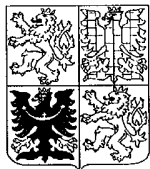


PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

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

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **19.10.1999**
(32) Datum podání prioritní přihlášky: **31.10.1998**
(31) Číslo prioritní přihlášky: **1998/9823803**
(33) Země priority: **GB**
(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **15.08.2001**
(Věstník č. 8/2001)
(86) PCT číslo: **PCT/EP99/07893**
(87) PCT číslo zveřejnění: **WO00/26303**

(21) Číslo dokumentu:

2001 - 1457

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

C 09 B 67/22

C 09 B 67/48

C 09 D 11/00

(71) Přihlašovatel:

CIBA SPECIALITY CHEMICALS HOLDING INC., B;
CH;

(72) Původce:

Chisholm Greig, Glasgow, GB;
Hay Barry William, Erskine, GB;

(74) Zástupce:

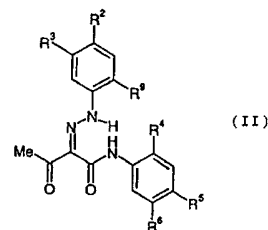
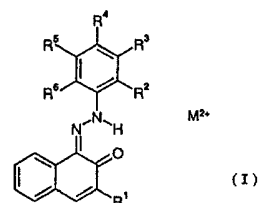
Kubát Jan Ing., Přístavní 24, Praha 7, 17000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

Tuhé roztoky monoazopigmentů

(57) Anotace:

Jsou popsány tuhé roztoky monoazopigmentů obsahující hostitelskou mřížku a nejméně jeden materiál hosta, přičemž hostitelská mřížka je materiál, který odpovídá obecnému vzorci I, ve kterém R^1 je H, CO_2 nebo CO_2R , kde T může být fenyl, který může být substituován jednou až třikrát následujícími substituenty: C_{1-4} alkyl, C_{1-4} alkoxyl, halogen, NO_2 nebo $-NHC(O)CH_3$, R^2 , R^4 , R^5 a R^6 mohou být nezávisle na sobě C_1-C_{20} alkyl, C_1-C_{20} alkoxyl, C_2-C_{20} alkenyl, C_1-C_{20} alkylthio, C_1-C_{20} alkoxykarbonyl, hydroxy C_1-C_4 alkoxyl, fenyl, benzyl, fenylthio, halogen, $-CN$, $-NO_2$, $-CF_3$, $-COR^7$, $-COOR^7$, $-CONR^7R^8$, $-SO_2R^7$, $-SO_2NR^7R^8$, $-NR^7NR^8$ nebo $-OR_2$, ve kterém R^7 a R^8 mohou být nezávisle na sobě H, C_1-C_4 alkyl nebo fenyl, M^{2+} je kation kovu alkalické zeminy nebo Mn^{2+} , nebo který odpovídá obecnému vzorci II, ve kterém R^9 znamená C_1-C_{20} alkyl, C_1-C_{20} alkoxyl, C_2-C_{20} alkenyl, C_1-C_{20} alkylthiol, C_1-C_{20} alkoxykarbonyl, hydroxy C_1-C_4 alkoxyl, fenyl, benzyl, fenylthio, halogen, $-CN$, $-NO_2$, $-CF_3$, $-COR^7$, $-COOR^7$, $-CONR^7R^8$, $-SO_2R^7$, $-SO_2NR^7R^8$, $-NR^7NR^8$ nebo $-OR_2$, kde R^7 a R^8 mohou být nezávisle na sobě H, C_1-C_4 alkyl nebo fenyl, a kde materiá(y) hosta má(mají) stejné obecné vzorce, jako jejich příslušní hostitelé, s výhradou, že se liší molekulární strukturou nejméně v jedné poloze od příslušných hostitelů, jakož i prostředky obsahující tyto tuhé roztoky a jejich použití.



Tuhé roztoky monoazopigmentů

Oblast techniky

Vynález se týká tuhých roztoků monoazopigmentů, které mají žádoucí odstín a intenzitu zabarvení. Zejména se vynález týká nových tuhých roztoků monoazopigmentů, způsobu jejich výroby a jejich použití v tiskařských pigmentech, inkoustových lacích, barvách a plastových prostředcích.

Dosavadní stav techniky

Rentgenové paprsky jsou elektromagnetické záření odpovídající vlnové délce přibližně 100 pikometrů. Když toto záření prochází krystalickým materiálem, může dojít k difrakci, jestliže je splněn Braggův zákon:

$$\lambda = 2d \sin \theta$$

kde λ se rovná vlnové délce rentgenového záření, d je vzdálenost mezi rovinami mřížky a θ je úhel, který dopadající záření svírá s rovinou mřížky. Když se používá tato technika na vzorku prášku, je známá jako prášková rentgenová difrakce (XRD) a je často používána jako otisk prstů při identifikaci krystalických pevných látek. Spojenou komisí pro práškové difrakční standardy je udržováno přes 30.000 takových difrakčních obrazců. Nejen že různé sloučeniny mají obvykle rozdílné difrakční obrazce, ale různé difrakční fáze (polymorfy) téhož materiálu budou mít rozdílné difrakční obrazce. Prášková difrakce je zejména vhodná pro identifikaci organických pigmentů, protože jsou nejčastěji připravovány jako prášky o různém stupni krystalinity. Každý organický pigment poskytuje rozdílný difrakční obrazec, čímž umožňuje snadné stanovení identity a krystalinity vzorku.

V průmyslu organických pigmentů se obvykle připravují záměrně směsi různých pigmentů, aby se zvýšily požadované specifické vlastnosti jako odstín a intenzita zabarvení. Takové směsi mohou spadat do tří kategorií:

1. Jednoduché fyzikální směsi, ve kterých jsou alespoň dva druhy o rozdílné krystalické struktuře. Výsledný difrakční obrazec takové fyzikální směsi materiálů je pouze kombinací XRD jednoho vzorku položeného nad XRD jiného (jiných) materiálu (materiálů). V takových případech je možno zjistit relativní koncentrace každého materiálu ve směsi analýzou XRD.
2. Může být vytvořen tuhý roztok hostitel-host. V tomto případě působí krystalová mřížka jednoho z materiálů jako hostitel vůči druhému materiálu (druhým materiálům), který (které) místo aby měl(y) vlastní krystalovou mřížku, je(jsou) přítomen(mny) jako host v mřížce hostitelského materiálu.
3. Vytvoří se nová krystalická forma smíšením dvou nebo více sloučenin. V tomto případě neodpovídá rentgenový difrakční obrazec žádnému z jednotlivých přítomných materiálů, ale je to nový a specifický obrazec.

