

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl⁶



[12] 发明专利申请公开说明书

C07D487/04
C09B 57/00 C09B 67/00
C09D 7/12 C09D 5/00
// (C07D487/04,
209:00,209:00)

[21] 申请号 97112961.4

[43]公开日 1998年1月28日

[11] 公开号 CN 1171402A

[22]申请日 97.6.4

[30]优先权

[32]96.6.5 [33]S [31]19,138

[32]96.9.26 [33]US[31]027,469

[32]96.9.26 [33]US[31]027470

[71]申请人 西巴特殊化学品控股有限公司

地址 瑞士巴塞尔

[72]发明人 S·B·亨迪

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

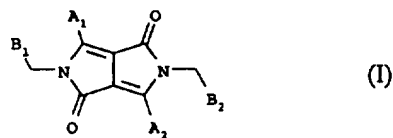
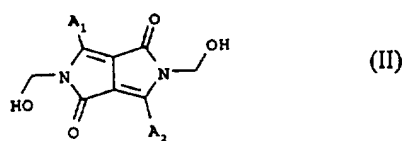
代理人 杨九昌 田舍人

权利要求书 4 页 说明书 35 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 制备二酮吡咯并吡咯衍生物的方法

[57]摘要

本发明涉及通过将 1, 4-二酮吡咯并吡咯与甲醛或多聚甲醛反应来制备下式的二(羟甲基)吡咯并吡咯化合物的方法(其中 A₁ 和 A₂ 是相同或不同的芳基)。式(II)化合物可以分离或再一步合成反应, 产生式(I)化合物(其中 B₁ 和 B₂ 是有机基团)。

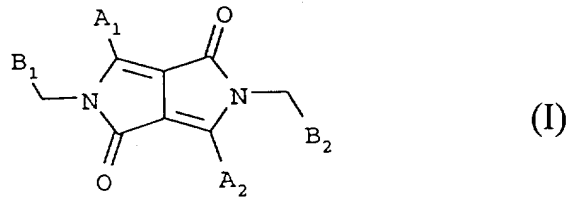


(BJ)第 1456 号

权 利 要 求 书

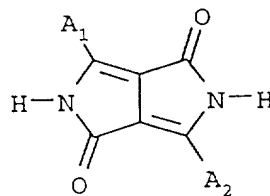
1. 制备式(I)的二酮吡咯并吡咯衍生物的方法，

5



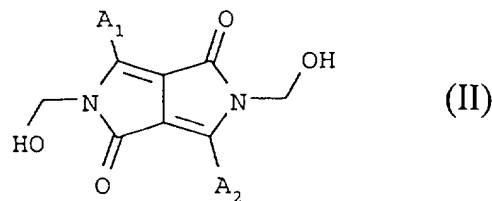
10 其中 A_1 和 A_2 是相同或不同的芳香基团， B_1 和 B_2 是相同或不同的有机基团；每摩尔二酮吡咯并吡咯衍生物含有 0-6 摩尔的 $-SO_3M$ ；其中 M 是氢或金属阳离子或铵阳离子，该方法包括下述反应：其中第一步是将下式的 1,4-二酮-3,6-二芳基吡咯并吡咯与甲醛或多聚甲醛反应，

15



生成式(II)的磺化或非磺化的中间产物，

20



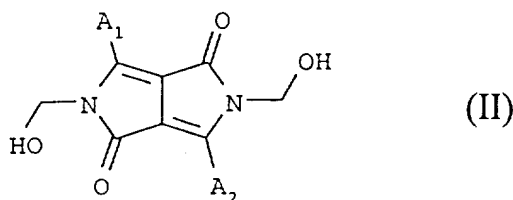
25 第二步反应是使中间产物与有机基团 B_1 和 B_2 的前体反应生成式(I)的二酮基吡咯并吡咯衍生物。

2. 制备式(I)的二酮吡咯并吡咯衍生物的方法，其中使式(II)的 1,4-二酮-3,6-二芳基吡咯并吡咯与有机基团 B_1 和 B_2 的前体反应。

3. 权利要求 1 或 2 的方法, 其中有机基团 B_1 和 B_2 的前体是 1,4-二酮-3,6-二芳基吡咯并[3,4-c]吡咯或喹吡啉酮。

4. 下式化合物

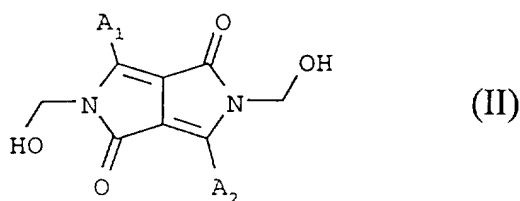
5



10 每摩尔该化合物含有 0-6 摩尔的 $-SO_3M$ 基团, 其中 A_1 和 A_2 是相同或不同的芳基, 而 M 是氢或金属阳离子或铵阳离子。

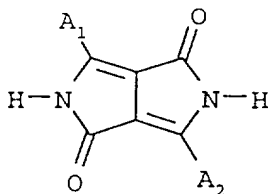
5. 下式化合物的制备方法

15



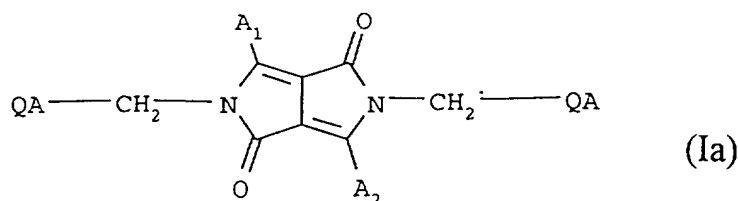
每摩尔该化合物含有 0-6 摩尔的 $-SO_3M$ 基团, 其中 A_1 和 A_2 是相同或不同的芳基, 而 M 是氢或金属阳离子或铵阳离子, 该方法包括了使下式的 1,4-二酮-3,6-二芳基吡咯并吡咯与甲醛或多聚甲醛的反应

20



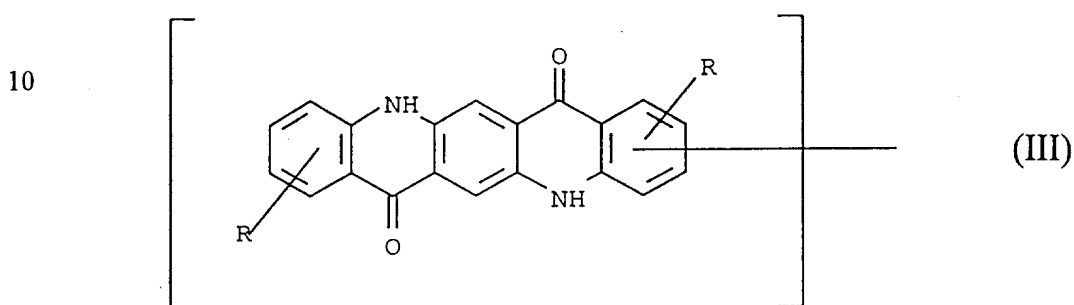
25

6. 式(Ia)的二酮吡咯并吡咯衍生物,



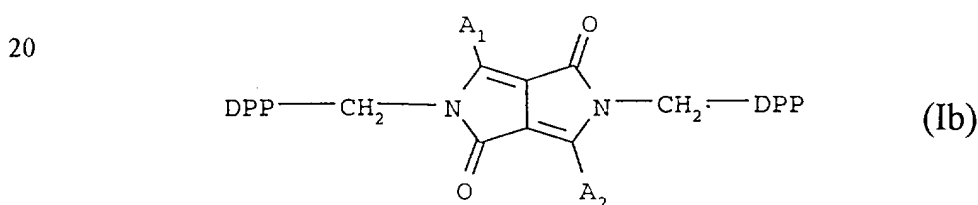
其中 A_1 和 A_2 是相同或不同的芳基, QA 是喹吡啉酮基团;每摩尔的吡咯并吡咯衍生物被 0-6 摩尔的 $-SO_3M$ 取代, 其中 M 是氢或金属阳离子或铵阳离子。

7. 权利要求 6 的吡咯并吡咯衍生物,其中每个 QA 是式(III)的喹吡啉酮基团,



15 其中 R 各自独立地是氢、卤素、羧基、未取代的 C_1-C_6 烷基、由卤素取代的 C_1-C_6 烷基、未取代的 C_1-C_6 烷氧基、由卤素取代的 C_1-C_6 烷氧基。

8. 式(Ib)的吡咯并吡咯衍生物



25 其中 A_1 和 A_2 是相同或不同的芳基,而每个 DPP 是二芳基二酮吡咯并吡咯基团;每摩尔的二酮吡咯并吡咯衍生物被 0-6 摩尔的 $-SO_3M$ 取代;M 可以是氢或金属阳离子或铵阳离子。

9. 颜料组合物, 它包含有机颜料和根据权利要求 1、6、7 或 8 的式(I、Ia、Ib)吡咯并吡咯衍生物。

10. 降低含有有机颜料的高分子有机化合物分散体的粘度的方法, 包括将降低粘度有效量的权利要求 1、6、7 或 8 的式(I、Ia、Ib)吡咯并吡咯衍生物加入分散体中。

5 11. 制备底涂层/透明面层的方法, 它包括将含有有机颜料和降低粘度有效量的权利要求 1、6、7、或 8 式(I、Ia、Ib)的吡咯并吡咯衍生物的高分子量有机化合物分散体用于底材。

12. 制备底涂层/透明面层的方法, 它包括将降低粘度有效量和增加饱和度有效量的权利要求 8 的式(I、Ia、Ib)的吡咯并吡咯衍生物的高分子量有机化合物分散体用于底材。

10

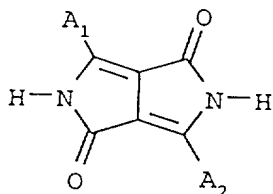
说明书

制备二酮吡咯并吡咯衍生物的方法

5 本发明涉及制备 1,4-二酮-3,6-二芳基吡咯并吡咯衍生物的方法,其中二酮吡咯并吡咯与甲醛或多聚甲醛反应,生成 2,5-二(羟甲基)-3,6-二芳基吡咯并吡咯-1,4-二酮,后者可以分离出来或进一步参加反应。

此外,本发明涉及 2,5-二(羟甲基)-3,6-二芳基吡咯并吡咯-1,4-二酮与有机基团 B_1 和 B_2 的前体反应的方法;涉及有机基团 B_1 和 B_2 的前体
10 是 1,4-二酮-3,6-二芳基吡咯并[3,4-c]吡咯或喹吡啉酮-2,5-二(羟甲基)-3,6-二芳基吡咯并吡咯-1,4-二酮的过程;涉及后者的制备过程,二酮吡咯并吡咯衍生物有两个作为取代基的喹吡啉酮基团、有两个作为取代基、作为颜料组份的二芳基吡咯并吡咯基团;涉及降低分散体的粘度以及最后制备底涂层/透明涂层面漆的方法。

15 下式的二芳基二酮吡咯并吡咯已熟知为重要颜料,



20 其中 A_1 和 A_2 是芳基。

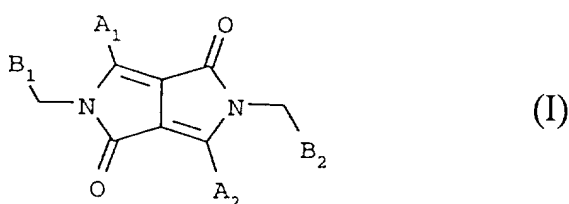
美国专利 No.4,585,878 公开了可用作聚合物可溶性染料或颜料的二芳基二酮吡咯并吡咯颜料的 N-取代衍生物,其中 N-取代基不能够使其具有水溶性。根据美国专利 No.4,585,878,二芳基二酮吡咯并吡咯颜料的 N-取代衍生物是由二芳基二酮吡咯并吡咯化合物在有机溶剂中
25 与含有连在离去基团上的最终 N-取代基的化合物反应的化合物制备的,或在有碱和有机溶剂条件下,将 2 摩尔分子式 $R-N=CH-A$ 的化合物(其中 R 是 N-取代基, A 是芳基),或式 $R-N=CH-A$ 的两种不同化合物各每摩尔与柠檬酸二酯反应,然后水解该产物而制备。

