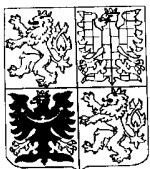


PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

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

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: 14.04.1999

(32) Datum podání prioritní přihlášky: 22.04.1998

(31) Číslo prioritní přihlášky: 1998/915

(33) Země priority: CH

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: 17.01.2001
(Věstník č. 1/2001)

(86) PCT číslo: PCT/EP99/02513

(87) PCT číslo zveřejnění: WO99/54332

(21) Číslo dokumentu:

2000 - 3883

(13) Druh dokumentu: A3

(51) Int. Cl. ⁷:

C 07 D 487/04

C 07 D 519/00

//(A 61 K 31/40, C 07 B 45/06)

(71) Přihlašovatel:

CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC.,
Basel, CH;

(72) Původce:

Hao Zhimin, Riehen, CH;
Rochat Alain Claude, Fribourg, CH;
Schlöder-Tebaldi Nancy, Matran, CH;

(74) Zástupce:

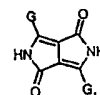
Kubát Jan Ing., Přístavní 24, Praha 7, 17000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

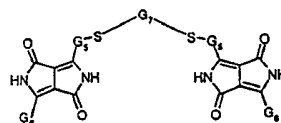
**Způsob přípravy alkylthio- nebo/a arylthio-
substituovaných diketodiarylpyrrolopyrrolů**

(57) Anotace:

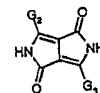
Příprava alkylthio- nebo/a alkylthio-substituovaných diketodiarylpyrrolopyrrolů obecného vzorce Ia a bis-diketodiarylpyrrolopyrrolů s dithio-můstkovou skupinou obecného vzorce Ib, reakcí halogenarylu s thiolem nebo thiolátem v případě přípravy sloučeniny obecného vzorce Ia nebo reakcí dvou halogenarylů s dithiolem nebo dithiolátem v případě přípravy sloučeniny obecného vzorce Ib, jejíž podstata spočívá v tom, že se uvede v reakci thiol nebo thiolát s halogendiketodiarylpyrrolopyrrolem obecného vzorce IIa, nebo se uvede v reakci dithiol nebo dithiolát se dvěma halogendiketodiarylpyrrolopyrroly obecného vzorce IIb, jako i nové diketodiarylpyrrolopyrroly a také bis-diketodiarylpyrrolopyrroly a kompozice obsahující diketodiarylpyrrolopyrroly obecného vzorce Ia připravené podle vynálezu a jejich použití.



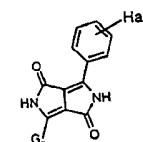
Ia



Ib



IIa



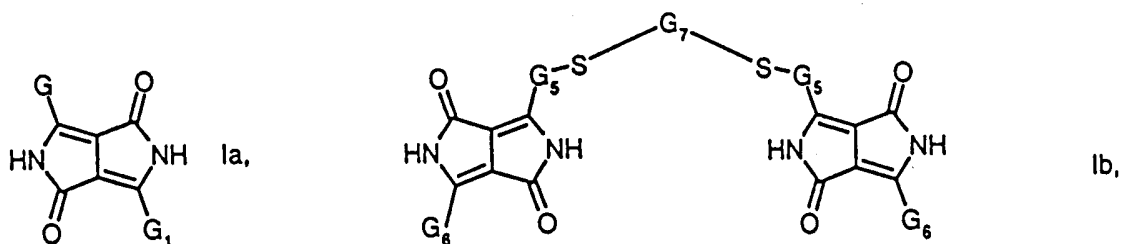
IIb

178145/KB

Způsob přípravy alkylthio- nebo/a arylthio-substituovaných diketodiarylpyrrolopyrrolů

Oblast techniky

Vynález se týká zlepšeného způsobu přípravy alkylthio- nebo/a arylthio-substituovaných diketodiarylpyrrolopyrrolů (DPP) obecného vzorce Ia a bis-diketodiarylpyrrolopyrrolů obsahujících dithio-můstkovou skupinu obecného vzorce Ib



přičemž v uvedeném vzorci Ia

G znamená fenylovou skupinu substituovanou alespoň jednou arylthio- nebo alkylthio-skupinou,

G₁ znamená G nebo karbocyklickou nebo heterocyklickou skupinu, a

v uvedeném vzorci Ib

G₅ znamená fenylenovou skupinu,

G₆ znamená G₁ avšak nikoliv G a

G₇ znamená alkylenovou nebo fenylenovou skupinu,

reakcí halogenarylu s thiolem nebo thiolátem v případě přípravy sloučeniny obecného vzorce Ia nebo reakcí dvou halogenarylů s dithiolem nebo dithiolátem v případě

přípravy sloučeniny obecného vzorce Ib..

Vynález se dále týká nových arylthio-substituovaných diketodiarylpyrrolopyrrolů, jejich použití a kompozic, které tyto diketodiarylpyrrolopyrroly obsahují.

Dosavadní stav techniky

V patentových dokumentech US 4,579,949 a US 4,490,542 se popisuje příprava diketodiarylpyrrolopyrrolů substituovaných alespoň jednou thioetherovou skupinou reakcí arylthio- nebo alkylthio-substituovaných benzonitrilů s estery kyseliny jantarové. Nedostatky této přípravy jsou nízké výtěžky v případě alkylthiodiketodiarylpyrrolopyrrolů s dlouhým řetězcem a nemožnost získat ve vodě rozpustné sloučeniny.

Reakce diketodiarylpyrrolopyrrolových pigmentů s thiolý provedená za účelem získání alkylthio- nebo arylthio-substituovaných diketodiarylpyrrolopyrrolů vede k neúplným konverzím v důsledku malé rozpustnosti těchto pigmentů.

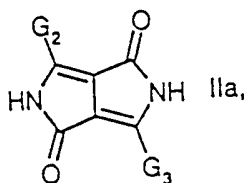
V Chemistry Letters 1978, 13-14 se uvádí, že neaktivované halogenaryly mohou být substituovány pouze v přítomnosti katalyzátorů.

Je proto cílem vynálezu poskytnout zlepšený způsob přípravy alkylthio- nebo/a arylthio-substituovaných diketodiarylpyrrolopyrrolů, který by zejména umožnil přípravu ve vodě rozpustných sloučenin a alkylthiodiketodiarylpyrrolopyrrolů s dlouhým řetězcem. Tento způsob by měl být zejména realizovatelný bez použití vysokých tlaků a katalyzátorů. Navíc by měla být ekonomie takového způsobu zaručena vysokými výtěžky. Kromě toho by vynález měl poskytnout nové thioether-substituované diketodiarylpyrrolopyrroly a také

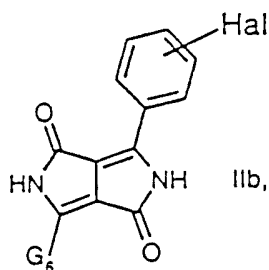
bis-diketodiarylpyrrolopyrroly obsahující dithioetherový můstek, které by mohly být použity v kompozici s vysokomolekulárními organickými látkami, zejména jako barviva. Kromě toho thioether-substituované diketodiarylpyrrolopyrroly by měly být schopné použití zejména ve funkci inhibitorů růstu krystalů nebo činidel zlepšujících reologii.

Podstata vynálezu

V souladu s výše uvedeným byl nyní nalezen výše definovaný způsob, který zahrnuje reakci thiolu nebo thiolátu s halogendiketodiarylpyrrolopyrrolem ("halo-DPP") obecného vzorce IIa



ve kterém G_2 znamená nesubstituovanou nebo substituovanou, halogenovanou fenylovou skupinu a G_3 znamená G_2 nebo G_1 , nebo reakci dithiolu nebo dithiolátu se dvěma halogendiketodiarylpyrrolopyrroly obecného vzorce IIb



ve kterém Hal znamená halogen, jakým je například fluor, chlor, brom nebo jod, výhodně chlor nebo brom, zejména chlor, přičemž Hal je zejména v poloze para fenylenové skupiny.

Obvykle se reakce zahájí uvedením thiolu nebo/a thiolátu nebo dithiolu nebo/a dithiolátu do styku s halogendiketodiarylpyrrolopyrrolem obecného vzorce IIa nebo IIb konvenčním způsobem, například smíšením uvedených výchozích látek anebo přidáním jedné výchozí látky po kapkách do druhé výchozí látky.

Při přípravě sloučenin obecného vzorce Ia se obecně použije molární poměr thiolu k halogendiketodiarylpyrrolopyrrolu obecného vzorce IIa v rozmezí od 0,1:1 do 20:1, výhodně v rozmezí od 2:1 do 5:1, zejména v rozmezí od 2,1:1 do 2,7:1, zatímco při přípravě sloučenin obecného vzorce Ib se obecně použije molární poměr dithiolu k halogendiketodiarylpyrrolopyrrolu obecného vzorce IIb v rozmezí od 0,5:1 do 20:1, výhodně v rozmezí od 0,5:1 do 5:1, zejména v rozmezí od 1:1 do 2,7:1.

Reakční teplota se výhodně použije v rozmezí od 323 do 453 K, výhodně v rozmezí od 333 do 433 K, zejména v rozmezí od 343 do 423 K a nejvýhodněji v rozmezí od 343 do 413 K.

Reakční tlak se zvolí v rozmezí od 70 kPa do 10 MPa, výhodně v rozmezí od 90 kPa do 5 MPa, přičemž obzvláště výhodně se uvedená reakce provádí za atmoaférického tlaku.

Reakční doba závisí na reaktivitě výchozích látek, zvolené reakční teplotě a na požadované míře konverze. Tato reakční doba se obvykle volí z rozmezí od 15 minut do 2 dnů.

V rámci výhodného provedení vynálezu se uvedená reakce provádí pod atmosférou inertního plynu, přičemž se v tomto ohledu s výhodou použije atmosféra dusíku nebo vzácného plynu, jakým je například helium nebo argon. Obzvláště výhodně se uvedená reakce provádí pod dusíkovou atmosférou.

Kromě toho může být uvedená reakce provedena v

přítomnosti nebo nepřítomnosti rozpouštědla., přičemž výhodněji se reakce provádí v přítomnosti rozpouštědla. Výhodnými rozpouštědly jsou organická rozpouštědla nebo směsi rozpouštědel, jako například aprotická rozpouštědla, zejména nevodná aprotická rozpouštědla. Aprotickými rozpouštědly mohou být apolární rozpouštědla, jako například benzen, chlorbenzen a chlorované uhlovodíky, nebo polární rozpouštědla. Obzvláště výhodnými rozpouštědly jsou polární rozpouštědla. Jako příklady použitelných polárních aprotických rozpouštědel lze uvést amidy, jako například hexamethylfosforamid, karboxamidy, jako například N,N'-dimethylformamid a N,N'-dimethylacetamid, nebo laktamy, jako například N-methylpyrrolidon, N-methyl-2-piperidon, 1,3-dimethyl-3,4,5,6-tetrahydro-3(1H)pyrimidinon nebo N-methyl-4-piperidon, nebo močovinové báze, jako například N,N'-dimethylethylenmočovina, N,N'-dimethylpropylenmočovina, a rovněž acetonitril, sulfolan, dimethylsulfoxid, nebo aromatická rozpouštědla, jako například nitrobenzen.

Výhodnými rozpouštědly jsou N,N'-dimethylformamid, N,N'-dimethylacetamid, dimethylsulfoxid, 1,3-dimethyl-3,4,5,6-tetrahydro-3(1H)pyrimidinon nebo N-methylpyrrolidon.

Hmotnostní poměr halogendiketodiarylpyrrolpyrrolu obecného vzorce IIa nebo halogendiketodiarylpyrrolpyrrolu obecného vzorce IIb k rozpouštědлу leží obecně v rozmezí od 0,5 do 10 % hmotn., výhodněji tento poměr leží v rozmezí od 1 do 5 % hmotn. a zejména tento poměr leží v rozmezí od 2 do 3 % hmotnosti.

V rámci dalšího výhodného provede vynálezu se uvedená reakce provádí v přítomnosti báze. Příklady vhodných bází zahrnují uhličitany alkalických kovů, například uhličitany sodný nebo uhličitany draselný, hydrogenuhličitany

alkalických kovů, jako například hydrogenuhlíčan sodný nebo hydrogenuhlíčan draselný, hydroxidy alkalických kovů, jako například hydroxid sodný nebo hydroxid draselný, alkalické kovy jako takové, například sodík nebo draslík, a rovněž aromatické báze, jako například pyridin, N,N'-dimethylaminopyridin nebo chinolin. Výhodnými bázemi jsou nevodné báze alkalických kovů a aromatické báze, zejména nevodné uhlíčitany alkalických kovů nebo nevodné hydrogenuhlíčitany alkalických kovů, přičemž mimořádně výhodnou bází je bezvodý uhlíčan draselný.

Molární poměr báze k thiolu nebo thiolátu obecně leží v rozmezí od 0,5:1 do 5:1, výhodně v rozmezí od 1:1 do 4:1, zejména v rozmezí od 1:1 do 3:1, zatímco molární poměr báze k dithiolu nebo dithiolátu leží obecně v rozmezí od 1:1 do 10:1, výhodně v rozmezí od 1:1 do 5:1 a zejména v rozmezí od 1:1 do 4:1.