Podstata vynálezu

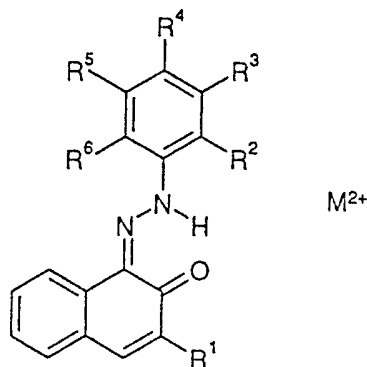
Vynález se týká tuhých roztoků hostitel-host a zejména synergických účinků vytvořených tvorbou tuhých roztoků monoazopigmentů. Takové účinky jsou žádoucí, protože zajišťují zlepšení vlastností takových pigmentů. Tuhé roztoky monoazopigmentů podle vynálezu poskytují zejména zlepšení v intenzitě zabarvení, v disperzi, lesku, zvýšené transparentnosti a v hlubším tónu u inkoustů, a zlepšenou tepelnou stabilitu u plastů.

Tvorba tuhých roztoků diarylidové žluti a vysoká účinn-

nost organických pigmentů je známá u diarylidových žlutí a je dokumentovaná v Dyes and Pigments, 1992, 18, 69 a pro vysoce účinné pigmenty v EP-A 704,497, EP-A 358,148 a EP-A 73,463. Účinek tvorby tuhých roztoků pigmentových materiálů spočívá obecně v tom, že se tvoří menší krystaly. O takových změnách v krystalové morfologii je známo, že ovlivňují intenzitu zabarvení, krycí schopnost, tepelnou stabilitu a dispergační vlastnosti, jak je uvedeno v Chemical Society Reviews 1997, 26, 203. Má se zato, že snížení velikosti částic také přispívá k hloubce tónu. Známý způsob přípravy tuhých roztoků diarylidových pigmentů vyžaduje použití dvou kondenzačních materiálů a jediné aminové komponenty. Známý způsob přípravy vysoce účinných pigmentů je vícestupňová syntéza, která nezahrnuje diazotační reakci.

Vynález se však týká nových tuhých roztoků klasických monoazopigmentů, které se tvoří způsobem, který vyžaduje použití jediné kondenzační komponenty a nejméně dvou aminových materiálů, které mohou být vzájemně diazotovány. Použití podle vynálezu poskytuje způsob vytváření těchto nových tuhých roztoků monoazopigmentů a také demonstruje technické výhody těchto tuhých roztoků jak oproti samotnému hostitelskému materiálu, tak proti fyzikální směsi komponent tuhého roztoku.

Předmětem vynálezu jsou nové tuhé roztoky monoazopigmentů obsahující hostitelskou mřížku a nejméně jeden materiál hosta, přičemž hostitelská mřížka je materiál obecného vzorce I



(I),

příčemž

R^1 znamená atom vodíku, CO_2 nebo CO_2R , kde

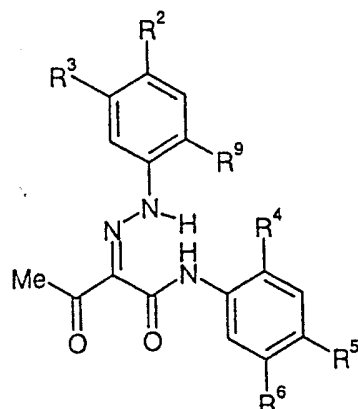
R může být fenyl, který může být substituován jednou až třikrát následujícími substituenty: alkylovou skupinou, která obsahuje 1 až 4 atomy uhlíku, jako methylovou skupinou, ethylovou skupinou, n-propylovou skupinou, iso-propylovou skupinou, n-butylovou skupinou, isobutylovou skupinou, sek.butylovou skupinou nebo terc.butylovou skupinou, s výhodou methylovou skupinou, alkoxy skupinou, která obsahuje 1 až 4 atomy uhlíku, jako methoxyskupinou, ethoxyskupinou, n-propoxyskupinou, n-butoxyskupinou, s výhodou methoxyskupinou, atomem halogenu, jako atomem chloru, atomem bromu nebo atomem jodu, s výhodou atomem chloru, NO_2 nebo $-NHC(O)CH_3$,

R^2 , R^3 , R^4 , R^5 a R^6 představují nezávisle na sobě alkylovou skupinu, která obsahuje 1 až 20 atomů uhlíku, alkoxy skupinu, která obsahuje 1 až 20 atomů uhlíku, alkenylovou skupinu, která obsahuje 2 až 20 atomů uhlíku, alkylthiolovou skupinu, která obsahuje 1 až 20 atomů uhlíku, alkoxykarbonylovou skupinu, která obsahuje 1 až 20 atomů uhlíku, hydroxyalkoxy skupinu, která obsahuje 1 až 4 atomy uhlíku, fenyllovou skupinu, benzylovou skupinu, fenylthioskupinu, atom halogenu, jako atom fluoru, atom chloru, atom bromu, atom jodu, $-CN$, $-NO_2$, $-CF_3$, $-COR^7$, $-COOR^7$, $-CONR^7R^8$, $-SO_2R^7$, $-SO_2NR^7R^8$, $-NR^7NR^8$ nebo $-OR_2$, kde

R^7 a R^8 znamenají každý atom vodíku, alkylovou skupinu, která obsahuje 1 až 4 atomy uhlíku, nebo fenyllovou skupinu,

