

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

293 459

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl. : ⁷

C 09 B 29/33

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **1998-2404**
(22) Přihlášeno: **30.07.1998**
(30) Právo přednosti: **01.08.1997 DE 1997/19733307**
(40) Zveřejněno: **17.03.1999**
(Věstník č: 03/1999)
(47) Uděleno: **04.03.04**
(24) Oznámení o udělení ve Věstníku: **12.05.2004**
(Věstník č: 5/2004)

(73) Majitel patentu:

CLARIANT GMBH, Frankfurt am Main, DE

(72) Původce:

Metz Hans Joachim Dr., Darmstadt, DE
Weber Joachim Dr., Frankfurt, DE

(74) Zástupce:

Všetečka Miloš Dr., Hálkova 2, Praha 2, 12000

(54) Název vynálezu:

**Chinoxalin-monoazo-acetarylidové pigmenty,
způsob jejich výroby a jejich použití**

(57) Anotace:

Řešení se týká nových monoazopigmentů s acetoacetylamo-
2,3-dioxo-1,2,3,4-tetrahydro-chinoxalinem jako kopulační
komponentou obecného vzorce I, ve kterém

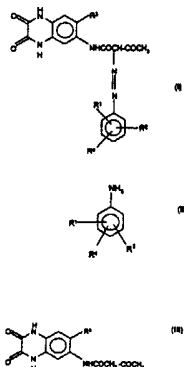
R^1 a R^2 jsou stejné nebo různé a značí atom chloru, COO-
alkylovou skupinu s 1 až 4 uhlíkovými atomy v alkyly,
skupinu $CONH_2$, $CONCH_3$, $CON(CH_3)_2$ nebo SO_2NRR' ,
příčemž

R a R' jsou stejné nebo různé a značí vodíkový atom,
alkylovou skupinu s 1 až 4 uhlíkovými atomy, obzvláště
methylovou a ethylovou skupinu, nebo fenylovou skupinu,
příčemž tato fenylová skupina může být substituovaná
methylovou, ethylovou, methoxylovou nebo ethoxylovou
skupinou nebo atomem halogenu,

R^3 značí vodíkový atom, methylovou skupinu,
methoxyskupinu, ethoxyskupinu nebo atom chloru nebo
bromu a

R^4 značí vodíkový atom, alkylovou skupinu s 1 až 3
uhlíkovými atomy nebo atom chloru nebo bromu.

Dále je popsán způsob jejich výroby diazotací aminu
obecného vzorce II a kopulací se sloučeninou obecného
vzorce III, kde R^{1-4} mají shora uvedený význam a jejich
použití pro pigmentování různých materiálů.



CZ 293459 B6

Chinoxalin-monoazo-acetarilidové pigmenty, způsob jejich výroby a jejich použitíOblast techniky

5

Vynález se týká nových monoazopigmentů s acetoacetylamin-2,3-dioxo-1,2,3,4-tetrahydro-chinoxalinem jako kopulační komponentou, způsobu jejich výroby a jejich použití pro pigmentování různých materiálů.

10 Dosavadní stav techniky

Z DE-A1-28 00 765 jsou známy monoazopigmenty s acetoacetylamin-2,3-dioxo-1,2,3,4-tetrahydro-chinolinem jako kopulační komponentou a s fenoxycarbonyl-substituovaným anilinem jako diazokomponentou, které však mají nedostatky se zřetelem na stálost vůči světlu a povětrnosti.

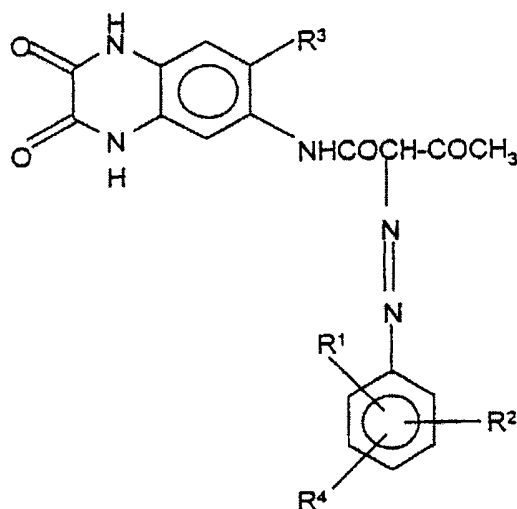
15

Úkolem předloženého vynálezu je nalezení nových azopigmentů se žlutým barevným tónem, které by poskytovaly vyšší stálost vůči světlu a povětrnosti, než dosud známé žluté azopigmenty.