V rámci výhodné formy provedení způsobu podle vynálezu se reakce provádí v přítomnosti rozpouštědla nebo směsi rozpouštědel a báze.

V případě, že je to žádoucí, může být reakce rovněž provedena v přítomnosti katalyzátorů, zejména katalyzátorů na bázi přechodových kovů, jejichž příklady jsou tetrakis(trifenylfosfin)palladium(0), tetrakis(trifenylfosfin)nikl(0), tetrakis(trifenylfosfin)platina(0) a tetrakis(trifenylfosfin)ruthenium(II)chlorid. Výhodně se uvedená reakce provádí bez katalyzátoru.

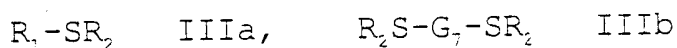
V případě, že se katalyzátor použije, potom se obecně použije v množství pohybujícím se v rozmezí od 0,001 do 10 % hmotnosti, vztaženo na hmotnost halogendiketodiarylpyrrolpyrrolu obecného vzorce IIa nebo IIb, a výhodně v rozmezí od 0,5 do 7 % hmotnosti, zejména v

rozmezí od 2 do 5 % hmotnosti, vztaženo na celkové množství reakčních složek.

Reakční směs může být zpracována obvyklými postupy, například filtrací a následným promytím zbytku na filtru a případným sušením získaného produktu. Získaný produkt může být tvořen buď jednou individuální sloučeninou nebo směsí různě substituovaných sloučen obecného vzorce Ia nebo směsí sestávající z halogendiketodiarylpyrrolopyrrolu obecného vzorce IIa a sloučeniny obecného vzorce Ia anebo také směsí tvořenou halogendiketodiarylpyrrolopyrrolem obecného vzorce IIb a sloučeninou obecného vzorce Ib nebo/a Ia.

Bylo zjištěno, že použitý thiol nebo thiolát může být tvořen libovolným známým thiolem nebo thiolátem, přičemž příklady těchto látek jsou substituované aryl- nebo alkylthioláty a je možné, že posledně uvedené sloučeniny mohou obsahovat přímý nebo rozvětvený řetězec, který může být zase nepřerušen nebo jednou nebo vícekrát přerušen heteroatomy.

V rámci výhodného provedení způsobu podle vynálezu se použije thiol nebo thiolát obecného vzorce IIIa nebo dithiol nebo dithiolát obecného vzorce IIIb



ve kterých

R_1 znamená alkylovou skupinu obsahující 1 až 30 uhlíkových atomů, která může být nepřerušená nebo přerušená jednou nebo vícekrát heteroatomy, jakými jsou například -O- nebo -S-, nebo skupinami -NH-, -C(O)O-, -O-C(O)- nebo -C(O)-NH-, a může být substituovaná nebo nesubstituovaná, nebo cykloalkylovou skupinu obsahující 5 až 12 uhlíkových

atomů nebo fenylovou skupinu, přičemž každá z těchto skupin může být nesubstituovaná nebo substituovaná,

R_2 znamená atom vodíku, kation ("M") alkalického kovu nebo organickou dusíkatou bázi, a

G. znamená alkylenovou skupinu obsahující 1 až 30 uhlíkových atomů, která může být nepřerušená nebo přerušená jednou nebo vícekrát heteroatomy, jakými jsou například -O- nebo -S-, nebo skupinami -NH-, -C(O)O-, -O-C(O)- nebo -C(O)-NH, a může být substituovaná nebo nesubstituovaná, nebo cykloalkylenovou skupinu obsahující 5 až 12 uhlíkových atomů nebo fenylenovou skupinu, přičemž každá z uvedených skupin může být substituovaná nebo nesubstituovaná.

Alkylovou skupinou obsahující 1 až 30 uhlíkových atomů je methylová skupina, ethylová skupina, propylová skupina, isopropylová skupina, n-butylová skupina, isobutylová skupina, sek.butylová skupina, terc.butylová skupina, n-pentylová skupina, sek.amylová skupina, terc.amylová skupina, hexylová skupina, 2,2-dimethylbutylová skupina, heptylová skupina, oktylová skupina, 2-ethylhexylová skupina, 1,1',3,3'-tetramethylbutylová skupina, nonylová skupina, decylová skupina, dodecylová skupina, tetradecylová skupina, hexadecylová skupina, oktadecylová skupina, eikosylová skupina, heneikosylová skupina, dokosylová skupina, tetrakosylová skupina, pentakosylová skupina, hexakosylová skupina, heptakosylová skupina, oktakosylová skupina nebo nonakosylová skupina, výhodně alkylová skupina obsahující 1 až 18 uhlíkových atomů, jako například methylová skupina, ethylová skupina, propylová skupina, isopropylová skupina, n-butylová skupina, isobutylová skupina, sek.butylová skupina, terc.butylová skupina, n-pentylová skupina, sek.amylová skupina, terc.amylová skupina, hexylová skupina, 2,2-dimethylbutylová skupina, heptylová skupina, oktylová skupina, 2-ethylhexylová skupina, 1,1',3,3'-tetramethylbutylová skupina, nonylová

skupina, decylová skupina, dodecylová skupina, tetradecylová skupina, hexadecylová skupina a oktaedecylová skupina, obzvláště výhodně alkylová skupina obsahují 8 až 18 uhlíkových atomů, jako například oktylová skupina, 2-ethylhexylová skupina, 1,1',3,3'-tetramethylbutylová skupina, nonylová skupina, decylová skupina, undecylová skupina, dodecylová skupina, tridecylová skupina, tetradecylová skupina, pentadecylová skupina, hexadecylová skupina, heptadecylová skupina nebo oktaedecylová skupina, nimořádně výhodně alkylová skupina obsahující 12 až 18 uhlíkových atomů, jako například dodecylová skupina, tridecylová skupina, tetradecylová skupina, pentadecylová skupina, hexadecylová skupina, heptadecylová skupina nebo oktaedecylová skupina, a mimořádně výhodně také alkylová skupina obsahující 1 až 8 uhlíkových atomů, jako například metylová skupina, ethylová skupina, propylová skupina, isopropylová skupina, n-butylová skupina, isobutylová skupina, sek.butylová skupina, terc.butylová skupina, n-pentylová skupina, sek.amylová skupina, terc.amylová skupina, hexylová skupina, 2,2'-dimethylbutylová skupina, heptylová skupina, oktylová skupina, 2-ethylhexylová skupina a 1,1',3,3'-tetramethylbutylová skupina.

Alkylenovou skupinou obsahující 1 až 30 uhlíkových atomů je methylenová skupina, ethylenová skupina, propylenová skupina, isopropylenová skupina, n-butylenová skupina, sek.butylenová skupina, terc.butylenová skupina, n-pentylenová skupina, sek.amylenová skupina, terc-amylenová skupina, hexylenová skupina, 2,2'-dimethylbutylenová skupina, heptylenová skupina, oktylenová skupina, 2-ethylhexylenová skupina, 1,1',3,3'-tetramethylbutylenová skupina, nonylenová skupina, decylenová skupina, dodecylenová skupina, tetradecylenová skupina, hexadecylenová skupina, oktaedecylenová skupina, eikosylenová skupina, heneikosylenová skupina, dokosylenová skupina,

tetrakosylenová skupina, pentacosylenová skupina,
 hexakosylenová skupina, heptacosylenová skupina,
 oktakosylenová skupina nebo nonacosylenová skupina, výhodně
 alkylenová skupina obsahující 1 až 18 uhlíkových atomů,
 jako například methylenová skupina, ethylenová skupina,
 propylenová skupina, isopropylenová skupina, n-butylenová
 skupina, isobutylenová skupina, sek.butylenová skupina,
 terc.butylenová skupina, n-pentylenová skupina,
 sek.amylenová skupina, terc.amylenová skupina, hexylenová
 skupina, 2,2'-dimethylbutylenová skupina, heptylenová
 skupina, oktylenová skupina, 2-ethylhexylenová skupina,
 1,1',3,3'-tetramethylbutylenová skupina, nonylenová
 skupina, decylenová skupina, dodecylenová skupina,
 tetradecylenová skupina, hexadecylenová skupina nebo
 oktadecylenová skupina, obzvláště výhodně alkylenová
 skupina obsahující 8 až 18 uhlíkových atomů, jako například
 oktylenová skupina, 2-ethylhexylenová skupina,
 1,1',3,3'-tetramethylbutylenová skupina, nonylenová
 skupina, decylenová skupina, dodecylenová skupina,
 tetradecylenová skupina, hexadecylenová skupina nebo
 oktadecylenová skupina, a také obzvláště výhodně alkylenová
 skupina obsahující 1 až 8 uhlíkových atomů, jako například
 methylenová skupina, ethylenová skupina, propylenová
 skupina, isopropylenová skupina, n-butylenová skupina,
 isobutylenová skupina, sek.butylenová skupina,
 terc.butylenová skupina, n-pentylenová skupina,,
 sek.amylenová skupina, terc.amylenová skupina, hexylenová
 skupina, 2,2'-dimethylbutylenová skupina, heptylenová
 skupina, oktylenová skupina, 2-ethylhexylenová skupina nebo
 1,1',3,3'-tetramethylbutylenová skupina.

Cykloalkylovou skupinou obsahující 5 až 12 uhlíkových
 atomů je například cyklopentylová skupina, cyklohexylová
 skupina, cykloheptylová skupina nebo cyklooktylová skupina,
 výhodně cykloalkylová skupina obsahující 5 nebo 6
 uhlíkových atomů, jako je cyklopentylová skupina nebo

cyklohexylová skupina.

Cykloalkylenovou skupinou obsahující 5 až 12 uhlíkových atomů, je například cyklopentylenová skupina, cyklohexylenová skupina, cykloheptylenová skupina nebo cyklooktylenová skupina, výhodně cykloalkylenová skupina obsahující 5 nebo 6 uhlíkových atomů, jako je cyklopentylenová skupina nebo cyklohexylenová skupina.

Alkylové skupiny obsahujícími alespoň 2 uhlíkové atomy ve významu obecných symbolů R_1 nebo G , mohou být jednou nebo vícekrát přerušeny členy, jakými jsou například $-O-$, $-NH-$, $-C(O)O-$, $-OC(O)-$, $-C(O)-NH-$, výhodně členy $-C(O)O-$ nebo $-C-$ a obzvláště výhodně členem $-C(O)O-$, přičemž se výhodně jedná o členem $-C(O)O-$ přerušenou alkylovou skupinu vzorce $-CH_2-C(O)O-CH_2CH_3$ nebo členem $-O-$ jednou přerušenou alkylovou skupinu, jakou je například skupina vzorce $-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_3$, anebo členem $-O-$ dvakrát přerušenou alkylovou skupinu, jakou je například skupina vzorce $-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_3$.

Kromě toho mohou být alkylová, cykloalkylová nebo fenylová skupina ve významu obecného symbolu R_1 substituována skupinami, mezi které například patří: alkylová skupina obsahující 1 až 18 uhlíkových atomů, OR_3 , $S-R_3$, $C(O)R_3$, $COOR_3$, $-OCOR_3$, SO_3R_3 , SO_2R_3 , PO_3R_3 , $Si(OR)_3$, skupiny solí, jako například $S-M$, $O-M$, $COOM$, SO_3M , PO_3M , $P(R_3)_3^+X^-$, $P((R_3)_2R_4)_3^+X^-$, NO_2 , $N(R_3)_3^+X^-$, $N((R_3)_2R_4)_3^+X^-$ nebo dusík-obsahující skupina, kde

R_3 a R_4 nezávisle jeden na druhém znamenají atom vodíku, alkylovou skupinu obsahující 1 až 18 uhlíkových atomů, zejména methylovou skupinu, ethylovou skupinu, propylovou skupinu, isopropylovou skupinu, n-butylovou skupinu, isobutylovou skupinu, sek.butylovou skupinu, terc.butylovou skupinu, n-pentylovou skupinu, sek.amylovou skupinu, terc.amylovou skupinu, hexylovou skupinu nebo

2,2-dimethylbutylovou skupinu, anebo cykloalkylovou skupinu obsahující 5 nebo 6 uhlíkových atomů nebo nesubstituovanou nebo R_1 -substituovanou fenylovou skupinu,

M znamená kation alkalického kovu, výhodně kation sodíku nebo draslíku,

X^- znamená halogenidový anion, například fluoridový, chloridový, bromidový nebo jodidový aniont, a

R_1 znamená atom vodíku, atom halogenu, jako například atom fluoru, atom chloru, atom bromu nebo atom jodu, alkylovou skupinu obsahující 1 až 8 uhlíkových atomů nebo nesubstituovanou nebo NR_3R_4 -substituovanou cykloalkylovou skupinu obsahující 5 nebo 6 uhlíkových atomů.

Výhodně OR_3 znamená skupinu OH, zatímco $S-R_3$ výhodně znamená skupinu SH.

