

公 告 本

申請日期	82.8.14.
案 號	86111647
類 別	C09B 9/50

A4
C4

444048

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	製備喹吡酮色料之氧化方法
	英 文	<u>Oxidation Process for Preparing Quinacridone Pigments</u>
二、發明 創作人	姓 名	富利多林·貝波勒
	國 籍	瑞 士
	住、居所	美國 19707 德拉瓦州, 哈肯辛史丹寧車道 509 號
三、申請人	姓 名 (名稱)	汽巴特用化學品控股公司
	國 籍	瑞 士
	住、居所 (事務所)	瑞士 4057 巴賽爾城·克律貝街 141 號
	代 表 人 姓 名	1. 恩斯特·阿特黑爾 2. 漢斯-培特·威特林

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

裝

訂

線

444048

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6
B6

本案已向：

美 國 (地區) 申請專利，申請日期： 1996.08 16 案號： 60/024085 有 無主張優先權

有關微生物已寄存於： 寄存日期： 寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(/)

發明說明

本發明係有關一種製備喹吡酮色料的方法，其係經由以過氧化氫為氧化劑將對應的6,13-二氫喹吡酮以氧化。

喹吡酮色料係以其迷人的紅色和紫紅色及彼等所具突出的堅牢度(fastness)性質而著稱。於本技藝中熟知者為經由將對應的經取代6,13-二氫喹吡酮氧化而製備喹吡酮色料。

例如，有許多文獻揭示使用芳族硝基化合物作為氧化劑在含有鹼和少量水的醇介質中將6,13-二氫喹吡酮氧化對應的喹吡酮。不過，彼等方法因為產生還原芳族副產物而有製造相當多有機廢棄物之缺點。

此外也知道一種將6,13-二氫喹吡酮氧化成對應的喹吡酮之方法，其中係在溶劑及／或水性鹼性系統中用含氧氣體氧化6,13-二氫喹吡酮。彼等方法係因為方便地使用空氣作為含氧氣體而常稱為“空氣氧化”。空氣氧化法的缺點在於必須在非均相反應混合物內導入大體積的氣體以藉此產生氣泡。此外，其亦難以決定何時反應完全。

此外，也知道使用空氣作為氧化劑將溶解在極性溶劑，例如DMSO中，的6,13-二氫喹吡酮予以氧化。彼等方法具有可產生高產率的優良喹吡酮色料之優點。不過，彼等具有在氧化反應過程中產生實質量有機廢棄物，例如二甲硫，為副產物而需要昂貴的溶劑再生系統之缺點。

本發明係根據基於下述發現，亦即，未經取代或經取

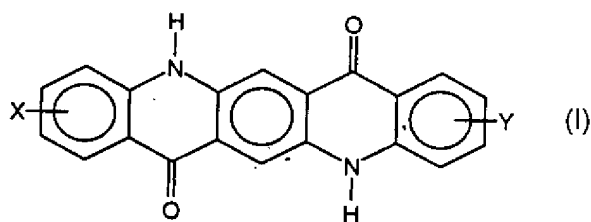
五、發明說明(2)

代的二氫喹吡酮的鹽在氫觸媒存在中以於鹼性液相中的漿液形式，在高溫下使用過氧化氫作為氧化劑即可容易地予以氧化。

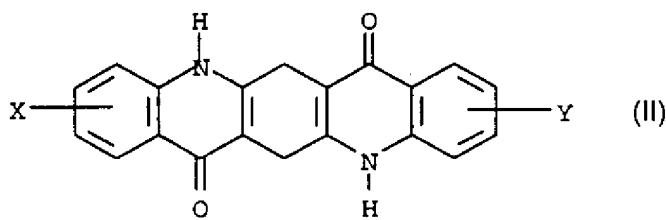
本發明方法可提供以高產率得到實質地不含起始物的喹吡酮產物之優點。此外，可經由反應條件來控制喹吡酮產物的晶體改變。

使用過氧化氫作為氧化劑另外具有下述優點，亦即其在周圍壓力下具有高度氧化效率，易於取得且不會像在，例如用有機硝基化合物氧化劑的情況中產生還原有機副產物。另外，若經適當的選擇時為液相可經習用技術予以再生。因此，本發明方法有用者，其可提供一經濟且環境友善的途徑高產率地製備高性能的喹吡酮色料。

本發明係有關有一種製備式 I 喹吡酮之方法



其中 X 和 Y 彼此獨立地為 1 或 2 個為選自 H, F, Cl, C₁-₃ 烷基和 C₁-₃ 烷氧基所成組合的取代基，其係經由將對應的式 II 之 6,13-二氫喹吡酮的鹽予以氧化



五、發明說明(3)

其中包括在一觸媒存在中以過氧化氫將6,13-二氫喹吡酮鹽氧化之氧化步驟。

C₁-C₃ 烷基表甲基，乙基，正丙基和異丙基，較佳者為甲基。

C₁-C₃ 烷氧基表甲氧基，乙氧基，正丙氧基和異丙氧基，較佳者為甲氧基。

較佳者，式 I 和 II 的喹吡酮之 2 和 9 位置上含有取代基。

通常，式 II 之 6,13-二氫喹吡酮的鹽為單鹼金屬鹽及／或二鹼金屬鹽。較佳者為二鹼金屬鹽。最佳者為二鈉鹽及／或二鉀鹽。

6,13-二氫喹吡酮鹽係經由，例如將 6,13-二氫喹吡酮置於鹼性介質，例如鹼性的水／醇混合物中，在高於 30 °C，較佳者 40 至 60 °C 且最佳為 50 °C 的溫度及對應的回流溫度下攪拌 5 分鐘至 2 1/2 小時，較佳為 20 分鐘至 1 1/2 小時而製備成的。