有机颜料的流变学改进剂能降低高分子有机材料中的有机颜料分散体的粘度。已知一些化合物能够起有机颜料的流变学改进剂的作用。例如，苯二酰亚氨基甲基喹吡啶酮，喹吡啶酮单磺酸盐(特别是铝盐)，喹吡啶酮的二甲基氨基丙基氨基磺酰衍生物和吡唑甲基喹吡啶酮都是已知的有机颜料流变学改进剂。

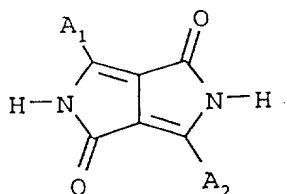
虽然已知的流变学改进剂当有机颜料分散在有机材料中可以适当地降低其粘度，但是将已知的流变学改进剂加入基于亮红或高饱和橙色颜料的颜料成分时，会导致明显地失去颜色和颜色的饱和度，这样一些颜料性质不能被人们所接受。

因此，本发明的目的是提供没有上述缺点的流变学改进剂。流变学改进剂最好基于N-取代的二芳基二酮吡咯并吡咯。

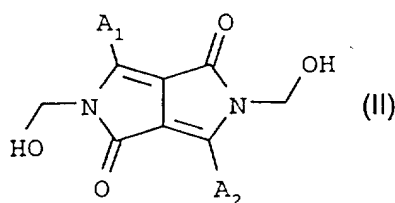
于是发现了制备式(I)二酮吡咯并吡咯衍生物的方法，



其中 A_1 和 A_2 是相同或不同的芳基， B_1 和 B_2 是相同或不同的有机基团；每摩尔二酮吡咯并吡咯衍生物含有 0-6 摩尔的 $-SO_3M$ ；其中 M 是氢离子或金属阳离子或铵阳离子，方法包括下述反应，其中由下式的 1,4-二酮-3,6-二芳基吡咯并吡咯在第一步中与甲醛或多聚甲醛反应，



生成式(II)的磺化或非磺化的中间产物，



5 中间产物在第二步中与有机基团 B_1 和 B_2 的前体反应，生成式(I)的二酮基吡咯并吡咯衍生物。

此外，也发现了 2,5-二(羟甲基)-3,6-二芳基吡咯并吡咯-1,4-二酮与有机基团 B_1 和 B_2 的前体反应的方法；有机基团 B_1 和 B_2 的前体是 1,4-二酮-3,6-二芳基吡咯并[3,4-C]吡咯或喹吡啉酮、2,5-二(羟甲基)-3,6-二芳基吡咯并吡咯-1,4-二酮；后者的制备方法，其中有两个作为取代基的喹吡啉酮基团的二酮吡咯并吡咯衍生物、有两个作为取代基的二芳基二酮吡咯并吡咯基团的二酮吡咯并吡咯衍生物 - 颜料组份；发现降低分散体的粘度的方法以及制备底涂层/透明涂层面漆的方法。

10 本发明涉及制备二芳基二酮吡咯并吡咯颜料的多种 N-取代的衍生物，其中 N-取代基由 $-CH_2-$ 或 $-O-CH_2-$ 键与二芳基二酮吡咯并吡咯连接。本发明的方法包含二芳基二酮吡咯并吡咯与甲醛或聚甲醛反应，生成 2,5-二(羟甲基)-3,6-二芳基吡咯并吡咯-1,4-二酮中间产物，在将中间产物(分离或不分离)与第二反应物(与羟甲基基团反应)反应。反应产物用来作为着色剂和颜料分散体的流变学改进剂。2,5-二(羟甲基)-3,6-二芳基吡咯并吡咯-1,4-二酮中间产物用做合成子以制备多种 DPP 衍生物，以及作为聚合物的稳定剂。

15 一般情况下，第二反应物是靠取代反应或形成 $-O-$ 键与式(II)的化合物进行反应。

20 第一步最好是将 1,4-二酮-3,6-二芳基吡咯并[3,4-C]吡咯加入含有聚甲醛的浓硫酸溶液中，硫酸浓度最好高于 90% (重量)，更好是 95% 以上。

一般情况下，在第一步采用甲醛或聚甲醛的化学计算量(以甲醛计算)。这样，第一步中 1,4-二酮-3,6-二芳基吡咯并[3,4-c]吡咯与甲醛或聚甲醛的摩尔比(以甲醛计算)通常为 0.75:2-1.25:2，最好是 1:2。

第一步完成后，得到的中间产物与前体反应，产生式(I)二酮吡咯并吡咯衍生物。

5 这两步最好都在 20-100 °C 的温度下进行。如果需要高度磺化，那么生产就应在较高的温度下进行，例如为 40 °C 以上。如果需要磺化低度，反应可保持在较低温度下，最好是 40 °C 或以下。

通常，反应完成后，1,4-二酮-3,6-二芳基吡咯并[3,4-c]吡咯用其本领域的常规分离方法分离，特别是将硫酸溶液倒入冰水中，使温度保持在 10 °C 以下、并搅拌得到的含水浆液约 1 小时，然后过滤、洗涤和干燥，得到固体的 1,4-二酮-3,6-二芳基吡咯并[3,4-c]吡咯衍生物。

10 由于不必分离中间产物，本发明的方法最好是单罐法。然而，在第二步前也可以分离中间产物，特别是例如在第二步中所用的溶剂与第一步用的溶剂不同的情况下。

15 适用于第二步的溶剂包括浓硫酸、聚磷酸以及不能与式(II)的化合物起反应的有机溶剂，特别是极性有机溶剂诸如乙腈、苯甲腈、二甲基甲酰胺、二甲基亚砷、四氢噻吩砷等。

也可能在与式(II)的化合物反应的溶剂中进行第二步，以生产所需要的产物，例如，如果式(I)化合物是式(II)化合物与醇反应得到的醚，那么 C₁-C₁₀ 醇是合适的溶剂。

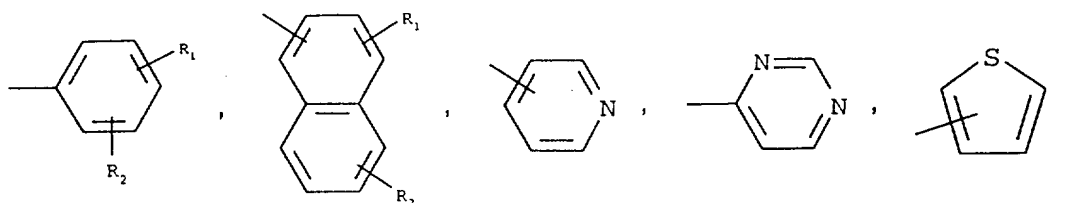
20 本发明的推荐实施方案中，将式(II)的 1,4-二酮-3,6-二芳基吡咯并吡咯与有机基团 B₁ 和 B₂ 的前体反应。

每摩尔式(I)的二酮基吡咯并吡咯衍生物最好含有 0-4 摩尔-SO₃M，特别是 0-2 摩尔。一般情况下，如果反应是在大约 40-50 °C 下进行，产物含有每摩尔二酮基吡咯并吡咯衍生物 0.5 摩尔-SO₃M。

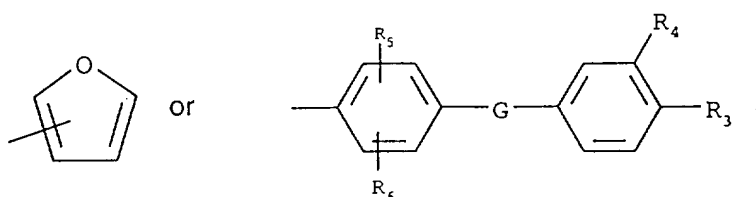
25 M 最好是氢，或者是碱金属(诸如钠或钾等)、碱土金属(诸如镁、铝、锌或铵阳离子等)。合适的铵阳离子的实例包括四价铵阳离子，诸如三甲基十六铵、三丁基苄铵。

作为芳基的 A₁ 和 A₂ 包括芳基和芳杂基团。特别适合作为 A₁ 和 A₂ 的基团是下列式的基团，

5



10

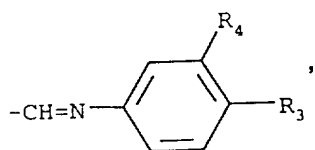


其中,

15

R_1 和 R_2 各自独立地为氢、卤素、 C_1 - C_{18} 烷基、 C_1 - C_{18} 烷氧基、 C_1 - C_{18} 烷硫基、 C_1 - C_{18} 烷氨基、 C_1 - C_{18} 烷氧羰基、 C_1 - C_{18} 烷氨基羰基、 $-CN$ 、 $-NO_2$ 、三氟甲基、 C_5 - C_6 环烷基、 $-CH=N-(C_1-C_{18} \text{ 烷基})$ 、苯基、

20



咪唑基、吡唑基、三唑基、哌嗪基、吡咯基、草唑基、苯并草唑基、苯并噻唑基、苯并咪唑基、吗啉基、哌啶基或吡咯烷基，

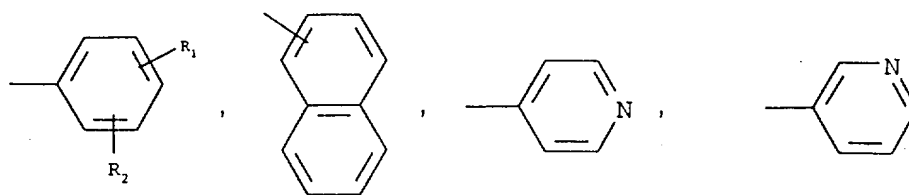
25

G 是 $-CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-CH=N-$ 、 $-N=N-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CONH-$ 或 $-NR_7-$ ，

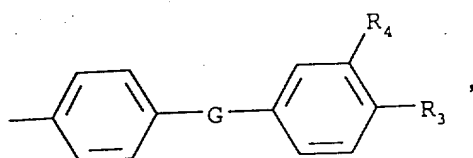
R_3 和 R_4 各自独立地为氢、卤素或 C_1 - C_6 烷基、 C_1 - C_{18} 烷氧基或 $-CN$ ， R_5 和 R_6 相互独立，为氢、卤素或 C_1 - C_6 烷基， R_7 是氢或 C_1 - C_6 烷基。

特别是, A_1 和 A_2 每一个是下式的基团

5



10



15

其中

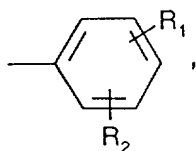
R_1 和 R_2 各自独立地为氢、氯、溴、 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_6 烷氧基、 C_1-C_6 烷氨基、苯基或 CN,

G 是 $-O-$ 、 $-NR_7-$ 、 $-N=N-$ 、 $-SO_2-$,

20

R_3 和 R_4 是氢, R_7 是氢、甲基或乙基,

更特别是 A_1 和 A_2 每一个是下式的基团



25

其中

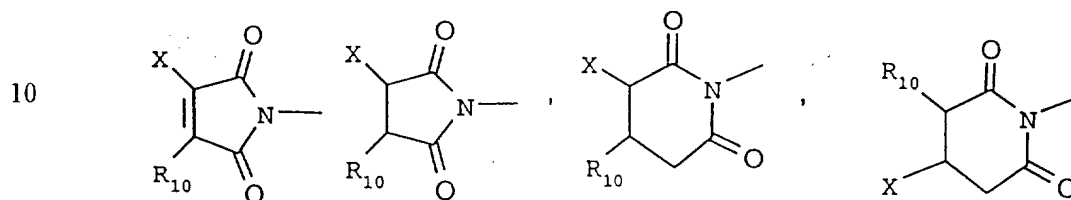
R_1 和 R_2 各自独立地为氢、甲基、叔丁基、氯、溴、苯基或 CN.