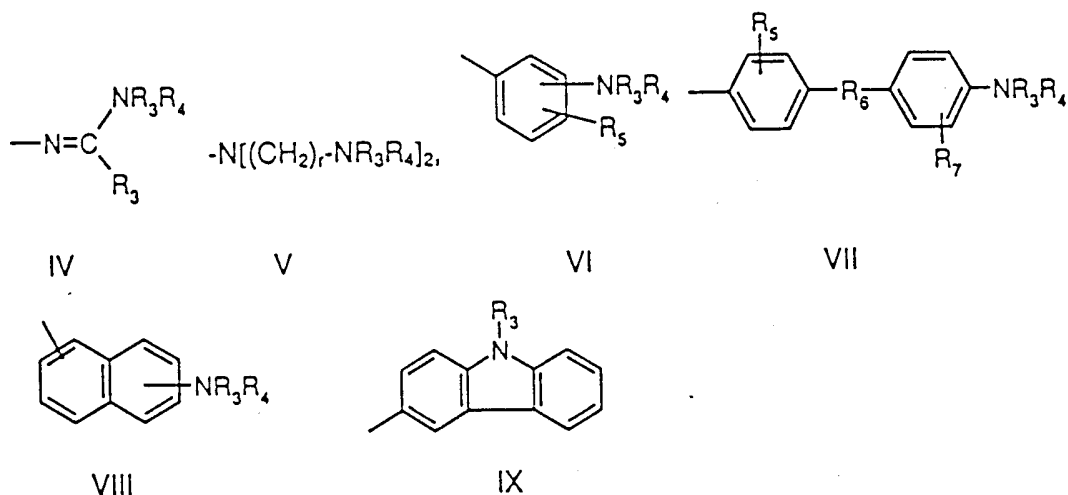
Výhodně skupina $COOR_3$ znamená $COOH$, $COOCH_3$, $COOC_2H_5$, $COOC_3H_7$, $COOC_4H_9$ a skupina $-OCOR_3$ výhodně znamená skupinu $-O-CO-C(CH_3)_2-CH_3$.

Výhodně skupina SO_3R_3 znamená SO_3H , $SO_3(C_2H_5)_2$, $SO_3(C_3H_7)_2$, SO_3CH_3 , $SO_3C_2H_5$, zatímco skupina SO_2R_3 výhodně znamená $SO_2(C_2H_5)_2$, $SO_2(C_3H_7)_2$ nebo SO_2CH_3 .

Skupina PO_3R_3 výhodně znamená PO_3H_2 , $PO_3(C_2H_5)_2$ nebo PO_3CH_3 .

Výhodné dusík-obsahující skupiny jsou zvoleny z množiny zahrnující NR_3R_4 , zejména NH_2 , NHR_3 nebo $N(R_3R_4)$, přičemž těmito skupinami výhodně jsou substituované alkylové skupiny, jako například $(R_3R_4)N$ -alkylová skupina, jejíž alkylový zbytek obsahuje 1 až 30 uhlíkových atomů, a zejména skupina $(CH_3)_2N-C_2H_5-$, přičemž výhodné dusík-obsahující skupiny jsou dále výhodně zvoleny z množiny zahrnující $CONHNH_2$, $CONHR_3$, $NHCOR_3$ a heterocyklickou skupinu a

skupinu zvolenou z množiny zahrnující skupiny obecných vzorců IV až IX



zejména skupinu obecného vzorce IV a V, přičemž v uvedených skupinách

R_1 nezávisle na R_7 znamená některý z významů uvedených pro R_7 ,

R_1 znamená přímou vazbu, $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$, $\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, $-\text{CH}=\text{N}-$, $\text{N}=\text{N}-$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{SO}-$, $-\text{SO}_2-$ nebo $-\text{NR}_3-$ a

n znamená nulu nebo celé číslo od 1 do 17.

Kromě toho může být alkylenová, cykloalkylenová nebo fenylenová skupina ve významu obecného symbolu G_7 substituována, například některou ze skupin, mezi které patří:

atomy halogenů, jako například atom fluoru, atom chloru, atom bromu nebo atom jodu, výhodně atom chloru nebo atom bromu a zejména atom chloru,

-E-alkylová skupina, jejíž alkylový zbytek obsahuje 1 až 18 uhlíkových atomů, a E znamená $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{NH}-$, $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$, $-\text{OC}(\text{O})-$, $-\text{NHC}(\text{O})-$, $-\text{C}(\text{O})\text{NH}-$ a

CN , NO_2 , CF_3 nebo alkylová skupina obsahující 1 až 18

uhlíkových atomů, která může být nepřerušená nebo přerušená jednou nebo několikrát heteroatomy, jakými jsou -O- nebo -S- nebo skupinami -NH-, -C(O)O-, -O-C(O)- nebo -C(O)-NH-.

V případě, že E znamená -O-, potom -O-alkylovou skupinou, jejíž alkylový zbytek obsahuje 1 až 18 uhlíkových atomů, může být methoxy-skupina, ethoxy-skupina, n-propoxy-skupina, isopropoxy-skupina, hexadecyloxy-skupina, nebo oktadecyloxy-skupina, výhodně methoxy-skupina nebo ethoxy-skupina a zejména methoxy-skupina.

V případě, že E znamená -S-, potom -S-alkylovou skupinou, jejíž alkylový zbytek obsahuje 1 až 18 uhlíkových atomů, může být methylmerkpto-skupina, ethylmerkpto-skupina, n-propylmerkpto-skupina, isopropylmerkpto-skupina, hexadecylmerkpto-skupina nebo oktadecylmerkpto-skupina, výhodně methylmerkpto-skupina nebo ethylmerkpto-skupina a zejména methylmerkpto-skupina.

V případě, že E znamená -NH-, potom -NH-alkylovou skupinou jejíž alkylový zbytek obsahuje 1 až 18 uhlíkových atomů, může být methylaminová skupina, ethylaminová skupina, n-propylaminová skupina, isopropylaminová skupina, hexadecylaminová skupina nebo oktadecylaminová skupina, výhodně methylaminová skupina nebo ethylaminová skupina a zejména methylaminová skupina.

V případě, že E znamená -C(O)O-, potom -C(O)O-alkylovou skupinou, jejíž alkylový zbytek obsahuje 1 až 18 uhlíkových atomů, může být methoxykarbonylová skupina, ethoxykarbonylová skupina, n-propoxykarbonylová skupina, isopropylkarbonylová skupina, hexadekoxykarbonylová skupina nebo oktadekoxykarbonylová skupina, výhodně methoxykarbonylová skupina nebo ethoxykarbonylová skupina a

zejména methoxykarbonylová skupina.

V případě, že E znamená $-OC(O)-$, potom $-OC(O)-$ alkylovou skupinou, jejíž alkylový zbytek obsahuje 1 až 18 uhlíkových atomů, může být methyl-, ethyl-, n-propyl-, isopropyl-, hexadecyl- nebo oktadecylesterová skupina, výhodně methyl- nebo ethylesterová skupina, zejména methylesterová skupina.

V případě, že E znamená $-C(O)NH-$, potom $-C(O)NH-$ alkylovou skupinou, jejíž alkylový zbytek obsahuje 1 až 18 uhlíkových atomů, může být methyaminokarbonylová skupina, ethylaminokarbonylová skupina, n-propylaminokarbonylová skupina, isopropylaminokarbonylová skupina, hexadecylaminokarbonylová skupina nebo oktadecylaminokarbonylová skupina, výhodně methyaminokarbonylová skupina nebo ethylaminokarbonylová skupina, zejména methyaminokarbonylová skupina.

V případě, že E znamená $-NHC(O)-$, potom $-NHC(O)-$ alkylovou skupinou, jejíž alkylový zbytek obsahuje 1 až 18 uhlíkových atomů, může být methylkarbonylaminová skupina, ethylkarbonylaminová skupina, n-propylkarbonylaminová skupina, isopropylkarbonylaminová skupina, hexadecylkarbonylaminová skupina nebo oktadecylkarbonylaminová skupina, výhodně methylkarbonylaminová skupina nebo ethylkarbonylaminová skupina, zejména methylkarbonylaminová skupina.

Výhodnými substituovaným alkylenovými skupinami ve významu obecného symbolu G, jsou symetricky substituované skupiny, jako například skupina $-(CH_2)_m-CH(C_1-C_{30}-alkyl)-(CH_2)_m$ nebo skupina $-(CH_2)_m-C(C_1-C_{30}-alkyl)_2-(CH_2)_m$, ve kterých m znamená celé číslo v rozmezí od 1 do 14, výhodně celé číslo v rozmezí od 3 do 8.

Výhodná substituovaná fenylenová skupina ve významu obecného substituentu G_1 obsahuje jeden nebo dva stejné nebo odlišné substituenty zvolené z množiny zahrnující atomy halogenu, alkylovou skupinu obsahující 1 až 18 uhlíkových atomů, -O-alkylovou skupinu, ve které alkylový zbytek obsahuje 1 až 18 uhlíkových atomů, -S-alkylovou skupinu, ve které alkylový zbytek obsahuje 1 až 18 uhlíkových atomů, -NH-alkylovou skupinu, ve které alkylový zbytek obsahuje 1 až 18 uhlíkových atomů, skupinu CN, skupinu NO_2 a skupinu CF_3 .

Heterocyklickou skupinou je například pětičlenná dusík-obsahující heterocyklická skupina, jakou je například imidazolylová skupina, pyrazolylová skupina, triazolylová skupina, pyrrolylová skupina, pyrrolidinylová skupina, oxazolylová skupina nebo thiazolylová skupina, šestičlenná dusík-obsahující skupina, jako například piperazinylová skupina, piperidinylová skupina, pyridinylová skupina nebo morfolinylová skupina, nebo bicyklická skupina, která zahrnuje v kondenzovaném uspořádání pětičlennou dusík-obsahující heterocyklickou skupinu a šestičlennou aromatickou kruhovou skupinu, jakou je například benzoxazolylová skupina, indolylová skupina, benzothiazolylová skupina, benzimidazolylová skupina nebo benzotriazolylová skupina.

Příklady vhodných organických dusíkatých bází ve významu obecného symbolu R_2 jsou pyridin, morfolin, N,N' -dimethylaminopyridin a chinolin.

Obzvláště výhodné jsou thioly, jakými jsou například alkyl-SH, ve kterém alkylový zbytek obsahuje 1 až 18 uhlíkových atomů, zejména $H-S-(CH_2)_n-CH_3$, kde n znamená celé číslo od 8 do 17, $H-S-CH_2COOC_2H_5$, $H-S-CH_2CH_2COOC_2H_5$, $H-S-(para-methylfenyl)$ a rovněž $H-S-(CH_2)_{n1}-NR_3R_4$, ve kterém $n1$ znamená celé číslo od 8 do 18, $H-S-(CH_2)_2N(CH_3)_2$, a také

thioláty, jako například sodné soli nebo draselné soli s aniontem S-alkyl , ve kterém alkylový zbytek obsahuje 1 až 18 uhlíkových atomů, $\text{S-(CH}_2)_2\text{-OH}$, $\text{S-CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$, $\text{S-(para-methylfenyl)}$, $\text{S-(para-hydroxyfenyl)}$ nebo $\text{S-(CH}_2)_2\text{N(CH}_3)_2$.

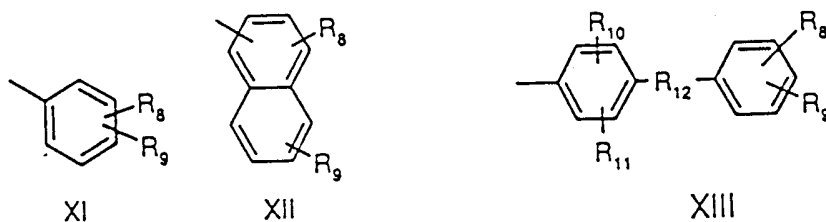
Obzvláště výhodnými dithioly jsou dithioly -S-alkylen-S- , ve kterém alkylenový zbytek obsahuje 1 až 18 uhlíkových atomů, zejména -S-alkylen-S- , ve kterém alkylenový zbytek obsahuje 3 až 8 uhlíkových atomů, jako například $\text{-S-(CH}_2)_3\text{-S-}$, $\text{-S-(CH}_2)_4\text{-S-}$, $\text{-S-(CH}_2)_5\text{-S-}$, $\text{-S-(CH}_2)_7\text{-S-}$ nebo $\text{-S-(CH}_2)_8\text{-S-}$, a zejména dithioly $\text{-S-(CH}_2)_3\text{-S-}$, $\text{-S-(CH}_2)_5\text{-S-}$ nebo $\text{-S-(CH}_2)_6\text{-S-}$.

Thioly, dithioly, thioláty a dithioláty obecných vzorců IIIa a IIIb jsou buď komerčně dostupné nebo připravitelné obecně známými způsoby pro přípravu thiolů, dithiolů, nebo thiolátů a dithiolátů (Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, sv. E11, str. 32-63, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1985; a J.L. Wardell, "Preparation of Thiols", S. Patai (ed.), The Chemistry of the thiol group, str. 163-269, John Wiley and Sons, London, New York, 1974).

V rámci způsobu podle vynálezu se použije halogendiketodiarylpyrrolopyrrol obecného vzorce IIa, ve kterém G_2 znamená halogenovanou fenylovou skupinu a G_3 znamená G_2 nebo G_1 a G_3 výhodně znamená G_2 nebo karbocyklickou nebo heterocyklickou skupinu a zejména znamená G_2 ; jinými slovy to znamená, že halogendiketodiarylpyrrolopyrrol obecného vzorce IIa je v tomto případě symetricky substituovaný halogendiketodiarylpyrrolopyrrol.