通常，是在經由將基本上含有 6,13-二氫喹吡酮鹽，觸媒，鹼和適當液相漿液與過氧化氫水溶液組合之反應介質中進行該氧化反應。

一般而言，適當的液相為可促進氧化反應，且不會與過氧化氫氧化劑反應到明顯程度之任何液體介質。

常用者，該液相為低級醇與水的混合物，其中含有每 100 份 6,13-二氫喹吡酮含有 20 至 750 份，較佳者 40 至 6000

五、發明說明(4)

份的水，及50至750份，較佳者100至600份的醇；此處的份數係重量份數。

該醇通常為低級醇，例如， C_1 — C_3 烷醇，較佳者為甲醇。反應介質較佳者係不含其他有機溶劑者。不過，只要彼等不會損及6,13-二氫喹吡酮鹽的產生或損及氧化反應，反應介質中亦容許包含有機溶劑。

能夠形成6,13-二氫喹吡酮鹽的任何鹼都可用於反應介質之中。較佳者，該鹼為鹼金屬氫氧化物，最佳者為氫氧化鈉或氫氧化鉀。於某些情況中，可以有利地使用氫氧化鈉和氫氧化鉀的混合物。

鹼對6,13-二氫喹吡酮鹽的產生可在光學顯微鏡下經由6,13-二氫喹吡酮鹽晶體的形成而觀察出。依反應條件，鹼的類別及／或6,13-二氫喹吡酮上的取代基而定，該鹽通常是呈針，稜柱，方塊或者小片狀諸形式。

為了安全理由和避免潛在的副反應以及為了有更可控制的程序，該氧化反應較佳者係在惰性氣體流，例如氮氣流之下進行。

於一最適化程序中，該氧化反應的進行係經由在5分鐘到6小時，較佳者30分鐘到3 1/2小時之間期將過氧化氫氧化劑水溶液與6,13-二氫喹吡酮在鹼性水／醇混合物中的漿液混合，且於隨後將反應介質置於高溫下攪拌一段期間以完成氧化反應及促進色料再結晶。較佳者，該反應介質係於添加過氧化氫之後，保持在50℃以上的溫度，較佳者在回

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(ㄅ)

流溫度5分鐘至5小時，較佳者30分鐘至4小時。之後，過濾分離出色料，用醇接著用熱水洗及再予以乾燥。從濾液中可以容易地再生出鹼和醇。

過氧化氫水溶液中通常含有1至50重量%，較佳者5至30重量%，且最佳者10至25重量%的過氧化氫。因此，該氧化步驟較佳者係經由將1至50重量%的過氧化氫水溶液與基本上含有6,13-二氫喹吡酮，觸媒，鹼和液相的漿液組合而進行的。

用過氧化氫將6,13-二氫喹吡酮變成對應的喹吡酮之氧化反應可以經由目視觀察反應混合物的顏色變化予以追蹤。通常係使用小幅超量的過氧化氫。過氧化氫對6,13-二氫喹吡酮的莫耳比例為，例如1.1至5莫耳，較佳者1.2至3.5莫耳的過氧化氫，每莫耳6,13-二氫喹吡酮。

在氧化反應步驟中含有氧化反應—促進量的觸媒可導致較高的喹吡酮產率。此外，在上述氧化反應條件下有觸媒的存在，可以導致實質地不含喹吡酮醌，例如含有低於2.5重量%喹吡酮醌之喹吡酮產物。不過，少量的喹吡酮醌在產物中係可容許者，只要其存在不會實質地減低最後喹吡酮色素的飽和度即可。

能夠在本發明反應條件下催化6,13-二氫喹吡酮的氧化之任何化合物都可用為觸媒。特別適用於本發明方法中的觸媒為，例如，將6,13-二氫喹吡酮空氣氧化成喹吡酮所用的醌化合物。彼等醌觸媒係技藝中熟知的。特定言之，適

五、發明說明(6)

當的觸媒包括醌化合物，特別是醌，及醌磺酸衍生物，例如醌一磺酸和醌二磺酸如醌-2,6-二磺酸或較佳者醌-2-磺酸，或其鹽，尤其是鈉鹽或鉀鹽，特別者為醌-2-磺酸鈉鹽或鉀鹽。醌觸媒在反應介質中的含量為足以有效地催化該氧化反應者，例如為6,13-二氫喹吡酮重量的0.005至0.1倍，且最佳者為6,13-二氫喹吡酮重量的0.01至0.05倍。

在不將本發明限制在任何特殊的理論之下，該醌觸媒據認為係具有氧化6,13-二氫喹吡酮的作用且其本身則被還原成對應的無色化合物，其然後被過氧化氫再生。

依液相的組成，再結晶時間和溫度而定，可產生透明較小粒度或不透明較大粒度的喹吡酮色料。較低的溫度和較短的時間有利於透明產物，而較高的溫度和較長的時間有利於更不透明的產物。此外，有利者，在6,13-二氫喹吡酮鹽產生之前或之後添加粒子生長抑制劑以控制氧化喹吡酮色料的色料粒度。粒子生長抑制劑，也稱為防絮凝劑或流變改良劑(rheology-improving agents)，皆為熟知者。適當的粒子生長抑制劑包括，例如，酞醌亞胺基甲基喹吡酮，咪唑基甲喹吡酮，吡唑基甲基喹吡酮，喹吡酮磺酸，特別是喹吡酮一磺酸，及其鹽，例如鋁鹽，或1,4-二酮基-3,6-二苯基吡咯并[3,4-C]吡咯磺酸及其鹽。