R_1 和 R_2 中最好至少一个是氢原子。 R_1 和 R_2 更好是其中一个是

氢原子，而另一个是在苯环的 3-或 4 的位置上。

根据本发明，有机基团 B_1 和 B_2 可由其前体借助于或者取代反应或者生成-O-键与式(II)化合物的羟基基团反应衍生而来。

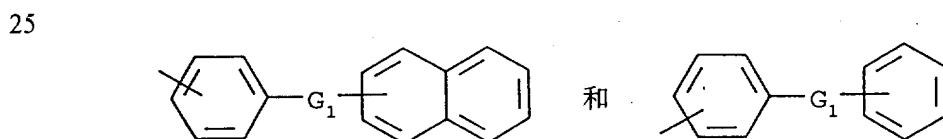
5 通过取代反应与羟基基团反应的前体是一些普通的化合物，它包括一个芳基、杂芳基、或下列各式基团 $X-C(=O)-Y-$ 、 $-Y-C(=O)-O-X$ 、 $X-C(=S)-Y-$ 、 $-Y-C(=S)-O-X$ 、 $-Y-C(=S)-S-X$ 、 $X-C(=N)-Y-$ 、 $XZN-$ 、 $X-S-$ 、 $X-SO_2-$ 、 $X-SO_2-NR_{10}-$ 、



15 $-N(R_{10})-C(=O)-O-X$;其中 X 和 Z 每个是氢或脂族基、脂环基、芳脂族基、芳烃族或杂环基，或者 X 和 Z 一起形成 3-8 成员的环，Y 是含活性亚甲基部分的残基， R_{10} 是氢、脂族基、脂环基、芳脂族基、芳烃族或杂环基，或 R_{10} 和 X 一起形成一个 3-8 成员

20 由前体与羟基基团反应形成-O-键衍生的 B_1 和 B_2 基团的实例包括烷基卤和式 $X-C(=O)O-$ 、 $X-C(=S)O-$ 、 $X-SO_2-O-$ 、 $XO-$ ：其中 X 的含意已在上文中给出。

作为芳基， B_1 和 B_2 特别包括了含有 1、2、3、4 或更多的彼此直接相连的苯基，它们通过一个连接基团、稠环或其任意组合。二苯基基团是两个苯基彼此直接连接的实例。下式的基团



(其中 G_1 是一个连接基团)是苯基通过连接基团彼此相连的实例。含有稠苯环的芳基的实例包括萘基、蒽基、菲基。

连接基团 G_1 是上述各种连接基团 G 中突出的一个。

5 杂芳基 B_1 和 B_2 , 特别是包括一个或多个含有 1-4 个杂原子的 5、6 或 7 成员的芳环。一般情况下, 杂原子是氮、氧、硫或其任意组合。适宜的杂芳基包括吡咯并吡咯, 特别是 1,4-二酮-3,6-二芳基吡咯并 [3,4-c]吡咯或喹吡啶酮。

10 Y 最好是含有活性亚甲基部分的残基。活性亚甲基部分一般是与吸电子基团相连的亚甲基基团, 诸如羰基或腈基取代物等。一般情况下, 活性亚甲基部分参与 Mannich 型或类似反应。一般来讲, Y 是 -CHX、-CH₂-X、-(CH=CH)_n-CH₂-X, 其中 n 是 1、2 或 3。 Y 是 -CHX-基团时, -CHX-基团是环部分, 例如, 当 B_1 和 B_2 是 X-C(=O)-Y-基团时, X 和 Y 可以形成环己酮环部分。

X 和 Z 通常是脂族基、脂环基、芳脂族基、芳基或杂环基。

15 一般来讲, 脂族基包括直链和支链的 C₁-C₁₀ 烷基、C₁-C₁₀ 烯烷基和 C₁-C₁₀ 炔烷基基团。

脂环基包括含有只一个或多个非芳烃环的部分。重要的脂环烃基团包括由 C₃-C₈ 的环烷烃和 C₃-C₈ 的环烯烃衍生而来的基团。重要的脂环烃基实例包括环戊基、环己基、环庚基。脂环基也包括那些环上含有 -C(=O)- 的部分基团, 诸如环己酮。

20 芳基是由脂族和芳族部分组成, 例如苯基或杂芳族部分。芳基的实例包括由苯基链烷酸、萘基链烷酸、吡啶链烷酸、喹啉链烷酸、吲哚链烷酸衍生的基团, 诸如由苯乙酸、苯丙酸、或吲哚乙酸衍生来的基团。

25 适合作为 X 和 Z 的芳基包括上述用作 B_1 和 B_2 中的基团。在这种情况下, “芳族”基团的概念, 不包括杂芳基。

杂环基包括一个或多个非芳环和/或含有一个或多个杂原子的芳环;特别是 3-8 成员的环, 它含有 1-3 个, 特别是氮、硫和氧的杂原子。

杂环基包括其中一个或多个环含有一个或多个杂原子的稠环系统。重要的杂环基包括吡啶基、吡喃基、四氢吡喃基、吗啉代、嘧啶基、吡喃酮、噁嗪、吡庚因基、三嗪基、噁噻嗪基、吡咯基、苯并咪唑基、哌嗪基、噁噻唑基、噁二唑基、喹啉基、吲哚基、呋唑基、咕啉基、吡啶基、香豆素基、苯并噁唑基、苯并吡喃酮、喹唑啉基等基团。杂环基还包括那些含有内酯或丙酰胺的环的基团。

上面详细描述基团也定义了适用作 R_{10} 的脂族基、脂环基、芳脂族基、芳基或杂环基。当 R_{10} 与 X 结合形成环时，最好是 5-6 成员环。

芳基、杂环基、脂族基、脂环基和芳脂族基未取代(除氢以外任何基团)或用一个或多个、最好是 0-4 个常用的取代基取代。

常用的取代基包括羟基、羰基、卤素、 C_1 - C_{18} 烷基、 C_1 - C_{18} 烷氧基、 C_1 - C_{18} 烷基巯基、 C_1 - C_{18} 烷基氨基、二(C_1 - C_{18} 烷基)氨基、 C_1 - C_{18} 烷氧羰基、 C_1 - C_{18} 烷基氨基羰基、-CN、-NO₂、三氟甲基、 C_5 - C_6 环烷基、-C=N-(C_1 - C_{18} 烷基)、苯基，其中烷基基团可进一步被羟基、卤素、硝基、 C_1 - C_6 烷氧基、羰基、腈基取代。

定为卤素的取代基是典型的碘、氟、溴以及最好是氯；

C_1 - C_6 烷基一般是甲基、乙基、丙基、异丙基、正-丁基、仲-丁基、叔丁基、正戊基、叔戊基、己基； C_1 - C_{10} 烷基和 C_1 - C_{18} 烷基另外还有典型的庚基、2-乙基己基、辛基、壬基、癸基、十二基、十四基、十六基或十八基。

在 C_1 - C_{18} 烷氧羰基中 C_1 - C_{18} 烷氧基一般是甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、丁氧基、己氧基、癸氧基、十二氧基、十六或十八氧基。

C_1 - C_{18} 烷基巯基是例如甲巯基、乙巯基、丙巯基、丁巯基、辛巯基、癸巯基、十六巯基、十八巯基。

也在 C_1 - C_{18} 烷基氨基羰基中的 C_1 - C_{18} 烷基氨基是典型的甲氨基、乙氨基、丙氨基、己氨基、癸氨基、十六氨基、十八氨基。

C_5 - C_6 环烷基是典型的环戊基和环己基。

含有活性亚甲基残基 Y 的重要的基团包括由各种 N-乙酰乙酰苯胺、氰基乙酰苯胺和苯甲酰乙酰苯胺衍生的基团，诸如乙基乙酰醋酸盐、乙基丙二酸盐、乙基氰基醋酸盐、乙基苯甲酰醋酸盐和丙二腈等。

5 分子式为 $X-C(=O)-O-$ 的重要基团包括由下列酸类衍生的酯： C_1 - C_{24} 的脂肪酸诸如醋酸、硬脂酸、油酸、亚油酸、丙烯酸、甲基丙烯酸或三氟醋酸等； C_1 - C_{24} 的芳脂肪酸诸如苯甲酸、苯乙酸、苯丙酸或吡啶乙酸等；树脂酸诸如松香酸、山萘酸、环烷酸、二聚酸，其中脂肪酸和芳脂肪酸是未取代的或用一个或多个惯用的取代基取代。

10 分子式为 $X-C(=O)NR_{10}-$ 和 $X-SO_2-NR_{10}-$ 的重要基团包括由酰胺和氨磺酰衍生的基团，它们是由脂肪胺和脂族羧酸或磺酸芳族胺和脂族羧酸或磺酸、或芳族胺和芳族羧酸或磺酸或芳脂族羧酸或磺酸制备的。分子式为 $X-C(=O)NR_{10}-$ 和 $X-SO_2-NR_{10}-$ 的合适的基团包括其中 X 为 C_1 - C_{24} 烷基、苯基、苄基、甲苯基、萘基而 R_{10} 是氢、甲基、乙基、
15 正丙基、异丙基、苯基、苄基的基团。

分子式为 $X-SO_2-$ 、 $X-SO_2-O-$ 和 $X-C(=S)-O-$ 的重要基团包括那些 X 是一个 C_1 - C_{24} 脂族基、 C_6 - C_{18} 的芳基、 C_1 - C_{24} 芳基、一个 5, 6 或 7 成员杂环、或一个含有 5, 6 或 7 成员的杂环(诸如戊基、己基、苯基、苄基、甲苯基、萘基、吡啶基、吡啶基)的稠环系统的基团。分子式
20 为 $X-SO_2-O-$ 的重要基团包括那些从对甲苯磺酸、萘磺酸、戊磺酸或含有 $-SO_3H$ 水溶性基团的水溶性染料衍生的基团。

分子式为 $XZN-$ 的重要基团包括那些从 N,N-二 C_1 - C_{24} 烷基胺(诸如二甲胺、二乙胺、二丙胺和二丁胺等)、芳胺(诸如 N,N-二苯胺等)、芳烷胺(诸如 N,N-二苄胺或乙基苯胺等)、或杂芳胺(诸如氨基吡啶
25 等)衍生来的基团。分子式为 $XZN-$ 的基团也包括其中 X 和 Z 一起与氮原子形成一个 3-8 成员的环、特别是 5 或 6 成员的环(诸如哌嗪、吗啉、硫代吗啉、吡咯烷或哌啶环)的基团。

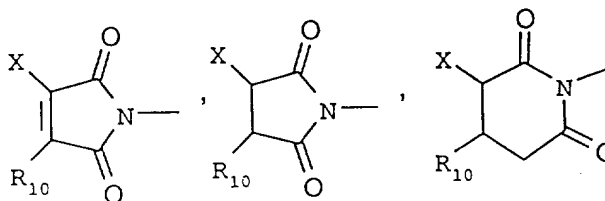
分子式为 $XO-$ 的重要基团包括那些其中 X 是 C_1 - C_{24} 脂族基、 C_5 -