20 Podstata vynálezu

Nyní bylo zjištěno, že azopigmenty dále uvedeného obecného vzorce I překvapivě výše uvedený úkol řeší.

25 Předmětem předloženého vynálezu jsou tedy chinoxalinmonoazo-acetarilidové pigmenty obecného vzorce I



(I) /

ve kterém

30 R¹ a R² jsou stejné nebo různé a značí atom chloru, COO-alkylovou skupinu s 1 až 4 uhlíkovými atomy v alkyly, skupinu CONH₂, CONCH₃, CON(CH₃)₂ nebo SO₂NRR',

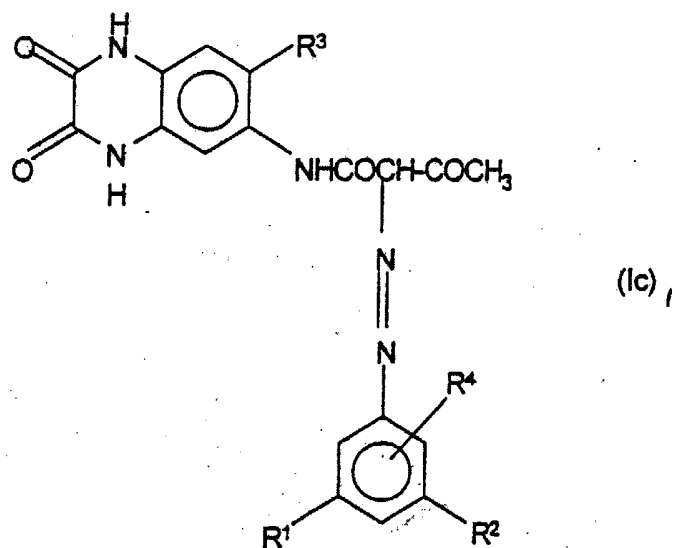
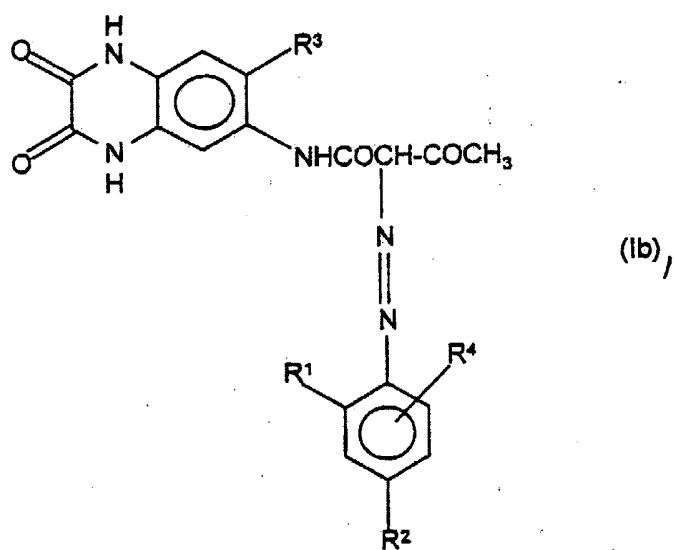
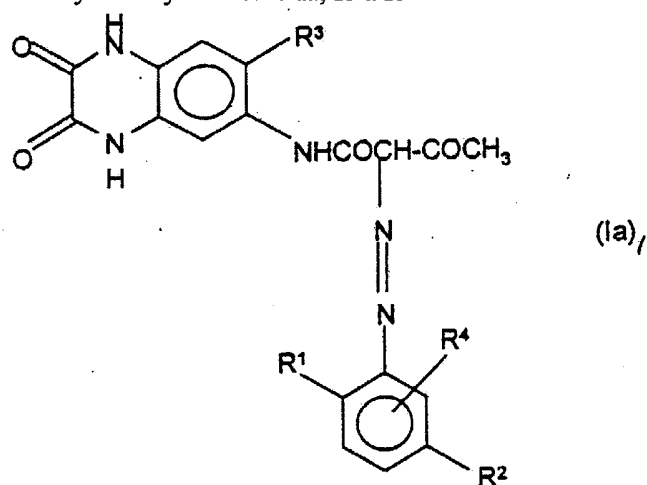
příčemž

35 R a R' jsou stejné nebo různé a značí vodíkový atom, alkylovou skupinu s 1 až 4 uhlíkovými atomy, obzvláště metylovou a ethylovou skupinu, nebo fenylovou skupinu, přičemž tato fenylová skupina může být substituovaná metylovou, ethylovou, methoxylovou nebo ethoxylovou skupinou nebo atomem halogenu,

R³ značí vodíkový atom, metylovou skupinu, methoxyskupinu, ethoxyskupinu nebo atom chloru nebo bromu a

R^4 značí vodíkový atom, alkylovou skupinu s 1 až 3 uhlíkovými atomy nebo atom chloru nebo bromu.

