má použití pigmentů podle vynálezu k barvení konstrukčních plastických hmot pro stavebnictví, například stavebních dílů z polyamidů, polykarbonátů, polyesterů, jako polybutyltereftalátu nebo polymerů popřípadě kopolymerů, jako ABS, ve hmotě. Tyto pigmenty jsou dále zvláště vhodné k barvení vláken získaných polykondenzací nebo polymerací, jako polykaprolaktamu a zvláště polyolefinových vláken, jako polypropylenových vláken, ve hmotě.

K pigmentaci laků a tiskacích barev se vysoce molekulární organické látky a kovové komplexy azosloučenin vzorce 1 popřípadě spolu s přísadami, jako jsou plnidla, další pigmenty, sikativa nebo změkčovadla, jemně dispergují popřípadě rozpouští ve společném organickém rozpouštědle nebo ve směsi rozpouštědel. Lze přitom postupovat tak, že se jednotlivé složky samy o sobě nebo také několik společně disperguje popřípadě rozpustí, a teprve potom se všechny složky navzájem smísí.

Kovové komplexy azosloučenin obecného vzorce 1 mohou stabilizovat vybarvované polymery proti vlivům světla a počasí. To má zvláštní význam, jestliže se vybarvené polymery, zejména polypropylen, zpracovávají na vlákna.

Zpracovávají-li se kovové komplexy používané podle vynálezu do vysokomolekulárního organického materiálu stabilizovaného vůči světlu, pak se zpravidla jeho stabilita vůči světlu negativně neovlivní. Popřípadě lze pozorovat také synergické zlepšení stálosti vůči světlu.

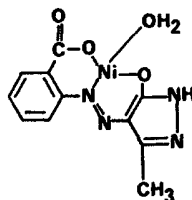
Vybarvované látky obsahují výhodně 0,01 až 20 % hmotnostních kovového komplexu azosloučeniny vzorce 1, například plastické hmoty, vlákna, laky a tisky, a tato vybarvení se vyznačují dobrou dispergovatelností, dobrou stálostí v přelakování, dobrou migrační stálostí, dobrou stálostí za tepla, dobrou stálostí na světle a dobrou stálostí za povětrnostních podmínek, dobrou sytostí vybarvení jakož i dobrým leskem. Vlákna vybarvená ve hmotě se navíc vyznačují dobrou stálostí za mokra a dobrou stálostí v otěru.

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

P ř í k l a d 1

26,8 g monosodné soli 3-methyl-4-(2⁻-karboxyfenylazo)-5-pyrazolonu se suspenduje v 1 000 ml ethanolu, k suspenzi se přidá 14,9 g tetrahydrátu octanu nikelnatého a směs

se vaří 4 hodiny pod zpětným chladičem. Po ochlazení na teplotu 40 °C se reakční směs zfiltruje, produkt na filtru se promyje ethanolem a vysuší se ve vakuu. Získá se 15 g hnědého prášku. Podle analýzy obsahuje produkt na 1 molekulu zbytku azosloučeniny 1 atom niklu a 1 až 2 molekuly vody. Jeden z možných vzorců uvedené sloučeniny je následující:



P ř í k l a d 2

K suspenzi 24,6 g 3-methyl-4-(2'-karboxyfenylazo)-5-pyrazolonu v 1 500 ml teplé vody se přidá 27,4 g tetrahydrátu octanu nikelnatého a směs se míchá 5 hodin při teplotě 90 až 95 °C. Komplex niklu se za horka odfiltruje, promyje se vodou a vysuší se ve vakuu. Získá se 24 g hnědého pigmentu stejného složení, jako má produkt, který byl připraven podle příkladu 1.

P ř í k l a d 3

24,6 g 3-methyl-4-(2'-karboxyfenylazo)-5-pyrazolonu se při teplotě 80 až 85 °C suspenduje ve 250 ml n-butanolu a k získané suspenzi se přikape roztok 27,4 g tetrahydrátu octanu nikelnatého ve 200 ml vody. Reakční směs se vaří 4 hodiny pod zpětným chladičem, potom se nechá za míchání vychladnout a konečně se zfiltruje. Zbytek na filtru se promyje vodou jakož i n-butanolem a vysuší se ve vakuu. Získá se 30 g 1:1 nikelnatého komplexu.

