

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

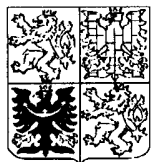
zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

2593-97

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **14. 08. 97**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **16.08.96**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **96/024085**

(33) Země priority: **US**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **18. 03. 98**
(Věstník č. 3/98)

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁶:

C 09 B 48/00

(71) Přihlášovatel:

CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING
INC., Basle, CH;

(72) Původce:

Bäbler Fridolin Dr., Hockessin, DE, US;

(74) Zástupce:

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

(54) Název přihlášky vynálezu:

Způsob přípravy chinakridonů

(57) Anotace:

Vynález se týká přípravy chinakridonů oxidací odpovídajících 6,13-dihydrochinakridonových solí peroxidem vodíku jako oxidačním činidlem. metoda podle vynálezu je ekonomická a ekologicky výhodná a poskytuje vysoce kvalitní chinakridonové pigmenty ve vysokém vý-
těžku.

CZ 2593-97 A3

Způsob přípravy chinakridonů

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu přípravy chinakridonových pigmentů oxidací odpovídajících 6,13-dihydrochinakridonů peroxidem vodíku jako oxidačním činidlem.

Dosavadní stav techniky

Chinakridonové pigmenty jsou známy pro svou krásnou červenou nebo karmínovou barvu a vynikající stálost. Je dobře známo, že podle dosavadního stavu techniky se chinakridonové pigmenty připravují oxidací odpovídajících 6,13-dihydrochinakridonů.

V mnoha publikacích je například popsána oxidace 6,13-dihydrochinakridonů na odpovídající chinakridony s použitím aromatických nitrosloučenin jako oxidačních činidel v alkoholickém prostředí, obsahujícím bázi a malé množství vody. Tyto procesy však nejsou výhodné, protože při nich vzniká značné množství organického odpadu obsahujícího redukované aromatické vedlejší produkty.

Rovněž je známa oxidace 6,13-dihydrochinakridonů na odpovídající chinakridony postupem, spočívajícím v jejich oxidaci plynem, obsahujícím kyslík, v rozpouštědle a/nebo vodě v přítomnosti báze. Tyto postupy jsou obvykle nazývány "oxidace vzduchem", protože jako plyn, obsahující kyslík, se s výhodou používá vzduch. Nevýhodou oxidace vzduchem je to, že do heterogenní reakční směsi je nutno uvádět velké množství vzduchu, při čemž se tvoří pěna. Nadto je obtížné zjistit, kdy je reakce skončena.

Dále je rovněž známo, že 6,13-dihydrochinakridony je možno oxidovat v polárních rozpouštědlech, například v DMSO, za použití vzduchu jako oxidačního činidla. Takové způsoby přípravy jsou výhodné proto, že poskytují vynikající chinakridonové pigmenty ve vysokém výtěžku. Jejich nevýhodou

je však tvorba podstatného množství organického odpadu, jako je například dimethylsulfon, vznikající při oxidační reakci, který je pak nutno nákladně regenerovat.

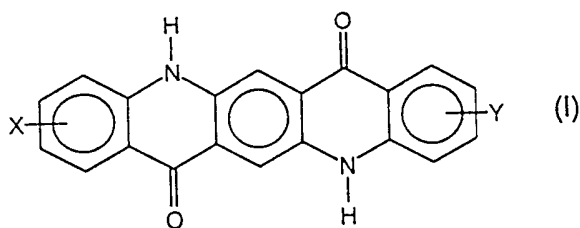
Podstata vynálezu

Způsob přípravy podle vynálezu je založen na objevu, že soli nesubstituovaného nebo substituovaných dihydrochinakridonů jsou snadno oxidovány v přítomnosti chinonového katalyzátoru v suspenzi v alkalické kapalně fázi při zvýšené teplotě za použití peroxidu vodíku jako oxidačního činidla.

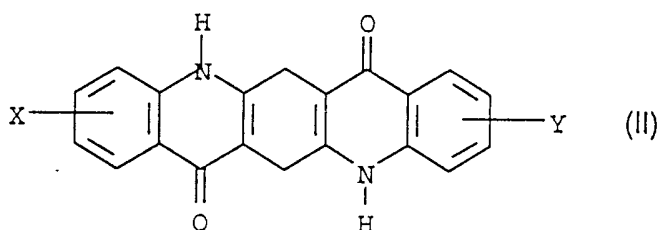
Příprava podle vynálezu je výhodná, protože poskytuje ve vysokém výtěžku chinakridonový produkt, který v podstatě neobsahuje výchozí materiál. Navíc lze krystalovou modifikaci chinakridonového produktu určovat reakčními podmínkami.

Použití peroxidu vodíku jako oxidačního činidla je navíc výhodné v tom, že peroxid vodíku má za atmosférického tlaku vysokou účinnost, je snadno dostupný a při oxidaci nevzniká žádný redukováný organický vedlejší produkt, jako tomu je například u oxidací organickými nitrosloučeninami. Navíc, pokud je kapalná fáze dobře zvolena, je možno ji regenerovat obvyklými postupy. Způsob přípravy podle vynálezu je tedy ekonomicky i ekologicky výhodnou cestou, jak získat ve vysokém výtěžku vysoce kvalitní chinakridonové pigmenty.