Výhodné jsou sloučeniny obecných vzorců Ia, Ib a Ic



ve kterých

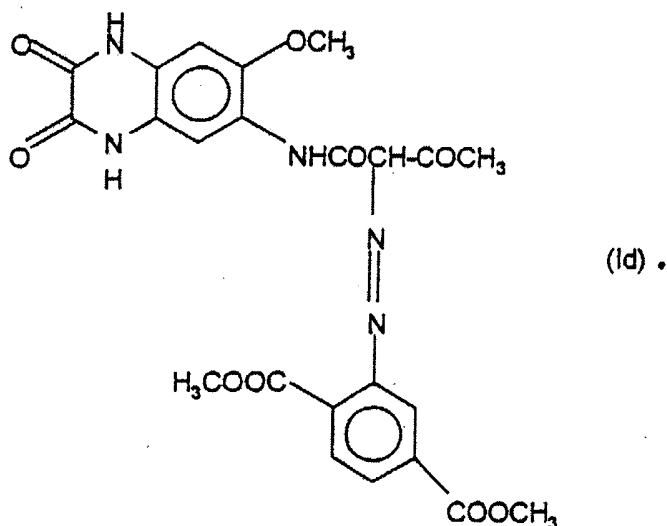
R^1 a R^2 značí skupinu COOCH_3 nebo COOC_2H_5 ,

R^3 značí vodíkový atom, methylovou skupinu, methoxyskupinu nebo atom chloru a

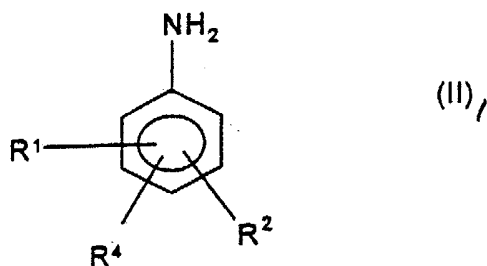
R^4 značí vodíkový atom nebo methylovou skupinu.

5

Obzvláště výhodný je ve smyslu předloženého vynálezu pigment vzorce Id

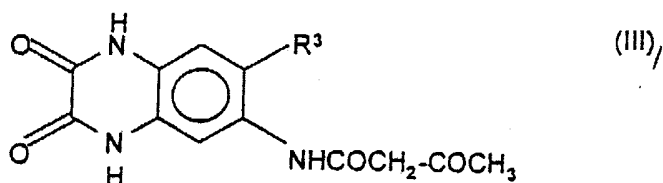


- 10 Obecným vzorcům I a Ia až Id je třeba rozumět jako idealizovaným vzorcům. Tyto vzorce zahrnují také odpovídající tautomerní sloučeniny, jakož i možné konfigurační izomery každé tautomerní formy. Sloučeniny uvedených vzorců se vyskytují v pevných látkách normálně ve formě hydrazonů. Tyto vzorce zahrnují tedy také hydrazonové formy.
- 15 Předmětem předloženého vynálezu je také způsob výroby chinoxalin-monoazo-acetarylidových pigmentů obecného vzorce I, jehož podstata spočívá v tom, že se amin obecného vzorce II



- 20 ve kterém mají R^1 , R^2 a R^4 výše uvedený význam,

diazotuje a v molárním poměru 1 : 0,9 až 1,1, výhodně 1 : 0,95 až 1,05 se kopuluje se sloučeninou obecného vzorce III



25

ve kterém má R^3 výše uvedený význam.

Obecnému vzorci III je třeba rozumět v idealizované formě, která zahrnuje také odpovídající tautomerní sloučeniny, jakož i možné konfigurační izomery každé tautomerní formy.

Vhodné aminy obecného vzorce II jsou například dimethylester kyseliny aminotereftalové, diethylester kyseliny aminotereftalové, dimethylester kyseliny aminoisofthalové, mono-N-metylamid-monomethylester kyseliny aminotereftalové, monomethylester-monoamid kyseliny aminotereftalové a 2,5-dichloranilin.

Výroba takovýchto sloučenin je popsána v literatuře a pro odborníky je obecně známá.

Vhodné kopulační komponenty obecného vzorce III jsou například N-acetoacetyl-6-methoxy-7-amino-chinoxalin-2,3-dion, N-acetoacetyl-6-methyl-7-amino-chinoxalin-2,3-dion, N-acetoacetyl-6-chloro-7-amino-chinoxalin-2,3-dion, N-acetoacetyl-7-amino-chinoxalin-2,3-dion nebo N-acetoacetyl-6-ethoxy-7-amino-chinoxalin-2,3-dion. Takovéto sloučeniny jsou popsány v literatuře, například v EP-A-0 010 722.

