

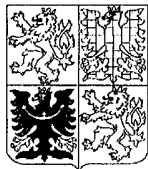
PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

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

(21) Číslo dokumentu:

2000 - 1848

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **19.05.2000**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **15.08.2001**
(Věstník č. 8/2001)

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

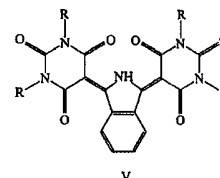
C 09 B 57/04

(71) Přihlašovatel:

ALIACHEM A.S., Praha, CZ;

(72) Původce:

Foret Rudolf Ing., Dolní Čermná, CZ;
Dobrovolný Jan Ing. CSc., Pardubice, CZ;
Florián Čestmír Ing., Chrudim, CZ;

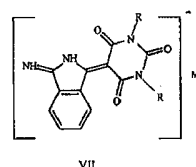
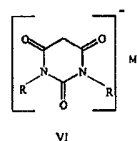


(54) Název přihlášky vynálezu:

Způsob přípravy isoindolinových pigmentů

(57) Anotace:

Způsob přípravy isoindolinových pigmentů obecného vzorce V, kde R je vodík, methyl-, ethyl- nebo fenylskupina, dvoustupňovou reakcí ftalodinitrilu s kyselinou barbiturovou nebo jejími deriváty spočívá v tom, že v prvním stupni v prostředí inertního organického rozpouštědla mísitelného s vodou reaguje ftalodinitril se sodnou nebo draselnou solí kyseliny barbiturové nebo jejích derivátů obecného vzorce VI, kde R má shora uvedený význam, v molárním poměru 1:1 při pH 8 až 14 a teplotě 0 až 80 °C a vzniklý monokondenzát obecného vzorce VII, kde R má shora uvedený význam, pak ve druhém stupni reaguje s přebytkem kyseliny barbiturové nebo jejích uvedených derivátů v přítomnosti vody a při pH 0,1 až 6.



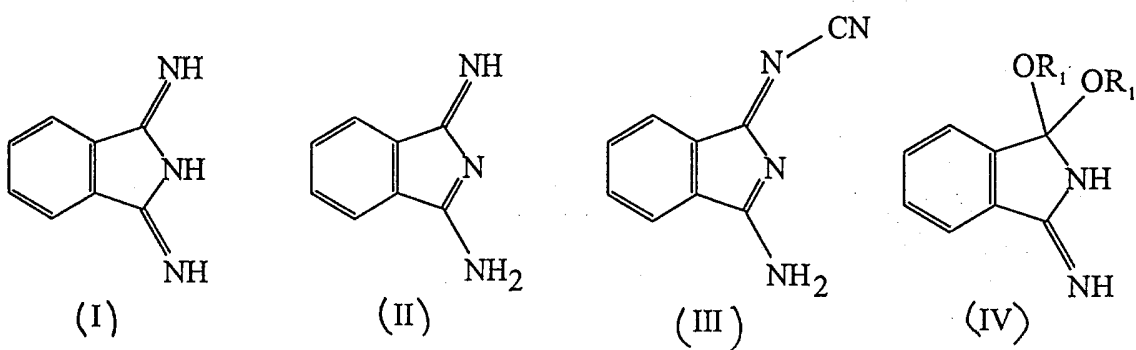
Způsob přípravy isoindolinových pigmentů

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu přípravy isoindolinových pigmentů, které se používají pro barvení nátěrových hmot, plastů a do tiskových barev.

Dosavadní stav techniky

Dosavadní známé způsoby přípravy isoindolinových pigmentů spočívají v oddělené přípravě meziprojektu na bázi isoindoleninu, který pak kondenzuje s kyselinou barbiturovou, eventuálně s jejími deriváty. Německý spis DOS 2 041 999 popisuje obecně přípravu diiminoisoindolinu s CH-kyselinami, další spis DOS 2 628 409 zmiňuje přípravu diiminoisoindolinu vzorce I nebo II reakcí ftalodinitrilu s plynným amoniakem v prostředí etylenglykolu. Podle jiného německého spisu DOS 3 022 839 kondenzuje kyselina barbiturová s deriváty isoindoleninu vzorce III, které vznikají kondenzací ftalodinitrilu s kyanamidem či jeho deriváty. Podle EP 424759 probíhá kondenzace ftalodinitrilu s dimetoxy-iminoisoindolinem vzorce IV.