Způsob přípravy chinakridonů obecného vzorce I



kde X a Y jsou nezávisle jeden nebo dva substituenty ze skupiny obsahující atom vodíku, atom fluoru, atom chloru, alkylovou skupinu s 1 až 3 atomy uhlíku nebo alkoxy skupinu s 1 až 3 atomy uhlíku, spočívá podle vynálezu v oxidaci soli odpovídajícího 6,13-dihydrochinakridonu obecného vzorce II



přičemž v oxidačním stupni se sůl 6,13-dihydrochinakridonu oxiduje peroxidem vodíku v přítomnosti katalyzátoru.

Alkylová skupina s 1 až 3 uhlíkovými atomy může být methyl, ethyl, n-propyl nebo isopropyl, zejména methyl.

Alkoxylová skupina s 1 až 3 uhlíkovými atomy může být methoxyskupina, ethoxyskupina, n-propoxyskupina nebo isopropoxyskupina, zejména methoxyskupina.

Je výhodné, když polohy 2 a 9 v chinakridonech obecného vzorce I a II jsou substituovány.

Použitá sůl 6,13-dihydrochinakridonu vzorce II je sůl s jedním a/nebo dvěma atomy alkalického kovu, zejména se dvěma atomy alkalického kovu. Nejvýhodnější jsou dvojsodné a/nebo dvojdraselné soli.

Soli 6,13-dihydrochinakridonů je možno připravit například mícháním 6,13-dihydrochinakridonů v alkalickém prostředí, například v alkalické směsi vody a alkoholu při teplotách nad 30 °C, zejména při 40 až 60 °C, nejvýhodněji mezi 50 °C a odpovídající teplotou bodu varu, po dobu 5 minut do 2 1/2

hodiny, zejména 20 minut až 1 1/2 hodiny.

Oxidace je obvykle prováděna tak, že se suspenze, obsahující v podstatě sůl 6,13-dihydrochinakridonu, katalyzátor, bázi a vhodnou kapalnou fázi, smíchá s vodným roztokem peroxidu vodíku.

Vhodná kapalná fáze je obecně jakákoliv kapalina, která podporuje oxidační reakci, a která znatelně nereaguje s peroxidem vodíku.

Obvykle je kapalná fáze směs nižšího alkoholu a vody, obsahující 20 až 750 dílů, zejména 40 až 600 dílů, vody a 50 až 750 dílů, zejména 100 až 600 dílů, alkoholu na 100 dílů 6,13-dihydrochinakridonu; všechny díly jsou hmotnostní.

Používá se obvykle nižší alkohol, například alkanol s jedním až třemi atomy uhlíku, zejména methanol. Je výhodné, když reakční směs neobsahuje žádné jiné organické rozpouštědlo, nicméně organická rozpouštědla jsou v reakční směsi tolerována, pokud nebrání tvorbě soli 6,13-dihydrochinakridonu nebo oxidační reakci.

Je možno použít jakoukoliv bázi, tvořící v reakčním prostředí sůl s použitým 6,13-dihydrochinakridonem. S výhodou se používá hydroxid alkalického kovu, zejména hydroxid sodný nebo draselný. V některých případech je možno s výhodou použít směsi hydroxidu sodného a hydroxidu draselného.

Molekulární poměr báze k 6,13-dihydrochinakridonu je typicky 1 až 7 molů báze na jeden mol 6,13-dihydrochinakridonu, zejména 2,2 až 5 molů na mol 6,13-dihydrochinakridonu.

Tvorba krystalků 6,13-dihydrochinakridonové soli se dá pozorovat světelným mikroskopem. V závislosti na reakčních podmínkách, druhu báze a/nebo substituentů na 6,13-dihydrochinakridonovém skeletu tvoří sůl jehlice, hranolky, krychle nebo destičky.

Aby reakce probíhala bezpečně, dala se lépe řídit, a aby se zabránilo vedlejším reakcím, provádí se oxidace s výhodou v atmosféře inertního plynu, zejména dusíku.

V optimálním uspořádání se oxidace provádí smíšením vodného roztoku peroxidu vodíku se suspenzí 6,13-dihydrochinakridonu ve směsi vodného alkoholu a báze během 5 minut až 6 hodin, zejména během 30 minut až 3 1/2 hodiny, a následným zahříváním reakční směsi za míchání tak dlouho, až je oxidace ukončena a pigment vykrystaluje. Reakce se provádí s výhodou při teplotě vyšší než 50 °C, nejlépe při bodu varu, a doba zahřívání je 5 minut až 5 hodin, zejména 30 minut až 4 hodiny, od skončení přidávání peroxidu vodíku. Pigment je pak izolován filtrací, promyt alkoholem a horkou vodou, a sušen. Báze a alkohol mohou být snadno regenerovány z filtrátu.

Použitý vodný roztok peroxidu vodíku obvykle obsahuje 1 až 50 % hmotnostních, zejména 5 až 30 % hmotnostních, a nejlépe 10 až 25 % hmotnostních peroxidu vodíku. Oxidace je tedy s výhodou prováděna smíšením vodného roztoku, obsahujícího 1 až 50 % hmotnostních peroxidu vodíku, se suspenzí složené v podstatě z 6,13-dihydrochinakridonu, katalyzátoru, báze a kapalné fáze.