P ř í k l a d 4

K horkému roztoku 24,6 g 3-methyl-4-(2'-karboxyfenylazo)-5-pyrazolonu v 1 500 ml vody a 20 ml 10 N roztoku hydroxidu sodného se přikape roztok 20 g hydrátu octanu měďnatého ve 400 ml vody. Směs se míchá 5 hodin při teplotě 90 až 95 °C, přičemž se vyloučí reakční produkt. Po odfiltrování se produkt promyje horkou vodou a vysuší se ve vakuu. Získá se 27,5 g hnědého prášku, který obsahuje na 1 molekulu azosloučeniny 1 atom mědi. Pomocí tohoto pigmentu ve formě jemných částic se polyvinylchlorid vybarvuje do žluta.

P ř í k l a d 5

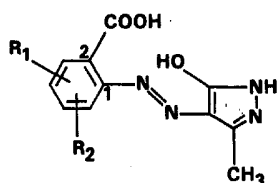
28,1 g 3-methyl-4-(2'-karboxy-5'-chlorfenylazo)-5-pyrazolonu se za horka rozpustí v 1 600 ml vody a 10 ml 10 N roztoku hydroxidu sodného. K získané suspenzi se potom přikape roztok 27,4 g tetrahydrátu octanu nikelnatého ve 300 ml vody a směs se míchá 4 hodiny při teplotě 90 až 95 °C. Vyloučený 1:1 nikelnatý komplex azosloučeniny se odfiltruje, promyje se vodou a vysuší se ve vakuu. Výtěžek 33 g. Jemně dispergovaný produkt vybarvuje polyvinylchlorid v žlutých odstínech.

P ř í k l a d 6 až 20

Odpovídající pigmenty, které mají schopnost sytého vybarvování, se získají analogickým způsobem jako je popsán v některém z příkladů 1 až 5, jestliže se azosloučenina vzorce 4 v tabulce 1 nechá reagovat se solí kovu na 1:1 kovový komplex (M ve sloupci 4). Barevný odstín, kterým pigment vybarvuje polyvinylchlorid, je uveden ve sloupci 5.

T a b u l k a 1

1:1 kovový komplex z



(4)

Příklad číslo	R ₁	R ₂	M	Barevný odstín v polyvinylchloridu
6	5-Cl	H	Cu	žlutý
7	4-Cl	6-Cl	Cu	žlutý
8	4-Cl	6-Cl	Ni	žlutý
9	4-NO ₂	H	Cu	žluto-hnědý
10	4-NO ₂	H	Ni	oranžový
11	5-NO ₂	H	Cu	žlutý
12	5-NO ₂	H	Ni	žluto-oranžový
13	4-NHCOCH ₃	H	Cu	hnědý
14	4-NHCOCH ₃	H	Ni	žluto-oranžový
15	4-OC ₆ H ₅	H	Cu	žluto-hnědý
16	4-OC ₆ H ₅	H	Ni	žlutý
17	4-Cl	H	Cu	žluto-hnědý
18	4-Cl	H	Ni	žluto-oranžový
19	4-NHCOC ₆ H ₅	H	Cu	hnědý
20	4-NHCOC ₆ H ₅	H	Ni	žluto-oranžový

P ř í k l a d 21

26,8 g monosodné soli 3-methyl-4-(2'-karboxyfenylazo)-5-pyrazolonu se suspenduje ve 300 ml n-butanolu a k získanému roztoku se přidá 27,4 g tetrahydrátu octanu kobaltnatého ve 300 ml vody. Reakční směs se vaří 3 hodiny pod zpětným chladičem, potom se ochladí a zfiltruje se. Zbytek na filtru se promyje n-butanolem, potom vodou a vysuší se ve vakuu. Výtěžek získaného produktu: 27,6 g. Po rozemletí produktu na jemný pigment vybarvuje tento pigment polyvinylchlorid a laky ve žluto-oranžových odstínech s velmi dobrou migrační stálostí a stálostí na světle.