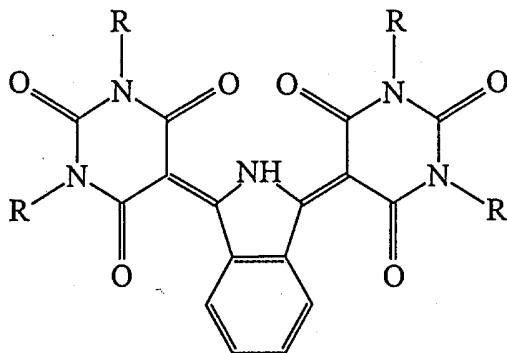


Následná příprava pigmentu je shodná a spočívá v kondenzaci získaných meziprojektů I až IV s kyselinou barbiturovou nebo jejími deriváty za vzniku žlutého pigmentu, probíhající většinou ve vodném prostředí, resp. v prostředí směsi vody s organickým rozpouštědlem. Jedná se o rozpouštědlo použité při přípravě látek I až IV jako reakční prostředí, poněvadž

tyto látky se podle popsaných postupů neizolují. K tomu, aby kondenzace s kyselinou barbiturovou proběhla, je nutno reakční směs zahřívat a přidavkem organických nebo minerálních kyselin udržovat hodnotu pH reakční suspenze v rozmezí 1 až 6. Nevýhodou známých způsobů řešení je poměrně složitý postup, který vyžaduje oddělenou přípravu meziproductů I, II, III nebo IV.

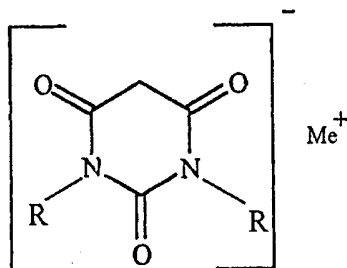
Podstata vynálezu

Uvedené nevýhody odstraňuje způsob přípravy isoindolinových pigmentů vzorce V



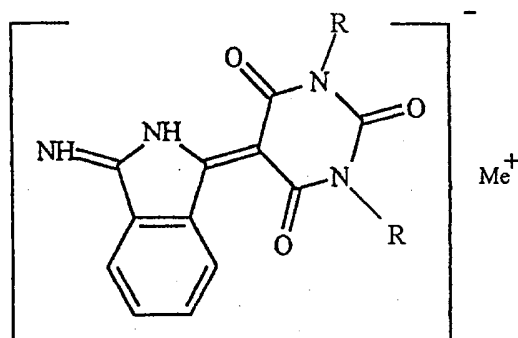
(V),

kde R je vodík, methyl, ethyl nebo fenylová skupina, podle tohoto vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že v prvním stupni v prostředí inertního organického rozpouštědla mísitelného s vodou reaguje ftalodinitril se sodnou nebo draselnou solí kyseliny barbiturové nebo jejích derivátů ^{olevneho} vzorce VI



(VI),

kde R má výše uvedený význam a Me je Na nebo K, v molárním poměru 1:1 při pH 8 až 14 a teplotě 0 až 80 °C a vzniklý monokondenzát vzorce VII