Oxidace 6,13-dihydrochinakridonové soli na odpovídající chinakridon peroxidem vodíku je vizuálně sledována podle změny barvy reakční směsi. Peroxid vodíku se všeobecně používá v malém nadbytku. Tak například poměr peroxidu vodíku k 6,13-dihydrochinakridonu bývá 1,1 až 5 molů, s výhodou 1,2 až 3,5 molů peroxidu vodíku na jeden mol 6,13-dihydrochinakridonu.

Přítomnost katalyzátoru v množství urychlujícím reakci v oxidačním stupni vede k vyšším výtěžkům chinakridonu. Použití katalyzátoru za uvedených podmínek oxidace navíc dává chinakridonový produkt, který v podstatě neobsahuje chinakridonchinon, například méně než 2,5 hmotnostních procent chinakridonchinonu. Malá množství chinakridonchinonu

v produktu jsou však tolerována, pokud podstatně nesnižují sytost konečného chinakridonového pigmentu.

Jako katalyzátor může být použita jakákoliv látka, schopná katalyzovat oxidaci 6,13-dihydrochinakridonu za výše uvedených podmínek. Zvláště vhodné katalyzátory pro způsob podle vynálezu jsou například chinonové sloučeniny, používané při oxidaci 6,13-dihydrochinakridonů na chinakridony vzduchem. Tyto katalyzátory jsou již dobře známé. Velmi vhodné katalyzátory jsou anthrachinonové deriváty, zvláště anthrachinon, a deriváty anthrachinonsulfonových kyselin, jako jsou anthrachinonmonosulfonová kyselina a anthrachinondisulfonová kyselina, například anthrachinon-2,6-disulfonová kyselina nebo zejména anthrachinon-2-sulfonová kyselina, nebo jejich soli, zvláště sodné nebo draselné, zejména sodná nebo draselná sůl anthrachinon-2-sulfonové kyseliny. Chinonový katalyzátor se přidává do reakční směsi v množství, schopném urychlovat oxidační reakci, například v 0,005 až 0,1 násobku hmotnosti 6,13-dihydrochinakridonu, zejména v 0,01 až 0,05 násobku hmotnosti 6,13-dihydrochinakridonu.

Aniž bychom omezovali metodu podle vynálezu jakoukoliv teorií, předpokládá se, že chinonový katalyzátor působí tak, že oxiduje 6,13-dihydrochinakridon a sám se redukuje na odpovídající leukosloučeninu, ze které je pak regenerován působením peroxidu vodíku.

V závislosti na složení kapalné fáze, době krystalizace a teplotě tvoří se malé průhledné nebo větší opakní částice chinakridonového pigmentu. Nižší teploty a kratší doba vedou k průhlednému produktu, zatímco při vyšších teplotách a delší době se tvoří spíše opakní produkty. Je také výhodné přidat inhibitor růstu částic, a to před nebo po přípravě 6,13-dihydrochinakridonové soli, aby bylo možno ovlivnit velikost částic chinakridonového pigmentu. Inhibitory růstu částic, nazývané též antiflokulační činidla nebo činidla

zlepšující rheologii, jsou dobře známa. Patří mezi ně například ftalimidomethylchinakridon, imidazolymethylchinakridon, pyrazolymethylchinakridon, chinakridonsulfonová kyselina, zvláště chinakridonmonosulfonová kyselina a její soli, například hlinitá sůl, nebo kyselina 1,4-diketo-3,6-difenylpyrrolo[3,4-c]pyrrolsulfonová a její soli.

Aby se dosáhlo optimálního účinku, přidává se inhibitor růstu v množstvích 0,05 až 10 %, zejména 0,05 až 8 %, nejlépe 0,1 až 5 % vztaženo na 6,13-dihydrochinakridon, před oxidací, s výhodou ještě před přípravou 6,13-dihydrochinakridonové soli.

Způsob podle vynálezu je obzvláště vhodný pro přípravu chinakridonu, 2,9-dichlorchinakridonu, 2,9-difluorchinakridonu, 4,11-dichlorchinakridonu, 2,9-dimethylchinakridonu a 2,9-dimethoxychinakridonu.

Metoda podle vynálezu je též vhodná pro přípravu tuhých roztoků obsahujících jednu nebo více chinakridonových složek. Vynález se tedy týká rovněž způsobu přípravy ze směsí obsahujících dva nebo více 6,13-dihydrochinakridonů vzorce II, které jsou kooxidovány metodou podle vynálezu na produkt obsahující tuhý roztok chinakridonů.

Metoda podle vynálezu je zvláště výhodná pro přípravu pigmentů, sestávajících z tuhých roztoků směsí chinakridon/2,9-dichlorchinakridon, chinakridon/2,9-dimethylchinakridon, chinakridon/2,9-dimethoxychinakridon, 2,9-dichlorchinakridon/2,9-dimethylchinakridon, 2,9-dichlorchinakridon/2,9-dimethoxychinakridon nebo 2,9-dimethylchinakridon/2,9-dimethoxychinakridon.

Protože příprava soli 6,13-dihydrochinakridonu a oxidační reakce jsou s výhodou prováděny postupně v témže reaktoru, nedochází prakticky k žádným manipulačním ztrátám a tak postup podle vynálezu poskytuje chinakridonový produkt ve vysokém výtěžku.

