



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101955689 B

(45) 授权公告日 2015. 02. 11

(21) 申请号 201010233507. 3

CN 101326244 A, 2008. 12. 17,

(22) 申请日 2010. 07. 19

CN 1158141 A, 1997. 08. 27,

CN 1649972 A, 2005. 08. 03,

(30) 优先权数据

169327/09 2009. 07. 17 JP

审查员 张春祥

(73) 专利权人 山阳色素株式会社

地址 日本兵库县

(72) 发明人 菅野敏彦 谷原润一

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 张平元

(51) Int. Cl.

C09B 67/14 (2006. 01)

C09B 67/22 (2006. 01)

C09D 17/00 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 2008184910 A1, 2008. 08. 07,

US 2003181740 A1, 2003. 09. 25,

EP 1517317 A1, 2005. 03. 23,

JP 2006306933 A, 2006. 11. 09,

权利要求书4页 说明书8页

(54) 发明名称

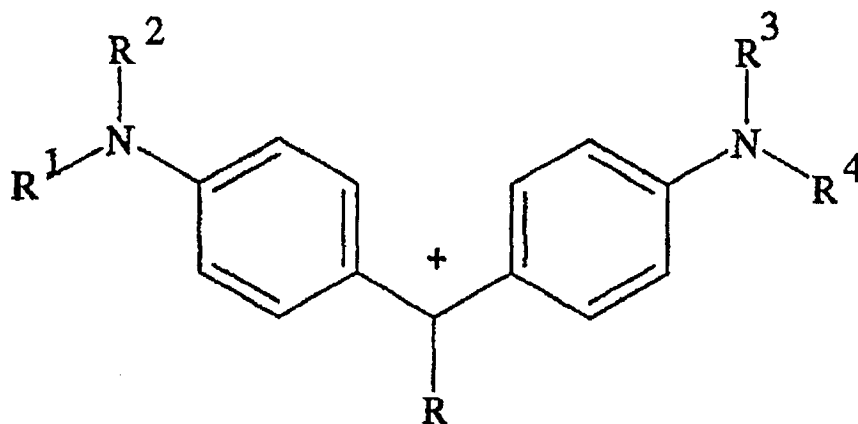
三芳基甲烷类及若丹明类颜料组合物、以及
使用该颜料组合物的颜料分散体

(57) 摘要

本发明的目的在于提供一种耐光性及耐热性优异的具有三芳基甲烷结构和 / 或若丹明结构的色淀颜料、以及使用了该色淀颜料的颜料分散体。为此, 本发明提供一种颜料组合物, 其特征在于, 利用选自取代或未取代的芳基磺酸和取代或未取代的芳基羧酸的有机酸对选自具有三芳基甲烷结构和 / 或若丹明结构的色淀颜料的未处理颜料进行了处理。

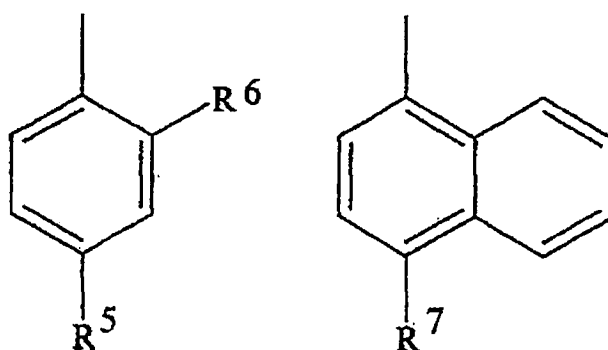
1. 一种颜料组合物,其特征在于,利用选自化学式 4 所示化合物的有机酸对下述未处理颜料进行了处理,所述未处理颜料选自具有化学式 1 表示的三芳基甲烷结构和 / 或化学式 3 表示的若丹明结构的色淀颜料,

[化学式 1]