Výroba sloučenin podle předloženého vynálezu obecného vzorce I se provádí kopulací diazotovaných aminů s uvedenými kopulačními komponentami ve vodném médiu, popřípadě za přítomnosti neionogenních, anionických nebo kationických povrchově aktivních látek, které mohou mít bod zákalu ve vodném médiu. Popřípadě se mohou použít také další pomocná činidla, jako jsou přírodní nebo syntetické pryskyřice nebo deriváty pryskyřic, nebo obvyklá aditiva pro laky, tiskové barvy nebo plasty. Kopulace se může provádět také zcela nebo částečně v organických rozpouštědlech.

Kopulační reakce se může provádět ve vodném médiu tak, že se

a) roztok diazoniové soli přidá k pufrované suspenzi nebo disperzi kopulační komponenty, nebo se

b) roztok diazoniové soli a roztok, suspenze nebo disperze kopulační komponenty nadávkuje k roztoku pufru nebo se současně nadávkuje do směšovací trysky, nebo se

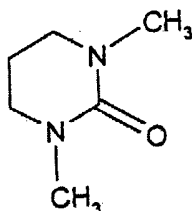
c) roztok kopulační komponenty přidá k pufrovanému roztoku diazoniové soli, nebo se

d) pufrovaná suspenze nebo disperze kopulační komponenty přidá k roztoku diazoniové soli.

Všeobecně se kopulační reakce provádí při teplotě v mezí 0 až 40 °C. Hodnota pH může být v rozmezí 4 až 6.

Pro způsob podle předloženého vynálezu je obzvláště výhodná metoda a).

Sloučeniny obecného vzorce I podle předloženého vynálezu představuje cenná ve vodě rozpustná barviva a mohou se po kopulační reakci obvyklým způsobem izolovat. Často je účelné azopigmenty, získané po kopulační reakci, podrobit pro dosažení plné barvivosti a obzvláště dobré krystalické struktury dodatečnému zpracování (finiši). Například je možno za tímto účelem vlhké nebo usušené pigmenty zahřívat v organických rozpouštědlech, například v terciárních amidech, jako je N-methyl-2-pyrrolidon, dimethylformamid, dimethylacetamid, deriváty močoviny, jako je tetramethylmočovina,



nebo v dipolárních aprotických rozpouštědlech, jako je dimethylsulfoxid nebo sulfolan, po nějakou dobu, například po dobu 30 minut až 3 hodiny, popřípadě za zvýšeného tlaku, na teplotu v rozmezí 40 až 250 °C, výhodně 100 až 170 °C.

5

Sloučeniny podle předloženého vynálezu obecného vzorce I jsou vhodné obzvláště pro pigmentování vysokomolekulárních organických materiálů. Vysokomolekulární organické materiály jsou obzvláště ethery a estery celulózy, jako je ethylcelulóza, nitrocelulóza, acetát celulózy, butyrát celulózy, přírodní pryskyřice nebo umělé pryskyřice, například aminoplasty, obzvláště močovinoformaldehydové a maleminoformaldehydové pryskyřice, alkydové pryskyřice, akrylové pryskyřice, fenoplasty, polykarbonáty, polystyren, polyvinylové sloučeniny, obzvláště polyvinylchlorid nebo polyvinylacetát, polyolefiny, obzvláště polyethylen a polypropylen, polyakrylové sloučeniny, obzvláště polyakrylonitril a ester kyseliny polyakrylové, polyester, guma, kasein, silikon a silikonové pryskyřice, jednotlivě nebo ve směsi. Jako médium jsou obzvláště výhodné polyolefiny, jako je polyethylen a polypropylen.

15

Přitom nehraje žádnou roli, zda se vysokomolekulární organické sloučeniny vyskytují jako plasty, taveniny nebo ve formě zvláknovacích roztoků, nebo jsou obsažené v lacích, nátěrových hmotách nebo tiskových barvách. Vždy podle účelu použití se jeví jako výhodné používat podle předloženého vynálezu získané pigmentové přípravky jak řezy nebo ve formě preparátů nebo disperzí. Vztaženo na pigmentovaný vysokomolekulární materiál, používají se pigmenty podle předloženého vynálezu v množství výhodně 0,1 až 10 % hmotnostních.