為了達到最佳效果，該粒子生長抑制劑係在氧化反應之前，較佳者在6,13-二氫喹吡酮鹽產生之前添加者，其添

五、發明說明(7)

加量為以 6,13-二氫喹吡酮為基準之 0.05 至 10% , 較佳者 0.05 至 8% , 更佳者 0.1 至 5% 。

本發明方法特別可用來製備喹吡酮, 2,9-氯喹吡酮, 2,9-二氯喹吡酮, 4,11-二氫喹吡酮, 2,9-二甲基喹吡酮和 2,9-二甲氧基喹吡酮。

此外, 本發明方法也適合用來製備含有一或多種喹吡酮成分的固體溶液。因此, 本發明的一部份係有關一種方法其中該喹吡酮色料為喹吡酮色料固體溶液, 較佳者為含有兩種或更多種式 II 之 6,13-二氫喹吡酮混合物, 其為經本發明方法共氧化所得喹吡酮固體溶液產物。

本發明方法特別可用於製備喹吡酮 / 2,9-二氫喹吡酮, 喹吡酮 / 2,9-二甲基喹吡酮, 喹吡酮 / 2,9-二甲氧基喹吡酮, 2,9-二氫喹吡酮 / 2,9-二甲基喹吡酮, 2,9-二氫喹吡酮 / 2,9-二甲氧基喹吡酮或 2,9-二甲基喹吡酮 / 2,9-二甲氧基喹吡酮諸固體溶液色料。

由於 6,13-二氫喹吡酮鹽的產生和氧化反應皆為有利地在相同容器內依次進行, 因此事實上不會發生裝卸處理損失。依此, 本發明方法可以提供高產率的喹吡酮產物。

此外, 本發明方法能夠容易地將 6,13-二氫喹吡酮選擇地氧化成對應的喹吡酮。其終端產物通常含有少於 2.5% 的未反應 6,13-二氫喹吡酮及少於 2.0% 的過度氧化喹吡酮醌。典型地, 至少 96% , 通常為 97.5% 且更高比例的二氫喹吡酮會轉化成對應的喹吡酮。

五、發明說明 (8)

不顧其係在非均相反應介質中進行，本發明方法可製成具有窄粒度分佈的喹吡酮色料。因此，由於彼等的高純度和良好的窄粒度分佈，所得喹喹吡酮色料展現出突出的色料性質，例如，高色度。

本發明方法特別適合用來製備未經取代或經取代喹吡酮的特定晶體變體，例如， α ， β 或 γ 形式的未經取代喹吡酮，其中較佳者為該 γ 形式係 $\gamma - I$ ， $\gamma - II$ 或 $\gamma - III$ 形式的未經取代喹吡酮，該 β 形式為 β 形式的 2,9-二甲基喹吡酮與 α 及 / 或 γ 形式的 2,9-二氯喹吡酮。

依所用反應條件，例如，氧化反應步驟中可能存在之鹼的類別和濃度與液相的組成及粒子生長抑制劑的類別和濃度，可能產生不同晶體形式的喹吡酮產物。此外，可以經由添加約 1 至 10% 具有所欲晶體變體的喹吡酮色料種晶來控制喹吡酮色料的晶體變化。該晶種較佳者係在氧化反應之前，最佳者係在鹽形成之前加入。

依終端用途而定，可以有利地添加組織改良劑及 / 或流變性改良劑，例如在色料分離出之前，較佳者係經由摻合到含水壓餅之內。適當的組織改良劑為，特別者，含有不少於 18 個碳原子的脂肪酸，例如硬脂酸或山^萘酸或彼等的鹽胺或金屬鹽，較佳者為鈣鹽或鎂鹽，以及增塑劑，蠟，樹脂酸例如松脂酸或其金屬鹽，松香，烷基酚或脂族醇例如硬脂醇或連位二醇例如十二烷二醇 -1,2，以及經改質的松香 / 順丁烯二酸樹脂或反丁烯二酸 / 松香樹脂，或聚

五、發明說明(9)

合物分散劑。組織改良劑的添加量較佳者為以最後產物計算之0.1至30重量%，最佳者為2至15重量%。

適當的流變性改良劑為例如上文提及的防絮凝劑，其添加量較佳者為以最後產物計之2至10重量%，最佳者為3至8重量%。

本發明嗒吡酮和嗒吡酮固體溶液色料皆適合用為無機或有機基材的著色物質。彼等高度適合於用來著色高分子量物質，彼等可再經加工成為澆鑄和模造物件或彼等可用於油墨和塗料組成物例如溶劑型或水型塗料，例如用於汽車塗料中。