Postup podle vynálezu oxiduje 6,13-dihydrochinakridony na odpovídající chinakridony selektivně a snadno. Konečný produkt obvykle obsahuje méně než 2,5 % nezreagovaného 6,13-dihydrochinakridonu a méně než 2,0 % přeoxidovaného chinakridonchinonu. Typicky je nejméně 96 %, obvykle 97,5 % i více, dihydrochinakridonu převedeno na odpovídající chinakridon.

Ačkoliv je postup podle vynálezu prováděn v heterogenní reakční směsi, poskytuje chinakridonové pigmenty s úzkým rozmezím velikosti částic. V důsledku vysoké čistoty a žádoucího úzkého rozmezí velikosti částic vykazují získané chinakridonové pigmenty vynikající pigmentační vlastnosti jako například vysokou sytost.

Postup podle vynálezu je obzvláště vhodný pro přípravu specifických krystalových modifikací nesubstituovaných i substituovaných chinakridonů, například alfa, beta nebo gama formy nesubstituovaného chinakridonu, kde zejména zmíněná gama forma je gama-I, gama-II nebo gama-III forma nesubstituovaného chinakridonu, beta formy 2,9-dimethylchinakridonu a alfa a/nebo gama formy 2,9-dichlorchinakridonu.

Je možno připravit různé krystalové formy podle toho, jaké reakční podmínky se použijí. Záleží na druhu a koncentraci báze, na složení kapalně fáze a na druhu a koncentraci inhibitorů růstu částic, které mohou být přítomny během oxidačního stupně. Krystalová modifikace chinakridonu je také určována přidáním asi 1 až 10 procent krystalických oček chinakridinového pigmentu žádané krystalové modifikace, zejména před oxidací, nejlépe před tvorbou soli.

Podle konečného použití může být výhodné přidat činidla zlepšující texturu nebo rheologii, například před izolací pigmentu, zejména je vmíchat do vodné filtrační kaše. Vhodná texturu zlepšující činidla jsou zvláště mastné kyseliny s ne méně než 18 atomy uhlíku, například stearová nebo behenová

kyselina nebo jejich amidy nebo kovové soli, zejména vápenaté nebo hořečnaté soli, nebo změkčovadla, vosky, pryskyřičné kyseliny jako kyselina abietová nebo její kovové soli, kalafuna, alkylfenoly nebo alifatické alkoholy jako stearylalkohol, nebo vicinální dioly jako dodekan-1,2-diol, a také kalafuna/maleátové nebo kalafuna/fumarátové pryskyřice, nebo polymerní dispersanty. Texturu zlepšující činidla se přidávají s výhodou v množstvích 0,1 až 30 % hmotnostních, zejména 2 až 15 % hmotnostních, počítáno na konečný produkt.

Jako vhodná rheologii zlepšující činidla se mohou použít například výše zmíněná antiflokulační činidla, která se s výhodou přidávají v množství 2 až 10 % hmotnostních, zejména 3 až 8 % hmotnostních, vztaženo na konečný produkt.

Chinakridonové pigmenty a tuhé roztoky chinakridonových pigmentů, získané podle vynálezu, jsou vhodné pro barvení anorganických i organických substrátů. Jsou vysoce vhodné pro barvení vysokomolekulárních materiálů, které mohou být zpracovány na lisované nebo lité výrobky nebo jsou užívány v inkoustech nebo nátěrových kompozicích na bázi rozpouštědel nebo vody, například v automobilových lacích.

Jako vhodné vysokomolekulární organické materiály je možno použít termoplasty, termosety nebo elastomery, jako například ethery celulosy; estery celulosy jako ethylcelulosu; lineární nebo síťované polyurethany; lineární, síťované nebo nenasycené polyestery; polykarbonáty; polyolefiny jako polyethylen, polypropylen, polybutylen nebo poly-4-methylpent-1-en; polystyren; polysulfony; polyamidy; polycykloamidy; polyimidy; polyethery; polyetherketony jako polyfenylenoxidy; a také poly-p-xylen; polyvinylhalogenidy jako polyvinylchlorid, polyvinylidenchlorid, polyvinylidenfluorid nebo polytetrafluorethylen; akrylové polymery jako polyakryláty, polymetakryláty nebo polyakrylonitril; pryž; silikonové polymery; fenolformaldehydové pryskyřice; melaminformaldehydové pryskyřice; močovinoformaldehydové pryskyřice; epoxydové prysky-

řice; styren-butadienovou pryž; akrylonitril-butadienovou pryž nebo chloroprenovou pryž, a to čisté nebo jejich směsi.

Obecně jsou pigmenty používány v účinném barvicím množství, například 0,01 až 30 % hmotnostních, zejména 0,1 až 10 % hmotnostních, vztaženo na hmotnost barveného vysokomolekulárního materiálu. Metoda podle vynálezu se tak týká pigmentovaných plastických kompositů obsahujících plastický materiál a účinné množství pigmentu nebo tuhého roztoku pigmentu, připraveného podle vynálezu, a procesu přípravy řečených pigmentovaných komposic.

Řečené pigmenty jsou dobře dispergovatelné, mohou být snadno inkorporovány do organických matric a dávat homogenně vybarvené materiály sytých barev, vysoce stálé vůči světlu a povětrnostním vlivům.