20

Sloučeniny obecného vzorce I podle předloženého vynálezu se vyznačují obzvláště vysokou teplotní stabilitou, dobrou dispergovatelností a vysokou barvivostí, obzvláště ale výraznou stálostí vůči působení světla a povětrnosti a stálostí při přelakování v „aqueous base coats“. Vzhledem k tomu jsou obzvláště vhodné pro pigmentování vodných automobilových sériových laků.

25

Podle předloženého vynálezu vyrobené ve vodě nerozpustné sloučeniny obecného vzorce I jsou vhodné jako barviva a k elektrofotografickým tonerech a vývojkách, jako například jednokomponentních nebo dvoukomponentních práškových tonerech (nazývaných také jednokomponentní nebo dvoukomponentní vývojky), magnettonerech, kapalných tonerech, polymeračních tonerech, jako i speciálních tonerech (literatura: L. B. Schein, „Electrophotography and Development Physics“; Springer Series in Electrophysics 14, Springer Verlag, 2nd Edition, 1992).

35

Typickými tonerovými pojivky jsou polymerační, polyadiční a polykondenzační pryskyřice, jako jsou styrenové, styrenakrylátové, styrenbutadienové, akrylátové, polyesterové a fenolové epoxidové pryskyřice, polysulfony a polyurethany, jednotlivě nebo v kombinaci, jakož i polyethylen a polypropylen, které mohou ještě obsahovat další obsahové látky, jako jsou prostředky pro regulaci náboje, vosky nebo pomocné prostředky pro úpravu tečení, nebo jsou nakonec těmito přísadami modifikovány.

40

Dále jsou podle předloženého vynálezu vyrobené ve vodě nerozpustné sloučeniny obecného vzorce I vhodné jako barviva v prášcích a práškových lacích, obzvláště v triboelektricky nebo elektrokineticky nastříkovatelných práškových lacích, které přicházejí v úvahu pro potahování povrchů předmětů například z kovů, dřeva, plastů, skla, keramiky, betonu, textilních materiálů, papíru a kaučuku (J. F. Hughes, „Electrostatics Powder Coating“ Research Studies, John Wiley & Sons 1984).

50

Jako pryskyřice pro práškové laky se typicky používají epoxidové pryskyřice, polyesterové pryskyřice, obsahující karboxylové a hydroxylové skupiny, polyesterové pryskyřice, polyurethanové pryskyřice a akrylové pryskyřice, společně s obvyklými tužidly. Použití nacházejí také kombinace pryskyřic. Tak se mohou použít často například epoxidové pryskyřice v kombinaci s polyesterovými pryskyřicemi, obsahujícími karboxylové a hydroxylové skupiny. Typickými

55

tužidlovými komponentami (v závislosti na systému pryskyřice) jsou například anhydridy kyselin, imidazoly, jakož i disacylurethany, fenolové a melaminové pryskyřice, triglycidylizokyanuráty, oxazolinyl a dikarboxylové kyseliny.

- 5 Kromě toho jsou ve vodě nerozpustné sloučeniny obecného vzorce I, vyrobené způsobem podle předloženého vynálezu, vhodné v Ink-jet inkoustech na vodné a nevodné bázi, jakož i v takových inkoustech, které pracují podle tzv. hot-melt způsobu.

- 10 Pro zjištění vlastností pigmentů, vyrobených podle předloženého vynálezu, v lakařském sektoru se volí z většího počtu známých laků aromáty obsahující lak na bázi alkydmelaminové pryskyřice (AM) na bázi středně olejovité nevysychavé aldehydové pryskyřice.

- 15 Pro zjištění vlastností pigmentů, vyrobených podle předloženého vynálezu, v sektoru plastů se volí z většího počtu známých plastů měkký polyvinylchlorid a polyethylen.

- Pro zjištění vlastností pigmentů, vyrobených podle předloženého vynálezu, v sektoru tisku se volí z většího počtu známých tiskových systémů ofsetový tiskový systém na bázi alkydových pryskyřic.

- 20 Pro zjištění vlastností pigmentů, vyrobených podle předloženého vynálezu, v sektoru tonerů se volí z většího počtu známých tonerových systémů tonerový systém na bázi polyesterové pryskyřice.

- 25 V následujících příkladech provedení značí díly hmotnostní díly a procenta hmotnostní procenta.