適當的高分子量有機物質包括熱塑型，熱固型塑料或彈性體，例如，纖維素醚類；纖維素酯類如乙基纖維素；線型或交聯聚胺基甲酸酯；線型，交聯或不飽和聚酯；聚碳酸酯；聚烯烴例如聚乙烯，聚丙烯，聚丁烯或聚-4-甲基成-1-烯；聚苯乙烯；聚砜；聚醯胺；聚環醯胺；聚醯亞胺；聚醚；聚醚酮例如聚苯醚；及聚對二甲苯；聚鹵乙烯例如聚氯乙烯，聚偏二氯乙烯，聚偏二氟乙烯或聚四氟乙烯；壓克力聚合物例如聚丙烯酸酯，聚甲基丙烯酸酯或聚丙烯腈；橡膠；矽酮聚合物；酚/甲醛樹脂；三聚氰胺/甲醛樹脂；脲/甲醛樹脂；環氧樹脂；苯乙烯丁二烯橡膠；丙烯腈-丁二烯橡膠或氯丁二烯橡膠；單獨地或呈混合物形式者。

通常，色料係以有效著色量使用，例如，以要著色的

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(10)

高分子量有機物質的重量為基準之0.01至30重量%，較佳者0.1至10重量%。因此，本發明也有關一種經著色的塑膠組成物，其包括一塑膠材料及一有效著色量的根據本發明方法製得之色料或色料固體溶液，以及有關一種製備該經著色塑膠組成物之方法。

本發明色料可以容易地分散且可以順利地摻加到有機基質中以提供具有高飽和度與優良耐光性和耐候性之均勻著色物件。

該高分子量有機物質係經由將本發明色料，需要時以色母形式，用包括輥磨機或混煉或研磨設備之高切變技術摻加到基材中而著色的。然後將著色的物質以已知方法，例如壓延，壓製，擠壓，刷塗，澆鑄或注射模造而轉變成所欲最後形式。

下面的實施例係用以進一步說明本發明具體實施例。於這些實施例中，除非另外指出，則所有份數皆為重量份數。X-射線繞射圖樣係在RIGAKU GEIGERFLEX D/Max11 v BX型繞射儀上測量的。表面積係以BET法測量的。

實施例實施例 1：

於裝備著一溫度計，攪拌器和冷凝器的1-升燒瓶中給入40克的6,13-二氫喹吡酮，250毫升甲醇和52.8克的50%氫氧化鈉水溶液。將該混合物置於50-55℃，緩慢氮氣流下攪拌一小時以產生6,13-二氫喹吡酮二鈉鹽。加入0.8克

五、發明說明(II)

的萘醌-2-磺酸鈉鹽並將混合物加熱到回流溫度。於保持在回流之下，在緩慢氮氣流下用蠕動泵以0.4毫升/分速率於2小時又35分鐘期間將73.5克的16.9%過氧化氫水溶液加到反應混合物中。將所得紅色懸浮液在回流下再攪拌4小時後予以過濾。用甲醇接著熱水洗滌餅後將其乾燥而得38.9克紅色喹吡酮。

該產物顯示高於98%喹吡酮之純度，只含有1.7%之6,13-二氫喹吡酮及少於0.1%的喹吡酮醌，如分光光度測定法所測定者。

該色料的X-射線繞射圖樣顯示如美國專利第5,223,624號中所述的 γ -III喹吡酮之特性。該色料經顯微鏡觀察顯示出具有稜柱形狀的晶體，其大小概括地係在3至10微米範圍之內。

於摻加在塑膠中時，該色料賦與具有優良堅牢度之紅顏色。

實施例 2：

重複實施例1之程序；不過，在程序開始時即加入0.8克的喹吡酮-磺酸鋁鹽作為粒子生長抑制劑，得到粒度為0.8至2微米的 γ -III喹吡酮。該色料顯示出黃紅色主色顏色，在根據ASTM方法D-387-60於石版印刷漆中擦拭時具有高度主色不透性。

實施例 3：

在裝備著溫度計，攪拌器和冷凝器的1-升燒瓶內給入

五、發明說明(12)

45克的2,9-二氯-6,13-二氫喹吡酮，280毫升甲醇和136.8克的45%氫氧化鉀水溶液。將該混合物置於緩慢氮氣流下，在回流溫度攪拌一小時，產生2,6-二氯-6,13-二氫喹吡酮二鉀鹽。加入0.6克的羧醌-2-磺酸鈉鹽。然後於3小時20分鐘期間，在緩慢氮氣流下保持回流而以0.3毫升/分的速率加入67.6克的16.9%過氧化氫水溶液。將所得藍紅色懸浮液再置於回流溫度下攪拌4小時後，於50-60℃下過濾。用甲醇接著用熱水洗該壓濾餅而後乾燥得到44克紫紅色色料。

該產物顯示作分光光度測定法測定的97.9%。2,9-二氯喹吡酮之純度，只含1.8%的2,9-二氯6,13-二氫喹吡酮。其X-射線繞射圖樣顯示出 α 和 γ 色料晶體的混合物，以 γ 相為多數者。電子顯微圖顯示色料晶體主要呈針狀，其長度為1至5微米，寬度為0.1至0.6微米。該色料產物具有15.5平方米/克之比表面積。

將其摻到工程塑膠例如ABS之中時，該色料顯示出具有突出熱安定性的紅紫色。

實施例4：

重複實施例3的程序；不過，於程序開始時即加入0.9克的喹吡酮-磺酸鋁鹽作為粒子生長抑制劑，產生不透明紫紅色的2,9-二氯喹吡酮，其顯示出有純 γ 2,9-二氯喹吡酮特性的X-射線繞射圖樣，以分光光度測定法分析該色料顯示97.5%的2,9-二氯喹吡酮含量及少於2%的2,9-二氯-

五、發明說明(13)

