



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1890326 B

(45) 授权公告日 2010.12.29

(21) 申请号 200480036239.9

(22) 申请日 2004.09.02

(30) 优先权数据

10/678,251 2003.10.03 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2006.06.05

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2004/029278 2004.09.02

(87) PCT申请的公布数据

W02005/033210 EN 2005.04.14

(73) 专利权人 沙伯基础创新塑料知识产权有限
公司

地址 荷兰贝亨奥普佐姆

(72) 发明人 G·S·尚卡林 K·西瓦库马
A·M·达拉

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所
11105

代理人 封新琴

(51) Int. Cl.

C07D 221/18 (2006.01)

C09B 5/14 (2006.01)

C08K 5/3437 (2006.01)

(56) 对比文件

JP 53-68234 A, 1978.06.17, 全文.

FR 1448090 A, 1966.08.05, 全文.

US 4182885 A, 全文.

审查员 曲在丹

权利要求书 3 页 说明书 12 页

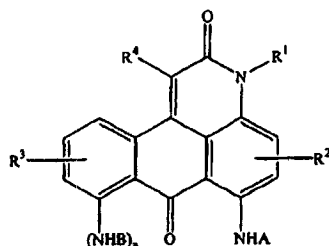
(54) 发明名称

热稳定的蒽吡啶酮组合物

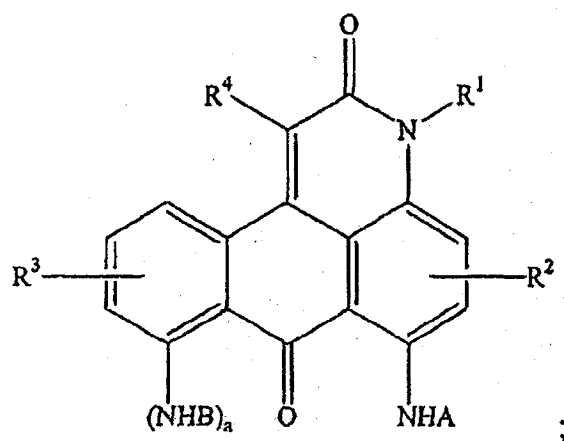
(57) 摘要

公开了一种通式 (I) 的蒽吡啶酮组合物, 其中“*A*”和“*B*”分别选自具有约 10 至约 20 个环碳原子的取代或未取代的环酮基团; “*a*”为 0-4 的整数, *R*¹-*R*²为单价取代基; 当“*a*”为 0 时, *R*¹选自氢、烷基、仲胺基和含有磺基的基团; *R*²-*R*⁴为选自羟基、脂肪烃基、芳基、杂环基、卤原子、氰基、含羰基的基团、氨基和含磺基的基团的取代基。所述的蒽吡啶酮用作热稳定着色剂, 来制备需要的着色

聚合物树脂和元件。



1. 一种下述通式表示的蒽吡啶酮，

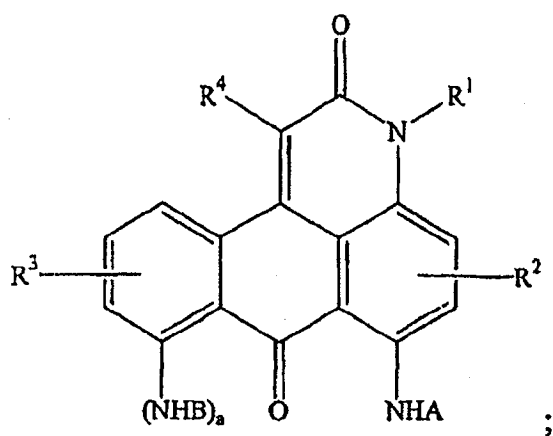


其中“A”独立地选自蒽醌基、萘醌基和苯并蒽酮基；“a”为0， R^1 - R^3 独立地选自氢和C1-C4烷基；且 R^4 选自苯基、联苯基和萘基。

2. 权利要求1的蒽吡啶酮，其中该蒽吡啶酮为3'-苯基-2-甲基-4-(蒽醌氨基)-1,9-蒽吡啶酮。

3. 一种模塑热塑性树脂组合物的制备方法，包括：

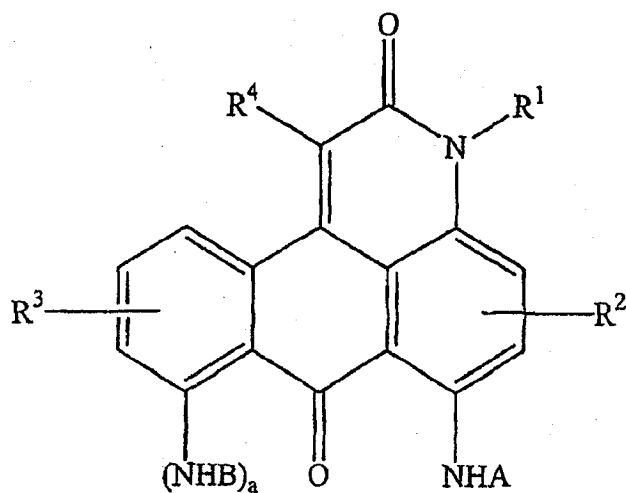
加热含有至少一种热塑性树脂和蒽吡啶酮着色剂的混合物，其中所述的蒽吡啶酮着色剂具有下述通式



其中“A”独立地选自蒽醌基、萘醌基和苯并蒽酮基；“a”为0， R^1 - R^3 独立地选自氢和C1-C4；且 R^4 选自苯基、联苯基和萘基；然后在大于250℃至450℃的温度挤出上述混合物。