Vysokomolekulární organické materiály jsou vybarčovány pigmenty, připravenými postupem podle vynálezu, vmícháním pigmentů ve formě matečné směsi do substrátů za použití vysoce frikčních technik včetně kulových mlýnů, mísičů nebo drtičů. Pigmentovaný materiál je pak zpracován na konečný výrobek známými metodami jako kalandrováním, lisováním, protlačováním, kartáčováním, odléváním nebo vstřikováním.

Následující příklady blíže ilustrují využití vynálezu. Pokud není uvedeno jinak, všechny uvedené díly jsou hmotnostní. Studium rentgenových difrakcí bylo provedeno na difraktometru RIGAKU GEIGERFLEX, typ D/MaxII v BX. Velikost povrchu byla měřena metodou BET.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

Do litrové baňky, opatřené teploměrem, míchadlem a zpětným chladičem, se vnese 40 g 6,13-dihydrochinakridonu, 250 ml methanolu a 52,8 g 50% vodného roztoku hydroxidu sodného. Směs se míchá při 50-55 °C jednu hodinu za uvádění slabého

proudu dusíku, čímž se připraví dvojsodná sůl 6,13-dihydrochinakridonu. Přidá se 0,8 g sodné soli anthrachinon-2-sulfonové kyseliny a směs se zahřívá k varu. Do vroucí směsi se během 2 hodin a 35 minut přidává pomocí peristaltické pumpy 73,5 g 16,9% vodného roztoku peroxidu vodíku rychlostí 0,4 ml za minutu za stálého pomalého uvádění dusíku. Vzniklá rudá suspenze se pak dále míchá za refluxu 4 hodiny a pak se filtruje. Filtrační koláč se promyje methanolem a poté horkou vodou, a vysuší se. Získá se 38,9 g červeného chinakridonu.

Podle spektroskopické analýzy obsahuje produkt více než 98 % chinakridonu, pouze 1,7 % 6,13-dihydrochinakridonu a méně než 0,1 % chinakridonchinonu.

Rentgenová difrakce pigmentu ukazuje charakteristiky gama III chinakridonu, jak jsou popsány v US 5 223 624. Pod mikroskopem se pigment jeví jako prismatické krystaly o velikosti obvykle v rozmezí 3 až 10 μm .

Plastické hmoty vybarvené pigmentem mají červenou barvu o vynikající stálosti.

Příklad 2

Provedení je stejné jako v příkladu 1 s tím rozdílem, že se na začátku přípravy přidá 0,8 g hlinité soli chinakridon-monosulfonové kyseliny jako inhibitoru růstu částic. Získá se gama III chinakridon o velikosti částic 0,8 až 2 μm . Pigment má sytou žlutočervenou barvu s vysokou sytou opacitou při zkoušce podle normy ASTM D-387-60.

Příklad 3

Do litrové baňky, opatřené teploměrem, míchadlem a zpětným chladičem, se vnese 45 g 2,9-dichlor-6,13-dihydrochinakridonu, 280 ml methanolu a 136,8 g 45% vodného roztoku hydroxidu draselného. Směs se míchá a refluxuje jednu hodinu za uvádění slabého proudu dusíku, čímž se připraví

dvojdraselná sůl 2,9-dichlor-6,13-dihydrochinakridonu. Přidá se 0,6 g sodné soli anthrachinon-2-sulfonové kyseliny. Do vroucí směsi se během 3 hodin a 20 minut přidává 67,6 g vodného 16,9% roztoku peroxidu vodíku rychlostí 0,3 ml za minutu za stálého pomalého uvádění dusíku. Vzniklá modročervená suspenze se pak dále míchá za refluxu 4 hodiny a pak se filtruje při 50-60 C. Filtrační koláč se promyje methanolem a poté horkou vodou a vysuší se. Získá se 44 g karmínově zbarveného pigmentu.

Podle spektrofotometrické analýzy obsahuje produkt 97,9 % 2,9-dichlorchinakridonu a jen 1,8 % 2,9-dichlor-6,13-dihydrochinakridonu.

Podle rentgenostrukturní analýzy je produkt směsí alfa a gama krystalové modifikace, ve které gama modifikace převažuje. Podle elektronové mikroskopie pigment tvoří 1 až 5 μm dlouhé a 0,1 až 0,6 μm široké jehlicovité krystalky. Specifický povrch pigmentu je 15,5 m^2/g .

Po inkorporaci do plastických hmot, například ABS, má pigment červenokarmínovou barvu o výborné tepelné stabilitě.

Příklad 4

Provedení je stejné, jako u příkladu 3, s tím rozdílem, že se na počátku přípravy přidá 0,9 g hlinité soli chinakridonmonosulfonové kyseliny jako inhibitoru růstu částic. Získá se opakní karmínově zbarvený produkt, který podle rentgenové difrakce je čistá gama modifikace 2,9-dichlorchinakridonu. Podle spektrofotometrické analýzy obsahuje pigment 97,5 % 2,9-dichlorchinakridonu a méně než 2 % 2,9-dichlor-6,13-dihydrochinakridonu. Jeho specifický povrch je 18,7 m^2/g .

Inkorporován do plastických hmot a nátěrů vykazuje intenzivní velmi sytou karmínovou barvu s výtečnou stabilitou vůči světlu a teple.