M^{2+} je atom kovu alkalické zeminy, jako Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} nebo Mn^{2+} ,

nebo obecného vzorce II



(II),

kde

R⁹ znamená alkylovou skupinu, která obsahuje 1 až 20 atomů uhlíku, alkoxy skupinu, která obsahuje 1 až 20 atomů uhlíku, alkenylovou skupinu, která obsahuje 2 až 20 atomů uhlíku, alkylthiolovou skupinu, která obsahuje 1 až 20 atomů uhlíku, alkoxykarbonylovou skupinu, která obsahuje 1 až 20 atomů uhlíku, hydroxyalkoxy skupinu, která obsahuje 1 až 4 atomy uhlíku, fenylovou skupinu, benzylovou skupinu, fenylothioskupinu, atom halogenu, jako atom fluoru, atom chloru, atom bromu, atom jodu, -CN, -NO₂, CF₃, -COR⁷, -COOR⁷, -CONR⁷R⁸, -SO₂R⁷, -SO₂NR⁷R⁸, NR⁷NR⁸ nebo -OR₂, kde R⁷ a R⁸ znamenají každý nezávisle na sobě atom vodíku, alkylovou skupinu, která obsahuje 1 až 4 atomy uhlíku, nebo fenylovou skupinu,

a kde materiál(y) hosta mají stejné obecné vzorce jako jejich příslušní hostitelé s výhradou, že se liší molekulární strukturou nejméně v jedné poloze od příslušných hostitelů, tj. nejméně jeden ze substituentů R¹ až R⁹ je zvolen odlišně.

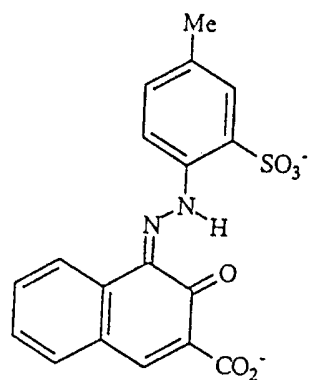
Tuhé roztoky podle vynálezu obsahují materiál hostitele a nejméně jeden materiál hosta, který je inkorporován v mřížce materiálu hostitele. Rentgenový difrakční obrazec tuhých roztoků podle vynálezu je - podle dosavadních pozorování - ekvivalentní rentgenovému difrakčnímu obrazci materiálu hostitele.

Mez detekce jedné krystalové fáze (materiálu hosta)

v jiné (materiálu hostitele) práškovou rentgenovou difrakcí činí přibližně 10 %. Má se zato, že pokud se vytvoří tuhý roztok při 10 % hosta a 90 % hostitele, pak bude tuhý roztok také existovat pod mezí detekce.

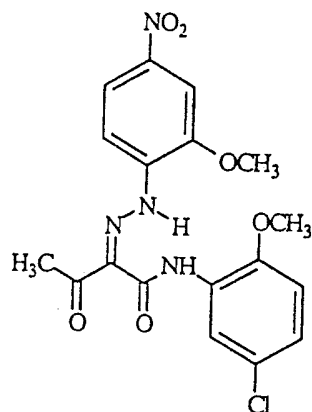
Množství materiálu (ů) hosta v hostiteli může být zvoleno v rozmezí od 1 do 50 mol%, s výhodou od 1 do 30 mol%, výhodněji od 5 do 20 mol%, nejvýhodněji od 10 do 20 mol%, vztaženo na množství součtu hostitele a hosta. Do téže hostitelské mřížky může být inkorporován jeden nebo více hostů, tj. molekul hosta o různé molekulární struktuře.

Výhodné materiály hostitele pro použití podle vynálezu jsou buď pigmentová červeně 57:1 nebo pigmentová žluť 111.



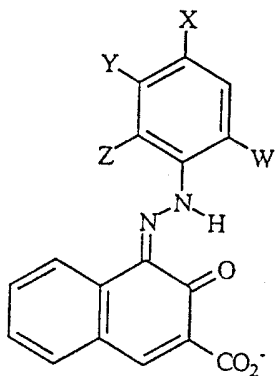
Ca²⁺

pigmentová červeně 57:1



pigmentová žluť 111

Výhodné materiály hosta pro použití podle vynálezu v hostitelské krystalové mřížce pigmentové červeně 57:1 odpovídají obecnému vzorci III, znázorněnému níže:



Ca²⁺

(III),

kde

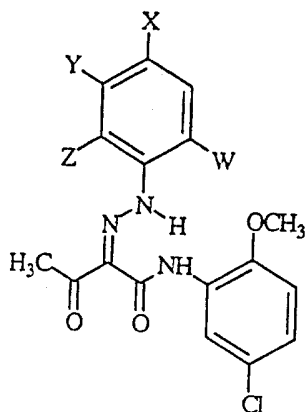
W představuje skupinu SO_3H , NO_2 nebo CO_2H ,

X je atom chloru, skupina CH_3 , SO_3H , CO_2H nebo atom vodíku,

Y je skupina CF_3 nebo atom vodíku a

Z je atom chloru, skupina CH_3 nebo atom vodíku.

Výhodné materiály hosta v krystalové mřížce pigmentové žluti 111 odpovídají obecnému vzorci IV znázorněnému níže:



(IV),

kde

W představuje skupiny SO_3H , NO_2 , OCH_3 nebo CO_2H ,

X představuje atom Cl , CH_3 , SO_3H , CO_2H nebo atom H ,

Y je skupina CF_3 nebo atom vodíku a

Z je atom chloru, methylová skupina nebo atom vodíku.

Finální pigmentový prostředek může obsahovat sloučeniny, jaké se obvykle používají jako aditiva pigmentů, například pryskyřice, barviva nebo/a povrchově aktivní činidla. Vhodné pryskyřice jsou dřevná pryskyřice, benzinová pryskyřice, pryskyřice tálového oleje, hydrogenovaná pryskyřice, estery pryskyřice, disproportionovaná pryskyřice, dimerovaná pryskyřice, polymerovaná pryskyřice, fenolická pryskyřice a maleinová nebo fumarová pryskyřice obsahující karboxylovou skupinu. Podíl pryskyřice se může pohybovat v širokém rozmezí a může činit například 0,1 až 50 % hmotnostních, vztaženo na hmotnost pigmentu podle vynálezu.