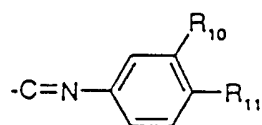
V případě, že G_3 nebo G_4 znamená G_1 , potom v úvahu připadající skupinou může být rovněž heterocyklická skupina, která odpovídá výše uvedené definici

heterocyklických skupin, a kterou je dodatečně pyrimidinová skupina, thiofenová skupina nebo furanová skupina, anebo jinak v úvahu připadající skupinou může být karbocyklická skupina obecného vzorce XI, XII nebo XIII



příčemž v uvedených obecných vzorcích

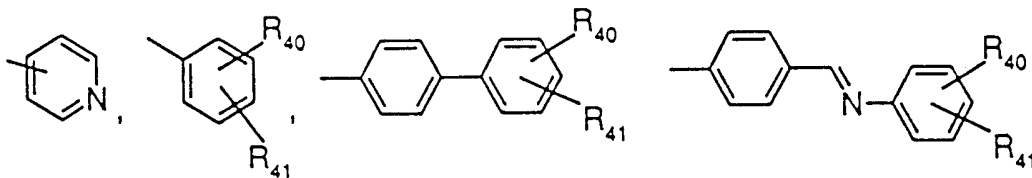
R_1 , R_2 , R_{10} a R_{11} nezávisle jeden na druhém znamenají atom vodíku, atom halogenu, jako například atom fluoru, atom chloru, atom bromu nebo atom jodu, nebo alkylovou skupinu obsahující 1 až 18 uhlíkových atomů, -E-alkylovou skupinu, ve které alkylový zbytek obsahuje 1 až 18 uhlíkových atomů, -CN, -NO₂, trifluormethylovou skupinu, cykloalkylovou skupinu obsahující 5 nebo 6 uhlíkových atomů nebo skupinu vzorce



a zejména atom vodíku, alkylovou skupinu obsahující 1 až 5 uhlíkových atomů, jako například methylovou skupinu, ethylovou skupinu, propylovou skupinu, isopropylovou skupinu, n-butylovou skupinu, isobutylovou skupinu, sek.butylovou skupinu, terc.butylovou skupinu, n-pentylovou skupinu, sek.amylovou skupinu, nebo atom halogenu, jako například atom chloru nebo atom bromu, a

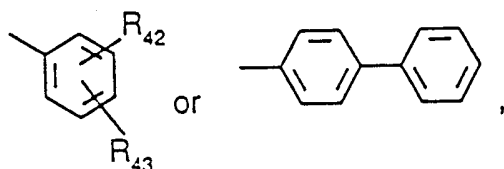
R_2 znamená jednoduchou vazbu, -CH₂-, -CH(CH₃)-, -C(CH₃)₂-, -CH=N-, -N=N-, -O-, -S-, -SO-, -SO₂- nebo -NR₃-.

Obzvláště výhodný je halogendiketodiarylpyrrolopyrrol obecného vzorce IIb, ve kterém G_1 znamená některou z následujících organických skupin



ve kterých R_{40} a R_{41} nezávisle jeden na druhém znamenají atom vodíku, atom halogenu, jako například atom fluoru, atom chloru, atom bromu nebo atom jodu, alkylovou skupinu obsahující 1 až 18 uhlíkových atomů, -E-alkylovou skupinu, ve které alkylový zbytek obsahuje 1 až 18 uhlíkových atomů, -CN, -NO₂ nebo trifluormethylovou skupinu.

Mimořádně výhodně G_1 znamená jednu z následujících organických skupin



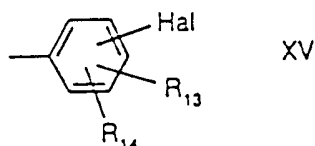
ve kterých R_{42} a R_{43} nezávisle jeden na druhém znamenají atom vodíku, atom chloru, methylovou skupinu, terc.butylovou skupinu nebo skupinu -CN.

V rámci výhodného provedení je použita halogenovaná fenylovou skupinou ve významu obecného substituentu G_2 skupina obecného vzorce XIV

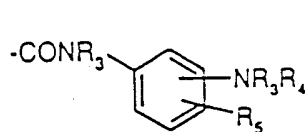


ve kterém Hal znamená atom halogenu, jako například atom fluoru, atom chloru, atom bromu nebo atom jodu, výhodně atom chloru nebo atom bromu. Výhodně se atom halogenu nachází v poloze para.

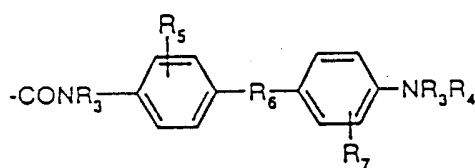
Je-li to žádoucí, může být halogenovanou fenylovou skupinou ve významu obecného symbolu G_2 skupina obecného vzorce XV



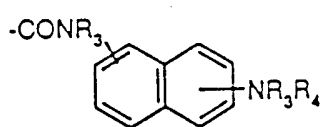
nesoucí navíc substituenty R_1 nebo R_2 , které nezávisle jeden na druhé znamenají atom vodíku, skupinu CN, trifluormethylovou skupinu, alkylovou skupinu obsahující 1 až 5 uhlíkových atomů, cykloalkylovou skupinu obsahující 5 nebo 6 uhlíkových atomů, -E-alkylovou skupinu, jejíž alkylový zbytek obsahuje 1 až 18 uhlíkových atomů, fenylovou skupinu, skupinu S- R_1 , amidovou skupinu, jako například skupinu -CONR $_3$ nebo následující amidové skupiny obecných vzorců XVI až XIX



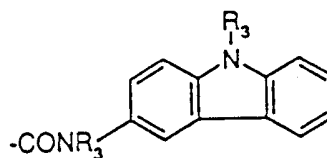
XVI



XVII



XVIII



XIX

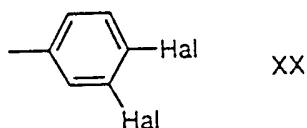
nebo amidové skupiny dusík-obsahujících heterocyklů, jako například 1-karbonylimidazolovou skupinu, 1-karbonylpyrazolovou skupinu, 1-karbonyltriazolovou

skupinu, 1-karbonylpyrrollovou skupinu,
 1-karbonylpyrrolidinovou skupinu,
 1-karbonylbenzimidazolovou skupinu nebo
 1-karbonylbenzotriazolovou skupinu, nebo atom halogenu,
 jako například atom fluoru, atom bromu, atom chloru nebo
 atom jodu.

Výhodně jsou R_1 a R_2 v polohách meta.

Výhodně R_1 znamená atom vodíku a R_2 znamená některý z
 výše uvedených substituentů, který je jiný než atom vodíku
 a který je v poloze meta.

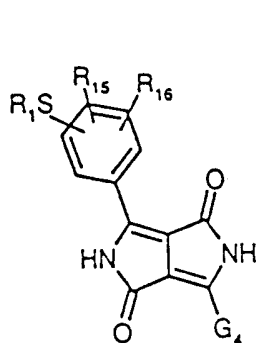
V rámci jiného výhodného provedení je halogenovanou
 fenylovou skupinou ve významu obecného substituentu G_2
 skupina obecného vzorce XX



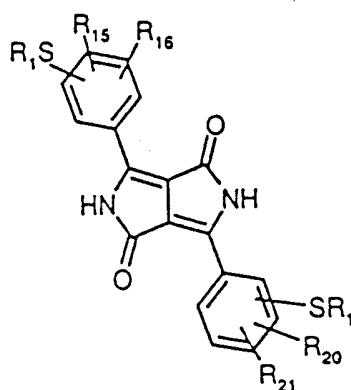
ve které Hal výhodně znamená atom fluoru, atom chloru, atom
 bromu nebo atom jodu, obzvláště výhodně atom chloru nebo
 atom bromu.

Halogendiketodiarylpyrrolopyrroly s odpovídajícím
 způsobem substituovanými skupinami jsou známe, například z
 patentových dokumentů US 5,484,943, US 5,616,725 nebo US
 5,200,528, anebo jsou připravitelné způsoby popsány v
 patentovém dokumentu US 4,579,949.

Další provedení vynálezu se týká nových
 diketodiarylpyrrolopyrrolů obecných vzorců XXI a XXX

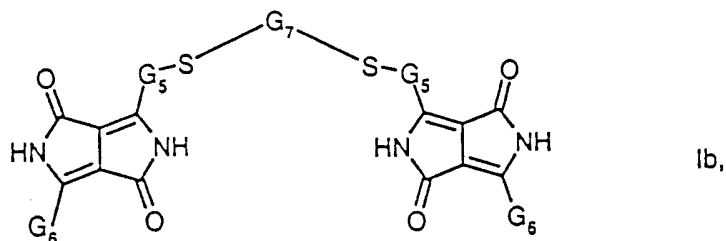


XXI



XXX

a nových bis-diketodiarylpyrrolopyrrolů obecného vzorce Ib



Ib.

přičemž v uvedených vzorcích R_1 , R_{15} , R_{20} a R_{21} nezávisle jeden na druhé znamenají atom vodíku nebo R_{13} nebo R_{14} , G_4 znamená karbocyklickou nebo heterocyklickou skupinu s výhradou spočívající v tom, že a) R_1 v obecném vzorci XXI neznamená fenylovou skupinu v případě, že R_1 a R_{15} znamenají atom vodíku a G_4 znamená fenylovou skupinu, a že b) R_1 v obecného vzorci XXX neznamená fenylenalkylovou skupinu, ve které alkylový zbytek obsahuje 1 až 4 uhlíkové atomy, nebo alkylovou skupinu obsahující 1 až 12 uhlíkových atomů v případě, že R_{15} , R_{20} a R_{21} znamenají atom vodíku, G_4 znamená fenylenovou skupinu, G_6 znamená karbocyklickou nebo heterocyklickou skupinu a G_7 znamená alkylenovou skupinu, cykloalkylenovou skupinu nebo fenylenovou skupinu.

Výhodnými diketodiarylpyrrolopyrroly obecného vzorce XXI nebo XXX jsou sloučeniny obecného vzorce XXI nebo XXX,

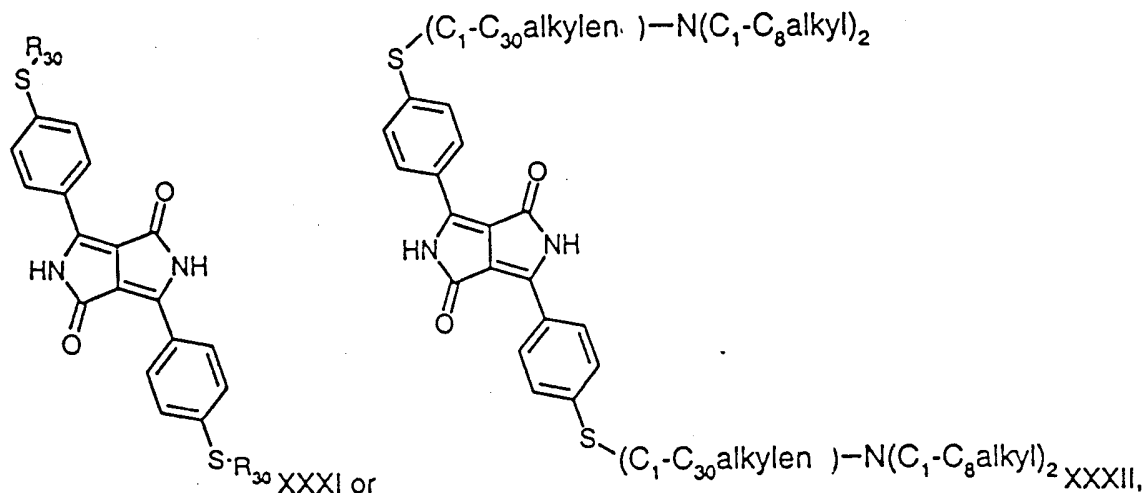
ve kterých R_1 znamená mono- nebo polysubstituovanou nebo nesubstituovanou alkylovou skupinu obsahující 1 až 30 uhlíkových atomů nebo fenylovou skupinu.

Obzvláště výhodně R_3 , R_4 , R_{20} a R_{21} znamenají atom vodíku a R_1 znamená alkylovou skupinu obsahující 1 až 18 uhlíkových atomů, jako například alkylovou skupinu obsahující 4 uhlíkové atomy, alkylovou skupinu obsahující 6 uhlíkových atomů, alkylovou skupinu obsahující 9 uhlíkových atomů nebo alkylovou skupinu obsahující 12 uhlíkových atomů, a rovněž skupinu $-(\text{para-fenylen})-\text{OH}$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{O})\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{O})\text{O}-\text{CH}_3$ nebo skupinu alkylen- $\text{N}(\text{R}_3, \text{R}_4)$, ve které alkylenový zbytek obsahuje 1 až 30 uhlíkových atomů, jako například skupinu $-(\text{C}_2\text{H}_5)-\text{N}(\text{CH}_3)_2$.

Obzvláště výhodné jsou sloučeniny obecného vzorce Ib, ve kterém G_5 znamená 1,4-fenylenovou skupinu a G_7 znamená n-propylenovou skupinu, n-butylenovou skupinu, n-pentylenovou skupinu, n-hexylenovou skupinu, n-heptylenovou skupinu nebo n-oktylenovou skupinu nebo substituovanou nebo nesubstituovanou fenylenovou skupinu a G_6 znamená nesubstituovanou nebo substituovanou fenylovou skupinu.