Příklad 5

Provedení je stejné jako u příkladu 4, s tím rozdílem, že se jako inhibitor růstu částic použije 2,2 g ftalimidomethylchinakridonu místo hlinité soli chinakridonmonosulfonové kyseliny a místo 45 g 2,9-dichlor-6,13-dihydrochinakridonu se použije směs 40,5 g 2,9-dichlor-6,13-dihydrochinakridonu a 4,5 g 6,13-dihydrochinakridonu a vzniklá suspenze pigmentu se izoluje po jedné hodině refluxu místo po čtyřech hodinách. Získaný karmínový pigment má rentgenografické charakteristiky gama 2,9-dichlorchinakridonu o malé velikosti částic a nevykazuje žádné píky nesubstituovaného chinakridonu. Jedná se tedy o tuhý roztok pigmentu. Produkt má specifický povrch 67,6 m²/g.

Po inkorporaci do automobilových barev má pigment silný karmínový odstín o vynikající stálosti.

Příklad 6

Do litrové baňky, opatřené teploměrem, míchadlem a zpětným chladičem, se vnese 27 g 6,13-dihydrochinakridonu, 18 g 2,9-dichlor-6,13-dihydrochinakridonu, 0,2 g hlinité soli chinakridonmonosulfonové kyseliny jako inhibitoru růstu částic, 280 ml methanolu a 37,2 g 50% vodného roztoku hydroxidu sodného. Směs se míchá za varu jednu hodinu za uvádění slabého proudu dusíku, čímž se připraví odpovídající 6,13-dihydrochinakridonové dvojsodné soli. Přidá se 0,6 g sodné soli anthrachinon-2-sulfonové kyseliny. Do směsi se během 2 hodin a 40 minut přidává 77 g vodného 16,8% peroxidu vodíku rychlostí 0,4 ml za minutu za stálého varu a pomalého uvádění dusíku. Vzniklá modročervená suspenze se pak dále míchá za refluxu 1 hodinu a pak se filtruje při 50-60 C. Filtrační koláč se promyje methanolem a poté horkou vodou a vysuší se. Získá se 43,8 g namodrale červeného pigmentu.

Červený chinakridonový pigment vykazuje rentgenovou difrakci charakteristickou pro tuhý roztok pigmentu, jak plyne

z následujících difrakčních dat:

Úhel rozptylu ° 2 θ	Relativní intenzita %
6,03	73
12,03	23
13,77	100
14,89	39
18,14	12
22,52	20
24,15	7
27,71	19
28,3	15

Příklad 7

Provedení je stejné, jako u příkladu 1 s tím rozdílem, že se přidá 40,9 g 50% vodného hydroxidu sodného místo 52,8 g. Výsledný produkt je beta chinakridonový pigment, obsahující podle spektroskopické analýzy 98,5 % chinakridonu, pouze 1,5 % 6,13-dihydrochinakridonu a méně než 0,1 % chinakridon-chinonu.

Pigment má sytou fialovou barvu při zkoušce podle normy ASTM D-387-60.

Příklad 8

Do litrové baňky opatřené teploměrem, míchadlem a zpětným chladičem se vnesou 4 g krystalů MONASTRAL Red Y RT-759-D (Ciba), sloužících jako gama II chinakridonové očkovací krystaly, 40 g 6,13-dihydrochinakridonu, 250 ml methanolu a 40,9 g 50% vodného hydroxidu sodného. Směs se míchá jednu

hodinu při 50-55 °C za uvádění slabého proudu dusíku, čímž se připraví odpovídající dvojsodná sůl 6,13-dihydrochinakridonu. Přidá se 0,6 g sodné soli anthrachinon-2-sulfonové kyseliny a směs se zahřívá k varu. Do vroucí směsi se během 2 hodin a 40 minut přidává 73,5 g vodného 16,9% roztoku peroxidu vodíku rychlostí 0,4 ml za minutu za pomalého uvádění dusíku. Vzniklá červená suspenze se dále míchá za refluxu 1 hodinu a pak se filtruje při 50-60 °C. Filtrační koláč se promyje methanolem a poté horkou vodou, a vysuší se. Získá se gama II chinakridon, jak je potvrzeno rentgenovou difrakcí. Gama II chinakridon je popsán v US 2 844 581.

Příklad 9

Do litrové baňky opatřené teploměrem, míchadlem a zpětným chladičem se vnese 40 g 6,13-dihydrochinakridonu, 0,1 g ftalimidomethylchinakridonu, 250 ml methanolu a 52,8 g 50% vodného hydroxidu sodného. Směs se míchá jednu hodinu při 50-55 °C za uvádění slabého proudu dusíku, čímž se připraví odpovídající dvojsodná sůl 6,13-dihydrochinakridonu. Přidá se 0,6 g sodné soli anthrachinon-2-sulfonové kyseliny a směs se zahřívá k varu. Do vroucí směsi se během 2 hodin a 40 minut přidává 73,5 g vodného 16,9% roztoku peroxidu vodíku rychlostí 0,4 ml za minutu za stálého pomalého uvádění dusíku. Vzniklá červená suspenze se dále míchá za refluxu 1 hodinu a pak se filtruje při 50-60 °C. Filtrační koláč se promyje methanolem a poté horkou vodou, a vysuší se. Získá se gama I chinakridon, jak je potvrzeno rentgenovou difrakcí. Gama I chinakridon je popsán v US patentovém spisu 3 074 950.