Vhodná povrchově aktivní činidla zahrnují anionaktivní, kationaktivní, amfoterní nebo neiontová povrchově aktivní či-

nidla. Anionaktivní povrchově aktivní činidla, která mohou být použita, jsou např. alkyl-, aryl- nebo aralkylsulfáty nebo -sulfonáty, alkyl-, aryl- nebo aralkylfosfáty nebo -fosfonáty nebo karboxylové kyseliny. Kationaktivní povrchově aktivní činidla, která mohou být použita, jsou např. primární, sekundární nebo terciální aminy nebo kvarterní soli aminů. Neiontová povrchově aktivní činidla, která jsou vhodná k použití, zahrnují alkoholy s dlouhým řetězcem, kondenzáty alkoholu nebo aminu s ethylenoxidem, oxidy aminů nebo oxidy fosfinů a jiné deriváty ricinového oleje. Množství povrchově aktivního činidla se může pohybovat v širokém rozmezí a může činit například 0,1 až 20 % hmotnostních, vztaženo na hmotnost pigmentu podle vynálezu.

Když je přítomno barvivo, je to obvykle ve vodě rozpustná verze pigmentu obsahujícího takové vodou solubilizující skupiny jako je karboxylová skupina nebo skupina kyseliny sulfonové. Množství barviva může být od 1 do 20 % hmotnostních, vztaženo na hmotnost pigmentu podle vynálezu.

Tuhé roztoky organických monoazopigmentů podle vynálezu jsou vhodné k použití v tiskařských inkoustech zahrnujících olejové inkousty a kapalně inkousty, zejména kapalně inkousty v balící technice, barvy na bázi rozpouštědel a vodné barvy. Takové tuhé roztoky mohou vykazovat zlepšení v jedné nebo více následujících vlastnostech v závislosti na použitém médiu: v disperzi, lesku, intenzitě zabarvení, transparentnosti a tepelné stabilitě.

Pro ilustraci je možno uvést, že pro přípravu tuhých roztoků podle vynálezu lze použít následující metody:

1. Připravená směs aminů vhodná pro tuhý roztok se diazotuje a přidá se k vodnému roztoku nebo suspenzi kondenzačních komponent a povrchově aktivních činidel. Do ukončení kondenzace se příprava ukončí vhodnou úpravou pH a tepelnou úpravou.

2. Připravená směs aminů vhodná pro tuhý roztok se diazotuje a přidá se k vodnému roztoku nebo suspenzi kondenzačních komponent. Po ukončení kondenzace se příprava ukončí přidáním vhodných povrchově aktivních činidel, úpravou pH a tepelnou úpravou.
3. Připravená směs aminů vhodná pro tuhý roztok se diazotuje a přidá se k ní současně vodný roztok nebo suspenze kondenzačních komponent a povrchově aktivních činidel. Po ukončení kondenzace se příprava ukončí vhodnou úpravou pH a tepelnou úpravou.
4. Připravená směs aminů vhodná pro tuhý roztok se diazotuje a přidá se k ní současně vodný roztok nebo suspenze kondenzačních komponent. Po ukončení kondenzace se příprava ukončí přidáním vhodných povrchově aktivních činidel, úpravou pH a tepelnou úpravou.
5. Kromě metod detailně popsaných shora mohou být diazokomponenty připraveny odděleně, stejnými nebo rozdílnými metodami a spojeny před kondenzací nebo přidány současně do kondenzační nádoby.

Příklady provedení vynálezu

Jak bylo shora uvedeno, kritickým parametrem definujícím tuhý roztok je, že by měl být charakterizován pouze difrakčním obrazcem krystalové mřížky hostitele. V popsaných příkladech jsou pro hostitelskou mřížku uvedeny pigmentová červeň 57:1, 57: stronciový lak a pigmentová žluť 111. Pigmentová červeň 57:1 může být charakterizována vysoce intenzivními reflexemi při $2\theta = 5,0^\circ, 12,0^\circ, 15,1^\circ, 18,7^\circ, 21,4^\circ, 26,0^\circ$ a $27,4^\circ$. Pigmentová červeň 57: stronciový lak může být charakterizována vysoce intenzivními reflexemi při $4,9^\circ, 13,5^\circ, 18,3^\circ, 21,0^\circ, 25,8^\circ$ a $26,5^\circ$. Pigmentová žluť 111 může být charakterizována vysoce intenzivními reflexemi při

$2\theta(\text{CuK}\alpha) = 9,8^\circ, 10,9^\circ, 21,0^\circ, 23,8^\circ \text{ a } 26,4^\circ.$

Následující příklady jsou charakterizovány hostitelskou mřížkou, do které je inkorporován host. Nejsou vidět žádné jiné reflexe, které by bylo možno přičítat tvorbě fyzikální směsi pigmentů.

Příklad 1

Rozpustí se 0,1 g 2-aminonaftalensulfonové kyseliny, 0,3 g 2-amino-4-trifluormethylbenzensulfonové kyseliny a 24,6 g 2-amino-5-methylbenzensulfonové kyseliny ve směsi 200 ml vody a 47%-hmotnostního vodného roztoku hydroxidu draselného (16,8 g). Takto získaný roztok se ochladí přidávkem ledu na 0 °C. Za současného chlazení ledem se přidá 36 až 38%-ní roztok kyseliny chlorovodíkové (30,0 g), čímž se získá suspenze. Připraví se roztok 8,4 g dusitanu sodného v 25 ml vody a přidá se postupně během 20 minut k chlazené suspenzi, aby se uskutečnila diazotace. Teplota se udržuje v rozmezí od 3 do 5 °C. Přidávání dusitanu sodného se zastaví, když je diazotace ukončena, což se stanoví obvyklými technikami analýzy konečného bodu. Přidá se vodný roztok (77 až 80% hmotnostní) chloridu vápenatého (25 g).

Druhá nádoba, obsahující směs 120 ml vody a 47% hmot. vodný roztok hydroxidu draselného (5,8 g), se zahřeje na 80 °C. Přidá se 14,2 g Staybelitu^R (částečně hydrogenovaná dřevná pryskyřice vyrobená firmou Hercules) a míchá se, dokud se nerozpustí, načež se přidá 47% vodný roztok hydroxidu draselného (16,8 g) a 25,5 g 2-hydroxy-3-naftoové kyseliny. Směs se míchá, dokud se nerozpustí a postupně se ochladí ledem na 20 °C. Přidá se další roztok hydroxidu draselného (9,4 g).