Mimořádně výhodné jsou sloučeniny obecného vzorce Ib, ve kterém G_5 znamená 1,4-fenylenovou skupinu a G_7 znamená n-propylenovou skupinu, n-butylenovou skupinu, n-pentylenovou skupinu, n-hexylenovou skupinu, n-heptylenovou skupinu nebo n-oktylenovou skupinu a G_6 znamená nesubstituovanou fenylovou skupinu.

Obzvláště zajímavé jsou sloučeniny obecného vzorce XXXI nebo XXXII



přičemž v uvedených vzorcích R_{30} znamená alkylovou skupinu obsahující 1 až 30 uhlíkových atomů, výhodně alkylovou skupinu obsahující 1 až 18 uhlíkových atomů, zejména alkylovou skupinu obsahující 5 až 18 uhlíkových atomů.

Další provedení vynálezu se týká kompozic obsahujících diketodiarylpyrrolopyrrol obecného vzorce Ib a halogendiketodiarylpyrrolopyrrol obecného I Ia, připravitelných způsobem podle vynálezu za použití stechiometrického množství thiolu nebo thiolátu obecného vzorce IIIa. Výhodně se thiol nebo thiolát obecného vzorce IIIa použije v molárním poměru, který leží v rozmezí od 0,1 do 49 %, vztaženo na celkové množství thiolu nebo thiolátu obecného vzorce IIIa a halogendiketodiarylpyrrolopyrrolu obecného vzorce I Ia.

Další provedení vynálezu se týká kompozic obsahujících alespoň dva odlišně substituované diketodiarylpyrrolopyrroly obecného vzorce Ia. Tyto kompozice jsou připravitelné buď reakcí alespoň dvou odlišně substituovaných halogendiketodihydropyrrolopyrrolů obecného vzorce I Ia s thiolem nebo thiolátem obecného vzorce IIIa nebo obráceně reakcí alespoň dvou odlišně substituovaných thiolů nebo thiolátů obecného vzorce IIIa s

halogendiketodiarylpyrrolopyrrolem obecného vzorce IIa.

Molární poměr thiolu nebo thiolátu obecného vzorce IIIa k odlišně substituovaným halogendiketodiarylpyrrolopyrrolům obecného vzorce IIa nebo odlišně substituovaných thiolů nebo thiolátů obecného vzorce IIIa k halogendiketodiarylpyrrolopyrrolu obecného vzorce IIa se obecně zvolí z rozmezí od 20:0,1 do 1:1, výhodně z rozmezí od 5:1 do 5:2.

Vzájemný molární poměr odlišně substituovaných halogendiketodiarylpyrrolopyrrolů obecného vzorce IIa se obecně zvolí z rozmezí od 0,1 do 99,9 mol.%, vztaženo na celkové množství odlišně substituovaných halogendiketodiarylpyrrolopyrrolů obecného vzorce IIa, přičemž výhodně se tento molární poměr zvolí z rozmezí od 20 do 80 mol.% a zejména z rozmezí od 40 do 60 mol.%.

Vzájemný molární poměr odlišně substituovaných thiolů nebo thiolátů obecného vzorce IIIa se obecně zvolí z rozmezí od 0,1 do 99,9 mol.%, vztaženo na celkové množství odlišně substituovaných thiolů nebo thiolátů obecného vzorce IIIa, přičemž výhodně se tento poměr zvolí z rozmezí od 20 do 80 mol.% a zejména z rozmezí od 40 do 60 mol.%.

Vynález se dále týká kompozic obsahujících diketodiarylpyrrolopyrrol obecného vzorce XXI nebo/a XXX nebo/a diketodiarylpyrrolopyrrolu obecného vzorce Ia nebo/a Ib adiketodiarylpyrrolopyrrol nebo diketodiarylpyrrolopyrrolový latentní pigment, ve kterých diketodiarylpyrrolopyrroly obecného vzorce XXI a Ia nebo XXX a Ib jsou odlišné. Diketodiarylpyrrolopyrrolové latentní pigmenty jsou popsány například v patentovém dokumentu US 5,616,725. V rámci výhodného provedení se molární poměr diketodiarylpyrrolopyrrolu obecného vzorce XXI nebo/a XXX k diketodiarylpyrrolopyrrolu,

diketodiarylpyrrolopyrrolu obecného vzorce Ia nebo Ib nebo diketodiarylpyrrolopyrrolovému latentnímu pigmentu zvolí z rozmezí od 0,1 do 99,9 mol.%, vztaženo na celkové množství diketodiarylpyrrolopyrrolu obecného vzorce XXI nebo XXX, diketodiarylpyrrolopyrrolu nebo diketodiarylpyrrolopyrrolového latentního pigmentu, přičež tento poměr se výhodně zvolí z rozmezí od 20 do 80 mol.% a zejména z rozmezí od 40 do 60 mol.%.

Uvedené kompozice podle vynálezu mohou být připraveny obvyklými metodami, například vzájemným smísením jednotlivých složek provedeným v souladu s obvyklými postupy, například provedeným způsobem, který je analogický se způsobem popsáným v patentovém dokumentu US 5,200,528.

Diketodiarylpyrrolopyrroly mohou být připraveny obvyklými způsoby, například způsobem, který je popsán v patentovém dokumentu US 5,200,528. Stejně tak mohou být diketodiarylpyrrolopyrrolové latentní pigmenty připraveny způsobem, který je analogický se způsobem popsáným v patentovém dokumentu US 5,561,232.

Vynález se dále týká použití diketodiarylpyrrolopyrrolu obecného vzorce Ia nebo/a Ib jako činidla zlepšujícího reologii nebo jako inhibitoru růstu krystalů.

Další provedení vynálezu se týká použití diketodiarylpyrrolopyrrolů obecného vzorce XXI nebo XXX jako činidla zlepšujícího reologii nebo jako inhibitoru růstu krystalů.

Vynález se dále týká činidla zlepšujícího reologii nebo inhibitoru růstu krystalů obsahujícího diketodiarylpyrrolopyrrol obecného vzorce Ia nebo/a Ib.

Při běžné praxi se činidla zlepšující reologii nebo

inhibitory růstu krystalů používají v kompozicích obsahující diketodiarylpyrrolopyrrol obecného vzorce Ia nebo/a Ib a diketodiarylpyrrolopyrrol nebo diketodiarylpyrrolopyrrolový latentní pigment.

Další provedení vynálezu se týká kompozic obsahujících diketodiarylpyrrolopyrrol obecného vzorce Ia nebo/a Ib a diketodiarylpyrrolopyrrol nebo diketodiarylpyrrolopyrrolový latentní pigment.

Vynález se dále týká způsobu zlepšení reologie nebo inhibice růstu krystalů, jehož podstata spočívá v tom, že zahrnuje vnesení účinného množství diketodiarylpyrrolopyrrolu obecného vzorce Ia nebo/a Ib do diketodiarylpyrrolopyrrolu nebo diketodiarylpyrrolopyrrolového latentního pigmentu.

Molární podíl diketodiarylpyrrolopyrrolu obecného vzorce Ia nebo/a Ib se obecně zvolí z rozmezí od 0,1 do 20 mol.%, vztaženo na celkové množství diketodiarylpyrrolopyrrolu obecného vzorce Ia nebo/a Ib a diketodiarylpyrrolopyrrolu nebo diketodiarylpyrrolopyrrolového latentního pigmentu.

Vynález se dále týká použití diketodiarylpyrrolopyrrolu obecného vzorce XXI nebo XXX nebo bis-diketodiarylpyrrolopyrrolu obecného vzorce Ib nebo kompozice obsahující diketodiarylpyrrolopyrrol obecného vzorce XXI nebo/a XXX nebo/a diketodiarylpyrrolopyrrol obecného vzorce Ia nebo/a Ib a diketodiarylpyrrolopyrrol nebo diketodiarylpyrrolopyrrolový pigment, přičemž diketodiarylpyrrolopyrroly obecného vzorce XXI a Ia nebo XXX a Ib jsou odlišné, pro vybarvení/pigmentování vysokomolekulárních organických látek.

Vynález se dále týká způsobu vybarvení/pigmentování

vysokomolekulárních organických látek, jehož podstata spočívá v tom, že se do uvedené vysokomolekulární látky zabuduje barevně účinné množství diketodiarylpyrrolopyrrolu obecného vzorce XXI nebo XXX nebo bis-diketodiarylpyrrolopyrrolu obecného vzorce Ib nebo kompozice obsahující diketodiarylpyrrolopyrrol obecného vzorce XXI nebo/a XXX nebo/a diketodiarylpyrrolopyrrol obecného vzorce Ia nebo/a Ib a diketodiarylpyrrolopyrrol nebo diketodiarylpyrrolopyrrolový latentní pigment, přičemž diketodiarylpyrrolopyrroly obecného vzorce XXI a Ia nebo XXX a Ib jsou odlišné, a to konvečními způsoby, mezi které patří například způsob popsáný v patentovém dokumentu US 5,200,528.

Vynález se dále týká kompozic obsahujících vysokomolekulární organickou látku a diketodiarylpyrrolopyrrol obecného vzorce XXI nebo XXX nebo bis-diketodiarylpyrrolopyrrol obecného vzorce Ib.

Obecně se hmotnostní podíl diketodiarylpyrrolopyrrolu obecného vzorce XXI nebo XXX nebo bis-diketodiarylpyrrolopyrrolu obecného vzorce Ib nebo kompozic podle vynálezu zvolí z rozmezí od 0,01 do 30 % hmotn., výhodně z rozmezí od 0,1 do 10 % hmotn., vztaženo na hmotnost vysokomolekulární organické látky.

Další výhodné provedení vynálezu se týká kompozic obsahujících vysokomolekulární organickou látku a diketodiarylpyrrolopyrrol obecného vzorce XXI nebo XXX nebo bis-diketodiarylpyrrolopyrrol obecného vzorce Ib a také kompozic obsahujících diketodiarylpyrrolopyrrol obecného vzorce XXI nebo XXX nebo bis-diketodiarylpyrrolopyrrol obecného vzorce Ib nebo/a vysokomolekulární organickou látku nebo/a diketodiarylpyrrolopyrrol obecného vzorce Ia a také kompozic obsahujících diketodiarylpyrrolopyrrol obecného vzorce XXI nebo XXX nebo/a vysokomolekulární organickou

látku nebo/a diketodiarylpyrrolopyrrol a také kompozic obsahujících diketodiarylpyrrolopyrrol obecného vzorce XXI nebo XXX nebo/a vysokomolekulární organickou látku nebo/a diketodiarylpyrrolopyrrolové latentní pigmenty a také

kompozic obsahujících diketodiarylpyrrolopyrrol obecného vzorce XXI nebo XXX nebo/a vysokomolekulární organickou látku nebo/a halogendiketodiarylpyrrolopyrrol obecného vzorce IIa a také

kompozic obsahujících diketodiarylpyrrolopyrrol obecného vzorce Ib nebo/a vysokomolekulární organickou látku nebo/a halogen-diketodiarylpyrrolopyrrol obecného vzorce IIb.

Uvedené vysokomolekulární organické látky mohou být přírodního nebo syntetického původu. Mohou například zahrnovat přírodní pryskyřice, vysýchavé oleje, kaučuk nebo kasein, nebo modifikované přírodní látky, jako například ethery nebo estery celulózy, acetát celulózy, propionát celulózy, acetobutyrate celulózy nebo nitrocelulózu, a zejména zcela syntetické organické polymery (termosety a termoplasty), které se získají adiční polymerací, polykondenzací nebo polyadicí. Ze skupiny adičně-polymeračních polymerů je zde možné především uvést polyolefiny, jako například polyethylen, polypropylen nebo polyisobutylen, a také substituované polyolefiny, jakými jsou například adiční polymery vinylchloridu, vinylacetátu, styrenu, akrylonitrilu, akrylátů nebo/a methakrylátů nebo butadienu, jakož i adiční kopolymery výše uvedených monomerů, zejména akrylonitril-butadien-styrenové kopolymery (ABS) nebo ethylen-vinylacetátové kopolymery (EVA).

Jako příklady polyadičních pryskyřic a polykondenzačních pryskyřic lze uvést kondenzační produkty formaldehydu s fenoly, které jsou známy jako fenolové pryskyřice, a kondenzační produkty formaldehydu s

močovinou, thiomočovinou a melaminem, které jsou známy jako aminové pryskyřice, polyestery používané jako filmotvorné pryskyřice, a to jak nasycené, jako například alkydové pryskyřice, tak i nenasycené, jako například maleátové pryskyřice, a rovněž lineární polyestery a polyamidy, jakož i silikony.

Výše uvedené vysokomolekulární organické látky mohou být přítomné jednotlivě nebo ve směsích, jako plastické hmoty nebo taveniny, které mohou být případně zvlákněny.

Uvedené látky mohou být rovněž přítomné ve formě jejich monomerů nebo v polymerovaném stavu v rozpuštěné formě, jako filmotvorné materiály nebo nátěrové materiály nebo tiskařské barvy, jako například lněnoolejná fermež, nitrocelulóza, alkydové pryskyřice, melaminové pryskyřice a močovinoformaldehydové pryskyřice nebo akrylové pryskyřice.