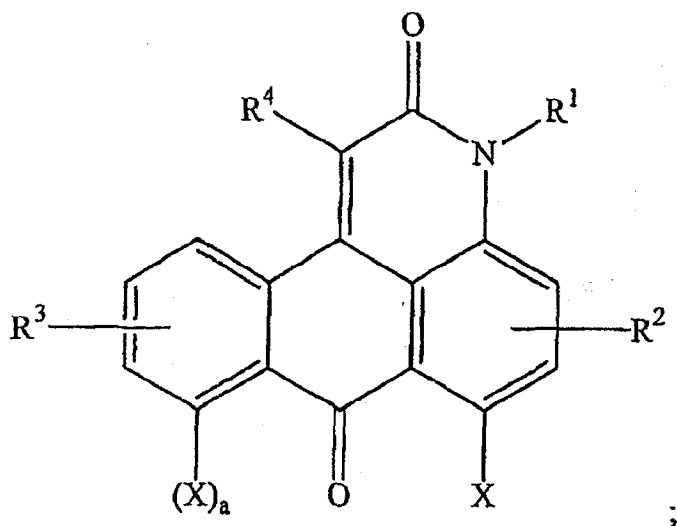
4. 一种蒽吡啶酮组合物的制备方法，包括：

在催化剂组分和酸清除剂存在下，反应卤蒽吡啶酮化合物与含有环酮基团的胺化合物；其中所述的蒽吡啶酮组合物具有下述通式：



其中“A”独立地选自蒽醌基、萘醌基和苯并蒽酮基；“a”为0， R^1 - R^3 独立地选自氢和C1-C4烷基；且 R^4 选自苯基、联苯基和萘基。

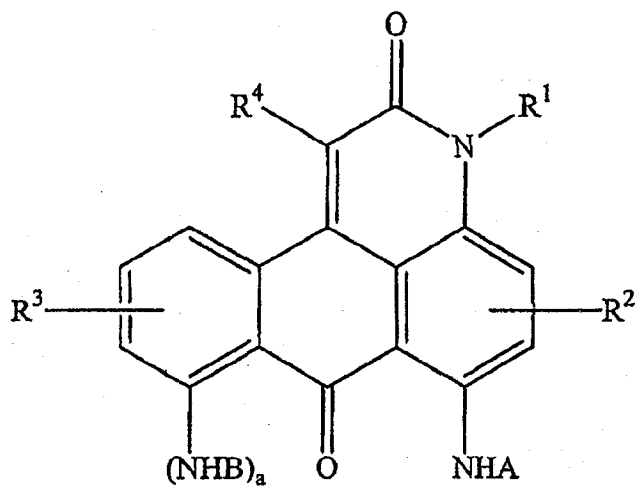
5. 权利要求4的方法，其中所述的卤蒽吡啶酮包含下式表示的化合物，



其中“X”为卤原子。

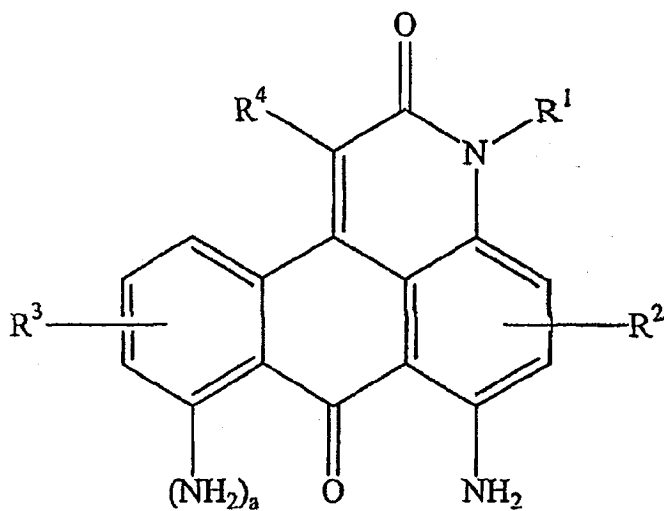
6. 一种蒽吡啶酮组合物的制备方法，包括：

在催化剂组分和酸清除剂存在下，反应氨基蒽吡啶酮化合物与含有环酮基的有机卤化合物，其中所述的蒽吡啶酮化合物由下式表示；



其中“A”独立地选自蒽醌基、萘醌基和苯并蒽酮基；“a”为0， R^1 - R^3 独立地选自氢和C1-C4烷基；且 R^4 选自苯基、联苯基和萘基。

7. 权利要求6的方法，其中所述的氨基蒽吡啶酮含有下式表示的化合物，



8. 含有前述任一项权利要求的蒽吡啶酮的树脂组合物。

9. 含有权利要求8的树脂组合物的元件。

热稳定的蒽吡啶酮组合物

技术背景

[0001] 本发明通常涉及蒽吡啶酮组合物及其制备方法。所述的蒽吡啶酮组合物在树脂组合物中用作着色剂。

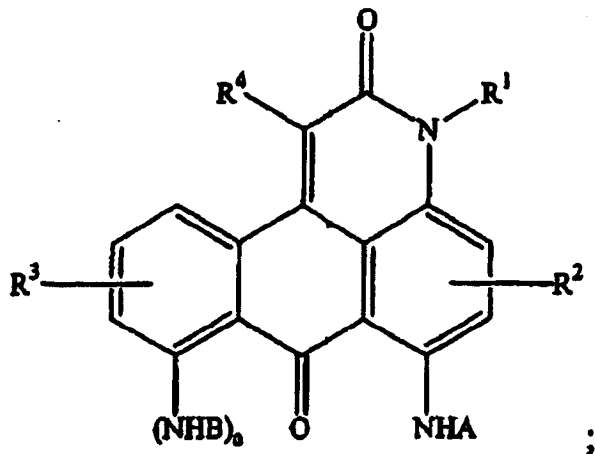
[0002] 彩色的树脂组合物通常通过在树脂基材中混入着色材料、在使用诸如挤出或模塑工艺的加工步骤中制得。在其它条件中，混入着色材料的方法取决于树脂基材的特性。对于需要约 350℃ 或更高的高加工温度的树脂，需要着色材料在上述较高的加工温度下是热稳定的。所述的需要约 350℃ 或更高加工温度的树脂的实例包括玻璃化转变温度大于双酚 A 均聚碳酸酯的高热聚碳酸酯和诸如 ULTEM™ 的聚醚酰亚胺。在上述高温加工条件下使用着色剂的其它问题是：被加工的树脂有时表现出与基于使用的着色剂的颜色不同的颜色。由于着色材料的热不稳定性，常常发生这种颜色变化。