Do třetí nádoby se přidá při 5 °C 300 ml vody. Do této nádoby se pak přidá současně diazoniová suspenze a roztok pryskyřice/2-hydroxy-3-naftoové kyseliny tak, aby pH zůstalo v rozmezí 10,8 až 11,0. Když je přidávání roztoku pryskyři-

ce/2-hydroxy-3-naftoové kyseliny ukončeno, udržuje se pH pří-
davkem zředěného vodného roztoku hydroxidu draselného. Teplo-
ta se udržuje přidavkem ledu na 5 až 8 °C. Kondenzační reakce
probíhá po dobu 45 minut.

Takto získaná suspenze červeného pigmentu se míchá 1
hodinu. Hodnota pH se upraví na 7,4 a suspenze se zahřívá 50
minut na 80 °C. Pak se suspenze ochladí přidavkem ledu na 65
°C a zfiltruje se, promyje se vodou, suší se při 70 °C 15 mi-
nut a zahřívá se další 4 hodiny na 90 °C. Výsledný vysušený
pigment se proseje přes síto o velikosti otvorů 250 um, čímž
se získá práškový pigmentový prostředek.

Příklad 2

Jako příklad 1, až na to, že se do diazotační nádoby
přidá 1,6 g 2-amino-4-trifluormethylbenzensulfonové kyseliny
a 23,1 g 2-amino-5-methylbenzensulfonové kyseliny.

Příklad 3

Jako příklad 1, až na to, že se do diazotační nádoby
přidá 0,3 g 2-amino-3,5-dichlorbenzensulfonové kyseliny a
24,6 g 2-amino-5-methylbenzensulfonové kyseliny.

Příklad 4

Jako příklad 1, až na to, že se do diazotační nádoby
přidá 0,5 g 2-amino-3,5-dimethylbenzensulfonové kyseliny a
24,6 g 2-amino-5-methylbenzensulfonové kyseliny.

Příklad 5

Jako příklad 1, až na to, že se do diazotační nádoby
přidá 5,2 g 2-amino-3,5-dimethylbenzensulfonové kyseliny a
22,3 g 2-amino-5-methylbenzensulfonové kyseliny.

Příklad 6

Jako příklad 1, až na to, že se do diazotační nádoby přidá 2,4 g 4-amino-3-nitrobenzoové kyseliny a 21,9 g 2-amino-5-methylbenzensulfonové kyseliny.

Příklad 7

Jako příklad 1, až na to, že se do diazotační nádoby přidá 11,8 g 4-amino-3-nitrobenzoové kyseliny a 12,4 g 2-amino-5-methylbenzensulfonové kyseliny.

Příklad 8

Jako příklad 1, až na to, že se do diazotační nádoby přidá 0,4 g 4-amino-3-nitrobenzensulfonové kyseliny a 24,6 g 2-amino-5-methylbenzensulfonové kyseliny.

Příklady 9 až 16

Tiskařské inkousty se připraví dispergováním tuhých roztoků monoazopigmentů, získaných z příkladů 1 až 8, v laku ručním mícháním a 2 průchody tříválcovým mlecím zařízením. Tyto inkousty se porovnají se srovnávacími inkousty vyrobenými z obvyklého (netuhého roztoku) pigmentového prostředku za použití vhodného množství 2-amino-5-methylbenzensulfonové kyseliny a 2-aminonaftalensulfonové kyseliny. Výsledky jsou uvedeny níže. Disperze a transparentnost se hodnotí vizuálně za použití následující stupnice: 1 = velmi malé zvýšení, 2 = malé zvýšení, 3 = malé až mírné zvýšení, 4 = mírné zvýšení, 5 = mírné až silné zvýšení. Lesk a intenzita zabarvení se vyhodnocují jako procento standardu použitím Erichsonova měřiče lesku a denzitometru Gretag D196, přičemž vyšší hodnoty označují zvýšený lesk a intenzitu zabarvení.

Tabulka 1

Příklad	Pigment z	Disperze	Transpa- rentnost	Intenzita zabarvení	Lesk
9	příkladu 1	-	2	-	-
10	příkladu 2	-	2	-	-
11	příkladu 3	2	-	-	-
12	příkladu 4	2	-	-	-
13	příkladu 5	2	-	-	-
14	příkladu 6	-	2	-	-
15	příkladu 7	3	-	-	109
16	příkladu 8	2	-	109	-

Tabulka 1 ukazuje, že každý z tuhých roztoků monoazo-pigmentů podle vynálezu má lepší vlastnosti ve srovnání se srovnávacím příkladem netuhého roztoku.

Příklad 17

Ve směsi 250 ml vody a 47%hm. vodného roztoku hydroxidu sodného (12,1 g) se rozpustí 16,6 g 2-amino-4-trifluormethylbenzensulfonové kyseliny a 13,2 g 2-amino-5-methylbenzensulfonové kyseliny. Takto získaný roztok se ochladí přidavkem ledu na 0 °C. Za současného chlazení ledem se přidá 36 až 38%-ní roztok kyseliny chlorovodíkové (31,7 g), čímž vznikne suspenze. Připraví se roztok 9,4 g dusitanu sodného v 25 ml vody, který se přidá postupně v průběhu 20 minut k chlazené suspenzi, čímž dojde k diazotaci. Teplota se udržuje v rozmezí 3 až 5 °C. Když je diazotace dokončena, zastaví se přidávání dusitanu sodného.

Druhá nádoba obsahující směs 50 ml vody a 47%hm. vodný roztok hydroxidu sodného (2,3 g) se zahřívá na 80 °C. Přidá se Burez 9/18 (disproporcionovaná dřevná pryskyřice modifikovaná maleinovou kyselinou vyrobená firmou Eka Nobel) (5,3 g) a míchá se do rozpuštění.

Do třetí nádoby se vnese 250 ml vody, 47%-ní vodný roztok hydroxidu sodného (24,2 g), 2,0 g 2-hydroxynaftalen-6-sulfonové kyseliny o 80%-ní čistotě a 24,6 g 2-hydroxy-3-naftoové kyselny. Směs se míchá, dokud se nerozpustí, načež se spojí s obsahem druhé nádoby. Teplota spojených roztoků se upraví ledem na 0 až 5 °C.