Vybarvení/pigmentování vysokomolekulárních organických látek diketodiarylpyrrolopyrroly obecného vzorce XXI nebo XXX nebo bis-diketodiarylpyrrolopyrrolem obecného vzorce Ib nebo kompozicí podle vynálezu, která uvedené diketodiarylpyrrolopyrroly obsahuje, se obecně provádí za použití rezultujícího surového produktu způsobu podle vynálezu nebo po příslušném kondicionování a následně úpravě, například takovým způsobem, že se diketodiarylpyrrolopyrrol obecného vzorce XXI nebo XXX nebo bis-diketodiarylpyrrolopyrrol obecného vzorce Ib nebo kompozice podle vynálezu obsahující uvedené diketodiarylpyrrolopyrroly jako takové nebo ve formě předsměsi přimísí k uvedeným substrátům za použití válcového mlýnu nebo jiného typu mlýnu nebo směšovacího zařízení. Takto vybarvený/pigmentovaný materiál se převede do požadované finální formy za použití o sobě známých technik, mezi které patří například kalandrování, kompresní formování, vytlačování, rozlévání nebo odlévání do forem

anebo vstřikovací formování. Často je žádoucí přidat k vysokomolekulárním organickým látkám před jejich formováním změkčovadla za účelem získání měkčených produktu s menší tuhostí nebo produktů majících menší křehkost. Příklady takových změkčovadel jsou estery kyseliny fosforečné, kyseliny ftalové nebo kyseliny sebakové. Uvedená změkčovadla mohou být zapracována do polymerů před zapracováním uvedených barvin nebo až po tomto zapracování. Rovněž je možné kromě diketodiarylpyrrolopyrrolu obecného vzorce XXI nebo XXX nebo bis-diketodiarylpyrrolopyrrolu obecného vzorce Ib přidat v požadovaném množství do uvedených vysokomolekulárních látek za účelem dosažení různých odstínů plniva nebo/a barevné složky, jakými jsou bílé, barevné nebo černé pigmenty.

Za účelem získání pigmentovaných nátěrových hmot nebo tiskařských barev se vysokomolekulární organické látky, diketodiarylpyrrolopyrroly obecného vzorce XXI nebo XXX nebo bis-diketodiarylpyrrolopyrroly obecného vzorce Ib nebo kompozice podle vynálezu, které uvedené diketodiarylpyrrolopyrroly obsahují, samotné nebo v kombinaci s přísadami, jakými jsou například plniva, další pigmenty, sikativa nebo změkčovadla, rozpustí nebo ve formě jemných částic dispergují v obvyklém organickém rozpouštědle nebo směsi rozpouštědel. V tomto ohledu lze rovněž postupovat tak, že se jednotlivé složky dispergují nebo rozpustí samostatně anebo se dvě nebo více složek rozpustí nebo disperguje odděleně a teprve potom se se všechny složky ve formě separátní roztoků nebo disperzí smísí dohromady.

Rezultující jasné vybarvené/pigmentované vysokomolekulární organické látky, mající například formu plastických hmot, vláken, nátěrových hmot a tiskařských barev, mají znamenitou kvalitu, pokud jde o intenzivní vybarvení, sytost barvy, dobrou dispergovatelnost, vysokou

odolnost proti účinkům krycích nátěrů, tepla, světla a povětrnostních vlivů a vysoký lesk.

Způsob podle vynálezu umožňuje přípravu širokého spektra thio-substituovaných diketodiarylpyrrolopyrrolů obecného vzorce Ia a dokonce alkylthio-diketodiarylpyrrolopyrrolů s dlouhým řetězcem a ve vodě rozpustných diketodiarylpyrrolopyrrolů, jakož i bis-diketodiarylpyrrolopyrrolů s dithio-můstkem obecného vzorce Ib. Diketodiarylpyrrolopyrroly obecného vzorce Ia, bis-diketodiarylpyrrolopyrroly obecného vzorce Ib a kompozice podle vynálezu obsahující diketodiarylpyrrolopyrrol obecného vzorce XXI nebo XXX jsou barvivy majícími vysoký lesk a průsvitnost. Diketodiarylpyrrolopyrroly obecného vzorce Ia a rovněž kompozice podle vynálezu obsahující diketodiarylpyrrolopyrrol obecného vzorce XXI nebo XXX jsou obzvláště vhodné pro inhibici růstu krystalů a zlepšení reologie. Uvedené nové sloučeniny nebo kompozice připravené způsobem podle vynálezu mají dobré antideformační vlastnosti ve vysokomolekulárních látkách, zejména v materiálech, které jsou zpracované vstříkovacím formováním za použití uvedených nových sloučenin nebo kompozic. Výhodnými vysokomolekulárními látkami jsou například polyolefiny. Zárukou dobré ekonomie způsobu podle vynálezu jsou vysoké výtěžky dosažené při tomto způsobu a jednoduchost tohoto způsobu, která umožňuje provádět tento způsob bez použití zvýšeného tlaku a bez použití katalyzátorů.

Příklady provedení

Příklad 1

Reakce 1-oktadekanthiolu s diketobis-(4-chlorfenyl)pyrrolopyrrolem (DPP vzorce XXII, =halo-DPP vzorce IIa, ve kterém

$G_2 = G_3 = \text{para-Cl-fenyl}$)

Roztok 17,19 g (60 mmolů) 1-oktadekanthiolu v 60 ml dimethylacetamidu (DMA) se po kapkách a pod dusíkovou atmosférou přidá k červené suspenzi 10,72 g (30 mmolů) DPP vzorce XXII a 9,95 g (72 mmolů) uhličitanu draselného ve 260 ml DMA. Získaná směs se potom zahřívá na teplotu 393 K po dobu 24 hodin, přičemž v průběhu této doby tato směs získá fialové zbarvení.

Zpracování a izolace

Reakční směs se ochladí na teplotu místnosti a potom nalije do 60 ml ledové vody. Vodná reakční směs se potom zfiltruje. Zbytek na filtru se promyje methanolem a potom vodou, načež se vysuší za vakua při teplotě 353 K. Takto se získá 24,37 g (94,7 % teoretického výtěžku) červeného pigmentu.

Příklady 2 až 10: viz níže uvedené tabulky 1, 2, 3 a 4.

Příklady 11 až 21

Postupuje se stejně jako v příkladu 1 s výjimkou spočívající v tom, že se na rozdíl od příkladu 1 místo DPP obecného vzorce XXII použije:

v příkladu 11: diketo-4,4'-dibrom(difenyl)pyrrolopyrrol (DPP vzorce IIa, ve kterém $G_2 = G_3 = \text{para-Br-fenyl}$);

v příkladech 12 a 13: diketo-4,4',3,3'-tetrachlor(difenyl)-pyrrolopyrrol obecného vzorce IIa, ve kterém $G_2 = G_3 = \text{para,meta-dichlorfenyl}$);

v příkladu 14: diketo-4-chlor(difenyl)pyrrolopyrrol (DPP vzorce IIa, ve kterém $G_2 = \text{para-chlorfenyl}$ a $G_1 = \text{fenyl}$ [$G_2 \neq G_1$]);

v příkladu 15: diketo-4-chlor-4-methyl(difenyl)pyrrolopyrrol(DPP vzorce IIa, ve kterém G_2 = parachlorfenyl a G_1 = paramethylfenyl [$G_2 \neq G_1$]);

v příkladu 16: diketo-4-chlor-4-terc.butyl(difenyl)pyrrolopyrrol (DPP vzorce IIa, ve kterém G_2 = para-chlorfenyl a G_1 = para-terc.butylfenyl [$G_2 \neq G_1$]);

v příkladu 17: diketo-4-chlor-4-fenyl(difenyl)pyrrolopyrrol (DPP vzorce IIa, ve kterém G_2 = para-chlorfenyl a G_1 = para-fenylfenyl [$G_2 \neq G_1$]);

V příkladu 18: diketo-3-brom(difenyl)pyrrolopyrrol (DPP vzorce IIa, ve kterém G_2 = meta-bromfenyl a G_1 = fenyl [$G_2 \neq G_1$]);

v příkladech 19 až 21 (příprava bis-DPP): diketo-4-chlor-4-fenyl(difenyl)pyrrolopyrrol (DPP vzorce IIb, ve kterém G_2 = para-chlorfenyl a G_1 = fenyl), přičemž

v příkladech 22 až 28 se postupuje stejně jako v příkladu 1 s výjimkou spočívající v tom, že se oproti příkladu 1 namísto DPP vzorce XXII použije:

v příkladu 22: (kompozice obsahující halo-DPP vzorce XXII a DPP vzorce IIa, ve kterém $G_2 = G_1$ = para-Cl-fenyl) thiol ve stechiometrickém množství vzhledem k halo-DPP vzorce XXII, a

v příkladu 23: se použije 1,3-dimethyl-3,4,5,6-tetrahydro-3(1H)pyrimidinon namísto rozpouštědla DMA a

v příkladech 24 až 28: se použijí různé báze.

Tabulka 1: Příklady 1-28, při kterých se postupuje analogicky jako v příkladu 1, přičemž jednotlivé výchozí látky, reakční parametry a výtěžky jsou uvedeny v tabulce.

Příklad	Množství DPP (g)	Thiol	Množství thiolu rozpuště- ného v v rozp.(ml)	Množství rozpouš- tědla (ml)	Báze	Množství báze (g)	Reakční dobu/ teplota (h)/(K)
1	10.72	1-oktadekan- thiol	17.19 g v 60 ml DMA	260 ml DMA	K ₂ CO ₃	9.95	24/393
2	10.72	2-merkapt- ethanol	4.21 ml v 40 ml DMA	260 ml DMA	K ₂ CO ₃	9.95	2/393
3	10.72	1-nonanthiol	9.62 ml v 40 ml DMA	260 ml DMA	K ₂ CO ₃	9.95	4.5/403
4	10.72	ethylthio- glykolát	7.24 g v 40 ml **DMSO	260 ml **DMSO	K ₂ CO ₃	9.95	19/371
5	10.72	p-methylthio fenol	7.45 g v 40 ml DMA	260 ml DMA	K ₂ CO ₃	9.95	18.5/383
6	10.72	4-merkapt- fenol	9.25 g v 40 ml DMA	260 ml DMA	K ₂ CO ₃	9.95	17/393- 403
7	10.02	1-propan- thiol	6.39 g v 30 ml DMA	230 ml DMA	K ₂ CO ₃	9.28	19.5/403
8	10.72	1-dodekan- thiol	15.18 g v 50 ml DMA	350 ml DMA	K ₂ CO ₃	10.36	16/393
9	5.36	2-dimethyl- aminoethan- thiol	6.37 g v 40 ml **DMSO	130 ml **DMSO	K ₂ CO ₃	4.98	22.5/383
10	5.36	1-hexan- thiol	3.55 g v 40 ml DMA	170 ml DMA	K ₂ CO ₃	4.98	18.3/393
11	5.35	1-oktade- kanthiol	10.32 g v 20 ml DMA	130 ml DMA	K ₂ CO ₃	4.98	6.25/413
12	2.34	1-nonan- thiol	5.29 v 10 ml DMA	70 ml DMA	K ₂ CO ₃	1.82	18.5/393

Tabulka 1 (pokračování)

Příklad	Množství DPP (g)	Thiol	Množství thiolu rozpuště- ného v v rozp.(ml)	Množství rozpouš- tědla (ml)	Báze	Množství báze (g)	Reakční dobu/ teplota (h)/(K)
13	2.34	1-nonanthiol	5.29 g v 10 ml DMSO**	80 ml DMSO**	K ₂ CO ₃	1.82	18.5/393
14	9.04	2-dimethyl- aminoethan- thiol	8.35 g v 30 ml DMSO**	250 ml DMSO**	K ₂ CO ₃	1.82	20/373
15	10.1	2-dimethyl- aminoethan- thiol	8.35 g v 30 ml DMSO**	250 ml DMSO**	K ₂ CO ₃	1.82	20/373
16	5.68	2-dimethyl- aminoethan- thiol	8.35 g v 30 ml DMSO**	250 ml DMSO**	K ₂ CO ₃	1.82	20/373
17	9.97	2-dimethyl- aminoethyn- thiol	8.35 g v 30 ml DMSO**	250 ml DMSO**	K ₂ CO ₃	1.82	20/373
18	4.04	1-oktadekan- thiol	6.3 g v 10 ml DMA	130 ml DMA	K ₂ CO ₃	3.65	6/403
19	4.84	1,3-propan- dithiol	1.62 g	100 ml DMA	K ₂ CO ₃	2.9	6/380
20	4.84	1,5-pentan- dithiol	2.04 g	100 ml DMA	K ₂ CO ₃	2.9	6/380
21	4.84	1,5-hexandi- thiol	1.41 g	100 ml DMA	K ₂ CO ₃	2.9	6/380
22	5.36	2-dimethyl- aminoethan- thiol	1.06 g v 20 ml DMSO	130 ml DMSO	K ₂ CO ₃	2.07	0.5/353
23	10.72	1-oktade- kanthiol	17.19 g v 60 ml ^	260 ml ^	K ₂ CO ₃	9.95	24/393

Tabulka 1 (pokračování)