[0003] 因此，需要热稳定的着色材料，其在较高的温度下与树脂加工时不易降解和发生颜色变化。所述的热稳定着色剂优选为耐候的。也就是，所述着色剂能抵制诸如空气、湿气和光照的环境因素引起的降解。

[0004] 发明概述

[0005] 本发明公开了热稳定蒽吡啶酮组合物。本发明的一个实施方案为通式表示的蒽吡啶酮：

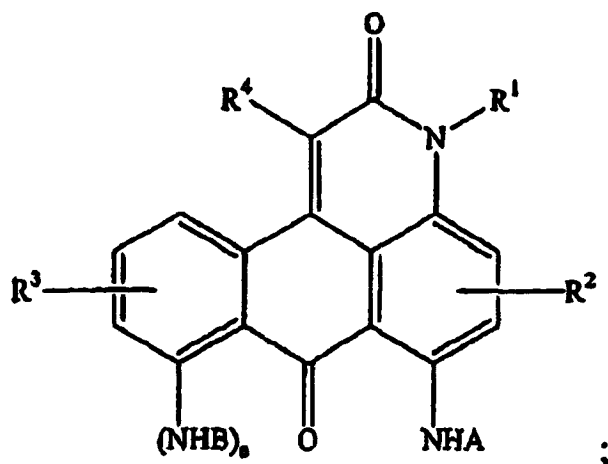
[0006]



[0007] 其中“a”和“B”分别选自具有约 10 至约 20 个环碳原子的取代或未取代的环酮基团；“a”为 0-4 的整数，R¹-R⁴ 为单价取代基；当“a”为 0 时，R¹ 选自氢、烷基、仲胺基和含有磺基的基团；R²-R⁴ 为选自羟基、脂肪烃基、芳基、杂环基、卤原子、氰基、氨基和含磺基的基团的取代基。

[0008] 一种可模塑热塑性树脂组合物的制备方法包括：加热含有至少一种热塑性树脂和蒽吡啶酮着色剂的混合物，其中所述的蒽吡啶酮着色剂具有下述通式

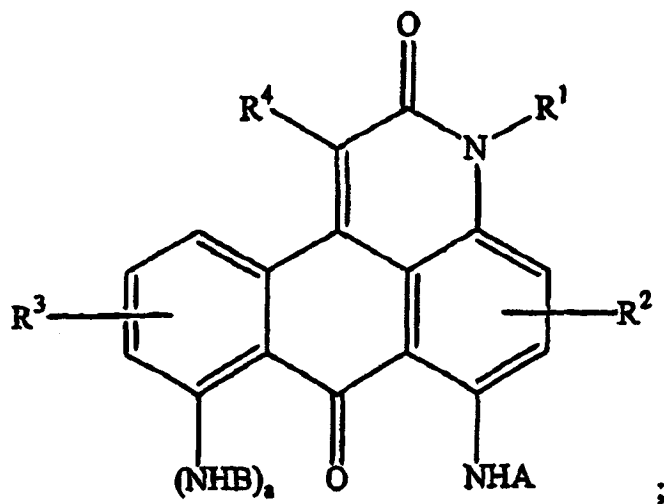
[0009]



[0010] 其中“A”和“B”分别选自具有约 10 至约 20 个环碳原子的取代或未取代的环酮基团；“a”为 0-4 的整数， R^1 - R^4 为单价取代基；当“a”为 0 时， R^1 选自氢、烷基、仲胺基和含有磺基的基团； R^2 - R^4 为选自羟基、脂肪烃基、芳基、杂环基、卤原子、氰基、氨基和含磺基的基团的取代基；然后挤出上述混合物。

[0011] 在另一个实施方案中，一种蒽吡啶酮组合物的制备方法包括：在催化剂组分和酸清除剂存在下，反应卤蒽吡啶酮化合物与含有环酮基团的胺化合物；或者在催化剂组分和酸清除剂存在下，反应氨基蒽吡啶酮化合物与含有环酮基团的有机卤化合物；其中蒽吡啶酮组合物具有下述通式：

[0012]



[0013] 其中“A”和“B”分别选自具有约 10 至约 20 个环碳原子的取代或未取代的环酮基团；“a”为 0-4 的整数， R^1 - R^4 为单价取代基；当“a”为 0 时， R^1 选自氢、烷基、仲胺基和含有磺基的基团； R^2 - R^4 为选自羟基、脂肪烃基、芳基、杂环基、卤原子、氰基、氨基和含磺基的基团的取代基。

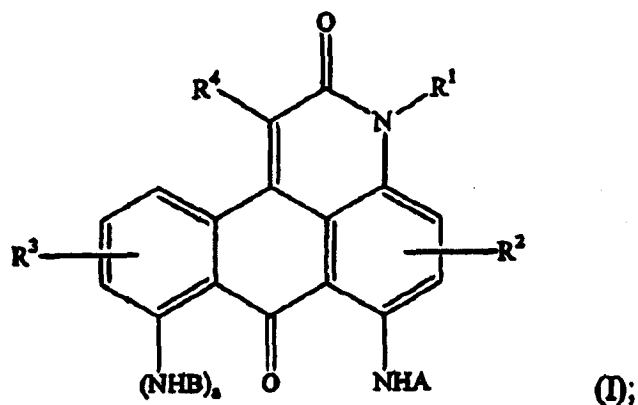
[0014] 通过参照下文本发明各种特性的详细描述和实施例，本发明将更易理解。

[0015] 发明详述

[0016] 本发明包括新的蒽吡啶酮化合物、它们的简易制备方法以及用于挤出或模塑聚合物组合物的热稳定着色剂，前述的实施方案具有许多优点。在此规定，术语“热稳定”指的是着色剂在低于或等于约 450℃ 的温度下不易降解。

[0017] 所述的蒽吡啶酮组合物通过通式 (I) 表示：

[0018]