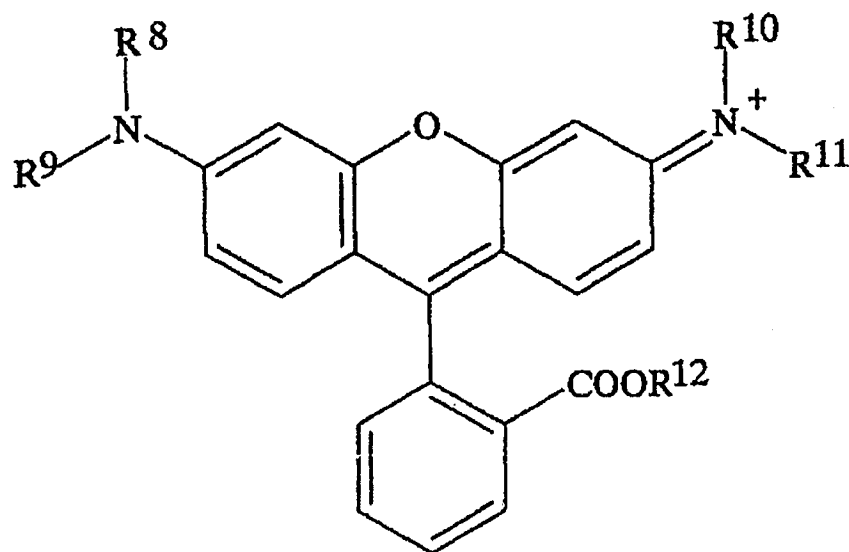
在化学式 1 中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 彼此独立地代表 $-H$ 、 $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ 、 $-Ph$ 、 $-PhCH_3$ 、 $-CH_2Ph(SO_3 \cdot 1/2Ba)$ 或 $-CH_2Ph(SO_3 \cdot 1/3Al)$, R 为化学式 2 所示的取代或未取代的苯基或萘基,

[化学式 2]



在化学式 2 中, R^5 代表 $-H$ 、 $-NHCH_3$ 、 $-N(CH_3)_2$ 、 $-N(C_2H_5)_2$ 、 $-NHPh$ 、或 $-NHPh(CH_3)(SO_3H)$ 或其盐, R^6 代表 $-H$ 、 $-Cl$ 、或 $-SO_3H$ 或其盐, R^7 为 $-NHC_2H_5$,

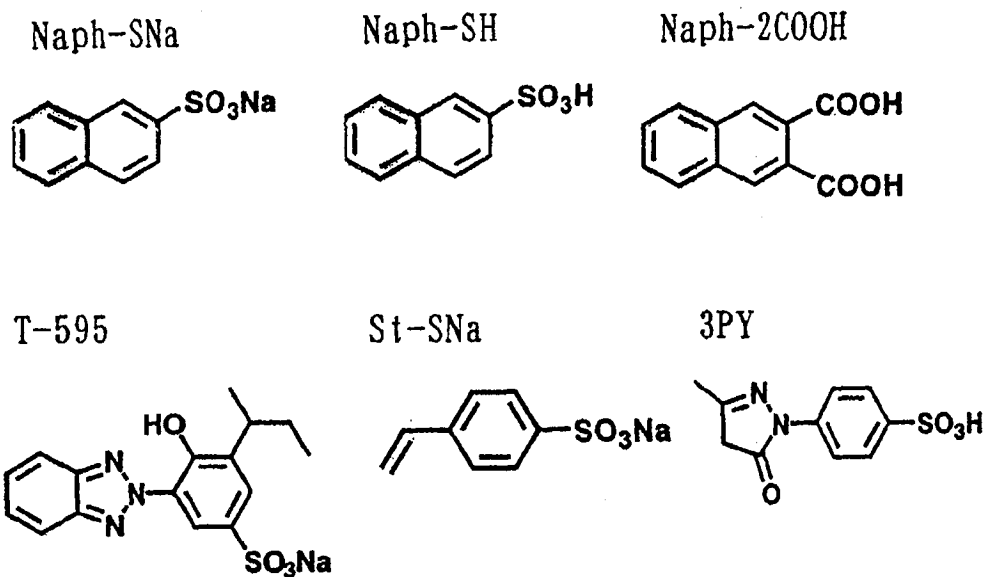
[化学式 3]



在化学式 3 中, R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 彼此独立地代表 $-H$ 或烷基, R^{12} 为 $-H$ 、烷基、或者取代或未