(VII),

kde R a Me jsou výše uvedeného významu, reaguje ve druhém stupni s 1,01 až 1,5 molárním přebytkem kyseliny barbiturové ^{nebo jejich uvedených derivátů} při pH 0,1 až 6 v přítomnosti vody v poměru 25 až 500 hm. ^{obj}%, vztaženo na organické rozpouštědlo. Kondenzace ftalodinitrilu se sodnou nebo draselnou solí kyseliny barbiturové probíhá snadno v prostředí organického rozpouštědla za teplot v rozmezí 0 až 80°C mícháním po dobu 1 až 8 hodin při pH 8 až 14. Jako organické rozpouštědlo lze použít s vodou mísitelná rozpouštědla inertní k reakčním komponentám, jako je dioxan, glykoly, ethery glykolů jako je etylenglykoldimetyler, dále formamid, dimethylformamid, N-metylpyrolidon nebo dimetylsulfoxid. Obzvláště vhodné jsou alifatické alkoholy C₁ až C₆, např. metanol, etanol, propanol, iso^rpropanol, butanol, dále glykoly, jako je etylenglykol nebo jejich alkyletery, jako např. etylenglykolmonoetyler nebo etylenglykolmonobutyleter. Sodná nebo draselná sůl kyseliny barbiturové se připraví reakcí kyseliny barbiturové se silnou bází, jako je hydroxid sodný, hydroxid draselný nebo s alkoholáty alkalických kovů, jako je metylát sodný, etylát sodný nebo např. terc-butylát draselný. Jako reakční prostředí pro tvorbu soli kyseliny barbiturové se použije některé shora jmenované, s vodou mísitelné organické rozpouštědlo, které je současně reakčním prostředím pro reakci soli kyseliny barbiturové s ftalodinitrilem. Reakční meziproduct se ^{neizoluje, ale nechá se reagovat s dalším ekvivalentem kyseliny barbiturové, případně s přebytkem kyseliny barbiturové do 120 % teorie, v témže reakčním prostředí, v jakém vznikl.} K tomu, aby komponenty zreagovaly, je třeba upravit pH reakční směsi přidávkem organické nebo anorganické kyseliny, nebo jejich směsi a zahřívát suspenzi na teplotu 20 až 100°C pod dobu 3 až 24 hodin. Jako anorganické kyseliny lze k úpravě pH na hodnotu 0,1 až 6,0 použít kyselinu chlorovodíkovou, sírovou nebo fosforečnou. Z organických

kyselin přichází v úvahu zvláště kyselina mravenčí, kyselina octová, propionová, benzoová nebo tereftalová. Vedle kyselého prostředí vyžaduje efektivní provedení druhé kondenzace s kyselinou barbiturovou též přítomnost vody v reakční směsi, a to v poměru 25 až 500 hmotu.

% vytaženo na použité organické rozpouštědlo. Potřebná voda se do reakční směsi dodá buď použitím zředěných minerálních, nebo organických kyselin, nebo ji lze dodat odděleně před zahájením reakce. V případě, že se pro kondenzaci s meziproduktem VI použije jiný derivát kyseliny barbiturové, než byl použit pro jeho přípravu, získají se nesymetrické pigmenty obecného vzorce V.

Pigmenty jsou používány pro barvení nátěrových hmot, plastů i tiskových barev a pro tato různá použití jsou vyžadovány různé úrovně kryvosti či transparence, stálosti k povětrnosti, rozpouštědlům a migraci. Tyto vlastnosti, které souvisí s velikostí částic pigmentu a s distribucí velikosti částic, resp. s jejich povrchovou úpravou, lze částečně ovlivnit již reakčními podmínkami při syntéze. Vedle změny teploty, reakční doby nebo poměru reakčních komponent je to hlavně přítomnost povrchově aktivních látek. Další možností, jak připravit pigment o optimální velikosti částic, je jeho zahřívání ve vodě nebo v organických rozpouštědlech za tlaku, případně též za přítomnosti povrchově aktivních látek. Tuto následnou kondicionaci je vhodné použít v případě, že pigment tak, jak je získán při syntéze, nemá pro určený účel optimální vlastnosti, zvláště pokud je při vybarvení příliš transparentní.

Příklady provedení

Příklad 1

Do 100 ml methanolu se předloží 12,8 g kyseliny barbiturové, k suspenzi se přidá 18 g 30% methanolátu sodného a zahřívá se 30 min. na 50°C. K suspenzi sodné soli kyseliny barbiturové se přidá 12,9 g ftalodinitrilu a míchá 4 hodiny při laboratorní teplotě. K vzniklé žluté suspenzi monokondenzátu se přidá 14,5 g kyseliny barbiturové, 15 g kyseliny benzoové, reakční směs se naředí směsí 240 ml vody a 10 ml koncentrované kyseliny chlorovodíkové a míchá 3 hodiny při laboratorní teplotě. Kondenzace se dokončí 18-hodinovým zahřevem při 80°C, během kterého je z reakční směsi oddestilován methanol. Pigment se za horka zfiltruje a promyje vroucí vodou. Takto se získá 31,5 g žlutého pigmentu.

Příklad 2

Postupuje se podle příkladu 1 s těmito změnami: místo methanolátu sodného se použije 4,1 g hydroxidu sodného a reakční směs se míchá 2 hodiny při 40°C. Na závěr se získá 29,8 g brilantního žlutého pigmentu vhodného pro barvení plastů.