P ř í k l a d 22

Postupuje se stejným způsobem jako je popsán v příkladu 21, avšak octan kobaltnatý se nahradí ekvimolárním množstvím octanu zinečnatého. Získá se 29 g pigmentu, který vybarvuje polyvinylchlorid a laky v čistých žlutých odstínech.

P ř í k l a d 23

Roztok 6,86 g 2-karboxyanilinu a 8,58 g 2-karboxy-4-chloranilinu ve 30 ml 10 N roztoku chlorovodíkové kyseliny se diazotuje přidáním 6,9 g dusitanu sodného při teplotě 0 až 5 °C. Potom se k roztoku přikape roztok 10,36 g 3-methyl-5-pyrazolonu v 11 ml 10 N roztoku hydroxidu sodného a ve vodě a směs se upraví na pH 4 až 5. Takto vzniklé žluté azosloučeniny se odfiltrují, promyjí se vodou a znovu se suspendují ve vodě. Potom se přidá vodný roztok 24,9 g tetrahydrátu octanu nikelnatého a reakční směs se míchá několik hodin při teplotě 90 až 95 °C. Reakční směs se zfiltruje, produkt na filtru se promyje vodou a vysuší se ve vakuu. Již po krátkém mletí se získá pigment, který vybarvuje polyvinylchlorid a laky ve žlutých vybarveních s vysokou sytostí vybarvení.

P ř í k l a d 24

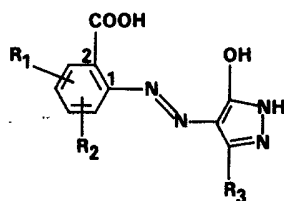
Rovněž cenný pigment se získá při stejném postupu jako je popsán v příkladu 23, jestliže se jako výchozí látky použijí 12,34 g 2-karboxyanilinu a 1,72 g karboxy-4-chloranilinu.

P ř í k l a d 25 až 56

Rovněž žlutá až oranžově-žlutá vybarvení se získají z pigmentů uvedených v tabulce 2.

T a b u l k a 2

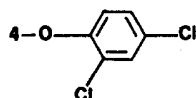
1:1 kovové komplexy azosloučenin obecného vzorce 5



(5)

Příklad číslo	R ₁	R ₂	R ₃	M
25	4-Cl	H	CH ₃	Zn
26	4-Cl	H	CH ₃	Co
27	4-Br	H	CH ₃	Cu
28	4-Br	H	CH ₃	Ni
29	6-F	H	CH ₃	Ni
30	5-Cl	6-Cl	CH ₃	Ni
31	6-Cl	H	CH ₃	Cu
32	3-Cl	6-OCH ₃	CH ₃	Ni
33	4-OCH ₃	H	CH ₃	Ni
34	3-CH ₃	H	COOC ₂ H ₅	Ni
35	4-CH ₃	H	COOC ₂ H ₅	Ni
36	6-CH ₃	H	COOC ₂ H ₅	Ni
37	H	H	COOC ₂ H ₅	Cu
38	H	H	COOC ₂ H ₅	Ni
39	H	H	CONH ₂	Cu
40	H	H	CONH ₂	Ni
41	6-C ₂ H ₅	H	CONH ₂	Ni
42	4-OCH ₃	6-OCH ₃	CONH ₂	Ni
43	3-COOC ₂ H ₅	H	CONH ₂	Ni
44	H	H	CONHCH ₃	Ni
45	H	H	CONHCH ₃	Cu
46	H	H	CONH-N-C ₄ H ₉	Ni
47	4-NHCOCH ₃	H	CH ₃	Ni
48	4-NHCOCH ₃	5-CH ₃	CH ₃	Ni
49	4-NHCOC ₂ H ₅	H	CH ₃	Ni
50	4-NHCOC ₂ H ₅	H	CH ₃	Ni
51	4-NHCONH ₂	H	CH ₃	Ni
52	4-NHCONHC ₆ H ₅	H	CH ₃	Ni
53	4-SCN	H	CH ₃	Ni
54	3-NO ₂	H	CH ₃	Ni
55	4-CH ₃	5-CH ₃	CH ₃	Ni

56



H

CH₃

Ni

P ř í k l a d 57

65 g stabilizovaného polyvinylchloridu, 35 g dioktylfthalátu a 0,2 g jemně dispergovaného nikelnatého komplexu vyrobeného podle příkladu 1 se navzájem smísí a tato směs se zpracovává na dvouválci po dobu 7 minut při teplotě 160 °C. Získá se žlutě zbarvená fólie s velmi dobrou stálostí na světle a s velmi dobrou migrační stálostí.