Příklad	Množství DPP (g)	Thiol	Množství thiolu rozpuště- ného v v rozp.(ml)	Množství rozpouš- tědla (ml)	Báze	Množství báze (g)	Reakční dobu/ teplota (h)/(K)
24	10.72	1-oktadekan- thiol	17.19 g v 60 ml	260 ml	Na ₂ CO ₃	9.95	24/393
25	10.72	1-oktadekan- thiol	17.19 g v 60 ml	260 ml	KHCO ₃	9.95	24/393
26	10.72	1-oktadekan- thiol	17.19 g v 60 ml	260 ml	Na	9.95	24/393
27	10.72	1-oktadekan- thiol	17.19 g v 60 ml	260 ml	KOH	9.95	24/393
28	10.72	1-oktadekan- thiol	17.19 g v 60 ml	260 ml	NaOH	9.95	24/393

**) DMSO je dimethylsulfoxid

Λ) 1,3-dimethyl-3,4,5,6-tetrahydro-3(1H)pyrimidinon

Tabulka 2: Příklady 1 až 28, přičemž zpracování a izolace se provádí analogicky jako v příkladu 1

Příklad	Množství ledové vody (ml)	Methanol (ml)	Voda	Teplota sušení (K)	Výtěžek (g/% teorie, hmotn.)
1	600	+	+	353	24.37g/ 94.7%
2	600	300*	+	353	12.21g/ 92.4%
3	600	-	(1.5 l)	353	16.83 g/ 92.7%
4	600***	+	+	343	12.65 g/ 80.4%

Tabulka 2 (pokračování)

Příklad	Množství ledové vody (ml)	Methanol (ml)	Voda	Teplota sušení (K)	Výtěžek (g/ teorie, hmotn.)
5	600	+	(1 l)	343	14.96 g/ 93.4%
6	600	(150 ml)	-	343	15.17 g/ 94.2%
7	500	(1.5 l)	(1.5 l)	343	9.98 g/ 81.4%
8	700	(1 l)	(0.8 l)	353	19 g/ 92.1%
9	300	(1 l)	(0.5 l)	343	7.12 g/ 96.0%
10	300	(1 l)	(0.5 l)	343	7.11 g/ 91.0%
11	300	(1.5 l)****	(1 l)****	343	8.5 g/ 82.6%
12	200	-	(0.5 l)	343	1.82 g/ 49.1%
13	200	-	(0.5 l)	343	2.41 g/ 65.0%
14	500	+(1.5 l)	+(1 l)	343	10.6 g/ 96.7%
15	500	+(1.5 l)	+(1 l)	343	11.88 g/ 97.65%
16	500	(1.5 l)	(1 l)	343	6.6 g/ 98%
17	500	(1.5 l)	(1 l)	343	10.76 g/ 92%
18	300	(1.5 l)	(0.75 l)	343	5.74 g/ 91.1%
19	200	(0.5 l)	(0.2 l)	343	4.53 g/ 88.7%

Příklad	Množství ledové vody (ml)	Methanol (ml)	Voda	Teplota sušení (K)	Výtěžek (g/š teorie, hmotn.)
20	200	(0.5 l)	(0.2 l)	343	5.22 g/ 98.2%
21	200	(0.5 l)	(0.2 l)	343	5.27 g/ 97.2%
22	300	(0.5 l)		343	4.97 g
23	600	+	+	353	94%
24	600	+	+	353	99%
25	600	+	+	353	95%
26	600	+	+	353	96%
27	600	+	+	353	98%
28	600	+	+	353	99%

"+" znamená: složka je při reakci použita

"-" znamená: složka není při reakci použita

*Příklad 2: zbytek na filtru se vyjme 300 ml methanolu a získaná směs se míchá při teplotě místnosti (T 295 K) po dobu 12 hodin.; methanolicke reakční směs se zfiltruje a zbytek na filtru se promyje vodou.

***Příklad 4: reakční směs se nalije do 600 ml ledové vody a neutralizuje se kyselinou chlorovodíkovou k dosažení hodnoty pH 7; vodná reakční směs se zfiltruje a zbytek na filtru se promyje methanolem a vodou.

****Příklad 11: po promytí zbytku na filtru methanolem a potom vodou se tento zbytek smísí s ethylacetátem a získaná směs se zahřívá na teplotu varu a míchá po dobu 2 hodin; reakční směs se potom zfiltruje a zbytek na filtru se

vysuší za vakua při teplotě 343 K.

*****Příklady 12 a 13: po promytí zbytku na filtru vodou se tento zbytek smísí s ethylacetátem, směs se zahřívá na teplotu varu za míchání po dobu 6 hodin; reakční směs se potom zfiltruje a zbytek na filtru se vysuší za vakua při teplotě 343 K.

*****Příklady 19 až 21: postupuje se jako v ***** s výjimkou spočívající v tom, že se namísto ethylacetátu použije DMA.

*****Příklad 22: po promytí zbytku na filtru vodou se tento zbytek smísí s 300 ml směsí ethanolu a vody v objemovém poměru 1:1 a získaná směs se míchá při teplotě místnosti; reakční směs se potom zfiltruje a zbytek na filtru se promyje 300 ml methanolu a potom 300 ml vody, načež se vysuší za vakua při teplotě 343 K.

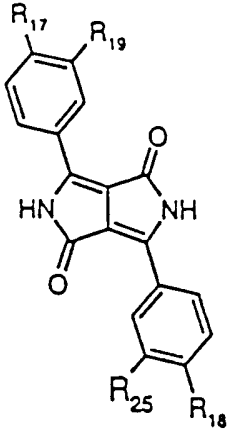
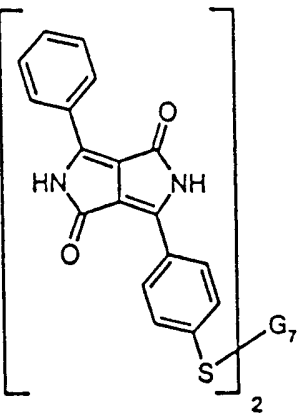
Tabulka 3: Elementární analýzy produktů z příkladů 1 až 21

	Analýza	C	H	N	Cl	S
Příklad 1	vypočteno	75.65%	9.87%	3.27%	-	7.48%
	nalezeno	75.61%	9.67%	3.38%	-	7.46%
Příklad 2	vypočteno	59.98%	4.58%	6.36%	-	14.56%
	nalezeno	59.67%	4.66%	6.25%	-	14.66%
Příklad 3	vypočteno	71.48%	8.00%	4.63%	-	10.60%
	nalezeno	71.40%	8.10%	4.38%	-	10.46%
Příklad 4	vypočteno	59.53%	4.61%	5.34%	-	12.22%
	nalezeno	59.74%	4.16%	6.05%	-	12.22%
Příklad 5	vypočteno	72.16%	4.54%	5.26%	-	12.04%
	nalezeno	72.25%	4.54%	5.25%	-	11.96%
Příklad 6	vypočteno	67.15%	3.76%	5.22%	-	11.95%
	nalezeno	65.73%	4.19%	5.52%	-	11.24%
Příklad 7	vypočteno	66.03%	5.54%	6.42%	-	14.69%
	nalezeno	66.17%	5.43%	6.66%	-	14.75%
Příklad 8	vypočteno	73.21%	8.87%	4.07%	-	9.31%
	nalezeno	73.08%	8.49%	4.11%	-	9.28%
Příklad 9	vypočteno	63.13%	6.11%	11.33%	-	12.96%
	nalezeno	63.17%	6.13%	10.73%	-	13.03%
Příklad 10	vypočteno	69.19%	6.97%	5.38%	-	12.31%
	nalezeno	69.96%	6.88%	5.64%	-	11.49%
Příklad 11	vypočteno	75.65%	9.87%	3.27%	-	7.48%
	nalezeno	75.63%	9.84%	3.36%	-	7.30%
Příklad 12	vypočteno	64.17%	6.88%	4.16%	10.52%	9.52%
	nalezeno	63.66%	6.83%	4.35%	10.68%	9.07%
Příklad 13	vypočteno	69.19%	6.97%	5.38%		12.31%
	nalezeno	69.96%	6.88%	5.64%		11.49%
Příklad 14	vypočteno	69.19%	6.97%	5.38%		12.31%
	nalezeno	69.96%	6.88%	5.64%		11.49%

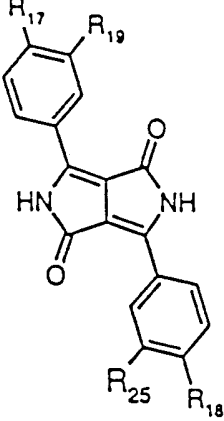
Tabulka 3 (pokračování)

	Analýza	C	H	N	Cl	S
Příklad 15	vypočteno	69.19%	6.97%	5.38%		12.31%
	nalezeno	69.96%	6.88%	5.64%		11.49%
Příklad 16	vypočteno	69.19%	6.97%	5.38%		12.31%
	nalezeno	69.96%	6.88%	5.64%		11.49%
Příklad 17	vypočteno	69.19%	6.97%	5.38%		12.31%
	nalezeno	69.96%	6.88%	5.64%		11.49%
Příklad 18	vypočteno	69.19%	6.97%	5.38%		12.31%
	nalezeno	69.96%	6.88%	5.64%		11.49%
Příklad 19	vypočteno	68.81%	4.15%	8.23%		9.42%
	nalezeno	68.82%	3.99%	8.37%		9.56%
Příklad 20	vypočteno	69.47%	4.55%	7.9%		9.05%
	nalezeno	69.32%	4.71%	7.86%		9.52%
Příklad 21	vypočteno	69.79%	4.74%	7.75%		8.87%
	nalezeno	69.32%	4.63%	7.67%		9.43%

Tabulka 4: Seznam sloučenin z příkladů 1 až 28

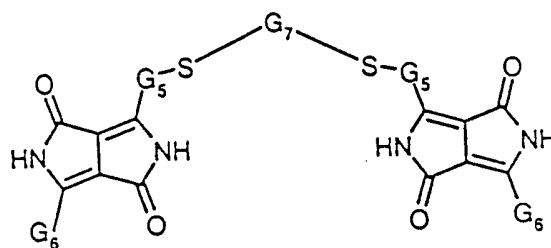
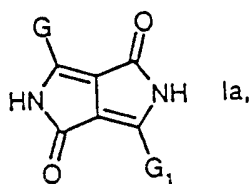
	Příklady		Příklady
$R_{17}, R_{18} = -S-(CH_2)_{17}CH_3$ $R_{19}, R_{25} = H$	1, 23-28 a 22 (příklad 22: kom- pozice s halo- DPP)	$G_7 = \text{propylen}$	19
$R_{17}, R_{18} = -S-(CH_2)_2-OH$ $R_{19}, R_{25} = H$	2	$G_7 = \text{pentylen}$	20
$R_{17}, R_{18} = -S-(CH_2)_8CH_3$ $R_{19}, R_{25} = H$	3	$G_7 = \text{hexylen}$	21
$R_{17}, R_{18} = -S-CH_2-COO-CH_2CH_3$ $R_{19}, R_{25} = H$	4		
$R_{17}, R_{18} = -S-\text{fenyl-(para-methyl)}$ $R_{19}, R_{25} = H$	5		
$R_{17}, R_{18} = -S-\text{fenyl-(para-hydroxy)}$ $R_{19}, R_{25} = H$	6		
$R_{17}, R_{18} = -S-(CH_2)_2CH_3$ $R_{19}, R_{25} = H$	7		
$R_{17}, R_{18} = -S-(CH_2)_{11}CH_3$			

Tabulka 4 (pokračování)

	Příklady
$R_{17}, R_{18} = -S-(CH_2)_2N(CH_3)_2$ $R_{19}, R_{25} = H$	9
$R_{17}, R_{18} = -S-(CH_2)_5CH_3$ $R_{19}, R_{25} = H$	10
$R_{17}, R_{18} = -S-(CH_2)_{17}CH_3$ $R_{19}, R_{25} = H$	11
$R_{17}, R_{18} = -S-(CH_2)_8CH_3$ $R_{19}, R_{25} = Cl$	12, 13
$R_{17} = -S-(CH_2)_2N(CH_3)_2$ $R_{19}, R_{25}, R_{18} = H$	14
$R_{17} = -S-(CH_2)_2N(CH_3)_2$ $R_{19}, R_{25} = H$ $R_{18} = -CH_3$	15
$R_{17} = -S-(CH_2)_2N(CH_3)_2$ $R_{19}, R_{25} = H$ $R_{18} = -C(CH_3)_3$	16
$R_{17} = -S-(CH_2)_2N(CH_3)_2$ $R_{19}, R_{25} = H$ $R_{18} = \text{fenyl}$	17
$R_{19} = -S-(CH_2)_{17}CH_3$ $R_{17}, R_{25}, R_{18} = H$	18

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob přípravy alkylthio- nebo/a arylthio-substituovaného diketodiarylpyrrolopyrrolu (DPP) obecného vzorce Ia nebo bis-diketodiarylpyrrolopyrrolu s dithio-můstkovou skupinou (bis-DPP) obecného vzorce Ib



příčemž v obecném vzorci Ia

G znamená fenylovou skupinu substituovanou alespoň jednou arylthio- nebo alkylthio-skupinou a

G₁ znamená G nebo karbocyklickou nebo heterocyklickou skupinu a

v obecném vzorci Ib

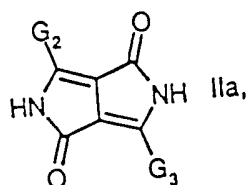
G₂ znamená fenylenovou skupinu,

G₃ znamená G₁ avšak nikoliv G a

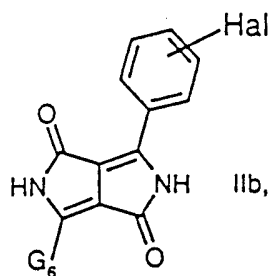
G₇ znamená alkýlenovou, cykloalkýlenovou nebo fenylenovou skupinu,

reakcí halogenarylu s thiolem nebo thiolátem v případě přípravy sloučeniny obecného vzorce Ia a reakcí dvou halogenarylů s dithiolem nebo dithiolátem v případě přípravy sloučeniny obecného vzorce Ib, v y z n a č e n ý

t í m, že se uvede v reakci thiol nebo thiolát s halogendiketodiarylpyrrolopyrrolem (halo-DPP) obecného vzorce IIa

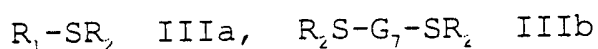


ve kterém G_2 znamená halogenovanou fenylovou skupinu a G_3 znamená G_2 nebo G_1 , nebo se uvede v reakci dithiol nebo dithiolát se dvěma halogendiketodiarylpyrrolopyrroly obecného vzorce IIb



ve kterém Hal znamená atom halogenu, jako například atom fluoru, atom chloru, atom bromu nebo atom jodu.