[0019] 其中“A”和“B”分别选自具有约 10 至约 20 个环碳原子的取代或未取代的环酮基团；“a”为 0-4 的整数， R^1 - R^4 为单价取代基；当“a”为 0 时， R^1 选自氢、烷基、仲胺基和含有磺基的基团； R^2 - R^4 为选自羟基、脂肪烃基、芳基、杂环基、卤原子、氰基、氨基和含磺基的基团的取代基。

[0020] 除非另有说明，单数形式包括复数的含义。“任选”或“任选地”指的是随后描述的事物或事件可以发生或不可以发生，而且这种描述包括了事件发生的情况和事件不发生的情况。

[0021] 除非另有说明，术语“脂肪烃基”或“烷基”指的是直链烷基、支链烷基、芳烷基、环烷基和双环烷基。直链和支链烷基的实例包括但不限于：甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、新戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基和十二烷基。在各个实施方案中，环烷基指的是含有约 3- 约 12 个环碳原子的基团。环烷基的一些非限定的实例包括环丁基、环戊基、环己基、甲基环己基和环庚基。在各个其它实施方案中，芳烷基为含有约 7-14 个碳原子的基团；它们包括但不限于：苯甲基、苯丁基、苯丙基和苯乙基。在各个其它实施方案中，术语“芳基”或“芳香基”表示含有约 6- 约 12 个环碳原子的单环或多环部分。芳基的一些非限定的实例包括苯基、联苯基和萘基。

[0022] 通式 (I) 表示的噻吡啶酮存在各种结构可能性。在一个实施方案中，通式 (I) 中的基团“A”和“B”分别选自取代或未取代的噻醌基、萘醌基和苯并噻酮基，这是因为这些类型的化合物在约 350℃ 或更高温度下表现出或可能表现出耐热降解性。而且，制备上述混合物的原料易得，特别是当“A”为噻醌基时，从而容易合成。通式 (I) 的噻吡啶酮组合物的合成制备方法将在下文中进一步描述。

[0023] 当通式 (I) 中的“a”为 1-4 的整数时， R^1 - R^4 可以为任何单价取代基。在许多实施方案中， R^1 - R^4 分别选自氢、羟基、脂肪烃基、芳基、杂环基、卤原子、氰基、氨基和含磺基的基团。含磺基基团的非限定实例包括 $-NR^5SO_2R^6$ 、 $-CONHSO_2R^6$ 和 $-SO_2NHCOR^6$ ； $-SO_2$ ，其中 R^5 分别选自氢、脂肪烃基、芳基和杂环基；且 R^6 选自脂肪烃基、芳基和杂环基。

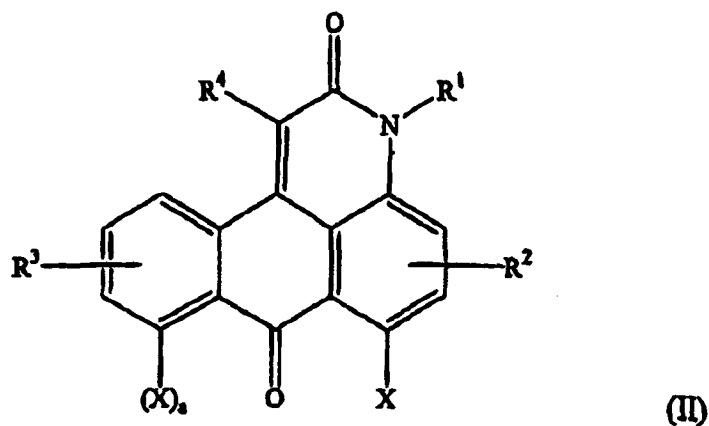
[0024] 但是，当通式 (I) 中的“a”为 0 时， R^1 分别选自氢、脂肪烃基、烷基、仲胺基、含磺基的基团；且 R^2 - R^4 分别选自羟基、脂肪烃基、芳基、杂环基、卤原子、氨基和含磺基的基团。

[0025] 在优选的实施方案中，“A”和“B”分别选自取代或未取代的噻醌基；“a”为 0， R^1 - R^3 分别选自氢和 C_1 - C_4 的烷基；且 R^4 为取代或未取代的芳基。这种类型的噻吡啶酮的代表实例为 3'-苯基-2-甲基-4-(噻醌氨基)-1,9-噻吡啶酮。

[0026] 根据一个实施方案，本发明的噻吡啶酮组合物可以在催化剂组分和酸清除剂存在

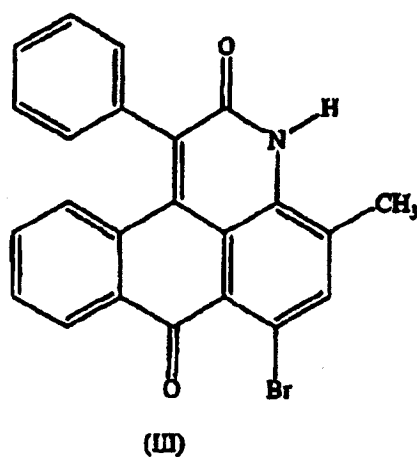
下,通过卤蒽吡啶酮化合物与含有环酮基的胺化合物反应制得。适宜的卤蒽吡啶酮由通式 (II) 表示:

[0027]



[0028] 其中“X”为卤原子(氯、溴或碘),且“a”和 R¹-R⁴ 的定义与通式 (I) 相同。该卤蒽吡啶酮可以通过本领域已知方法得到,例如 US4386206 中公开的方法。例如,通式 (III) 表示的溴蒽吡啶酮可以通过下述三步顺序制得:

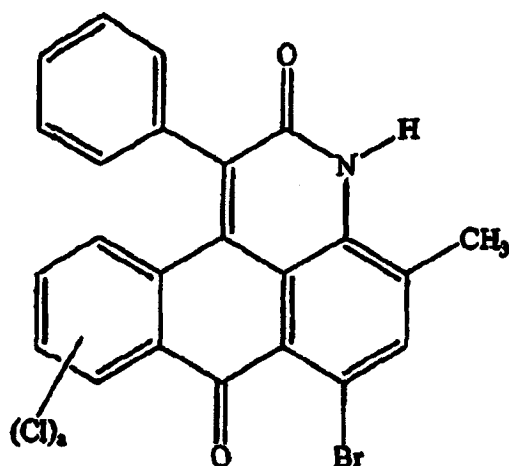
[0029]