K tomuto spojenému obsahu nádob se pak přidá během 30 minut diazoniová suspenze, přičemž se udržuje teplota na 0 až 5 °C. Hodnota pH se sníží na 11,3 a udržuje se přidavkem zředěného vodného roztoku hydroxidu sodného v rozmezí hodnot 11,3 až 11,5.

Přidá se 77 až 80hm.% roztok chloridu vápenatého (28,8 g) v 100 ml vody. Takto získaná suspenze červeného pigmentu se míchá 1 hodinu. Suspenze se zahřeje na 70 °C a udržuje se na této teplotě 10 minut. Hodnota pH se upraví zředěnou vodnou kyselinou chlorovodíkovou tak, aby spadala do rozmezí 7,2 až 7,5. Suspenze se zfiltruje, promyje se vodou, suší se 15 hodin při 70 °C a zahřívá se další 4 hodiny na 90 °C. Výsledný vysušený pigment se proseje přes síto o velikosti otvorů 250 µm, čímž se získá práškový pigmentový prostředek.

Příklad 18

Připraví se tiskařský inkoust dispergováním pigmentového prostředku, získaného v příkladu 17, v nosiči inkoustu na bázi alkohol/nitrocelulosa použitím kuličkového mlýnu. Výsledný inkoust se porovná s kontrolními inkousty, vyrobenými z pigmentového prostředku připraveného způsobem podle příkladu 17, až na to, že se vynechá 2-amino-4-trifluormethylbenzensulfonová kyselina a použije se odpovídající množství 2-amino-5-methylbenzensulfonové kyseliny. Jak lesk, tak transparentnost se zhodnotí vizuálně, jak je podrobněji uvedeno pro příklady 9 až 16.

Lesk: 2, transparentnost: 5

Příklad 19

Ve směsi 260 ml vody a 47hm. %-ního vodného roztoku hydroxidu sodného (9,0 g) se rozpustí 0,2 g 2-aminonaftalensulfonové kyseliny, 2,4 g 2-amino-4-trifluormethylbenzensulfonové kyseliny a 17,4 g 2-amino-5-methylbenzensulfonové kyseliny. Takto získaný roztok se ochladí přidavkem ledu na 0 °C. Připraví se roztok 6,5 g dusitanu sodného v 25 ml vody a převážná část tohoto roztoku se přidá k roztoku aminu. Za současného chlazení ledem se přidá 36 až 38 %-ní vodný roztok kyseliny chlorovodíkové (25,0 g). Zbytek dusitanového roztoku se přidá postupně v průběhu 20 minut k chlazené suspenzi, aby došlo k diazotaci. Teplota se udržuje pod 10 °C. Přidávání dusitanu sodného se zastaví, když je diazotace dokončena. Přidá se 77 až 80hm. %-ní roztok chloridu vápenatého (24,8 g) v 100 ml vody.

Druhá nádoba obsahující směs 130 ml vody a 47hm. %-ní vodný roztok hydroxidu sodného (2,9 g) se zahřeje na 70 °C. Přidá se 8,8 g portugalské pryskyřice WW (pryskyřice vyráběná firmou Langley Smith and Co.) a výsledná směs se míchá, až se získá úplný roztok. Roztok se ochladí na 10 °C.

Do třetí nádoby se vnese 300 ml vody, následované 47hm. %-ním vodným roztokem hydroxidu sodného (9,5 g) a 19,2 g 2-hydroxy-3-naftoové kyseliny. Směs se míchá do rozpuštění a postupně se ochladí ledem na 10 °C.

Obsahy nádob s pryskyřicí a s 2-hydroxy-3-naftoovou kyselinou se spojí. V průběhu 30 minut se pak přidá diazosuspenze, přičemž se dbá na to, aby teplota zůstala pod 10 °C. Když pH dosáhne rozmezí hodnot 11,2 až 11,4, udržuje se na této hladině přidavkem zředěného vodného hydroxidu sodného.

Takto získaná suspenze červeného pigmentu se míchá jednu hodinu. Hodnota pH se upraví na 7,5 použitím zředěné

vodné kyseliny chlorovodíkové a suspenze se zahřeje na 70 °C. Přídavkem ledu se suspenze ochladí na 65 °C a zfiltruje se, promyje se vodou, suší se 15 hodin při 70 °C a zahřívá se další 4 hodiny při 90 °C. Výsledný vysušený pigment se proseje sítím o velikosti otvorů 250 μm , čímž se získá práškový pigmentový prostředek.

Příklad 20

Postup podle příkladu 19 se zopakuje, avšak použitím 0,2 g 2-aminonaftalensulfonové kyseliny, 4,9 g 2-amino-4-trifluormethylbenzensulfonové kyseliny a 15,4 g 2-amino-5-methylbenzensulfonové kyseliny.

Příklad 21

Práškové pigmentové prostředky, připravené v příkladech 19 a 20, se dispergují v polyethylenu o vysoké hustotě a testují se na tepelnou stabilitu v tomto médiu. Kontrolní plasty se připraví dispergováním pigmentových prostředků připravených identickým způsobem jako v příkladech 19 a 20, ale vynecháním 2-amino-4-trifluormethylbenzensulfonové kyseliny a použitím vhodného množství 2-amino-5-methylbenzensulfonové kyseliny. Tepelná stabilita se změří jako poslední pozorovaná teplota, kde ΔE je $\leq 1,6$. To odpovídá znatelnému rozdílu ve vzhledu plastu.

Tabulka 2

Vzorek	Tepelná stabilita (°C)
kontrola	200
příklad 19	220
příklad 20	240
kontrola (bílá redukce)	220
příklad 19 (bílá redukce)	240
příklad 20 (bílá redukce)	260

Příklad 22

17,7 g 2-methoxy-4-nitroanilinu a 100 ml vody se vmíchá na pastu. Přidá se 36 až 38% vodný roztok kyseliny chlorovodíkové (16,6 g) a výsledný roztok se míchá 30 minut. Teplota se sníží rozdrceným ledem na 0 °C. Připraví se roztok 7,4 g dusitanu sodného v 25 ml vody a jeho větší část se přidá k roztoku aminu. Zbytek dusitanového roztoku se přidá postupně v průběhu 30 minut k chlazené suspenzi, čímž dojde k diazotaci. Přidá se 0,3 g Sequestrenu, 0,2 g Celitu a 0,2 g Ac-tibonu C a diazotovaný roztok se zfiltruje.