Příklad 10

Provedení je stejné jako u příkladu 1, s tím rozdílem, že se přidá 35,8 g 50% vodného roztoku hydroxidu sodného místo 52,8 g. Výsledný produkt je alfa chinakridonový pigment, který má sytou jasně červenou barvu při zkoušce podle normy ASTM D-387-60.

Příklad 11

Do litrové baňky opatřené teploměrem, míchadlem a zpětným chladičem se vnese 45 g 2,9-dimethyl-6,13-dihydrochinakridonu, 280 ml methanolu a 90 g 45% vodného roztoku hydroxidu draselného. Směs se míchá jednu hodinu při 50-55 °C za uvádění slabého proudu dusíku, čímž se připraví odpovídající dvojdraselná sůl 2,9-dimethyl-6,13-dihydrochinakridonu. Přidá se 0,6 g sodné soli anthrachinon-2-sulfonové kyseliny a směs se zahřívá k varu. Do vroucí směsi se během 2 hodin a 45 minut přidává 75,5 g vodného 16,9% roztoku peroxidu vodíku rychlostí 0,4 ml za minutu za stálého pomalého uvádění dusíku. Vzniklá červená suspenze se pak dále míchá za refluxu 1 hodinu a pak se filtruje při 50-60 °C. Filtrační koláč se promyje methanolem a poté horkou vodou, a vysuší se. Získá se surová beta fáze 2,9-dimethylchinakridonu ve formě velkých částic.

Příklad 12

Ve skleněné kádince se smíchá kopistí 63,0 g polyvinylchloridu, 3,0 g epoxidovaného sojového oleje, 2,0 g baryum-kadmiového tepelného stabilizátoru, 32,0 g dioktylftalátu a 1,0 g beta chinakridonu, připraveného podle příkladu 7. Ze směsi se připraví měkká PVC folie o tloušťce asi 0,4 mm válcováním po 8 minut na dvouválcové laboratorní stolicí při teplotě 160 °C, rychlosti válců 25 ot/min a frikci 1:1,2 za stálého překládání, odebírání a dávkování. Získaná měkká PVC folie je má atraktivní fialový odstín a je výborně stálá vůči teplotě, světlu i migraci.

Příklad 13

Pět gramů karmínového 2,9-dichlorchinakridonového pigmentu připraveného podle příkladu 4, 2,5 g bráněného aminu jako světelného stabilizátoru, 1,0 g benzotriazolového UV absorbentu, 1,0 g bráněného fenolu jako antioxidantu a 1,0 g fosfitového stabilizátoru se smísí s 1000 g vysoko-

hustotního polyethylenu při rychlosti 175-200 ot/min během 30 vteřin po roztavení. Tavená pigmentovaná hmota je rozmělněna zatepla, pokud je tvárná a je dávkována do granulátoru. Získané granule jsou tvarovány ve vstřikovacím stroji s prodlevou 5 minut, v 30 vteřinových cyklech, při teplotě 260 °C. Získají se stejnoměrně vybarvené lístky jasně karmínové barvy o výborné stabilitě vůči světlu.

Příklad 14

6 g 2,9-dichlorchinakridonového pigmentu připraveného podle příkladu 3, 9 g bráněného aminu jako světelného stabilizátoru, 3 g benzotriazolového UV absorbentu a 3 g bráněného fenolu jako antioxidantu se smísí s 1200 g pryskyřice ABS při rychlosti 175-200 ot/min během 30 vteřin po roztavení. Tavená pigmentovaná hmota je rozmělněna zatepla, pokud je tvárná, a pak je přidávána do granulátoru. Získané granule jsou tvarovány ve vstřikovacím stroji s prodlevou 7 minut, ve 42 vteřinových cyklech, při teplotách 232 °C (450 °F) nebo 288 °C (550 °F). Při obou teplotách se získají stejnoměrně vybarvené lístky, které mají podobný karmínový odstín.

Příklad 15

Příprava automobilové barvy

Základní směs:

Do půllitrové nádoby se vnese 66 g akrylové pryskyřice, 14,5 g AB dispersantu a 58,1 g rozpouštědla (SOLVESSO 100, American Chemical). Přidá se 26,4 g chinakridonového pigmentu připraveného podle příkladu 2, a 980 g diagonálních ocelových tyček o průměru 4 mm. Směs se mele v nádobě na válcovém mlýnu 64 hodin. Směs obsahuje 16,0 % pigmentu s poměrem pigment/pojivo 0,5 a celkový obsah netěkavých složek je 48,0 %.

Barva:

47,3 g výšepopsané základní směsi, 36,4 g čirého tuhého roztoku barviva obsahujícího melaminový pryskyřičný katalyzátor, nevodnou dispersní pryskyřici a UV absorbent, a 16,3 g čirého tuhého roztoku barvy obsahujícího polyester-urethanovou pryskyřici se smísí a zředí směsí rozpouštědel obsahující 76 dílů xylenu, 21 dílů butanolu a 3 díly methanolu tak aby viskozita byla 20-22 sekundy (#2 Fisher Cup).

Červená disperze pryskyřice a pigmentu se dvakrát nastříká na panel v 1,5 minutovém intervalu jako základní nástřík. Nastříkaný panel je pak vysušen vzduchem v sušárně během 10 minut a pak "vypečen" na 265 °F (129 °C) během 30 minut. Získá se panel vybarvený sytou červenou barvou o vynikající stálosti vůči povětrnosti.