Příklady provedení vynálezu

- 30 Příklad 1

Dimethylester kyseliny 2-[2-oxo-1-(1,2,3,4-tetrahydro-2,3-dioxo-6-methoxy-chinoxalin-7-yl-karbamoyl)propylazo]-tereftalové

- 35 0,1 mol hydrochloridu dimethylesteru kyseliny aminotereftalové se při teplotě v rozmezí 0 až 10 °C diazotuje dusitanem sodným. Vyčiřený roztok diazoniové soli se při teplotě místnosti během jedné hodiny přikape k acetátem pufrované suspenzi 0,1 mol N-acetoacetyl-6-methoxy-7-amino-chinoxalin-2,3-dionu za přítomnosti tenzidu, například ^RLutensol AT 25. Jakmile je kopulace ukončena, zahřeje se reakční směs na teplotu 96 °C, přefiltruje se a promyje se do
40 nepřítomnosti solí. Vlhký filtrační koláč se suspenduje v N-methylpyrrolidonu, voda se oddestiluje a potom se zahřeje na teplotu v rozmezí 100 až 170 °C. Potom se ochladí na teplotu 70 °C, přefiltruje, usuší a rozemele. Získá se takto 51 g žlutého pigmentu.

- 45 Příklad 2 až 14

Sloučeniny podle příkladů 2 až 14 (viz tabulky 1, 2 a 3) se vyrobí analogickým způsobem.

Tabulka 1

Př.	sloučenina vzorce (Ia)			
	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
2	COOCH ₃	COOCH ₃	H	H
3	COOCH ₃	COOCH ₃	Cl	H
4	COOCH ₃	COOCH ₃	CH ₃	H
5	COOCH ₃	COOCH ₃	OCH ₃	H
6	COOCH ₃	COOCH ₃	OCH ₃	H
7	Cl	Cl	OCH ₃	H

5

Tabulka 2

Př.	sloučenina vzorce (Ia)			
	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
8	COOCH ₃	COOCH ₃	H	H
9	COOCH ₃	COOCH ₃	CH ₃	H
10	COOCH ₃	COOCH ₃	Cl	H
11	COOCH ₃	COOCH ₃	OCH ₃	H

10 Tabulka 3

Př.	sloučenina vzorce (Ia)			
	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
12	COOCH ₃	COOCH ₃	OCH ₃	H
13	COOCH ₃	COOCH ₃	Cl	H
14	COOCH ₃	COOCH ₃	CH ₃	H

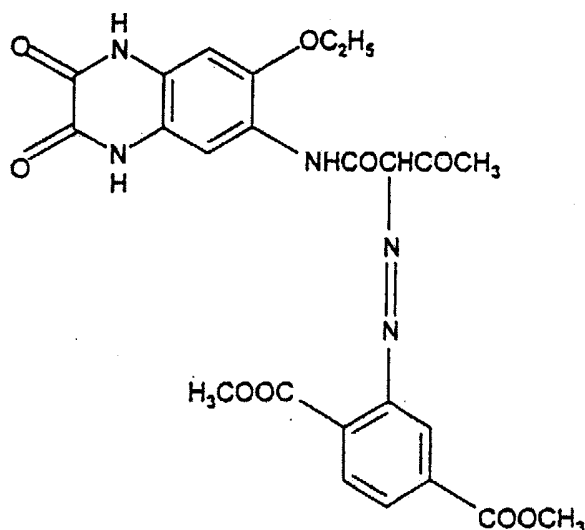
Příklad 15

15

0,5 mol dimethylesteru kyseliny aminotereftalové ve 400 ml vody a 150 ml 31% kyseliny chlorovodíkové se diazuluje 90,5 g roztoku dusitanu sodného (40%) při teplotě v rozmezí 0 až 10 °C a reakční směs se potom míchá po dobu jedné hodiny. Přebytek dusitanu se potom odstraní pomocí kyseliny amidosulfonové. Vyčiřený roztok diazoniové soli se při teplotě místnosti během 30 minut přikape k acetátem pufrované suspenzi 0,5 mol N-acetoacetyl-6-ethoxy-7-amino-chinoxalin-2,3-dionu za přítomnosti tenzidu, například ^RGenapol T 250. Jakmile je kopulace ukončena, zahřeje se reakční směs na teplotu 96 °C, přefiltruje se a promyje se do nepřítomnosti solí.

25

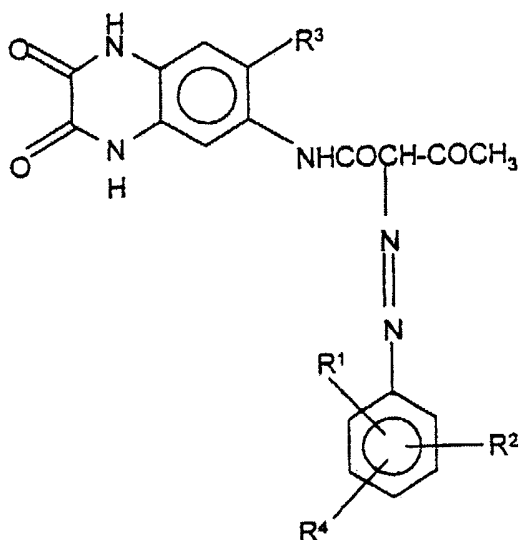
Vlhký filtrační koláč se suspenduje v N-methylpyrrolidonu, voda se oddestiluje a potom se zahřeje po dobu 2 hodin na teplotu 160 °C. Potom se ochladí na teplotu 70 °C, přefiltruje, usuší a rozemele. Získá se takto žlutý pigment vzorce