C₁₀ 杂环基、苯基、苄基、萘基的基团，或 H-(CH₂CHR₁₁O)_m-CH₂CHR₁₁-基团（其中 R₁₁ 是氢或甲基，特别是氢而 m 是 1-20 的数字）。

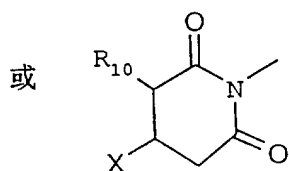
分子式为 XS-的重要基团包括那些其中 X 是 C₁-C₂₄ 脂族基、C₅-C₁₀ 脂环基、苯基、苄基、萘基的基团。

5

右式的重要基团



10



包括由琥珀酰胺、戊二酰亚胺、苯邻甲酰亚胺、

萘二甲酰亚胺和异喹啉-1,3-二酮。

15

分子式为 -N(R₁₀)-C(=O)-O-X 的重要基团包括那些其中 R₁₀ 是氢、C₁-C₆ 烷基、苯基或苄基，特别是氢和 C₁-C₆ 烷基，而 X 是 C₁-C₆ 烷基，例如尿烷的基团。

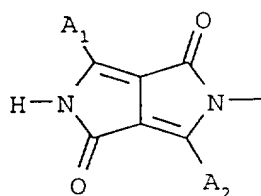
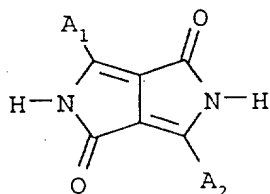
20

由已知的染料(诸如偶氮、偶氮甲碱染料或纤维反应染料(例如三嗪染料)或已知的有机颜料(诸如二酮吡咯并吡咯、喹吡啶酮、酞花青染料、阴丹酮、异二氢吲哚、异吲哚酮、黄烷士酮、吡喃酮、葱醌、硫靛、茈和二噁嗪颜料等)衍生而来的芳基和杂芳基都是 B₁ 和 B₂ 的合适基团。喹吡啶基(是由喹吡啶酮衍生的)以及 1,4-二酮-3,6-二芳基吡咯并[3,4-c]吡咯基(是由 1,4-二酮-3,6-二芳基吡咯并[3,4-c]吡咯衍生的)是特别适于 B₁ 和 B₂ 的基团。

25

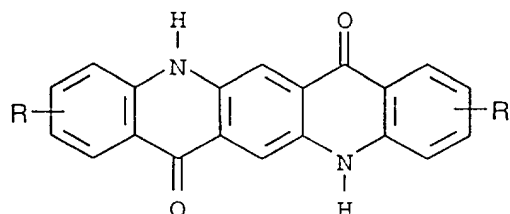
这样，本发明的一个方面涉及制备式(I)二酮吡咯并吡咯衍生物的方法，其中 B₁ 和 B₂ 每一个都是颜料部分，特别是二酮吡咯并吡咯、喹吡啶酮、酞花青、阴丹酮、异二氢吲哚、异吲哚酮、黄烷士酮、吡喃酮、葱醌、硫靛、茈和二噁嗪颜料部分。

1,4-二酮-3,6-二芳基吡咯并[3,4-c]吡咯基基团特别适于 B₁ 和 B₂。
这类基团是从下式化合物(人们熟知的颜料)衍生的, 最好用作基团。



当 B₁ 和 B₂ 是 1,4-二酮-3,6-二芳基吡咯并[3,4-c]吡咯基基团时, 应用上文所述的 A₁ 和 A₂ 的优先选择。

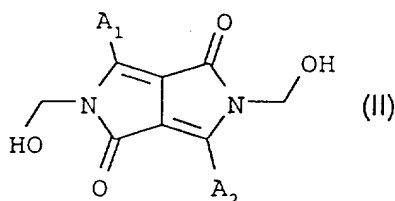
本发明的另一方面涉及制备式(I)二酮吡咯并吡咯衍生物(其中 B₁ 和 B₂ 是喹吡啉酮基团)的方法。这类基团是从下式化合物衍生的,



其中每个 R 都是独立的氢、卤素、羰基、未取代的 C₁-C₆ 烷基、由卤素取代的 C₁-C₆ 烷基、未取代的 C₁-C₆ 烷氧基或由卤素取代的 C₁-C₆ 烷氧基。

B₁ 和 B₂ 是特别从喹吡啉酮、2,9-二氯喹吡啉酮、4,11-二氯喹吡啉酮、2,9-二甲基喹吡啉酮、4,11-二甲基喹吡啉酮、2,9-二氟喹吡啉酮衍生来的基团。

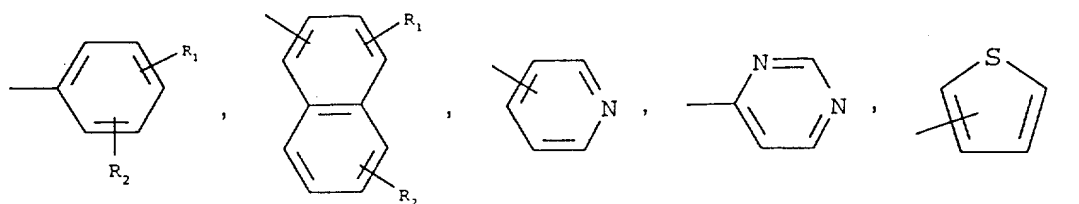
25 本发明也涉及每摩尔化合物含有 0-6 摩尔的 -SO₃M 基团的下式化合物,



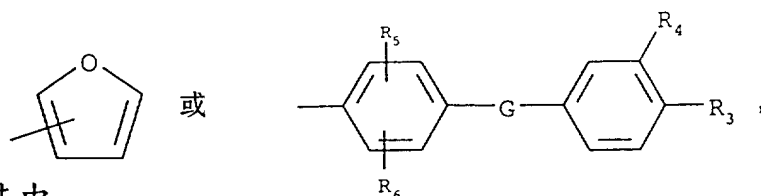
其中 A_1 和 A_2 是相同或不同的芳基，而 M 是氢或金属阳离子或铵阳离子。

5 A_1 和 A_2 的含意已在前面指出。

最好 A_1 和 A_2 是下式基团

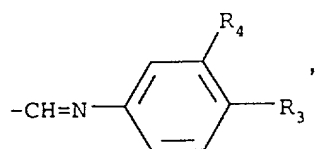


10



其中，

15 R_1 和 R_2 相互独立，为氢、卤素、 C_1 - C_{18} 烷基、 C_1 - C_{18} 烷氧基、 C_1 - C_{18} 烷硫基、 C_1 - C_{18} 烷基氨基、 C_1 - C_{18} 烷氧羰基、 C_1 - C_{18} 烷基羰基、 $-CN$ 、 $-NO_2$ 、三氟甲基、 C_5 - C_6 环烷基、 $-CH=N-(C_1-C_{18} \text{ 烷基})$ 、苯基、咪唑基、吡唑基、三唑基、哌嗪基、



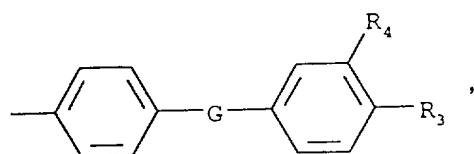
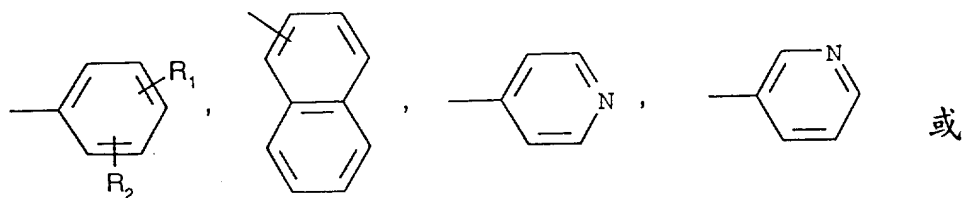
20

吡咯基、噁唑基、苯并噁唑基、苯并噻唑基、苯并咪唑基、吗啉基、哌啶基或吡咯烷基，

G 是 $-CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-CH=N-$ 、 $-N=N-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NR_7-$ ，

25 R_3 和 R_4 相互独立，为氢、卤素、 C_1 - C_6 烷基、 C_1 - C_{18} 烷氧基或 $-CN$ ， R_5 和 R_6 是相互独立，为氢、卤素或 C_1 - C_6 烷基， R_7 是氢或 C_1 - C_6 烷基。

特别指出 A_1 和 A_2 是下式的基团



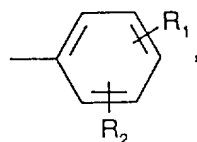
其中 R_1 和 R_2 相互独立, 为氢、氯、溴、 C_1 - C_4 烷基、 C_1 - C_6 烷基、 C_1 - C_6 烷氧基、 C_1 - C_6 烷基氨基、苯基或 CN,

G 是 $-O-$ 、 $-NR_7-$ 、 $-N=N-$ 或 $-SO_2-$,

R_3 和 R_4 是氢,

R_7 是氢、甲基或乙基。

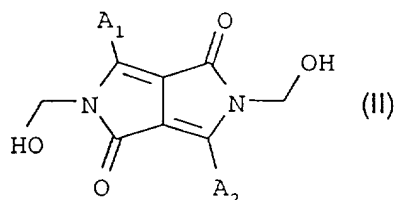
15 最好 A_1 和 A_2 可以是右式基团,



其中 R_1 和 R_2 相互独立, 为氢、甲基、叔丁基、氯、溴、苯基或 CN。 R_1 和 R_2 中最好至少一个是氢。

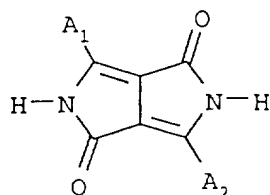
20 式(II)化合物最好含有 0-4 摩尔的 $-SO_3M$ 基团, 特别是 0-2 摩尔的 $-SO_3M$ 基团。

本发明还涉及制备式(II)化合物的方法,



每摩尔化合物含有 0-6 摩尔的 $-SO_3M$ 基团, 其中 A_1 和 A_2 是相同或不同的芳基, M 是氢或金属阳离子或铵阳离子, 制备方法包括下式 1,4-

二酮-3,6-二芳基吡咯并吡咯与甲醛或多聚甲醛的反应。



5

涉及本发明式(I)化合物制备方法第一步的上述优先选择也可用于本发明的这一方面。

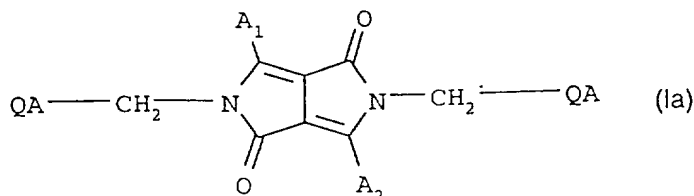
特别是本发明涉及在浓硫酸中 1,4-二酮-3,6-二芳基吡咯并吡咯与聚甲醛混合的方法；并且值得注意的是 1,4-二酮-3,6-二芳基吡咯并吡咯与甲醛(或聚甲醛,按甲醛计算)的摩尔比例是 0.75:2-1.25:2,最好是 1:2。

如果需要较少的磺化,反应最好在 40 °C 或 40 °C 以下进行。一般情况下,反应都在较高的温度下,例如大约 20-120 °C 进行,但是较高温度通常会导致较高程度的磺化;可根据最终产品的预计用途来设计反应使其达到理想的要求。

式(II)的羟甲基衍生物一般用沉淀和过滤的方法分离,例如先浸入有机溶剂或水中,随后过滤。

本发明另一个推荐的方面涉及式(Ia)二酮吡咯并吡咯衍生物(B₁和 B₂=QA)