[0030] 在乙酸中溴化 1-氨基-2-甲基蒽醌来提供 1-氨基-2-甲基-4-溴蒽醌,在 N,N-二甲基甲酰胺溶剂中与苯乙酰基氯反应得到相应的 N-苯基乙酰基衍生物,然后在乙醇溶剂中用氢氧化钠处理得到通式 (II) 的化合物。

[0031] 适宜的卤蒽吡啶酮的另一个实例表示为通式 (IV):

[0032]



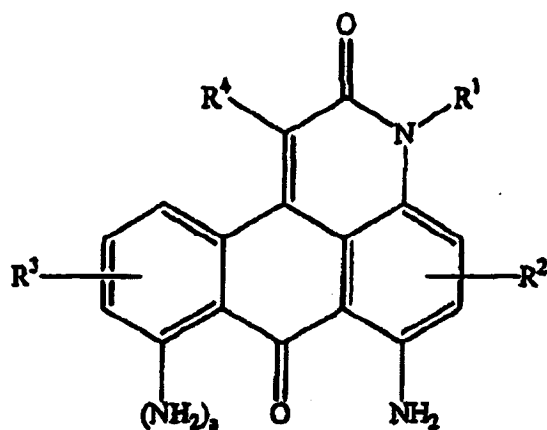
(IV)

[0033] 其中“a”为1-4的数值。制备通式(IV)化合物的适宜起始材料为卤邻苯二甲酸酐,如单氯、二氯、三氯和四氯邻苯二甲酸酐。使用已知的方法,酸酐部分可以精心设计来得到通式(IV)的蒽吡啶酮。

[0034] 适宜的胺化合物为通式A-NH₂和B-NH₂,其中“A”和“B”表示具有10-20个环碳原子的环酮基。这些胺化合物可以通过本领域熟知的方法制备,例如US5132437中公开的方法。胺化合物的实例包括氨基蒽醌,如1-氨基蒽醌。所述胺化合物与卤蒽吡啶酮的反应优选在偶级非质子溶剂中进行。优选的偶级非质子溶剂包括一种或多种选自诸如1,2-二氯苯、1,2,4-三氯苯等的含卤烃的溶剂;酰胺溶剂,如N,N-二甲基甲酰胺、N-甲基-3-吡咯烷酮、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮和N,N-二甲基乙酰胺;二甲基亚砷以及环丁砜。

[0035] 根据另一个实施方案,所述的蒽吡啶酮可以在催化剂组分和酸清除剂存在下,通过氨基蒽吡啶酮化合物与含有环酮基的有机卤化合物反应制得。所述的氨基蒽吡啶酮化合物由通式(IV)表示;

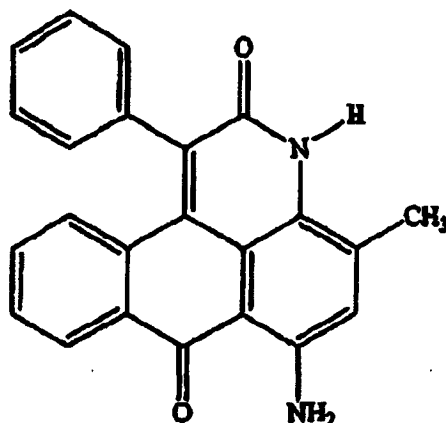
[0036]



(IV)

[0037] 其中“a”和R¹-R⁴与通式(I)的定义相同。氨基蒽吡啶酮可以通过本领域已知方法制备,如公开于Khimiya Geterotsiklicheskikh Soedinenii (1972), (12), 1651-5页的内容。适宜的氨基蒽吡啶酮表示为通式(V)

[0038]



(M)

[0039] 所述的有机卤化合物包含通式 A-X 或 B-X 的取代或未取代的环酮，其中“A”和“B”表示具有约 10-20 个环碳原子的取代或未取代环酮；且“X”为卤素，优选选自氯、溴和碘。所述的有机卤化合物可以通过本领域熟知的方法制备，例如 US5132437 中的描述。所述化合物的适宜的实例包括卤蒽醌，例如 1-氯蒽醌和 1-溴蒽醌。有机卤化合物与氨基蒽吡啶酮的反应优选在前述的偶级非质子溶剂中进行。

[0040] 胺化合物与卤蒽吡啶酮的反应优选在偶级非质子溶剂中进行。通常，卤蒽吡啶酮与胺化合物的反应或者氨基蒽吡啶酮与有机卤化合物的反应在约 50℃ - 约 230℃ 的温度下进行，优选在约 150℃ - 约 230℃ 下进行。反应需要的时间为约 8 小时 - 约 48 小时，更优选为约 12 小时 - 约 24 小时。

[0041] 对于上述两种方法，催化剂组分优选含有金属铜或铜盐。铜盐优选为卤化铜 (I) 或卤化铜 (II)。其它的铜盐，如有机酸盐也可以使用，例如乙酸铜 (II)。催化剂组分的用量为约 0.005 - 约 0.2 mol/1 mol 氨基蒽吡啶酮或卤蒽吡啶酮。

[0042] 酸清除剂优选提供在制备蒽吡啶酮的任一实施方案中。适宜的酸清除剂包括但不限于碱金属碳酸盐、碱土金属碳酸盐、碱金属碳酸氢盐、碱土金属碳酸氢盐、碱金属羧酸盐以及具有通式 $M(COOR^7)_n$ 的碱土金属羧酸盐，其中“M”为碱金属或碱土金属， R^7 为具有约 1 - 约 6 个碳原子的单价烷基，且“n”为 1 和 2。