Příklad 3

Postupuje se podle příkladu 1 s těmito změnami: místo metanolu se použije 100 ml etylenglykolmonometyleteru, příprava monokondenzátu probíhá při 50°C po dobu 2 hodin. Etylenglykolmonometyleter se z reakční směsi neoddestilovává. V závěru se získá 32,7 g žlutého pigmentu.

Příklad 4

Postupuje se podle příkladu 1 s těmito změnami: k reakční směsi při tvorbě pigmentu se přidá 1 g Disperbyku 185 a 1 g Slovafolu 915. Takto se získá 31,8 g žlutého pigmentu vhodného pro přípravu tiskových barev.

Příklad 5

Postupuje se podle příkladu 1 s těmito změnami: k naředění suspenze se použije směs 210 ml vody a 40 ml kyseliny mravenčí, reakční směs se míchá 1 hodinu při laboratorní teplotě a dále udržuje 5 hodin při varu pod zpětným chladičem. Získá se 33,2 g žlutého pigmentu.

Příklad 6

Postupuje se podle příkladu 1 s těmito změnami: k naředění suspenze se použije směs 125 ml vody a 125 ml kyseliny octové. Získá se 35,5 g žlutého pigmentu vyznačujícího se vysokou brilancí a zelenavým odstínem.

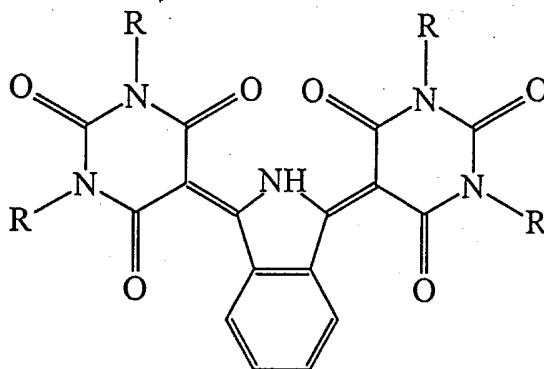
Příklad 7

Postupuje se podle příkladu 1 s těmito změnami: při přípravě monokondenzátu se místo kyseliny barbiturové použije 14,3 g N,N-dimethylbarbiturové kyseliny a při

kondenzaci pigmentu 16,2 g kyseliny N,N-dimethylbarbiturové. Získá se 35,2 g žlutého pigmentu.

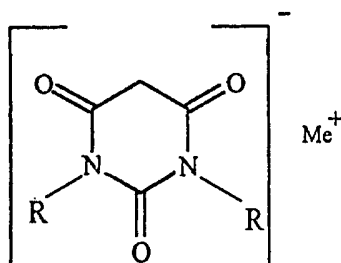
Patentové nároky

Způsob přípravy isoindolinových pigmentů obecného vzorce V



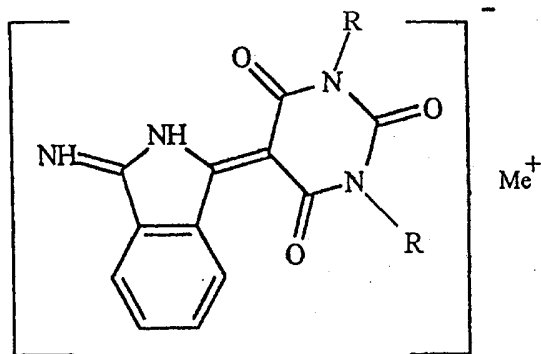
(V),

kde R je vodík, methyl, ethyl nebo fenyl skupina, vyznačující se tím, že v prvním stupni v prostředí inertního organického rozpouštědla mísitelného s vodou reaguje ftalodinitril se sodnou nebo draselnou solí kyseliny barbiturové nebo jejich derivátů ^{obecného} vzorce VI



(VI),

kde R má výše uvedený význam a Me je Na nebo K, v molárním poměru 1:1 při pH 8 až 14 a teplotě 0 až 80°C a vzniklý monokondenzát ^{obecného} vzorce VII



(VII),

kde R a Me jsou výše uvedeného významu, reaguje ve druhém stupni s 1,01 až 1,5] molárním
 přebytkem kyseliny barbiturové nebo jejich derivátů při pH 0,1 až 6 v přítomnosti vody
 v poměru 25 až 500 hm ^{07A.} / 100, vztaženo na organické rozpouštědlo.