V druhé nádobě se rozpustí 2,8 g 2-amino-3,5-dichlorbenzensulfonové kyseliny ve směsi 50 ml vody a 47hm. %-ního vodného roztoku hydroxidu sodného (1,2 g). Takto získaný roztok se ochladí přidávkem ledu na 0 °C. Za současného chlazení ledem se přidá 36 až 38 %-ní vodný roztok kyseliny chlorovodíkové (1,8 g). Připraví se roztok 0,8 g dusitanu sodného v 10 ml vody a jeho větší část se přidá k roztoku aminu. Zbytek dusitanového roztoku se přidá postupně k chlazené suspenzi, aby se vyvolala diazotace. Teplota se udržuje pod 5 °C. Přidá se 77 až 80 %-ní hm. vodný roztok chloridu vápenatého (2,8 g). Obsahy prvních dvou nádob se spojí, přičemž se teplota udržuje pod 5 °C.

Do 100 ml vody se vnese 28,1 g acetoacet-o-methoxy-m-

-chloranilidu. Přidá se 47hm.% vodný roztok hydroxidu sodného (10 ml) a směs se míchá až do rozpuštění. Teplota roztoku se sníží přidávkem ledu na 0 °C a objem se upraví vodou na 230 ml.

Diazoroztok se přidá v průběhu 1 hodiny do nádoby, která obsahuje acetoacet-o-methoxy-m-chloranilid, přičemž se udržuje teplota pod 15 °C. Když reakce proběhla dokonce, přidá se dalších 2,6 g acetoacet-o-methoxy-m-chloranilidu v 50 ml vody a 47hm.%-ním vodném hydroxidu sodném (2 ml). V přidávání diazoroztoku se pokračuje, dokud není dosaženo koncového bodu.

Takto získaná pigmentová suspenze se zahřívá 20 minut na 70 °C, načež se zfiltruje, promyje vodou a suší 15 hodin při 70 °C. Výsledný vysušený pigment se proseje přes síto o velikosti otvorů 250 µm, aby se získal práškový pigmentový prostředek.

Příklad 23

Postup z příkladu 22 se zopakuje, avšak s použitím 15,7 g 2-methoxy-4-nitroanilinu a 5,7 g 2-amino-3,5-dichlorbenzensulfonové kyseliny.

Příklady 24 a 25

Tiskařský inkoust se připraví dispergováním pigmentového prostředku, získaného v příkladech 22 a 23, v alkoholu/nitrocelulosovém nosiči pigmentu použitím kuličkového mlýnu. Porovná se s kontrolními inkousty vyrobenými z pigmentového prostředku připraveného stejným postupem jako v příkladu 22, avšak s vynecháním 2-amino-3,5-dichlorbenzensulfonové kyseliny a použitím pouze vhodného množství 2-methoxy-4-nitroanilinu. Lesk a transparentnost se zhodnotí vizuálně, jak je podrobně uvedeno v příkladech 9 až 16. Pozitivní výsledek naznačuje lesklejší nebo transparentnější vzorek.

Tabulka 3 - tiskařské inkousty

Příklad	Pigmentový prostředek z	Transparentnost	Lesk
24	příkladu 22	4	3
25	příkladu 23	5	4

Příklady 26 a 27

Tiskařské inkousty se připraví dispergováním pigmentových prostředků, získaných v příkladech 7 a 8, stejným způsobem jako v příkladech 9 až 16. Kontrolní inkousty se připraví s inkousty vyrobenými použitím fyzikální směsi komponent tuhého roztoku. Intenzita zabarvení se změří denzitometrem Gretag D196. Výsledky se vyjádří jako procento kontrolního inkoustu, přičemž vyšší hodnoty znamenají vyšší účinnost.

Tabulka 4 - tiskařské inkousty

Pigmentový prostředek z	Intenzita ve srovnání se standardem	Standard (kontrolní inkousty)
příkladu 26	106 %	fyzikální směs 1 % 4-amino-3-nitrobenzoové kyseliny na 2-hydroxy-3-nafto- ovou kyselinu s 99%-ní pigmentovou červení 57:1
příkladu 27	122 %	fyzikální směs 50 % 4-amino-3-nitrobenzoové kyseliny na 2-hydroxy-3-nafto- ovou kyselinu s 50%-ní pigmentovou červení 57:1

Příklad 28

Ve směsi 200 ml vody a 47hm. %-ním vodném roztoku hydroxidu draselného (16,8 g) se rozpustí 0,1 g 2-aminonaftalensulfonové kyseliny, 3,2 g 2-amino-4-trifluormethylbenzensulfonové kyseliny a 22,3 g 2-amino-5-methylbenzensulfonové kyseliny. Takto získaný roztok se ochladí přidavkem ledu na 0 °C. Za současného chlazení ledem se přidá 36 až 38 %-ní roztok kyseliny chlorovodíkové (30,0 g), čímž se získá suspenze. Připraví se roztok 8,4 g dusitanu sodného v 25 ml vody, který se postupně přidá v průběhu 20 minut k chlazené suspenzi, čímž dojde k diazotaci. Teplota se udržuje v rozmezí 0 až 5 °C. Přidávání dusitanu sodného se zastaví, když je diazotace dokončena.

Druhá nádoba obsahující směs 120 ml vody a 47hm. % vodný roztok hydroxidu draselného (5,8 g) se zahřeje na 80 °C. Přidá se 14,2 g Staybelitu^R a míchá se do rozpuštění, načež se přidá 47hm. %-ní vodný roztok hydroxidu draselného (16,8 g) a 25,5 g 2-hydroxy-3-naftoové kyseliny. Směse míchá do rozpuštění a postupně se ochladí ledem na 20 °C. Pak se přidá další roztok hydroxidu draselného (9,4 g).