Pigmenty, získané podle příkladů 1 až 15, se dispergují standardním postupem „aqueous base coat“ a podrobí se obvyklým zkouškám pro zjištění stálosti přelakování s bílým lakem. Lakování
5 vykazuje nezávadnou stálost přelakování.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Chinoxalin-monoazo-acetarylidové pigmenty obecného vzorce I



(I) /

ve kterém

R^1 a R^2 jsou stejné nebo různé a značí atom chloru, COO-alkylovou skupinu s 1 až 4 uhlíkovými
atomy v alkyly, skupinu CONH_2 , CONCH_3 , $\text{CON}(\text{CH}_3)_2$ nebo $\text{SO}_2\text{NRR}'$,

příčemž

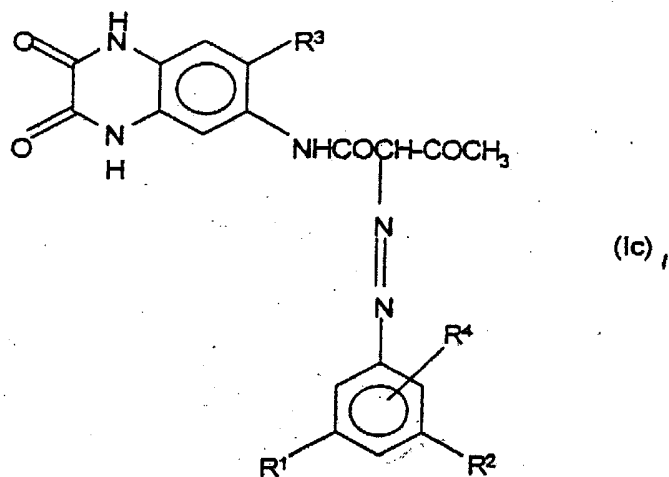
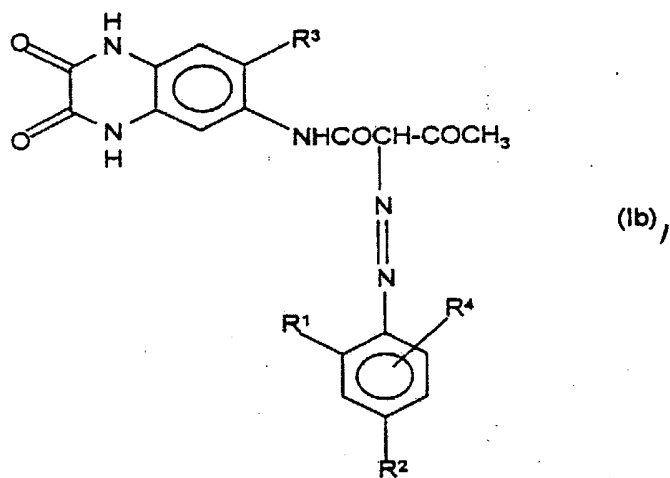
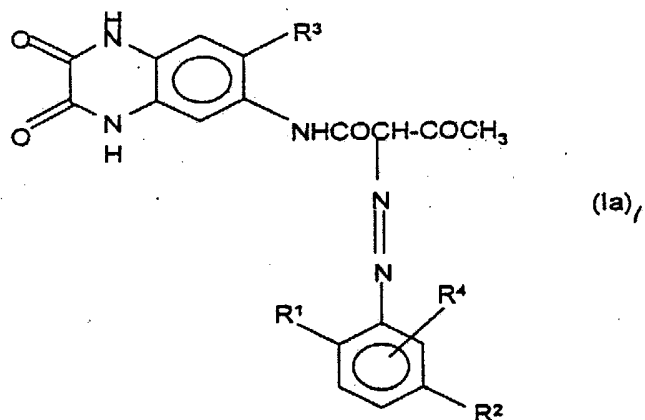
R a R' jsou stejné nebo různé a značí vodíkový atom, alkylovou skupinu s 1 až 4 uhlí-
kovými atomy, obzvláště methylovou a ethylovou skupinu, nebo fenylovou skupinu,

přičemž tato fenylová skupina může být substituovaná methylovou, ethylovou, methoxylovou nebo ethoxylovou skupinou nebo atomem halogenu,

R^3 značí vodíkový atom, methylovou skupinu, methoxyskupinu, ethoxyskupinu nebo atom chloru nebo bromu a

- 5 R^4 značí vodíkový atom, alkylovou skupinu s 1 až 3 uhlíkovými atomy nebo atom chloru nebo bromu.