6,13-二氫喹吡酮含量。該產生具有18.7平方米/克之比表面積。

在摻加到塑膠和塗料中時，其顯示出強烈高飽和紫紅色，具有優良的光和熱安定性。

實施例 5：

重複實施例 4 的程序，不過，利用 2.2 克的酞醯胺基甲基喹吡酮取代喹吡酮-磷酸鋁鹽作為粒子生長抑制劑且用 40.5 克 2,9-二氫-6,13-二氫喹吡酮和 4.5 克 6,13-二氫喹吡酮的混合物取代 45 克的 2,9-二氫-6,13-二氫喹吡酮，且係在 1 小時回流時間後而非 4 小時後分離所得色料懸浮液而得紫紅色色料。該產物顯示出小粒度，2,9-二氫喹吡酮的 X-射線繞圖樣，不含未經取代喹吡酮的波峯。因此，其為固體溶液色料。該產物具有 67.6 平方米/克之比表面積。

該色料在摻加於汽車塗料中時可提供具有突出耐久性之強紫紅色調。

實施例 6：

在裝備著溫度計，攪拌器和冷凝器的 1-升燒瓶內給人 27 克的 6,13-二氫喹吡酮，18 克的 2,9-二氫-6,13-二氫喹吡酮，0.2 克的喹吡酮-磷酸鋁鹽作為粒子生長抑制劑，280 克毫升甲醇和 37.2 克的 50% 氫氧化鈉水溶液。將該混合物置於緩慢氮氣流下以回流溫度攪拌一小時，產生對應的 6,13-二氫喹吡酮鈉鹽。加入 0.6 克的酞醯-2-磷酸鈉鹽。隨後，於 2 小時 40 分鐘期間，在緩慢氮氣流下，保持回流溫度而以

五、發明說明(14)

0.4毫升/分的速率加入77克的16.8%過氧化氫水溶液。將所得藍紅色懸浮液於回流溫度下再攪拌一小時後，於50-60℃下過濾。用甲醇接著用熱水洗該濾餅再乾燥而得43.8克的藍紅色料。

該藍紅色喹吡酮色料顯示出色料固體溶液的X-射線繞射圖樣，其具有下示X-射線繞射圖樣特徵：

散射角 ° 2θ	相對強度 %
6.03	73
12.03	23
13.77	100
14.89	39
18.14	12
22.52	20
24.15	7

-16-

五、發明說明(15)

27.71	19
28.3	15

實施例 7 :

重複實施例 1 的程序；不過，係添加 40.9 克的 50% 氫氧化鈉水溶液取代 52.8 克，得到 β 喹吡酮色料。該產物顯示出依分光光度測定法測定出為 98.5% 喹吡酮之純度，只含 1.5 克的 6,13-二氫喹吡酮及少於 0.1% 的喹吡酮醌。

該色料於根據 ASTM 方法 D-387-60 於石版印刷漆內進行擦拭時顯示出紫色主色顏色。

實施例 8 :

於裝備著溫度計，攪拌器及冷凝器的 1-升燒瓶內給入 4 克的 MONASTRAL RED Y RT-759-D (得自 Ciba 作為 γ II 喹吡酮晶種，40 克的 6,13-二氫喹吡酮，250 毫升甲醇和 40.9 克的 50% 氫氧化鈉水溶液。將該混合置於緩慢氮氣流下在 50 至 55°C 攪拌一小時以產生對應的 6,13-二氫喹吡酮鈉鹽。加入 0.6 克的 慈醌-2-磺酸鈉鹽並將混合物加熱到回流溫度。接著於 2 小時 40 分鐘期間在緩慢氮氣流下保持回流溫度以 0.4 毫升/分的速率加入 73.5 克的 16.9% 過氧化氫水溶液。將所得紅色懸浮液再於回流溫度下攪拌 1 小時後，於 50-60°C 下過濾。用甲醇接著用熱水洗濾餅後予以乾燥而得如 X-

五、發明說明(16)

射線繞射圖樣顯示的 γ II 喹吡酮。 γ - II 喹吡酮在美國專利第 3844,581 號中有說明。

實施例 9 :

在裝備著溫度計，攪拌器和冷凝器的 1-升燒瓶內給入 40 克的 6,13-二氫喹吡酮，0.1 克的 6-亞胺基甲基喹吡酮，250 毫升的甲醇和 52.8 克的 50% 氫氧化鈉水溶液。將混合物置於緩慢氮氣流下在 50 至 55°C 攪拌一小時，產生對應的 6,13-二氫喹吡酮二鈉鹽。加入 0.6 克的 2-噁醌-2-磺酸鈉鹽並將混合物加熱到回流溫度。接著於 2 小時 40 分鐘期間在緩慢氮氣流下於回流溫度以 0.4 毫升/分的速率加入 73.5 克的 16.9% 過氧化氫水溶液。將所得紅色懸浮液置於回流溫度下再攪拌一小時後，於 50-60°C 下過濾。用甲醇接著用熱水洗該濾餅後予以乾燥而得如 X-射線繞射圖樣所顯示的 γ I 喹吡酮。 γ - I 喹吡酮在美國專利第 3,074,950 號中有說明。

實施例 10 :

重複實施例 1 的程序；不過在此係添加 35.8 克取代 52.8 克的 50% 氫氧化鈉水溶液，得到 α 喹吡酮色料。該色料在根據 ASTM 方法 D-387-60 於石版印刷漆中擦拭時顯示出亮紅主色顏色。

實施例 11 :

在裝備著溫度計，攪拌器和冷凝器的 1-升燒瓶內給入 45 克的 2,9-二甲基 6,13-二氫喹吡酮，20 毫升的甲醇和 90 克的 45% 氫氧化鉀水溶液。將混合物置於緩慢氮氣流下於