2. Způsob podle nároku 1, v y z n a č e n ý t í m, že použitým thiolem nebo thiolátem je sloučenina obecného vzorce IIIa nebo dithiol nebo dithiolát obecného vzorce IIIb



ve kterém

R_1 znamená alkylovou skupinu obsahující 1 až 30 uhlíkových atomů, která může být nepřerušena nebo jednou nebo několikrát přerušena heteroatomy, jakými jsou -O- nebo -S-, nebo skupinami -NH-, -C(O)O-, -O-C(O)- nebo -C(O)-NH-, a která může být substituovaná nebo nesubstituovaná, nebo cykloalkylovou skupinu obsahující 5 až 12 uhlíkových atomů nebo fenylovou skupinu, které mohou být substituované nebo nesubstituované,

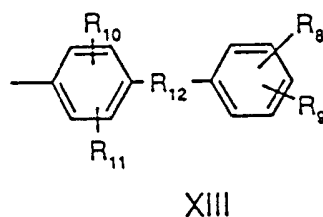
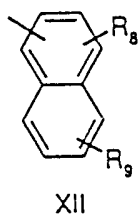
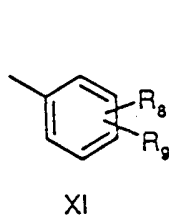
R_2 znamená atom vodíku, kation (M) alkalického kovu nebo dusíkatou organickou bázi, a

G_1 znamená alkylenovou skupinu obsahující 1 až 30 uhlíkových atomů, která může být nepřerušena nebo jednou nebo několikrát přerušena heteroatomy, jakými jsou -O- nebo -S-, nebo skupinami -NH-, -C(O)O-, -O-C(O)- nebo -C(O)-NH-, a která může být substituovaná nebo nesubstituovaná, cykloalkylenovou skupinu obsahující 5 až 12 uhlíkových atomů nebo fenylenovou skupinu, které mohou být substituované nebo nesubstituované.

3. Způsob podle nároku 2, v y z n a č e n ý t í m, že substituenty alkylové skupiny, cykloalkylové skupiny nebo fenylové skupiny jsou alkylová skupina obsahující 1 až 18 uhlíkových atomů, OR_3 , $S-R_3$, $C(O)R_3$, $COOR_3$, $-OCOR_3$, SO_3R_3 , SO_2R_3 , PO_3R_3 , $Si(OR)_3$, solná skupina $S-M$, $O-M$, $COOM$, SO_3M , PO_3M , $P(R_3)_3^+X^-$, $P((R_3)_2R_4)_3^+X^-$, NO_2 , $N(R_3)_3^+X^-$, $N((R_3)_2R_4)_3^+X^-$ nebo dusík obsahující skupina, přičemž v uvedených substituentových skupinách R_3 a R_4 nezávisle jeden na druhém znamenají atom vodíku, alkylovou skupinu obsahující 1 až 18 uhlíkových atomů, cykloalkylovou skupinu obsahující 5 až 6 uhlíkových atomů nebo nesubstituovanou nebo R_7 -substituovanou fenylovou skupinu, M znamená kation alkalického kovu, výhodně kation sodíku nebo draslíku, X^- znamená halogenidový aniont, jakým je například fluoridový, chloridový, bromidový nebo jodidový aniont, a R_7 znamená

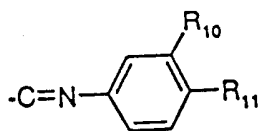
atom vodíku, atom halogenu, jako například atom fluoru, atom chloru, atom bromu nebo atom jodu, alkylovou skupinu obsahující 1 až 8 uhlíkových atomů nebo nesubstituovanou nebo skupinou NR_3R_4 substituovanou cykloalkylovou skupinu obsahující 5 nebo 6 uhlíkových atomů.

4. Způsob podle nároku 1, v y z n a č e n ý t í m, že G_2 v halogendiketodiarylpyrrolopyrrolu obecného vzorce IIa znamená nesubstituovanou nebo substituovanou, halogenovanou fenylovou skupinu a G_3 znamená G_2 nebo G_1 , nebo G_6 v halogendiketodiarylpyrrolopyrrolu obecného vzorce IIb znamená G_1 , přičemž G_1 znamená heterocyklickou skupinu nebo karbocyklickou skupinu obecných vzorců XI, XII, XIII



ve kterých

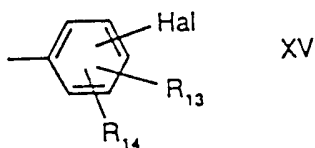
R_2 , R_3 , R_{10} a R_{11} nezávisle jeden na druhém znamenají atom vodíku, atom halogenu, jako například atom fluoru, atom chloru, atom bromu nebo atom jodu, alkylovou skupinu obsahující 1 až 18 uhlíkových atomů, -E-alkylovou skupinu, ve které alkylový zbytek obsahuje 1 až 18 uhlíkových atomů, skupinu $-\text{CN}$, skupinu $-\text{NO}_2$, trifluormethylovou skupinu, cykloalkylovou skupinu obsahující 5 nebo 6 uhlíkových atomů nebo skupinu



přičemž E znamená -O-, -S-, -NH-, -C(O)O-, -OC(O)-, -(CO)NH-, -NHC(O)-, a

R_2 znamená jednoduchou vazbu, $-CH_2-$, $-CH(CH_3)-$, $-C(CH_3)_2-$, $-CH=N-$, $-O-$, $-S-$, $-SO-$, $-SO_2-$ nebo $-NR_3-$.

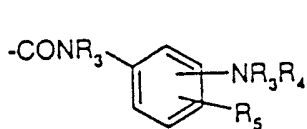
5. Způsob podle nároku 1 nebo 4, v y z n a č e n ý
t í m, že G_2 znamená skupinu obecného vzorce XV



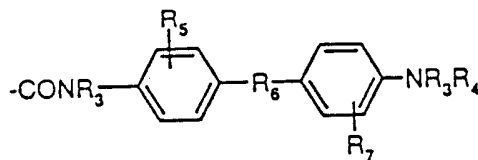
ve kterém

Hal znamená atom fluoru, atom chloru, atom bromu nebo atom jodu a

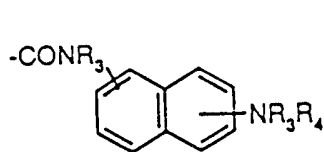
R_3 a R_4 nezávisle jeden na druhém znamenají například atom vodíku, CN, CF_3 , alkylovou skupinu obsahující 1 až 5 uhlíkových atomů, cykloalkylovou skupinu obsahující 5 nebo 6 uhlíkových atomů, -E-alkylovou skupinu, ve které alkylový zbytek obsahuje 1 až 18 uhlíkových atomů, fenylovou skupinu, S- R_1 , amidové skupiny, jako například $-CONR_3R_4$, nebo amidové skupiny obecných vzorců XVI až XIX



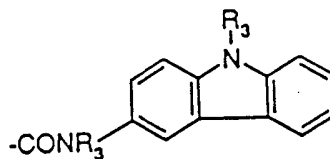
XVI



XVII



XVIII



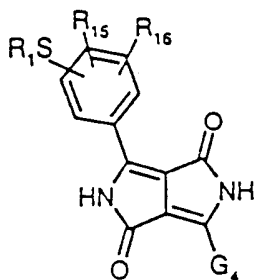
XIX

nebo amidové skupiny dusík-obsahujících heterocyklů, jako například 1-karbonylimidazolovou skupinu, 1-karbonylpyrazolovou skupinu, 1-karbonyltriazolovou skupinu, 1-karbonylpyrrolovou skupinu, 1-karbonylpyrrolidinovou skupinu, 1-karbonylbenzimidazolovou skupinu nebo 1-karbonylbenzotriazolovou skupinu, nebo atom halogenu, jako například atom fluoru, atom chloru, atom bromu nebo atom jodu.

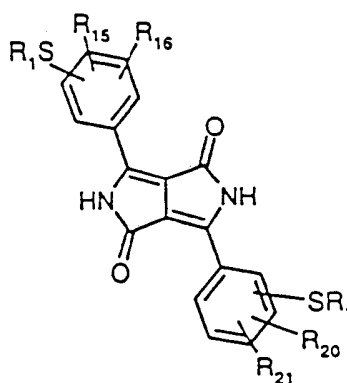
6. Způsob podle některého z nároků 1 až 5, v y z n a č e - n ý t í m, že se provádí v přítomnosti báze.

7. Způsob podle některého z nároků 1 až 6, v y z n a č e - n ý t í m, že se provádí v přítomnosti rozpouštědla.

8. Alkylthio- nebo/a arylthio-substituovaný diketodiarylpyrrolopyrrol (DPP) obecného vzorce XXI nebo XXX

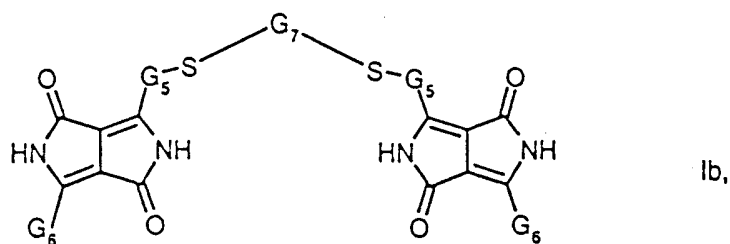


XXI



XXX

nebo bis-diketodiarylpyrrolopyrrol obecného vzorce Ib



příčemž v uvedených obecných vzorcích

R_{15} , R_{16} , R_{20} a R_{21} nezávisle jeden na druhém znamenají atom vodíku, R_{13} nebo R_{14} ,

G_1 znamená karbocyklickou nebo heterocyklickou skupinu s výhradou spočívající v tom, že a) R_1 v obecném vzorci XXI neznámá fenylovou skupinu, jestliže R_{15} a R_{16} znamenají atom vodíku a G_1 znamená fenylovou skupinu, a že b) R_1 v obecném vzorci XXX neznámá fenylelalkylovou skupinu, ve které alkylový zbytek znamená 1 až 4 uhlíkové atomy, jestliže R_{15} , R_{16} , R_{20} a R_{21} znamenají atom vodíku,

G_2 znamená fenylenovou skupinu,

G_3 znamená karbocyklickou nebo heterocyklickou skupinu

a

G_4 znamená alkylenovou skupinu, cykloalkylenovou skupinu nebo fenylenovou skupinu.

9. Kompozice obsahující diketodiarylpyrrolopyrrol obecného vzorce XXI nebo/a XXX podle nároku 8 a diketodiarylpyrrolopyrrol obecného vzorce Ia nebo/a Ib a diketodiarylpyrrolopyrrol nebo diketodiarylpyrrolopyrrolový latentní pigment, přičemž diketodiarylpyrrolopyrroly obecného vzorce XXI a Ia nebo XXX a Ib jsou odlišné.

10. Kompozice obsahující diketodiarylpyrrolopyrrol obecného vzorce XXI nebo XXX nebo bis-diketodiarylpyrrolopyrrol obecného vzorce Ib podle nároku 8 a vysokomolekulární organickou látku.

11. Použití diketodiarylpyrrolopyrrolu obecného vzorce Ia nebo bis-diketodiarylpyrrolopyrrolu obecného vzorce Ib, připraveného podle nároku 1, jako činidla zlepšujícího reologii.

12. Použití diketodiarylpyrrolopyrrolu obecného vzorce Ia nebo bis-diketodiarylpyrrolopyrrolu obecného vzorce Ib, připraveného podle nároku 1, jako inhibitoru růstu krystalů.

13. Použití diketodiarylpyrrolopyrrolu obecného vzorce XXI nebo XXX nebo bis-diketodiarylpyrrolopyrrolu obecného vzorce Ib podle nároku 8 nebo kompozice podle nároku 9 pro vybarvení/pigmentování vysokomolekulární organické látky.