Příprava nikelnatého komplexu v jemně dispergované formě:

25 g nikelnatého komplexu, 100 g jemně rozemletého chloridu sodného a 30 g diacetonalkoholu se společně hněte po dobu 5 hodin za chlazení v laboratorním hnětači. Potom se směs přenese do 4 000 ml vody a vzniklá suspenze se zfiltruje. Izolovaný pigment se promyje vodou a vysuší se ve vakuu při teplotě 80 °C.

P ř í k l a d 58

10 g oxidu titaničitýho a 2 g nikelnatého komplexu z příkladu 1 se společně s 26,4 g alkydové pryskyřice odvozené od nenasyčených kyselin kokosového tuku, 24,0 g melamin-formaldehydové pryskyřice (50% podíl pevné látky), 8,8 g ethylenglykolmonomethyletheru a 28,8 g xylenu mele po dobu 48 hodin v kulovém mlýnu. Nastříká-li se takto získaný lak na hliníkovou fólii, suší se 30 minut při teplotě místnosti a potom se vypaluje 30 minut při teplotě 120 °C, pak se získá žlutý lak, který se vyznačuje při dobré intenzitě vybarvení velmi dobrou stálostí při přelakování, velmi dobrou stálostí na světle a velmi dobrou stálostí za povětrnostních podmínek.

P ř í k l a d 59

4 g jemně dispergovaného pigmentu získaného podle příkladu 1 se přidají do 20 g rozpouštědla následujícího složení: 50 g směsi aromatických látek (Solvesso 150^R), 15 g butylacetátu, 5 g přední frakce na ketoximové bázi (Exkin II^R), 25 g methylisobutylketonu a 5 g silikonového oleje (1% ve směsi aromatických látek (Solvesso 150^R)). Když se dosáhne požadované jemné dispergace (vždy podle druhu míchání během asi 15 až 60 minut), přidají se pojídla, tj. 48,3 g akrylové pryskyřice (Baycrl L 530^R) (51 % ve směsi xylenu a butanolu 3:1) a 23,7 g melaminové pryskyřice (Maprenal TTX^R) (55 % v butanolu). Po krátkém homogenizování se lak aplikuje obvyklými metodami, jako stříkáním a nebo kontinuálním postupem k lakování kovových plechů "Coil-Coating" a potom se vypaluje (dobu vypalování 30 minut, teplota vypalování 130 °C). Získané žluté laky se vyznačují velmi dobrým rozlivem, vysokým leskem a dobrou velmi jemnou dispergací pigmentu, jakož i dobrými stálostmi za povětrnostních podmínek.

P ř í k l a d 60

2 g nikelnatého komplexu získaného podle příkladu 1 se roztírají se 36 g dehydratovaného toneru, 60 g lněné fermeže střední viskosity a 2 g linoleátu kobaltnatého na tříválcovém kalandru. Žlutá tiskací pasta, která takto vznikne, se používá k získání žlutých tisků, které jsou sytě barevné a na světle mají dobrou stálost.

P ř í k l a d 61

Polypropylenový granulát vhodný k výrobě vláken se důkladně smísí a 2,5 % pigmentového přípravku, který obsahuje 40 % nikelnatého komplexu získaného postupem podle příkladu 1. Tato směs se zvláknuje na zařízení zvláknujícím z taveniny při teplotě 240 až 260 °C na vlákna, která se potom dlouží na zařízení pro dloužení nití v poměru 1:4 a navíjí se. Získá se intenzivní žluté vybarvení, které se vyznačuje dobrou stálostí na světle, dobrou stálostí v prádle, dobrou stálostí při suchém čištění, dobrou stálostí v kouřových plynech a dobrou stálostí při bělení peroxidem. Při jinak analogickém pracovním postupu se získají

rovněž velmi stálá, žlutá vybarvení, jestliže se místo polypropylenového granulátu použije polykaprolaktamového granulátu nebo polyethyltereftalátového granulátu, a směs se zvláknuje na vlákna při teplotě 260 až 290 °C.