Do třetí nádoby se při 5 °C vnese 300 ml vody. Do této nádoby se pak přidá současně diazoniová suspenze a roztok pryskyřice/2-hydroxy-3-naftoové kyseliny tak, aby hodnota pH zůstala v rozmezí 10,8 až 11,0. Po ukončeném přidávání roztoku pryskyřice/2-hydroxy-3-naftoové kyseliny se upraví hodnota pH prostřednictvím zředěného vodného roztoku hydroxidu draselného. Teplota se udržuje přidáváním ledu na 5 až 8 °C. Kondenzační reakce proběhne v průběhu 45 minut.

Takto získaná suspenze červeného pigmentu se míchá 1 hodinu. Suspenze se zahřeje na 50 °C a přidá se roztok 49,0 g dusitanu strontnatého v 100 ml vody. Pokračuje se 30 minut v zahřívání na 80 °C. Upraví se hodnota pH na 7,4 a teplota

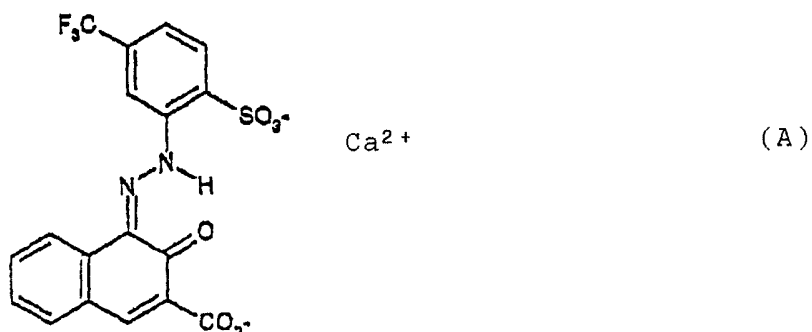
se udržuje na 80 °C dalších 30 minut. Suspenze se ochladí přídavkem ledu na 65 °C a zfiltruje se, promyje se vodou, suší se 15 hodin při 70 °C a zahřívá další 4 hodiny na 90 °C. Výsledný vysušený pigment se proseje sítem o velikosti otvorů 250 μm , čímž se získá práškový pigmentový prostředek.

Příklad 29

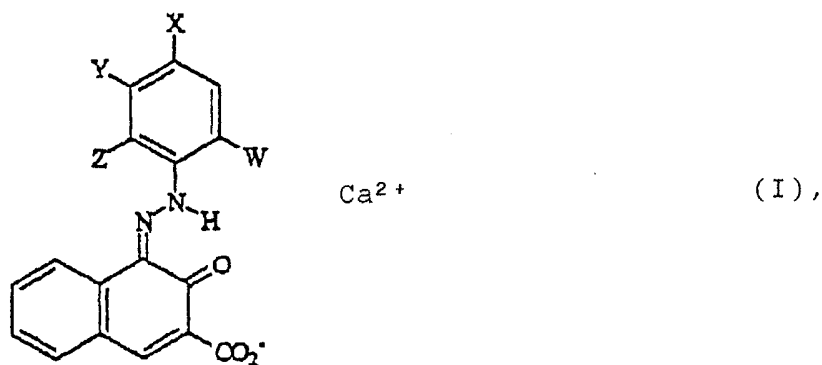
Připraví se tiskařský inkoust dispergováním práškového prostředku, získaného v příkladu 28, v olejovém nosiči inkoustu použitím kolového mísiče. Připraví se kontrolní inkoust z fyzikální směsi komponent tuhého roztoku z příkladu 28. Intenzita barvy se změří denzitometrem Gretag D196. Výsledky se vyjádří jako procento kontrolního inkoustu s vyššími hodnotami ukazujícími na vyšší účinnost: intenzita: 110 %.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Tuhý roztok monoazopigmentů obsahujících hostitelskou mřížku a nejméně jeden materiál hosta, vyznačující se tím, že hostitelskou mřížkou je pigmentová červeně 57:1, pigmentová žluť 111 nebo monoazosloučenina vzorce A



a materiál hosta pro použití v hostitelské krystalové mřížce pigmentové červeně 57:1 nebo monoazosloučeniny vzorce A má obecný vzorec I



kde

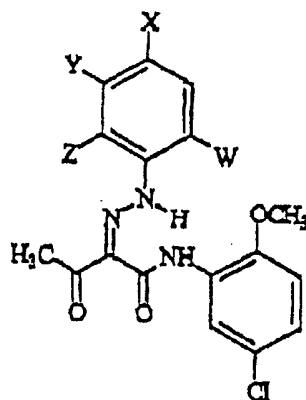
W představuje skupiny SO_3H , NO_2 nebo CO_2H ,

X představuje atom chloru, skupiny CH_3 , SO_3H , CO_2H nebo atom vodíku,

Y je skupina CF_3 nebo atom vodíku a

Z je atom chloru, methylová skupina nebo atom vodíku,

a materiál hosta pro použití v hostitelské krystalové mřížce pigmentové žluti 111 má obecný vzorec II



(II),

kde

W představuje skupiny SO_3H , NO_2 , OCH_3 nebo CO_2H ,

X představuje atom chloru, skupiny CH_3 , SO_3H , CO_2H nebo atom vodíku,

Y je skupina CF_3 nebo atom vodíku a

Z je atom chloru, methylová skupina nebo atom vodíku.

2. Tuhý roztok monoazopigmentů podle nároku 1, v y z -
n a č u j í c í s e t í m , že materiál(y) hosta je(jsou)
inkorporován(y) do materiálu hostitele v množství od 1 do 50
mol%, vztaženo na množství hostitele a hosta.

3. Pigmentový prostředek obsahující tuhý roztok mono-
azopigmentu podle nároků 1 nebo 2 v kombinaci s přídatnými ma-
teriály zvolenými z pryskyřic, barviv nebo/a povrchově aktiv-
ních činidel.

4. Použití tuhých roztoků monoazopigmentů podle nároků
1 nebo 2 nebo pigmentového prostředku podle nároku 3 při
přípravě pigmentových prostředků.

5. Použití pigmentových prostředků podle nároků 1 až
3 pro přípravu tiskařských inkoustů, laků a plastových prost-
ředků.

7. Tiskařské inkousty nebo laky nebo plastové prostředky obsahující tuhý roztok podle nároků 1 až 3.

Zastupuje