20



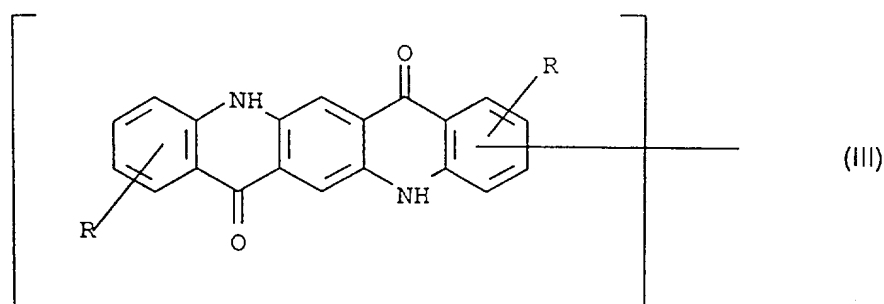
其中 A₁ 和 A₂ 是相同或不同的含有上述意义的芳基, QA 是喹吡啶酮基团;式中的每摩尔吡咯并吡咯衍生物可用 0-6 摩尔的-SO₃M 取代; M 如前述可以是氢或金属阳离子或铵阳离子。

吡咯并吡咯衍生物最好是每摩尔 DDP 衍生物用 0-2 摩尔的-SO₃M

取代,特别是吡咯并吡咯衍生物每摩尔 DDP 衍生物可用 0-0.75 摩尔的 -SO₃M 取代。特别推荐的吡咯并吡咯衍生物完全不含-SO₃M 基团。

应用上面描述 A₁ 和 A₂ 的优先选择。在本发明推荐实施方案中, A₁ 和 A₂ 是苯基或 4-四芳丁基苯基。

5 QA 最好是式(III)的喹吡啶酮基团



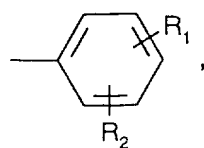
其中每个 R 是惯用取代基;最好在 2 和 9 或 4 和 11 位上。

15 最好每一个 R 都是独立的氢、卤素、羰基、未取代的 C₁-C₆ 烷基、由卤素取代的 C₁-C₆ 烷基、未取代的 C₁-C₆ 烷氧基、由卤素取代的 C₁-C₆ 烷氧基。

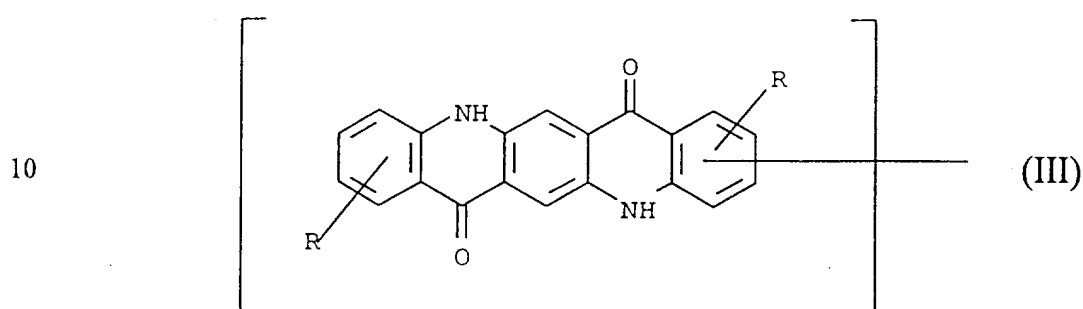
20 QA 最好是从喹吡啶酮、2,9-二氯喹吡啶酮、4,11-二氯喹吡啶酮、2,9-二甲基喹吡啶酮、1,4-二甲基喹吡啶酮、2,9-二氟喹吡啶酮衍生来的喹吡啶酮基团。因此,推荐的 QA 取代基是式(III)喹吡啶酮基团,其中每个 R 是氢、Cl、F 或 -CH₃。如果两个 R 取代基都不是氢,那么两个 R 取代基最好是相同并且是从 Cl、F、-CH₃ 组中选出的,且最好在 2 和 9 或 4 和 11 位上。或者,两个 R 取代基都是氢。

25 特别重要的化合物是那些其中 A₁ 和 A₂ 是相同,并选自苯基、4-甲基苯基、4-叔丁基苯基、4-氯苯基、4-溴苯基和二苯基-1-基(4-苯基-苯基)的化合物;特别是那些式(III)QA 上的两个 R 取代基都是氢的化合物。

在本发明特别推荐的实施方案中,最理想的化合物是 A₁ 和 A₂ 每个是下式基团的式(Ia)吡咯并吡咯衍生物,

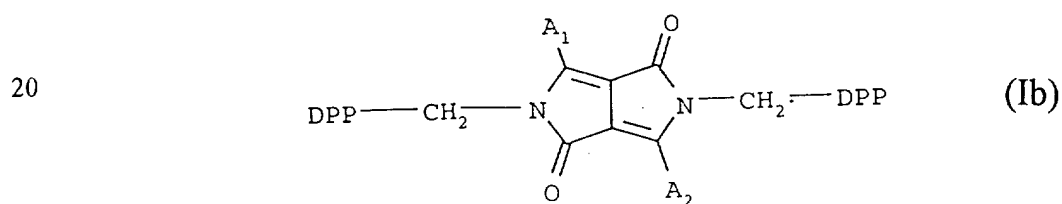


5 其中 R₁ 和 R₂ 相互独立, 为氢、甲基、叔丁基、氯、溴、苯基或 CN。
而 QA 是下式基团



15 并且其中 R 取代基是氢、2,9-或 4,11-二氯、2,9-或 4,11-二氟、2,9-或 4,11-二甲基。

本发明另一个推荐的方面涉及式 (Ib) 吡咯并吡咯衍生物 (B₁ 和 B₂=DPP)



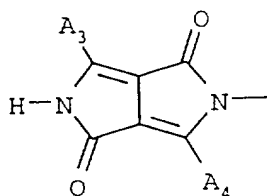
25 其中 A₁ 和 A₂ 是相同或不同的含有上述意义的芳基, 以及 DPP 是二芳基二酮吡咯并吡咯基团; 每摩尔式中的二酮吡咯并吡咯衍生物可用 0-6 摩尔的 -SO₃M 取代; 其中 M 可以是氢或金属阳离子或铵阳离子。

吡咯并吡咯衍生物最好用每摩尔 DPP 衍生物 0-2 摩尔的 -SO₃M 取代, 特别是用每摩尔 DPP 衍生物 0-0.75 摩尔的 -SO₃M 取代, 特别推荐

的吡咯并吡咯衍生物是完全不含-SO₃M 基团。

DPP 最好是下式的一个二芳基二酮吡咯并吡咯基团，

5



其中 A₃ 和 A₄ 是芳基并与上面提过的 A₁ 和 A₂ 有相同的含义。

上面描述过的 A₁ 和 A₂ 的优先选择也可应用于 A₃ 和 A₄。

10

理想的化合物是那些其中 A₁ 和 A₂ 是相同的，并且选自苯基、4-甲基苯基、4-叔丁基苯基、4-氯苯基、4-溴苯基、二苯基-1-基(4-苯基-苯基)的化合物，特别是那些其中 A₃ 和 A₄ 相同的并且选自苯基、4-甲基苯基、4-叔丁基苯基、4-氯苯基、4-溴苯基、二苯基-1-基的化合物。

15

推荐的一类吡咯并吡咯衍生物是那些其中 A₃ 和 A₄ 都是 4-叔丁基苯基的化合物；特别是那些其中 A₁ 和 A₂ 是相同的并且选自苯基、4-叔丁基苯基、4-甲基苯基的化合物；尤其是 4-叔丁基苯基衍生的化合物。这类吡咯并吡咯衍生物在加入颜料组份时，提供了非常好的流变学改进性能，同时还提高了诸如遮盖性(不透度)和颜色饱和度等所需颜料性能。因此，A₁、A₂、A₃ 和 A₄ 都是 4-叔丁基苯基的吡咯并吡咯衍生物是本发明中特别推荐的化合物。

20

推荐的另一类吡咯并吡咯衍生物是那些其中 A₃ 和 A₄ 是 4-甲基苯基，A₁ 和 A₂ 是相同的并且选自苯基、4-叔丁基苯基和 4-甲基苯基的衍生物，特别是 4-叔丁基苯基衍生物。

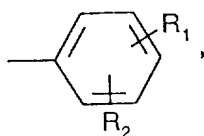
25

本发明的吡咯并吡咯特别适合用作有机颜料的流变学改进剂。作为有机颜料的流变学改进剂，本发明的吡咯并吡咯衍生物的功能是降低颜料组份在分子量有机物中的分散体的粘度，诸如涂料成份，例如水性或溶剂型汽车油漆。

因此, 本发明的另一方面是涉及包含有机颜料和式(I、Ia 和/或 Ib)的吡咯并吡咯衍生物的颜料组份。最好, 颜料组份含有 0.1-20%(重量)的吡咯并吡咯衍生物。特别是, 颜料组份含有 1-10%(重量)的吡咯并吡咯衍生物。

5 最好, 选择分子式为(I、Ia 和/或 Ib)的吡咯并吡咯衍生物, 使得 A_1 、 A_2 、 A_3 和 A_4 每个都是下式的基团,

10



15

其中 R_1 和 R_2 相互独立, 为氢、甲基、叔丁基、氯、溴、苯基或 CN。
 R_1 和 R_2 中最好至少一个是氢原子。特别是, R_1 和 R_2 中最好至少一个是氢原子, 而另一个是在苯环的 3-或 4-位上。

本发明的重要颜料组份是含有作为包括其固溶体的有机颜料的 1,4-二酮-3,6-二芳基吡咯并[3,4-c]吡咯颜料或喹吡啶酮颜料和式(I、Ia 和/或 Ib)吡咯并吡咯衍生物的颜料组分。

20

本发明的颜料组份尤其包括选自以下化合物的 1,4-二酮-3,6-二芳基吡咯并[3,4-c]吡咯颜料, 未取代的 1,4-二酮-3,6-二苯基吡咯并[3,4-c]吡咯、1,4-二酮-3,6-二(3-或 4-氯苯基)吡咯并[3,4-c]吡咯、1,4-二酮-3,6-二(3,4-二氯苯基)吡咯并[3,4-c]吡咯、1,4-二酮-3,6-二(3-氟苯基)吡咯并[3,4-c]吡咯、1,4-二酮-3,6-二(4-叔丁基苯基)吡咯并[3,4-c]吡咯、
25 1,4-二酮-3,6-二(4-甲基苯基)吡咯并[3,4-c]吡咯、和 1,4-二酮-3,6-二(二苯基-1-基)吡咯并[3,4-c]吡咯, 以及式(I、Ia 和/或 Ib)的吡咯并吡咯衍生物。

此外, 本发明的颜料组份尤其含有喹吡啶酮颜料, 它们选自未取

代的喹吡啶酮、2,9-和4,11-二甲基喹吡啶酮、2,9-和4,11-二氯喹吡啶酮、2,9-和4,11-二氟喹吡啶酮，以及式(I、Ia和/或Ib)的吡咯并吡咯衍生物。