五、發明說明(17)

50至55℃攪拌一小時，產生對應的2,9-二甲基-6,13-二氫喹吡酮二鉀鹽。加入0.6克的惹混-2-磺酸鈉鹽並將混合物加熱到回流溫度。於2小時45分鐘期間在緩慢氮氣流下保持回流溫度以0.4毫升/分的速率加入75.5克的16.9%過氧化氫水溶液。將所得紅色懸浮液置於回流溫度下再攪拌一小時後於50-60℃下過濾。用甲醇接著用熱水洗該濾餅後予以乾燥而得β相大粒度的2,9-二甲基喹吡酮粗產物。

實施例 1 2 :

將63.0克聚氯乙稀，3.0克環氧大豆油，2.0克的銀/鎘熱安定劑，32.0克的苯二甲酸二辛酯和1.0克的根據實施例7製成之β喹吡酮置於玻璃燒杯內用攪拌棒混合在一起。將該混合物在雙軋型實驗室軋機上於160℃溫度，25rpm軋轉速和1:1.2的摩擦經由持續的摺疊，取出和饋給而碾軋8分鐘形成厚度約0.4毫米的軟質PVC片材。所得軟質PVC片材具有迷人的紫色調及優良的對熱光和滲移(migration)堅牢度。

實施例 1 3 :

將5克的根據實施例4製成的紫紅色2,9-二氫喹吡酮色料，2.5克的阻胺光安定劑，1.0克的苯并三唑UV吸收劑，1.0克的阻酚抗氧化劑和1.0克亞磷酸酯加工安定劑與1000克的高密度聚乙烯於熔融後以175-200rpm的速度一起混合30秒鐘。將熔融著色過的樹脂趁溫熱且可碾軋時予以斬切並給入造粒機內。所得粒材在注射模造機上，於260℃溫度

五、發明說明(18)

下用5分鐘住留時間和30秒循環時間進行模造。得到有均勻著色的片件，其顯示出亮紫紅色且有優良的光安定性。

實施例 14：

將6克的根據實施例3製備成之2,9-二氯喹吡酮，9克的阻胺光安定劑，3克的苯并三唑UV吸收劑，和3克的阻酚抗氧化劑與1200克ABS樹脂於熔融後以175-200rpm的速率一起混合30秒鐘。將熔融著色過的樹脂趁熱且可碾軋時予以斬切並隨後給經一造粒機。將所得粒材於注射模造機內以7分鐘住留時間和42-秒鐘的循環時間分別在232(450°F)和288°C(550°F)溫度下模造。得到在每一溫度階段都顯示出類似的紫紅色調之均勻著色片件。

實施例 15：汽車塗料之製備

碾磨基質調配：

於一品脫瓶內給入66克的壓克力樹脂，14.5克的AB分散劑和58.1克的溶劑(SOLVESSO 100，得自American Chemical)。加入26.4克根據實施例2製得的喹吡酮色料及980克4毫米直徑鋼斜紋棒(steel diagonal rods)。將混合物於該瓶內放在滾筒磨機上碾磨基質含有16.0%的色料，色料/黏合劑比為0.5且其總非揮發物含量為48.0%。

主色色料：

將47.3克上述碾磨基質，36.4克含有三聚氰胺樹脂觸媒，非水性分散樹脂和UV吸收劑的透明固體色料溶液，及16.3克含有聚酯胺基甲酸酯樹脂的調合透明固體色料溶液

五、發明說明(19)

予以混合後，用含有76份二甲苯，21份丁醇和3份甲醇的溶劑混合物予以稀釋到以#2 Fisher Cup測量為30-22秒之噴霧黏度(spray viscosity)。

將該紅色樹脂/色料分散液分兩次相隔1.5分鐘噴佈在一板上作為底塗層(basecoat)。2分鐘後，在該底塗層上以1 1/2分鐘間隔噴佈兩次透明塗層樹脂。然後將噴佈好的板置於閃蒸室內用空氣蒸10分鐘且置於265°F(129°C)烘箱內烘焙30分鐘，得到具有優良耐候性的高色度紅色板。

實施例16：汽車塗料調配

礮磨基質調配：

其為130克塊滑石球(直徑：8毫米)和45.5克的熱固型壓克力塗飾料的混合物，該塗飾料為具有下列組成之混合物：

41.3克的壓克力樹脂

16.3克的三聚氰胺樹脂

32.8克的二甲苯

4.6克的乙二醇乙酸酯

2.0克的乙酸乙酯，及

1.0克的矽油A，其為1%在二甲苯中者(BAYER AG)。

將2.5克實施例5所得之喹吡酮色料固體溶液於裝有扭開式密封的200-毫升燒瓶內在輓台上分散在上述熱固型壓克力塗飾料內72小時，然後分離出塊滑石球。

五、發明說明 (>0)

金屬色料塗料：

將 8.0 克上述礮磨基質，0.6 克的鋁糊，1.0 克的丁酮和 18.4 克上述熱固型壓克力塗飾料充分地混合，將所得混合物噴佈在鋁板上且隨後置於 130℃ 烘焙 30 分鐘，得到具有優良色耐性質的非常強烈紫紅色經金屬處理之塗料。