[0043] 上述方法可以在分批法中进行、或者用本领域技术人员熟知的适当改变在半连续法中进行、或者在连续法中进行。

[0044] 所述的蒽吡啶酮在聚合物模塑和 / 或挤出过程中，作为着色剂、特别是作为热稳定着色剂混入聚合物树脂组合物中是有价值的。同样地，对于与具有高玻璃化转变温度和 / 或高加工温度的聚合物一起使用，所述的着色剂是有吸引力的材料。所述的热稳定着色剂适用于聚合物加工设备，如温度低于或等于约 450℃ 的模塑机和挤出机，更优选约 250℃ - 约 450℃。此外，所述的蒽吡啶酮着色剂对其它已知的蒽吡啶酮化合物的应用也是有价值的，包括在染料中的应用、作为油墨、用于聚合物着色等等。在另一个实施方案中，除了作为热稳定高温着色剂来制备着色的聚合物树脂组合物外，本发明包括了蒽吡啶酮化合物的所有用途。而且，本发明的蒽吡啶酮在大多数商用溶剂中表现出溶解度降低，所述溶剂例如乙醇、诸如二氯乙烷和二氯甲烷的氯化溶剂、二甲基亚砷、乙酸乙酯和丙酮。因此，它们

可以在不使用上述溶剂下使用,从而表现出环境友好度。换句话说,所述的葱吡啶酮在与如聚合物树脂一起模塑或挤出时,可以以固态使用。

[0045] 在另一个实施方案中,通过对葱吡啶酮环上取代基的适当改变,葱吡啶酮也可溶解或部分溶解在常用的有机溶剂中。适当的改变也包括改变各个烷基取代基的链长。通过提供上文所述的合成法,可以合成所述可溶性的葱吡啶酮。所述可溶性的葱吡啶酮可用于多种应用,如作为石油产品和 / 或制动液的添加剂。

[0046] 所述的葱吡啶酮组合物提供了优异的耐热性,并且当用作着色剂时,着色的模塑元件具有较好的耐光性、防渗色性、耐萃取性、耐升华性等。因此,它们可用于制备着色的聚合物树脂组合物。所述的聚合物树脂可以包括一种或多种热塑性和 / 或热固性树脂。热塑性树脂的非限定性实例包括:聚苯乙烯、聚(甲基丙烯酸甲酯)、聚(氯乙烯)、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(也称为 ABS)、丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯共聚物(也称为 ASA)、苯乙烯-丙烯腈共聚物(也称为 SAN)、聚碳酸酯、聚(苯氧基)树脂、诸如聚丙烯和聚乙烯的聚烯烃、聚(丙烯腈)、聚酰胺、聚缩醛、诸如聚(对苯二甲酸乙二醇酯)和聚(对苯二甲酸丁二醇酯)的聚酯,以及上述热塑性聚合物的任意混合物。在热固性树脂中,非限定性的树脂包括酚醛树脂、脲醛树脂、三聚氰胺树脂、不饱和聚酯树脂、环氧树脂、聚(邻苯二甲酸二丙烯)树脂等。

[0047] 通常通过以适当的方式混合葱吡啶酮着色剂与树脂着色的聚合物组合物、然后将得到的混合物使用诸如注射模塑、挤出和熔纺的工艺进行模塑的步骤,可以得到着色的聚合物组合物。例如,在适当的混合器中将树脂颗粒或粉末与粉碎的着色剂混合,然后在捏合机、压延机、Banbury 混炼机、挤出机等中处理得到的混合物,直到着色剂溶解或分散在树脂中。着色剂中树脂的用量没有特别限定,但是相对于聚合物树脂的重量,通常为约 0.01-5wt%,优选约 0.01-约 1wt%。如果需要,所得着色的树脂组合物还可以使用诸如压塑法、注射模塑和吹塑法的工艺进行模塑来得到着色的模塑元件。也可选择的是,所述的着色剂可以与含有聚合物催化剂的单体混合,随后通过聚合得到着色的热塑性或热固性树脂。

[0048] 所述的葱吡啶酮也可以任选地与其它着色剂(如颜料和染料)、填料和本领域已知的添加剂混合。所述添加剂可以包括,例如稳定剂、脱模剂、加工助剂、阻燃剂、防渗剂、成核剂、UV 阻挡剂、染料、颜料、微粒、导电填料(如导电碳黑和具有平均尺寸为约 1-约 500 纳米的碳纳米管)、增强填料、抗氧剂、抗静电剂和发泡剂等。增强填料可以包括例如无机和有机材料,如 E-、NE-、S-、T- 和 D- 型玻璃和石英的纤维、织物和无纺布;碳纤维,包括聚(丙烯腈)(PAN)纤维、碳纳米管、特别是石墨碳纳米管;钛酸钾单晶纤维、碳化硅纤维、碳化硼纤维、石膏纤维、氧化铝纤维、石棉、铁纤维、镍纤维、铜纤维、硅灰石纤维等。所述的增强纤维可以以玻璃纤维无捻纱布、玻璃纤维织物、截断玻璃、中空玻璃纤维、玻璃毡席、玻璃表面毡席、无纺玻璃织物、陶瓷纤维织物和金属纤维织物。此外,合成有机增强填料也可以使用,其包括能形成纤维的有机聚合物。所述增强有机纤维的实例为聚(醚酮)、聚(苯硫醚)、聚酯、芳基聚酰胺、芳基聚酰亚胺或聚醚酰亚胺、丙烯酸树脂和聚(氯乙烯)。诸如聚四氟乙烯的氟聚合物也可以使用。还包括本领域技术人员已知的天然有机纤维,其包括棉布、麻布、毛毡、碳纤维织物以及诸如牛皮纸、棉纸和含有纸的玻璃纤维的天然纤维织物。所述的增强填料可以以单丝或多丝纤维的形式使用,并且能单独或其它纤维结合使用,例如通过共

织或芯鞘、并排、橙色型 (Orangetype)、或者基体与小纤维构造、或者通过纤维制造领域技术人员已知的其它方法来制备。它们可以为例如纺织纤维增强件、无纺纤维增强件或者纸的形式。滑石和云母也可以用作增强填料。此外,其它常用的着色树脂也可以使用。例如,通过加入 0.1-1wt% 的氧化钛可以得到不透明彩色元件。