特别重要的颜料组份含有1,4-二酮-3,6-二芳基吡咯并[3,4-c]吡咯
5 颜料(选自未取代的1,4-二酮-3,6-二苯基吡咯并[3,4-c]吡咯、1,4-二酮-
3,6-二(4-叔丁基苯基)吡咯并[3,4-c]吡咯)与式(I、和/或Ia)和/或式(Ib)
的吡咯并吡咯衍生物结合的组分，其中A₃和A₄都是4-叔丁基苯基，
特别是再加上A₁和A₂是相同并选自苯基、4-叔丁基苯基和4-甲基苯
基，最好是4-叔丁基苯基；如果有机颜料是红色或橙色、或其中A₃和
10 A₄都是4-甲基苯基，那么特别是总再加上A₁和A₂相同，并选自苯基、
4-叔丁基苯基和4-甲基苯基，特别是4-叔丁基苯基。

虽然本发明的颜料组份只是由有机颜料和吡咯并吡咯衍生物构
成，但是一般颜料组份都含有惯用的添加剂，诸如质地改进剂、光稳
定剂和特殊的第二流变学改进剂。本申请中“颜料组份”最好是指一
15 种由有机颜料、吡咯并吡咯衍生物以及可选的添加剂组成的并可以分
散在高分子有机材料中的制剂。

有用的光稳定剂是U.V.吸收剂，例如苯并三唑类或受阻胺光稳定
剂(HALS)。

质地改进剂是专用于改进调入颜料组份性质的添加成份。合适的
20 质地改进剂包括至少含有12个碳原子的脂肪酸和酰胺类、酯类或脂肪
酸盐。典型脂肪酸衍生的质地改进剂包含诸如硬脂酸或二十二烷酸之
类的脂肪酸以及诸如月桂胺或硬脂胺之类的脂肪胺。另外，多元醇(诸
如脂族1,2-二元醇或聚乙烯醇)以及乙氧基化脂肪醇、环氧化豆油、石
蜡、树脂酸和树脂酸盐都是合适的质地改进剂。松香酸和松香酸盐是
25 特别适合的质地改进剂。一般情况下，本发明的颜料组份含有0-20%(重
量)的质地改进剂，最好是0.5-10%(重量)。

在本发明的颜料组份中用作第二流变学改进剂的试剂包括喹吡啶
酮衍生物，诸如喹吡啶酮磺酸或其盐(特别是铝盐)、或吡唑甲基喹

吡啶酮、或其他的吡咯并吡咯 (DPP) 衍生物诸如 DPP 磺酸或其盐、或式(I)中的其他 DPP 衍生物。如果颜料组份包含第二流变学改进剂, 式(I、 Ia 和/或 Ib)的吡咯并吡咯衍生物与第二流变学改进剂的混合份数(重量)最好是每份颜料 0.2-20 份, 更好是 2-10 份。

5 正如上述所讨论的, 在含有机颜料的高分子有机材料分散体中存在本发明的吡咯并吡咯衍生物, 可有效的降低了分散体的粘度。因此本发明还涉及降低含有有机颜料的高分子有机材料分散体粘度的方法, 包括将有效降低粘度量的式(I、 Ia 和/或 Ib)中的吡咯并吡咯衍生物加入分散体中。

10 式(I、 Ia 和/或 Ib)中的吡咯并吡咯衍生物以本身或最好作为颜料组份中的一个成份加入到分散体系中。

最好选择式(Ib) 吡咯并吡咯衍生物, 使得 A_1 、 A_2 、 A_3 和 A_4 每个都是下式的基团



其中 R_1 和 R_2 相互独立, 为氢、甲基、叔丁基、氯、溴、苯基或 CN。 R_1 和 R_2 中最好至少一个是氢原子。特别是, R_1 和 R_2 中至少一个是氢原子并且另一个是在苯环的 3-或 4-位上。

20 最好, 式(I、 Ia 和/或 Ib)中的吡咯并吡咯衍生物在分散剂中存在的量是每份颜料分散体含有 0.2-20 份(重量)吡咯并吡咯衍生物。如果式(I、 Ia 和/或 Ib)中的吡咯并吡咯衍生物与第二流变学改进剂混合, 那么它们的混合份数是每份颜料分散体含有 0.1-20 份(重量), 特别是 0.2-10 份。

25 有机颜料是偶氮、偶氮甲碱、蒽醌、酞花青、PERINONE、苝、1,4-二酮-3,6-二芳基吡咯并[3,4-c]吡咯、硫靛、异二氢吲哚、异吲哚酮、喹吡啶酮、黄烷士酮、阴丹酮、蒽啉啶、奎酞酮颜料, 特别是 1,4-二酮-3,6-二芳基吡咯并[3,4-c]吡咯或喹吡啶酮颜料, 或其混合物。

5 高分子有机材料是例如纤维素醚、纤维素酯、聚氨酯、聚酯、聚碳酸酯、聚烯烃、聚苯乙烯、聚砜、聚酰胺、多环胺、聚酰亚胺、聚醚、聚醚酮、聚乙烯卤化物、聚四氟乙烯、丙烯酸和异丁烯酸聚合物、橡胶、硅酮聚合物、苯酚/甲醛树脂、蜜胺/甲醛树脂、脲/甲醛树脂、环氧树脂、二烯橡胶或其共聚物。

10 含有高分子有机材料的分散剂可用于可热固化为或交联涂料，例如化学反应涂料包括含有惯用的胶粘剂和在高温下反应的烘干面漆。涂料的高分子量有机材料的实例是丙烯酸树脂、醇酸树脂、环氧树脂、酚醛树脂、蜜胺树脂、脲醛树脂、聚酯树脂、聚氨酯树脂、封闭型异氰酸酯树脂、苯并胍胺树脂或纤维素酯树脂、或其级合物。按照本发明方法制备的带有颜料的高分子量有机材料也可以作自然干燥或物理干燥涂料，例如是常用的漆诸如在化妆品工业上用作指甲油(例如硝酸纤维清漆)的漆。

15 本发明的方法特别适用于降低含有通常用作汽车工业面漆的高分子量有机材料(特别是丙烯酸/蜜胺树脂、醇酸/蜜胺树脂或热塑性的丙烯酸树脂体系、以及水性涂料体系)的分散体的粘度。

20 当颜料分散体作为底涂层/透明涂层的汽车面漆时，其中许多已知的粘度降低剂的使用经常导致至少丧失一部分颜色饱和度。然而，令人惊讶的是，使用本发明的式(I、Ia和/或Ib)的吡咯并吡咯衍生物作为在底涂层/透明涂层的汽车面漆中的粘度降低剂，就不会导致这样的结果，在许多情况下由于式(I、Ia和/或Ib)中的吡咯并吡咯衍生物的存在的确增加了面漆的颜色饱和度。

25 因此，本发明还涉及制备底涂层/透明涂层的面漆的方法，它包括将具有有效降低粘度和增加饱和度的量的式(I、Ia和/或Ib)中吡咯并吡咯衍生物的高分子量有机化合物分散体用于底材，特别是其中在式(Ib)化合物中A₃和A₄都是4-叔丁基苯基，而A₁和A₂相同并选自苯基、4-叔丁基苯基、4-甲基苯基，特别是4-叔丁基苯基。

本发明另一个优选实施方案涉及制备底涂层/透明涂层面漆的方

法，包括将包含有机颜料和有效降低粘度量的式(I、Ia和/或Ib)的吡咯并吡咯衍生物的高分子量有机化合物分散体用于底材。

5 本发明优选的实施方案涉及一种涂层成份，诸如汽车面漆，它包含一种高分子量有机材料，红色或橙色有机颜料和式(Ib)吡咯并吡咯衍生物，其中A₃和A₄都是4-叔丁基苯基，特别那些A₁和A₂相同并选自苯基、4-叔丁基苯基、4-甲基苯基、特别是苯基或4-叔丁基苯基的化合物。

10 另外，本发明优选的实施方案包括一种涂层成份，它包含一种高分子量有机材料，红色或橙色有机颜料和式(Ib)吡咯并吡咯衍生物，其中A₁、A₂、A₃和A₄都是苯基，或A₁和A₂是苯基，而A₃和A₄都是4-叔丁基苯基。

红色或橙色有机颜料最好选自未取代的1,4-二酮-3,6-二苯基吡咯并[3,4-c]吡咯和1,4-二酮-3,6-二(4-叔丁基苯基)吡咯并[3,4-c]吡咯。

15 高分子有机材料最好是丙烯酸/蜜胺树脂、醇酸/蜜胺树脂或热塑性的丙烯酸树脂。

上述吡咯并吡咯衍生物的优先选择涉及本发明的所有其它方面。

在本申请中，“汽车面漆”的含义通常是指一般用于汽车的面漆，诸如水性和溶剂型底涂层/透明涂层面漆。这类面漆的用途更广泛，除用于汽车以外，还可用于其他机动车辆，自行车和设备。

20 式(II)的羟甲基吡咯并吡咯化合物除了可作为制备式(I、Ia和/或Ib)二酮吡咯并吡咯衍生物的中间产物外，还可以作为聚合物的稳定剂。

25 式(I、Ia和/或Ib)的二酮吡咯并吡咯衍生物可作为各种材料(特别是油漆、塑料和墨水)的着色剂(诸如颜料和染料等)，以及作为影响颜料组份的流变学特性的添加剂。

一般来说，低度磺化的式(I、Ia和Ib)二酮吡咯并吡咯衍生物最适于用作颜料，而高度磺化的式(I、Ia和Ib)二酮吡咯并吡咯衍生物可作为染料和添加剂。

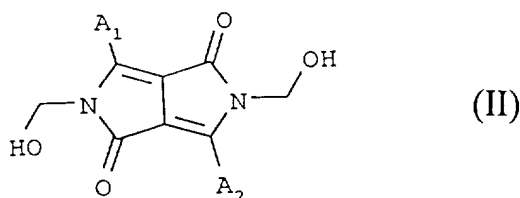
下面的实施例进一步说明本发明推荐的实施方案。在这些实施例中，所有给出的份数都是按重量计的，除非另有说明，所有的粘度测定都是在室温下进行。

5 实施例 1: 500 克浓硫酸(95.28%)加入一升四颈烧瓶中，烧瓶装有搅拌器、温度计和带有一个干燥管的回流冷凝器。然后加入 6.2 克(0.206 摩尔)多聚甲醛到硫酸中，再缓慢加入 28.8 克(0.每摩尔)1,4-二酮-3,6-二苯基吡咯并[3,4-c]吡咯(未取代的 DPP)，保持罐温度低于 30 °C。反应混合物在 25±2 °C 下搅拌 2.5 小时，然后倒入冰水中，过滤、水洗直到滤液无酸为止，干燥、粉碎，即得到 2,5-二(羟甲基)-3,6-二苯基吡咯并[3,4-c]吡咯-1,4-二酮(经分析为 C₂₀H₁₆N₂O₄)。

10

实施例 2-5: 用适当取代的 DPP 替代实施例 1 方法中未取代的 DPP 制备的二(羟甲基)DPP 化合物列入表 1 中:

15



20

表-1

二羟甲基 DPP 衍生物

A ₁	A ₂	分子式	分子量	结晶条件
4-氯苯基	4-氯苯基	C ₂₀ H ₁₄ Cl ₂ N ₂ O ₄	417	DMF-MeOH
对甲苯基	对甲苯基	C ₂₂ H ₂₀ N ₂ O ₄	376	DMF-MeOH
4-叔丁基-苯基	叔丁基-苯基	C ₂₈ H ₃₂ N ₂ O ₄	460	DMF-MeOH
二苯基-1-基	二苯基-1-基	C ₃₂ H ₂₄ N ₂ O ₄	500	DMF-MeOH