實施例 17：

將 1000 克的聚丙烯粒 (DAPLEN PT-55®，得自 Chemie Linz) 和 10 克實施例 2 中所得喹吡酮色料置於混合桶內充分地混合。將如此所得粒子以 260-285℃ 熔紡成具有良好耐光性和紡織纖維性質的紅色絲。

除了上文所述及的具體實施例之外，可以根據本發明完成這些具體實施例的多種變異。

實施例 18：

於裝備著一溫度計、攪拌器和冷凝器的 1-升燒瓶中給入 116.6 克 45% 氫氧化鈉水溶液，200 毫升甲醇，再加入 45 克 2,9-二甲氧基-6,13-二氫喹吡酮，接著為 60 毫升甲醇，且所得懸浮液於回流溫度下，緩慢氮氣流下攪拌一小時以產生 2,9-二甲氧基-6,13-二氫喹吡酮鈉塩。加入 0.8 克的蔥醌-2-磺酸鈉塩。當在緩慢氮氣流下維持回流歷 3 小時 20 分鐘之時，在設定為 0.3 毫升/分鐘之泵下，加入 68 克 16.9% 過氧化氫水溶液。所得紫羅蘭色之懸浮液於回流溫度下被進一步攪拌歷 10 分鐘，以 100 毫升冷水稀釋，然後於 50 到 60℃ 下過濾。用熱水洗濾餅後，並將其乾燥，得到 44 克淺

五、發明說明 (>/)

藍-紫羅蘭色之 2,9-二甲氧基喹吡酮。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱:)

製備喹吡酮色料之氧化方法

本發明係有關一種製備喹吡酮的方法，其包括用過氧化氫作為氧化劑將對應於喹吡酮色料的6,13-二氫喹吡酮鹽予以氧化。本發明方法具有經濟性且為環境上友善者，可高產率地製得高性能的喹吡酮色料。

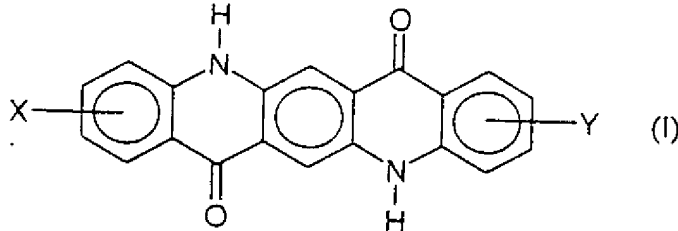
英文發明摘要(發明之名稱:)

Oxidation Process for Preparing Quinacridone Pigments

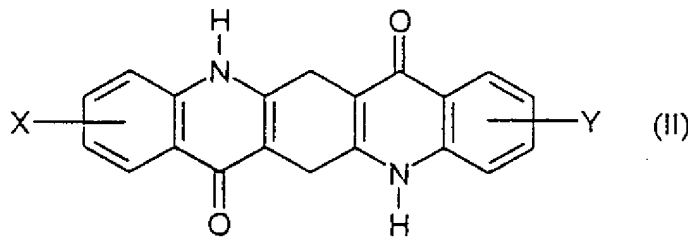
The present invention relates to a process of preparing quinacridone by oxidizing a 6,13-dihydroquinacridone salt corresponding to the quinacridone pigment with hydrogen peroxide as the oxidizing agent. The inventive process is economical and environmentally friendly which yields high performance quinacridone pigments in a high yield.

六、申請專利範圍

1. 一種製備式 I 喹吡酮之方法，



其中 X 和 Y 彼此獨立地為 1 或 2 個選自 H, F, Cl, C₁-C₃ 烷基和 C₁-C₃ 烷氧基所成組合的取代基，其係經由將對應的式 II 6,13-二氫喹吡酮氧化，



該方法包括一在液體反應介質中之氧化反應步驟，該液體反應介質基本上是由 20 至 750 重量份的水及 50 到 750 重量份的醇（對每 100 重量份的 6,13-二氫喹吡酮而言）所組成，其中在醜化合物作為觸媒之存在下並在 50°C 到反應介質之回流溫度的範圍下，用過氧化氫將 6,13-二氫喹吡酮鹽氧化歷 5 分鐘到 5 小時。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該 6,13-二氫喹吡酮鹽為鹼金屬鹽。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中該氧化反應步驟係經由將基本上含有 6,13-二氫喹吡酮鹽，觸媒，

六、申請專利範圍

鹼和液相的漿液與過氧化氫水溶液組合而進行的。

4. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該液相基本上含有40至600重量份數的水和100至600重量份數的醇，每100重量份數的6,13-二氫喹吡酮。

5. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該鹼為鹼金屬氫氧化物，其含量為1至7莫耳，每莫耳6,13-二氫喹吡酮。

6. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該氧化步驟係在以6,13-二氫喹吡酮計算為0.05至10重量%的粒子生長抑制劑之存在中進行的。

7. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該喹吡酮為喹吡酮色料固體溶液。

8. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該喹吡酮為 α 、 β 或 γ 形式之未經取代喹吡酮。

9. 如申請專利範圍第1項之方法，其中有至少96重量%的該二氫喹吡酮轉化成對應的喹吡酮。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (8)

不顧其係在非均相反應介質中進行，本發明方法可製成具有窄粒度分佈的喹吡酮色料。因此，由於彼等的高純度和良好的窄粒度分佈，所得喹喹吡酮色料展現出突出的色料性質，例如，高色度。