[0049] 本申请将参照下述非限定性的实施例来进行更详细的解释,实施例仅用于举例说明,而不用来进行限定。

[0050] 实施例

[0051] 实施例 1 本实施例描述 3'-苯基-2-甲基-4-(氨基蒽醌)-1,9-蒽吡啶酮的制备

[0052] 3'-苯基-2-甲基-4-溴-1,9-蒽吡啶酮 (28 克)、1-氨基蒽醌 (15 克)、碳酸钠 (8.4 克)、乙酸钠 (1.8 克)、氯化亚铜 (0.3 克) 和 1,2-二氯苯 (350 毫升) 的混合物在回流 (溶液温度约 180℃) 下搅拌约 18 小时。反应混合物随后冷却至约 60℃,用甲醇 (60 毫升) 稀释,搅拌约 2 小时。然后过滤混合物,得到的滤饼用热的稀盐酸、水和甲醇连续清洗,并风干。将滤饼悬浮在 N,N-二甲基甲酰胺 (80 毫升) 中,加热至约 80℃,然后搅拌约 1 小时。随后过滤固体产物,用水和甲醇连续冲洗,接着在约 120℃ 的真空电炉中保持约 8 小时干燥,得到 24 克目标产物。

[0053] 对比实施例 1 本实施例描述了使用碳酸钠作为催化剂的 3'-苯基-2-甲基-4-(4-甲基苯胺)-1,9-蒽吡啶酮的制备

[0054] 3'-苯基-2-甲基-4-溴-1,9-蒽吡啶酮 (5 克)、对甲苯胺 (20 克) 和碳酸钠 (1 克) 的混合物加热至约 180-185℃,保持约 15 小时。所得的混合物冷却至 60℃,用甲醇 (20 毫升) 稀释,然后冷却至约 20℃。过滤固体材料并用甲醇清洗。所得固体滤饼用 5wt% 的含水盐酸处理、加热至沸腾并搅拌约 2 小时。所得的混合物随后被过滤,用水清洗至洗液不含有酸,然后干燥。得到的目标产物的产量为 4.2 克。

[0055] 对比实施例 2 本实施例描述了使用碳酸钠作为酸清除剂和醋酸铜作为催化剂的 3'-苯基-2-甲基-4-(4-乙酰苯胺)-1,9-蒽吡啶酮的制备

[0056] 3'-苯基-2-甲基-4-溴-1,9-蒽吡啶酮 (9.75 克)、4-氨基乙酰苯胺 (9 克)、醋酸钾 (4.5 克)、醋酸铜 (0.275 克) 和二甲苯 (70 毫升) 的混合物在回流下搅拌约 18 小时。所得的反应混合物冷却至约 60℃,用甲醇 (50 毫升) 稀释,在约 55-60℃ 下搅拌约 2 小时;过滤,用热的稀盐酸、水和甲醇清洗,然后干燥。干燥后的滤饼在真空电炉中进一步干燥,保持约 120℃ 约 8 小时,得到 8.5 克目标产物。

[0057] 对比实施例 3 本实施例描述了使用碳酸钠作为酸清除剂和醋酸铜作为催化剂的 3'-苯基-2-甲基-4-(2,5-二甲氧基苯胺)-1,9-蒽吡啶酮的制备

[0058] 除了使用 3'-苯基-2-甲基-4-溴-1,9-蒽吡啶酮 (8.2 克)、2,5-二甲氧基苯胺 (5 克)、醋酸钾 (3.3 克)、醋酸铜 (0.3 克) 和二甲苯 (70 毫升) 外,制备步骤与对比实例 2 相同。

[0059] 对比实施例 4 本实施例描述了使用碳酸钠作为酸清除剂和醋酸铜作为催化剂的 3'-苯基-2-甲基-4-(4-丁氧基苯胺)-1,9-蒽吡啶酮的制备

[0060] 除了使用 3'-苯基-2-甲基-4-溴-1,9-蒽吡啶酮 (2 克)、4-丁氧基苯胺 (1.6 克)、醋酸钾 (0.7 克)、醋酸铜 (0.1 克) 和二甲苯 (15 毫升) 外,制备步骤与对比实例 2 相

同。

[0061] 实施例 2 本实施例描述了用于制备混入上述着色剂的挤出的聚合物样品的通常步骤。

[0062] 1 千克双酚 A 均聚碳酸酯和蒽吡啶酮着色剂的样品放置在聚乙烯袋中并剧烈摇动约 3-4 分钟,其中蒽吡啶酮占整个样品的约 0.04wt%。所得的材料在表 1 所示的条件下、在真空中、使用 W&PZSK-25 Mega Compounder 进行混合,得到着色的聚合物颗粒。

[0063] 表 1

[0064]

进料带温度 (°C)	128
带 1 温度 (°C)	280
带 2 温度 (°C)	285
带 3 温度 (°C)	285
带 4 温度 (°C)	290
入口 / 口模温度 (°C)	290
螺旋速度 (转 / 分钟)	300
熔融温度 (°C)	300
转矩 (Nm)	58-62

[0065] 实施例 3 本实施例描述了由实施例 2 制备的挤出颗粒来制备模塑薄片的通常步骤。

[0066] 实施例 2 制备的挤出颗粒在烘箱中在 120°C 下保持约 4 小时来干燥。然后在表 2 所示的条件下、使用 LTM-Demag 模塑机,将干燥过的颗粒进行模塑。

[0067] 表 2

[0068]

进料带温度 (°C)	110
带 1 温度 (°C)	300
带 2 温度 (°C)	290
带 3 温度 (°C)	275
喷嘴温度 (°C)	295

熔融温度 (°C)	300
模塑温度 (°C)	85
样品干燥时间 (小时)	4
样品干燥温度 (°C)	120
循环时间 (秒)	125
注射时间 (秒)	1.2
注射速度 (转 / 分钟)	25
注射压力 (巴)	50
螺旋速度 (转 / 分钟)	300
保持压力 (巴)	40
保压时间 (秒)	10
冷却时间 (秒)	15
分段薄片插入物的厚度 (毫米)	1,2 和 3
单个插入物的厚度 (毫米)	2.54