25

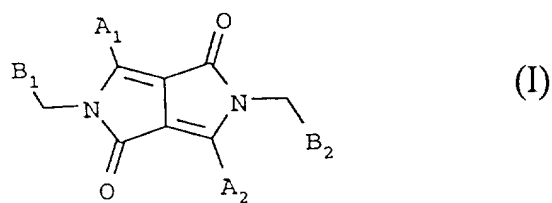
5 实施例 6: 250 克浓硫酸(96%)加入一升四颈烧瓶中, 烧瓶装有搅拌器、温度计和带有一个干燥管的回流冷凝器。再缓慢加入 14.4 克(0.05 摩尔)1,4-二酮-3,6-二苯基吡咯并[3,4-c]吡咯(未取代的 DPP)、保持罐温度低于 25 °C。然后加入 3.1 克(0.103 摩尔)多聚甲醛到反应混合物中。反应混合物在 25 ± 2 °C 下搅拌 2.5 小时, 然后倒入冰水中, 过滤、水洗直到滤液无酸为止, 干燥、粉碎, 即得到 2,5-二(羟甲基)-3,6-二苯基吡咯并[3,4-c]吡咯-1,4-二酮(经分析为 C₂₀H₁₆N₂O₄)。

10 实施例 7: 401.2 克浓硫酸(96%)加入一升四颈烧瓶中, 烧瓶装有搅拌器、温度计和带有一个干燥管的回流冷凝器。再缓慢加入 17.85 克(0.05 摩尔)1,4-二酮-3,6-二(4-氯苯基)吡咯并[3,4-c]吡咯(二氯 DPP)、保持罐温度低于 30 °C。然后加入 3.1 克(0.103 摩尔)多聚甲醛到反应混合物中。反应混合物在 25 ± 2 °C 下搅拌 4 小时, 然后倒入冰水中, 过滤、水洗直到滤液无酸为止, 干燥、粉碎, 即得到 2,5-二(羟甲基)-3,6-二(4-氯苯基)吡咯并[3,4-c]吡咯-1,4-二酮(经分析为 C₂₀H₁₄Cl₂N₂O₄)。

20 实施例 8: 422.9 克浓硫酸(96%)加入一升四颈烧瓶中, 烧瓶装有搅拌器、温度计和带有一个干燥管的回流冷凝器。再缓慢加入 22.0 克(0.05 摩尔)1,4-二酮-3,6-二(二苯基-1-基)吡咯并[3,4-c]吡咯(二苯基 DPP)、保持罐温度低于 30 °C。然后加入 3.1 克(0.103 摩尔)多聚甲醛到反应混合物中。反应混合物在 25 ± 2 °C 下搅拌 4 小时, 然后倒入冰水中, 过滤、水洗直到滤液无酸为止, 干燥、粉碎, 即得到 2,5-二(羟甲基)-3,6-二(二苯基-1-基)吡咯并[3,4-c]吡咯-1,4-二酮(经分析为 C₃₂H₂₄N₂O₄)。

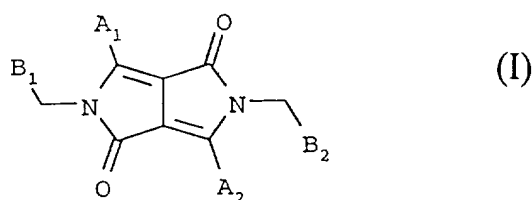
25 实施例 9: 250 克浓硫酸(96%)加入一升四颈烧瓶中, 烧瓶装有搅拌器、温度计和带有一个干燥管的回流冷凝器。缓慢加入喹吡啶酮

(31.2 克, 0.1 摩尔), 再加入 14.4 克(0.05 摩尔)1,4-二酮-3,6-二苯基吡咯并[3,4-c]吡咯(未取代的 DPP)、保持罐温度在 40-45 °C 之间。搅拌 0.5 小时后加入 3.1 克(0.103 摩尔)多聚甲醛到反应混合物中。反应温度升至 50 °C。反应混合物在 45 ± 3 °C 下搅拌 1 小时, 然后倒入冰水中, 过滤、水洗直到滤液无酸为止, 干燥、粉碎, 即得到下式化合物,



其中 A_1 和 A_2 都是苯基、 B_1 和 B_2 为喹吡啶基。产品分析为 $C_{60}H_{35.5}N_6O_6 \cdot (SO_3H)_{0.5}$ 。

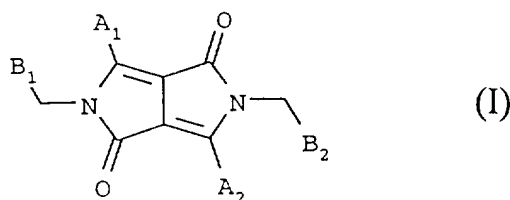
实施例 10: 250 克浓硫酸(96%)加入一升四颈烧瓶中, 烧瓶装有搅拌器、温度计和带有一个干燥管的回流冷凝器。再缓慢加入 14.4 克(0.05 摩尔)1,4-二酮-3,6-二苯基吡咯并[3,4-c]吡咯(未取代的 DPP)、保持罐温度在 40 °C 以下。搅拌 0.5 小时后加入 3.1 克(0.103 摩尔)多聚甲醛到反应混合物中。反应温度升至 45 °C 反应。反应在 40 ± 2 °C 下搅拌 1 小时。加入 31.2 克(0.1 摩尔)喹吡啶酮并保持温度低于 45 °C。反应混合物在 45 ± 2 °C 下搅拌 3 小时, 然后倒入冰水中, 过滤、水洗直到滤液无酸为止, 干燥、粉碎, 即得到下式化合物,



其中 B_1 和 B_2 是喹吡啶基团。产品分析为 $C_{60}H_{35.5}N_6O_6 \cdot (SO_3H)_{0.5}$ 。

5 实施例 11: 250 克浓硫酸(96%)加入一升四颈烧瓶中, 烧瓶装有搅拌器、温度计和带有一个干燥管的回流冷凝器。再缓慢加入 14.4 克 (0.05 摩尔)1,4-二酮-3,6-二苯基吡咯并[3,4-c]吡咯(未取代的 DPP)、保持罐温度在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 以下。搅拌 1 小时后加入 3.1 克(0.103 摩尔)多聚甲醛到反应混合物中。加入 31.2 克 (0.1 摩尔)喹吡啶酮并保持温度低于 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 。反应混合物在 $25 \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$ 下搅拌 3 小时。然后倒入冰水中, 过滤、水洗直到滤液无酸为止, 干燥、粉碎, 即得到下式化合物,

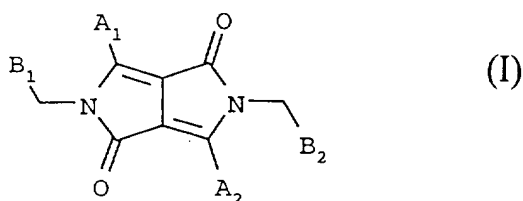
10



15 其中 B_1 和 B_2 是喹吡啶基团。产品分析为 $C_{60}H_{36}N_6O_6$ 。

20 实施例 12: 400 克浓硫酸(96%)加入一升四颈烧瓶中, 烧瓶装有搅拌器、温度计和带有一个干燥管的回流冷凝器。再缓慢加入 14.4 克 (0.05 摩尔)1,4-二酮-3,6-二苯基吡咯并[3,4-c]吡咯(未取代的 DPP)、保持罐温度在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 以下。搅拌 1 小时后加入 3.1 克(0.103 摩尔)多聚甲醛到反应混合物中, 加入 38.1 克(0.1 摩尔)4,11-二氯喹吡啶酮并保持温度低于 $45\text{ }^\circ\text{C}$ 。反应混合物在 $45 \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$ 下搅拌 2.5 小时。然后倒入冰水中, 过滤、水洗直到滤液无酸为止, 干燥、粉碎, 即得到下式化合物,

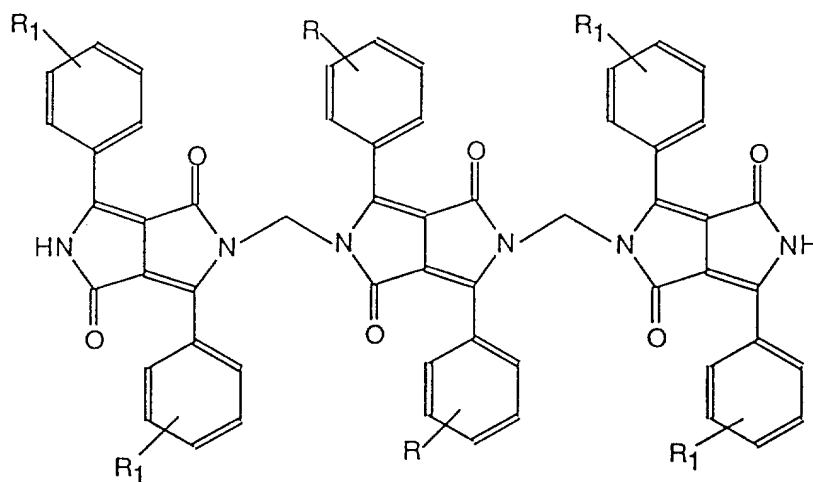
25



其中 B₁ 和 B₂ 是 4,11-二氯喹吡啶基团。产品分析为 C₆₀H₃₄Cl₁₂N₆O₆。

5 实施例 13: 500 克浓硫酸(96%)加入一升四颈烧瓶中, 烧瓶装有
搅拌器、温度计和带有一个干燥管的回流冷凝器。6.2 克(0.206 摩尔)
多聚甲醛加到浓硫酸中, 再缓慢加入 28.8 克(0.1 摩尔)1,4-二酮-3,6-二
10 苯基吡咯并[3,4-c]吡咯(未取代的 DPP)、保持罐温度在 30 °C 以下。反
应混合物在 25 ± 2 °C 下搅拌 2.5 小时。然后倒入冰水中, 过滤、水洗
直到滤液无酸为止, 干燥、粉碎, 即得到 2,5-二(羟甲基)-3,6-二苯基吡
咯并[3,4-c]吡咯-1,4-二酮和原材料的混合物。当 85%的 H₂SO₄ 代替
90%H₂SO₄ 时, 得到的混合物主要组份是加入的原料。

15 实施例 14: 250 克浓硫酸(96%)和 3.3 克(0.1 每摩尔)多聚甲醛加
入一升四颈烧瓶中, 烧瓶装有搅拌器、温度计和带有一个干燥管的回
流冷凝器。再缓慢加入(14.4 克, 0.05 摩尔)未取代的 DPP 于硫酸/多聚
20 甲醛混合物中、保持罐温度在 25-30 °C。混合物搅拌 1 小时以保证完
全溶解。再加入 200 克硫酸到反应混合物中, 然后再缓慢加入(28.8 克,
0.1 摩尔)未取代的 DPP, 保持罐温度在 32-34 °C。反应混合物在 30 ±
3 °C 下搅拌 4 小时。然后倒入冰水中, 过滤、水洗直到滤液无酸为止,
干燥、粉碎。分离的化合物分析为 C₅₆H₃₆N₆O₆ 并且认为它具有式(IV)
结构,