Shora používaný přípravek se vyrobí následujícím způsobem:

40 g žlutého pigmentu, 60 g hořečnaté soli behenové kyseliny a 500 g chloridu sodného se důkladně smísí v mísicím zařízení. Získaná směs se potom zpracuje a laboratorním hnětači při teplotě 130 °C. Získaný přípravek se rozemele s vodou, směs se zfiltruje, promyje se až do odstranění solí, vysuší se a rozemele se na prášek.

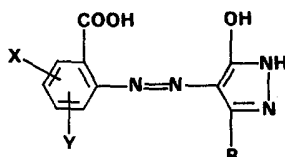
P ř í k l a d 62

4 g rozemletého nikelnatého komplexu vyrobeného podle příkladu 1 a 76 lakařské směsi sestávající z 41,3 % 60% roztoku teplem tvrditelného polyakrylátu (Viacryl VC 373^R, výrobek firmy Vianova, Rakousko) v xylenu, 16,3 % 55% roztoku melaminové pryskyřice (Maprenal TTX^R, výrobek firmy Cassella Farbwerke AG, NSR) v butanolu, 32,8 % xylenu, 4,6 % ethylenglykolacetátu, 2 % cyklohexanonu, 2 % butylacetátu a 1 % 1% roztoku silikonového oleje v xylenu se disperguje po dobu 72 hodin v kulovém mlýnu.

8 g této směsi a 20 g 2% disperze hliníku v parafinu a xylenu se důkladně promísí a získaná směs se rovnoměrně nastříká na plech. Po 30 minutách předběžného sušení se plech vypaluje po dobu 30 minut při teplotě 120 až 130 °C. Dosáhne se velmi intenzivního žlutého vybarvení s velmi dobrými stálostmi za povětrnostních podmínek.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob výroby 1:1 kovových komplexů z dvojmocného přechodového kovu, zvoleného ze skupiny, která je tvořena mědí, kobaltem, zinkem a niklem a azosloučeniny obecného vzorce 1



(1),

ve kterém

- | | |
|---|--|
| X | znamená atom vodíku, atom halogenu, alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, alkoxy skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, nitroskupinu, alkanoyl-aminoskupinu se 2 až 6 atomy uhlíku, popřípadě atomy chloru, alkylovými skupinami s 1 až 4 atomy uhlíku nebo alkoxy skupinami s 1 až 4 atomy uhlíku substituovanou fenoxyskupinu, benzoylaminoskupinu, fenylureido-skupinu nebo ureidoskupinu, |
| Y | znamená atom vodíku, atom chloru, alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo alkoxy skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, |
| R | znamená alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, karbamoylovou skupinu, alkyلكarbamoylovou skupinu se 2 až 6 atomy uhlíku nebo alkoxykarbonylovou skupinu se 2 až 6 atomy uhlíku, |

vyznačující se tím, že se na azosloučeninu obecného vzorce 1, ve kterém X, Y a R mají shora uvedený význam, působí činníky odevzdávajícími přechodový kov ze skupiny, která je tvořena mědí, kobaltem, zinkem a niklem.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se jako výchozí látky používají azo-sloučeniny obecného vzorce 1, ve kterém

- X znamená atom vodíku, atom chloru, methylovou skupinu, nitroskupinu, alkanoylaminoskupinu se 2 až 5 atomy uhlíku nebo popřípadě atomy chloru, alkylovými skupinami s 1 až 4 atomy uhlíku nebo alkoxy skupinami s 1 až 4 atomy uhlíku substituovanou fenoxyskupinu nebo fenyلكarbamoylovou skupinu,
- Y znamená atom vodíku nebo atom chloru,
- R znamená methylovou skupinu nebo alkoxykarbonylovou skupinu se 2 až 3 atomy uhlíku.

3. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se jako výchozí látky používají azo-sloučeniny obecného vzorce 1, ve kterém

- X znamená atom vodíku, atom chloru nacházející se v p-poloze ke karboxylové skupině nebo znamená fenoxyskupinu nacházející se v p-poloze k azoskupině,
- Y znamená atom vodíku a
- R znamená methylovou skupinu.