[0069] 实施例 4 按照 ASTM D4459 测试法、通过使用 Atlas Ci4000 老化测试器,对混入实施例 1 的蒽吡啶酮化合物作为着色剂的模塑薄片进行耐候性测试。鉴于其最接近天然日光,使用 D65 发光体。在曝晒 300 小时后,使用装配有累计球的 Macbeth Color Eye 7000A 仪器以透光度模式,对样品的颜色进行分析。使用的设置包括 10 度的观测器、约 360 纳米至约 760 纳米的色空间和镜面分量。结论见表 3 所示。样品的测试在曝光时间为 0 (也就是放入老化测试器之前)、100、200 和 300 小时下进行。表 3 中的各个参数为:L:亮度;a*:红色-绿色,b*:黄色-蓝色;C*:色度;H*:色调;ΔL:在老化测试器中曝光前和后的亮度差异;Δa*、Δb*、ΔC*分别表示在老化测试器中曝光前和后的a*、b*和C*的差异;ΔH*:表示在老化测试器中曝光前和后的色调差异;且ΔE*表示在老化测试器中曝光前和后得到的值之间的总的色彩差异。ΔE*由Δa*、Δb*和ΔL*值,通过式(1)得到:

$$[0070] \quad \Delta E^* = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2} \quad (1)$$

[0071] 负数 ΔL 表示相对于对照样品为较暗的样品,而正数 ΔL 表示相对较亮的样品。对照样品为没有经受耐候性测试的样品。负数 Δa* 表示比参考样品红色少的样品,而正数 Δa* 表示相对较多红色的样品。负数 Δb* 表示比参考样品黄色少的样品,而正数 Δb* 表示相对较多黄色的样品。ΔC* 与 Δa* 和 Δb* 的关系见式 2:

$$[0072] \quad \Delta C^* = [(\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2} \quad (2)$$

[0073] ΔE^* 对着色样品的耐候性给出了全面的评价。在本申请中, 如果 ΔE^* 低于约 1.0, 这表示着色样品具有良好的耐候性。同样地, ΔC^* 低于 0.1 表示颜色的亮度没有明显的降低。从表 3 中的数据可以清楚的看出使用实施例 1 的蒽吡啶酮制备的模塑薄片保持了优异的色彩和亮度, 即便在老化测试器中曝光 300 小时后, 依然具有低的 ΔE^* (约 0.56) 和 ΔC^* (约 -0.05) 值。

[0074] 由上述实施例和对比实施例得到的蒽吡啶酮化合物随后进行热重量分析 (也称为“TGA”), 其在控制的压力下, 测试材料中作为温度的函数的重量变化量。TGA 分析使用装配有自动取样器的 TGA 2950 仪器 (得自 TA Instruments) 来进行。TGA 可以使用程序化温度设置来进行, 使得样品能以预定的速率被加热, 或者使用恒定的温度 (等温条件) 来进行。在本发明中, 样品起始温度为 40°C, 然后以 10°C / 分钟的速率加热至最大温度为 500°C, 随后在氮气气氛中在 500°C 平衡。通过该方法持续监控样品的重量。该方法测试在加工过程中可能发生的任何重量变化。任何的重量损失通常表示样品的分解或降解。该方法用来测试所述蒽吡啶酮的热稳定性。热稳定数据反过来用于确定通过聚合物加工工艺, 对制备着色聚合物树脂组合物有利的蒽吡啶酮着色剂。通常, 着色样品的分解温度越高, 在制备着色聚合物树脂组合物中, 作为高温聚合物加工的着色剂的稳定性越高。TGA 实验给出了重量损失 - 温度曲线。TGA 结果以 T_d (也称为分解起始温度) 表示。对本发明, T_d 表示了重量损失 - 温度曲线上的拐点。换句话说, T_d 为该点对应的温度, 此处曲线的切线具有最高的斜率。结论见表 4 所示, 其中对比实施例 5 表示用溶剂红 52 (得自供应商, 如 Skychem、Clariant 和 Bayer) 进行的 TGA 测量。结论清楚地显示: 实施例 1 的蒽吡啶酮远远优于对比实施例 1-5 的其它着色剂选择物, 不仅具有最高的 T_d , 而且在模塑后没有色彩变化。实际上, 由于对比实施例 1-5 的着色剂在模塑步骤中发生了从红到微红 - 橙色的色彩变化, 所以不能使用实施例 4 的步骤对这些模塑薄片进行耐候性测试, 来进一步评价这些着色剂的耐候性。而且, 混入实施例 1 的着色剂的模塑聚合物薄片表现出如表 3 所示的优异耐候性, 其中经过在老化测试器中曝光 300 小时后, ΔE^* 的值仅为 0.558 且色度 (或亮度) 的变化仅约 -0.05。因此, 基于需要很高温度的加工条件的工程热塑性塑料, 所述的着色剂对制备着色的聚合物树脂组合物和元件非常有用, 特别是对于户外应用。

[0075] 表 3

[0076]

曝光 (小时)	ΔL	Δa^*	Δb^*	ΔC^*	Δh^*	ΔE^*
100	-0.072	0.117	-0.217	-0.068	-0.207 (较暗)	0.23
200	0.32	-0.117	0.347	0.026	0.365 (较亮)	0.486
300	0.292	-0.232	0.415	-0.053	0.472 (较亮)	0.558

[0077] 表 4

[0078]

实施例编号	着色剂氯仿溶液的 起始颜色	模塑着色薄片的 最后颜色	(Td) (°C)	在 400°C 下样品的 重量损失百分比
1	红 (悬浮)	红	415	0.75
1 *	红	微红橙色	383	29
3 *	红	微红橙色	372	12
4 *	红	微红橙色	370	21
5 *	红	微红橙色	350	> 40

[0079] 虽然仅对本发明的某些特性作了举例说明和具体描述,但是对本领域技术人员来说可以进行许多改进和变化。因此,需要清楚的是在本发明精神的范围内,附加的权利要求覆盖了所有的这些改进和变化。