本發明方法特別適合用來製備未經取代或經取代喹吡酮的特定晶體變體，例如， α ， β 或 γ 形式的未經取代喹吡酮，其中較佳者為該 γ 形式係 $\gamma - I$ ， $\gamma - II$ 或 $\gamma - III$ 形式的未經取代喹吡酮，該 β 形式為 β 形式的 2,9-二甲基喹吡酮與 α 及 / 或 γ 形式的 2,9-二氯喹吡酮。

依所用反應條件，例如，氧化反應步驟中可能存在之鹼的類別和濃度與液相的組成及粒子生長抑制劑的類別和濃度，可能產生不同晶體形式的喹吡酮產物。此外，可以經由添加約 1 至 10% 具有所欲晶體變體的喹吡酮色料種晶來控制喹吡酮色料的晶體變化。該晶種較佳者係在氧化反應之前，最佳者係在鹽形成之前加入。

依終端用途而定，可以有利地添加組織改良劑及 / 或流變性改良劑，例如在色料分離出之前，較佳者係經由摻合到含水壓餅之內。適當的組織改良劑為，特別者，含有不少於 18 個碳原子的脂肪酸，例如硬脂酸或山^萸酸或彼等的鹽或金屬鹽，較佳者為鈣鹽或鎂鹽，以及增塑劑，蠟，樹脂酸例如松脂酸或其金屬鹽，松香，烷基酚或脂族醇例如硬脂醇或連位二醇例如十二烷二醇 -1,2，以及經改質的松香 / 順丁烯二酸樹脂或反丁烯二酸 / 松香樹脂，或聚

五、發明說明 (>0)

金屬色料塗料：

將 8.0 克上述礮磨基質，0.6 克的鋁糊，1.0 克的丁酮和 18.4 克上述熱固型壓克力塗飾料充分地混合，將所得混合物噴佈在鋁板上且隨後置於 130℃ 烘焙 30 分鐘，得到具有優良色耐性質的非常強烈紫紅色經金屬處理之塗料。

實施例 17：

將 1000 克的聚丙烯粒 (DAPLEN PT-55®，得自 Chemie Linz) 和 10 克實施例 2 中所得喹吡酮色料置於混合桶內充分地混合。將如此所得粒子以 260-285℃ 熔紡成具有良好耐光性和紡織纖維性質的紅色絲。

除了上文所述及的具體實施例之外，可以根據本發明完成這些具體實施例的多種變異。

實施例 18：

於裝備著一溫度計、攪拌器和冷凝器的 1-升燒瓶中給入 116.6 克 45% 氫氧化鈉水溶液，200 毫升甲醇，再加入 45 克 2,9-二甲氧基-6,13-二氫喹吡酮，接著為 60 毫升甲醇，且所得懸浮液於回流溫度下，緩慢氮氣流下攪拌一小時以產生 2,9-二甲氧基-6,13-二氫喹吡酮鈉塩。加入 0.8 克的蔥醌-2-磺酸鈉塩。當在緩慢氮氣流下維持回流歷 3 小時 20 分鐘之時，在設定為 0.3 毫升 / 分鐘之泵下，加入 68 克 16.9% 過氧化氫水溶液。所得紫羅蘭色之懸浮液於回流溫度下被進一步攪拌歷 10 分鐘，以 100 毫升冷水稀釋，然後於 50 到 60℃ 下過濾。用熱水洗濾餅後，並將其乾燥，得到 44 克淺

五、發明說明 (>/)

藍-紫羅蘭色之 2,9-二甲氧基喹吡酮。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

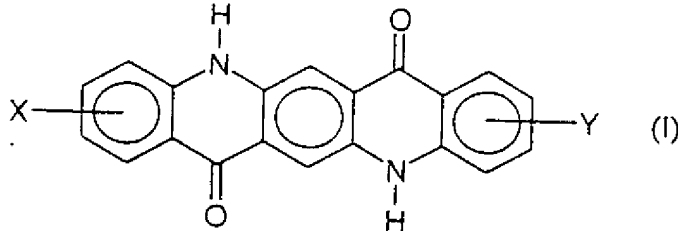
裝

訂

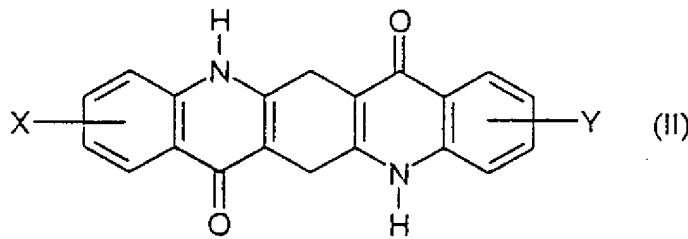
線

六、申請專利範圍

1. 一種製備式 I 喹吡酮之方法，



其中 X 和 Y 彼此獨立地為 1 或 2 個選自 H, F, Cl, C₁ - C₃ 烷基和 C₁ - C₃ 烷氧基所成組合的取代基，其係經由將對應的式 II 6,13-二氫喹吡酮氧化，



該方法包括一在液體反應介質中之氧化反應步驟，該液體反應介質基本上是由 20 至 750 重量份的水及 50 到 750 重量份的醇（對每 100 重量份的 6,13-二氫喹吡酮而言）所組成，其中在醜化合物作為觸媒之存在下並在 50°C 到反應介質之回流溫度的範圍下，用過氧化氫將 6,13-二氫喹吡酮鹽氧化歷 5 分鐘到 5 小時。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該 6,13-二氫喹吡酮鹽為鹼金屬鹽。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中該氧化反應步驟係經由將基本上含有 6,13-二氫喹吡酮鹽，觸媒，