其中 R 和 R₁ 取代基是氢。

在表 2 中的化合物是用实施例 14 的方法由取代合适的吡咯并吡咯
5 反应物制成。

表 2

DPP-CH₂-DPP-CH₂-DPP 衍生物

	R	R ₁	分子式	结晶条件
10	H	H	C ₅₆ H ₃₆ N ₆ O ₆	H ₂ SO ₄
	H	Cl	C ₅₆ H ₃₂ Cl ₄ N ₆ O ₆	H ₂ SO ₄
	H	CH ₃	C ₆₀ H ₄₄ N ₆ O ₆	H ₂ SO ₄
	H	叔丁基	C ₇₂ H ₆₈ N ₆ O ₆	H ₂ SO ₄
	H	4-苯基	C ₈₀ H ₅₂ N ₆ O ₆	H ₂ SO ₄
15	Cl	H	C ₅₆ H ₃₄ Cl ₂ N ₆ O ₆	H ₂ SO ₄
	Cl	Cl	C ₅₆ H ₃₀ Cl ₆ N ₆ O ₆	H ₂ SO ₄
	Cl	CH ₃	C ₆₀ H ₄₂ Cl ₂ N ₆ O ₆	H ₂ SO ₄
	Cl	叔丁基	C ₇₂ H ₆₆ Cl ₂ N ₆ O ₆	H ₂ SO ₄
	Cl	4-苯基	C ₈₀ H ₅₀ Cl ₂ N ₆ O ₆	H ₂ SO ₄
20	CH ₃	H	C ₅₈ H ₄₀ N ₆ O ₆	H ₂ SO ₄
	CH ₃	Cl	C ₅₈ H ₃₆ Cl ₄ N ₆ O ₆	H ₂ SO ₄
	CH ₃	CH ₃	C ₆₂ H ₄₈ N ₆ O ₆	H ₂ SO ₄
	CH ₃	叔丁基	C ₇₄ H ₇₂ N ₆ O ₆	H ₂ SO ₄
	CH ₃	4-苯基	C ₈₂ H ₅₆ N ₆ O ₆	H ₂ SO ₄
25	叔丁基	H	C ₆₄ H ₅₂ N ₆ O ₆	H ₂ SO ₄
	叔丁基	Cl	C ₆₄ H ₄₈ Cl ₄ N ₆ O ₆	H ₂ SO ₄
	叔丁基	CH ₃	C ₆₈ H ₆₀ N ₆ O ₆	H ₂ SO ₄
	叔丁基	叔丁基	C ₈₀ H ₈₄ N ₆ O ₆	H ₂ SO ₄

	叔丁基	4-苯基	$C_{88}H_{68}N_6O_6$	H_2SO_4
	4-苯基	H	$C_{68}H_{44}N_6O_6$	H_2SO_4
	4-苯基	Cl	$C_{68}H_{40}Cl_4N_6O_6$	H_2SO_4
	4-苯基	CH_3	$C_{72}H_{52}N_6O_6$	H_2SO_4
5	4-苯基	叔丁基	$C_{84}H_{76}N_6O_6$	H_2SO_4
	4-苯基	4-苯基	$C_{92}H_{60}N_6O_6$	H_2SO_4

10 实施例 15: 250 克浓硫酸(96%)和 3.3 克(0.11 摩尔)多聚甲醛加入一升四颈烧瓶中, 烧瓶装有搅拌器、温度计和带有一个干燥管的回流冷凝器。再缓慢加入 14.4 克(0.05 摩尔)未取代的 DPP 于硫酸/多聚甲
 醛混合物中、保持罐温度在 30-35 °C。混合物搅拌 1 小时以保证完全溶解。再加入 200 克硫酸到反应混合物中, 然后再缓慢加入 28.8 克(0.1
 15 摩尔)未取代的 DPP, 保持罐温度在 38-42 °C。反应混合物在 40 ± 3 °C 下搅拌 4 小时。然后倒入冰水中, 过滤、水洗直到滤液无酸为止, 干燥、粉碎。分离的化合物分析为 $C_{56}H_{36}N_6O_6 \cdot SO_3H)_{0.5}$ 。

表 2 中化合物的磺化衍生物是用实施例 15 的方法取代合适的吡咯并吡咯反应物而制备。

20 实施例 16: 将二羟甲基 DPP(17.4 克, 0.05 摩尔)、苯胺(9.3 克, 0.1 摩尔)和 DMF(100ml) 加入一升四颈烧瓶中, 烧瓶装有搅拌器、温度计和带有一个干燥管的回流冷凝器。混合物在 100 °C 下搅拌 4 小时。用水稀释、过滤、水洗、干燥、粉碎, 得到 2,5-二(苯胺基甲基)-3,6-二苯基吡咯并[3,4-c]吡咯-1,4-二酮(二苯胺基甲基 DPP)。

25 实施例 17: 将二羟甲基 DPP(17.4 克, 0.05 摩尔)、催化量的对甲苯磺酸和甲醇(100ml) 加入一升四颈烧瓶中, 烧瓶装有搅拌器、温度计和带有一个干燥管的回流冷凝器。混合物回流搅拌 4 小时。用水稀释、过滤、水洗、干燥、粉碎, 得到 2,5-二(甲氧基甲基)-3,6-二苯基吡

咯并[3,4-c]吡咯-1,4-二酮(二甲氧基甲基 DPP).

5 实施例 18: 二羟甲基-二-叔丁基 DPP(23.0 克, 0.05 摩尔)、催化量的对甲苯磺酸和甲醇(100ml) 加入一升四颈烧瓶中, 烧瓶装有搅拌器、温度计和带有一个干燥管的回流冷凝器。混合物回流搅拌 4 小时。用水稀释、过滤、水洗、干燥、粉碎, 得到 2,5-二(甲氧基甲基)-3,6-二-叔丁基苯基吡咯并[3,4-c]吡咯-1,4-二酮(二甲氧基甲基二-叔丁基 DPP)。

10 实施例 19-26: 下列化合物是根据实施例 9-12 的操作程序, 通过取代适当的 DPP 和喹吡啶酮化合物制备的, 其中 A₁、A₂ 和 R 按照式(Ia)和(III)予以定义:

15

实施例	A ₁	A ₂	R
19	苯基	苯基	2,9-二氯
20	苯基	苯基	2,9-二甲基
21	苯基	苯基	4,11-二甲基
22	4-叔丁基-苯基	4-叔丁基-苯基	2,9-二氯
23	4-氯-苯基	4-氯-苯基	H
24	4-甲基苯基	4-甲基苯基	H
25	4-叔丁基-苯基	4-叔丁基-苯基	H
26	4-甲基苯基	4-甲基苯基	2,9-二氯

20 实施例 27: 颜料组分通过以下步骤制备: 将含有式(Ia)吡咯并吡咯衍生物的表面处理剂单独或与第二流变学改进剂结合加入颜料的含水悬浮液中、过滤和水洗而得到颜料组份。在 50rpm 下测定市售的高固

体溶剂型油漆配方中的颜料组份的分散体粘度。

吡咯并吡咯 衍生物	第二流变学 改进剂	颜料	分散体 中的颜料 %(重量)	P/B	漆浆粘度 (布鲁克菲 尔德)
无	无	1	10	0.5	1610
8%实施例 11	无	1	10	0.5	63
4%实施例 11	4%QMA	1	10	0.5	62
4%实施例 24	4%PMQA	2	10	0.5	600
4%实施例 19	4%PMQA	2	10	0.5	708
4%实施例 22	4%PMQA	2	10	0.5	648
4%实施例 25	4%PMQA	2	10	0.5	474
4%实施例 10	4%QMA	2	10	0.5	736
无	无	3	10	0.5	1910
4%实施例 10	4%QMA	3	10	0.5	1210

QMA=喹吡啶酮磺酸, 铝盐

PMQA=吡唑甲基喹吡啶酮

5

1=二氯 DPP/DPP/2,9-二氯 QA (48/32/20)的三元固溶体

2=二氯 DPP/2,9-二氯 QA (60/40)的二元固溶体

3=1,4-二酮-3,6-二(二苯基-1-基)吡咯并吡咯

10

实施例 28: 用一个辊子研磨二氯 DPP 和二氯喹吡啶酮(40/60)这两种成份的混合物 24 小时, 然后在研磨的粉末中加入 2%的硫酸在 90 °C 下搅拌 2 小时、过滤并洗涤得到的颜料浆, 来制备二氯 DPP/ 二氯喹吡啶酮(40/60)固溶体。得到的压饼在水中重新打浆并与下表叙述的流变学改进剂(S)混合、过滤、洗涤、干燥和粉碎, 得到处理过的颜料。将处理过的颜料与丙烯酸聚氨酯树脂、分散剂树脂和溶剂混合, 并用研磨介质研磨 64 小时, 以制备含有 10%颜料和 30%固体(颜料/粘合剂的比值为 0.5)的颜料分散体。得到的颜料分散体的布鲁克菲尔得粘度列于下表。

15

吡咯并吡咯 衍生物	第二流变学 改进剂	漆浆粘度 (布鲁克菲尔德)
4%实施例 10	4%PMAQ	566
4%实施例 24	4%PMAQ	600
4%实施例 25	4%PMAQ	474
4%实施例 26	4%PMAQ	708
4%实施例 22	4%PMAQ	648

实施例 29: 用闪光漆配方或云母油漆配方(按常规方法制备并加入上述颜料组份使其着色)喷涂铝样板得到汽车面漆。涂层表现出鲜艳、带漂亮双色调的强烈颜色、高光泽度以及影象清晰。

5

实施例 30: 将由 4%喹吡啶酮单磺酸、铝盐(QMA)和 4%实施例 14 的吡咯并吡咯衍生物构成的流变学改进剂加入由二氯 DPP/未取代的 DPP/2,9-二氯喹吡啶酮(48% / 32% / 20%)构成的有机三元固溶体颜料的含水悬浮液中进行混合, 然后再经过滤和洗涤, 得到颜料组份。市售的含有 12%(重量)颜料(颜料与粘合剂的比值是 0.5%)的高固体溶剂型油漆配方中的颜料分散体的流变学结果列入表 3。

10

表 3

漆浆粘度(布鲁克菲尔德)

油漆体系: BC/CC; 颜料%: 12.0%; P/B=0.5

15

样品 ID	流变学改进剂	50 RPM
30a	未处理	3660
30b	4% QMA + 4% 实施例 14 R=R ₁ =H	828

20

实施例 31: 将橙色二(叔丁基苯基)-DPP 颜料与根据实施例 14 给出的式 (IV) 流变学改进剂混合。市售的含有 16%(重量)颜料(颜料与粘合剂的比值是 0.5%)的高固体溶剂型油漆配方中的颜料分散体在立式球磨机中研磨 4 小时后测定流变学结果列入表 4。

5

表 4
漆浆粘度(布鲁克菲尔德)

样 品	流变学改进剂	50rpm
31a	4% R=H; R ₁ =CH ₃	868
31b	8% R=H; R ₁ =CH ₃	546
31c	4% R=t-Bu, R ₁ =t-Bu	670
31d	8% R=t-Bu, R ₁ =t-Bu	528

10 实施例 31c 和 31d 流变改进过程除了改善流变性外, 当作为常规底涂层/透明涂层汽车面漆部分喷涂在样板上时, 也改善了颜料的颜色饱和度。在使用不同的红色或橙色颜料、例如用喹吡啶酮代替二(叔丁基苯基)-DPP 时, 也观察到类似的改善颜色饱和度的结果。

15 实施例 32: 将橙色二(叔丁基苯基)DPP 颜料与表 5 描述的流变学改进剂(其中 R 和 R₁ 为根据实施例 14 给出的式(IV)描述的, 而 PYMQ 是吡唑甲基喹吡啶酮)混合。市售的含有 16%(重量)颜料(颜料与粘合剂的比值是 0.5%)的高固体溶剂型油漆配方中的颜料分散体在立式球磨机中研磨 4 小时后测定流变学结果列入表 5。

20

表 5

漆浆粘度(布鲁克菲尔德)

样品	流变学改进剂	50rpm
32	未处理	>2000
32a	4% PYMQ + 4% R=H; R ₁ =CH ₃	954
32b	4% R=H; R ₁ =t-Bu + 4% R=H; R ₁ =CH ₃	1080
32c	2% R=H; R ₁ =t-Bu + 2% R=H; R ₁ =CH ₃	1320