2. Chinoxalin-monoazo-acetarylidové pigmenty podle nároku 1, obecných vzorců Ia, Ib nebo Ic



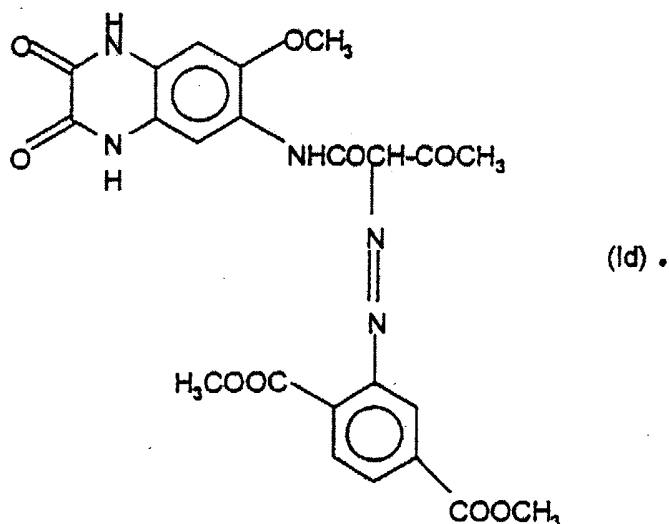
ve kterých

R^1 a R^2 značí skupinu COOCH_3 nebo COOC_2H_5 ,

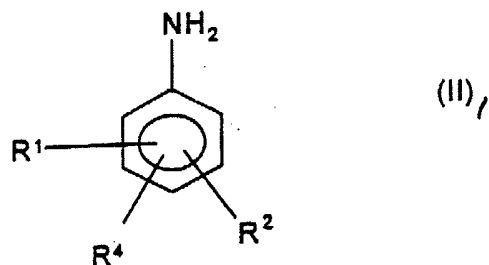
R^3 značí vodíkový atom, methylovou skupinu, methoxyskupinu nebo atom chloru a

5 R^4 značí vodíkový atom nebo methylovou skupinu.

3. Chinoxalin-monoazo-acetarylidové pigmenty podle nároku 1, obecného vzorce Id

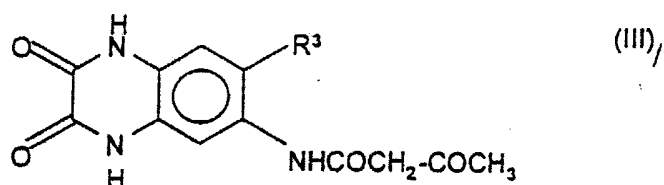


10 4. Způsob výroby chinoxalin-monoazo-acetarylidových pigmentů obecného vzorce I podle některého z nároků 1 až 3, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se amin obecného vzorce II



ve kterém mají R^1 , R^2 a R^4 výše uvedený význam,

15 diazotuje a v molárním poměru 1 : 0,9 až 1,1, výhodně 1 : 0,95 až 1,05 se kopuluje se sloučeninou obecného vzorce III



ve kterém má R^3 výše uvedený význam.

20 5. Způsob podle nároku 4, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se po kopulaci provádí dodatečné zpracování rozpouštědlem v dipolárním aprotickém rozpouštědle.

6. Způsob podle nároku 5, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že dipolárním aprotickým rozpouštědlem je amid kyseliny.

7. Způsob podle nároku 5, **vyznačující se tím**, že se dodatečné zpracování rozpouštědlem provádí v N-methylpyrrolidonu, dimethylformamidu, dimethylacetamidu, tetramethylmočovíně, dimethylsulfoxidu nebo sulfolanu.
- 5 8. Způsob podle některého z nároků 5 až 7, **vyznačující se tím**, že se dodatečné zpracování rozpouštědlem provádí při teplotě v rozmezí 100 až 170 °C.
- 10 9. Použití sloučenin obecného vzorce I podle jednoho nebo více z nároků 1 až 3 pro pigmentování vysokomolekulárních organických materiálů, laků, nátěrových hmot, tiskových barev, elektrografických tonerů a vývojek, triboelektricky nebo elektrokineticky stříkatelných prášků a práškových laků a inkoustů.
- 15 10. Použití podle nároku 9, kde vysokomolekulární organické médium je automobilový sériový lak.

20

Konec dokumentu