Příklad 16

Automobilová barva

Základní směs:

Směs 130 g steatitových koulí (průměr 8 mm) a 45,5 g termosetového akrylového nátěru, který je směsí následujících složek:

41,3 g akrylové pryskyřice

16,3 g melaminové pryskyřice

32,8 g xylenu

4,6 g ethylglykolacetátu

2,0 g butylacetátu

1,0 g silikonového oleje A, 1% v xylenu (BAYER AG)

2,5 g tuhého roztoku chinakridonového pigmentu připraveného podle příkladu 5 se disperguje ve výše uvedeném termosetovém

akrylovém nátěru ve 200 ml skleněné baňce se šroubovacím uzávěrem rotací po dobu 72 hodin. Pak se steatitové koule odstraní.

Metalizový barevný nátěr:

- 8,0 g výšepopsané základní směsi, 0,6 g aluminiové pasty, 1,0 g methylethylketonu a 18,4 g výšepopsaného termosetového akrylového nátěru se pečlivě smísí, získaná směs se nastříká na aluminiové panely a vypeče se 30 minut při 130 °C. Získají se tak velmi stálé sytě karmínové metalízy.

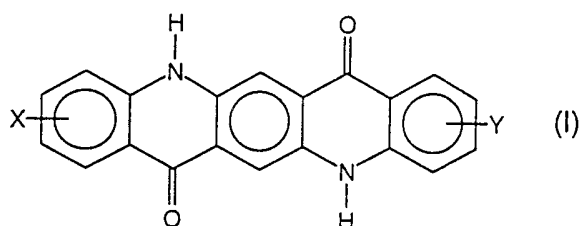
Příklad 17

1000 g polypropylenových granulí (DAPLEN PT-55^R, Chemie Linz) a 10 g chinakridonového pigmentu získaného podle příkladu 2 se pečlivě smíchá v bubnovém mlýně. Získané granule se taví při 260-285 °C a protlačují na červená vlákna s dobrou stálostí vůči světlu a s dobrými vlastnostmi pro textilní zpracování.

Vedle výše uvedených příkladů může být provedeno mnoho modifikací postupu podle vynálezu.

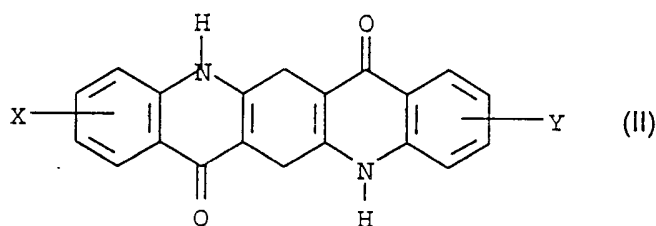
P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob přípravy chinakridonů obecného vzorce I



kde X a Y znamenají nezávisle na sobě jeden nebo dva substituenty ze skupiny obsahující atom vodíku, atom fluoru, atom chloru, alkylovou skupinu s 1 až 3 atomy uhlíku nebo alkoxy skupinu s 1 až 3 atomy uhlíku,

oxidací soli odpovídajícího 6,13-dihydrochinakridonu obecného vzorce II



v němž X a Y mají shora uvedený význam,

v y z n a č u j í c í s e t í m, že v oxidačním stupni se sůl 6,13-dihydrochinakridonu oxiduje peroxidem vodíku v přítomnosti katalyzátoru.

2. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že jako 6,13-dihydrochinakridinová sůl se používá sůl alkalického kovu.

3. Způsob podle nároku 1 nebo 2, v y z n a č u j í c í s e t í m, že oxidační stupeň se provádí smíšením suspenze obsahující v podstatě sůl 6,13-dihydrochinakridonu, katalyzátor, bázi a kapalnou fázi, s vodným roztokem peroxidu vodíku.

4. Způsob podle nároků 1 až 3, v y z n a č u j í c í s e t í m, že kapalná fáze se skládá v podstatě ze 40 až 600 dílů hmotnostních vody a 100 až 600 dílů hmotnostních alkoholu na 100 dílů hmotnostních 6,13-dihydrochinakridonu.

5. Způsob podle nároků 1 až 4, v y z n a č u j í c í s e t í m, že použitá báze je hydroxid alkalického kovu, který je přítomen v množství 1 až 7 molů na mol 6,13-dihydrochinakridonu.

6. Způsob podle nároků 1 až 5, v y z n a č u j í c í s e t í m, že použitý katalyzátor je chinonový derivát.

7. Způsob podle nároků 1 až 6, v y z n a č u j í c í s e t í m, že oxidace se provádí v přítomnosti inhibitoru růstu částic v množství 0,05 až 10 procent hmotnostních vztaženo na 6,13-dihydrochinakridon.

8. Způsob podle nároků 1 až 7, v y z n a č u j í c í s e t í m, že chinakridonový pigment je tuhý roztok chinakridonového pigmentu.

9. Způsob podle nároků 1 až 8, v y z n a č u j í c í s e t í m, že chinakridonový pigment je alfa, beta nebo gama forma nesubstituovaného chinakridonu.

10. Způsob podle nároků 1 až 9, v y z n a č u j í c í s e t í m, že nejméně 96 procent hmotnostních dihydrochinakridonu je převedeno na odpovídající chinakridon.