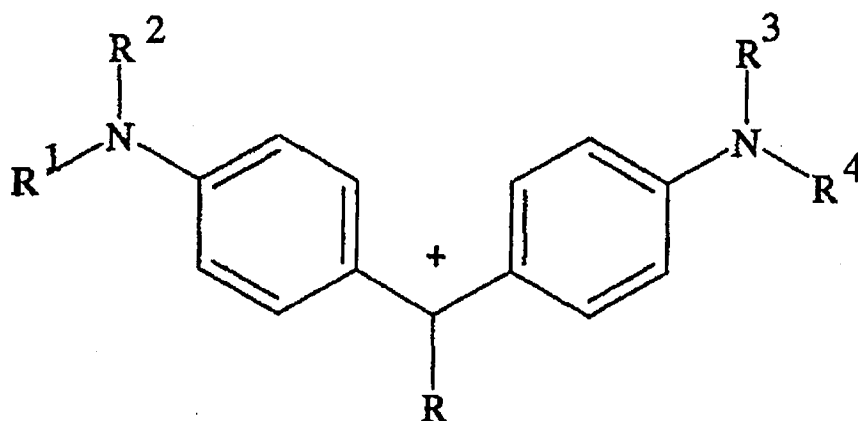
取代的苯基，

[化学式 4]



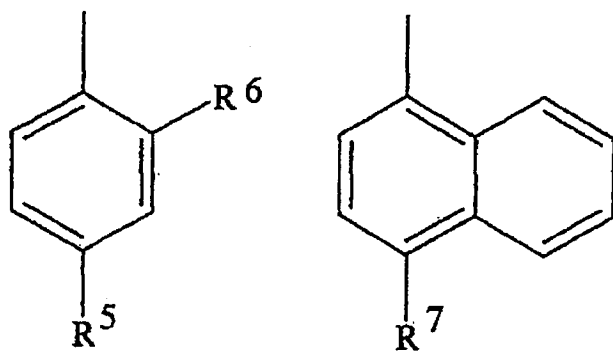
2. 根据权利要求 1 所述的颜料组合物，其中还含有表面活性剂。
3. 一种颜料分散体，其中使用了权利要求 1 或 2 所述的颜料组合物。
4. 一种颜料分散体，其是在选自化学式 4 所示化合物的有机酸存在下对下述未处理颜料进行分散处理而得到的颜料分散体，所述未处理颜料选自具有化学式 1 表示的三芳基甲烷结构和 / 或化学式 3 表示的若丹明结构的色淀颜料，

[化学式 1]



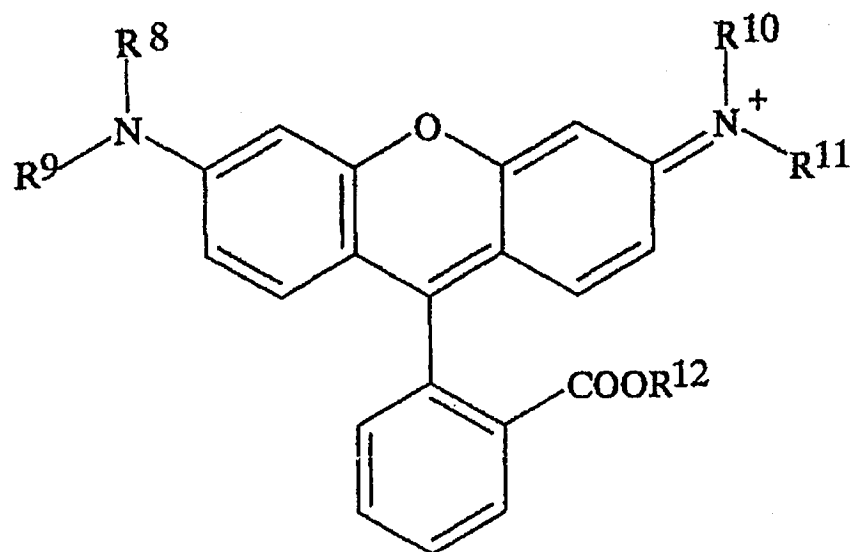
在化学式 1 中， R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 彼此独立地代表 $-H$ 、 $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ 、 $-Ph$ 、 $-PhCH_3$ 、 $-CH_2Ph$ ($SO_3 \cdot 1/2Ba$) 或 $-CH_2Ph$ ($SO_3 \cdot 1/3Al$)， R 为化学式 2 所示的取代或未取代的苯基或萘基，

[化学式 2]



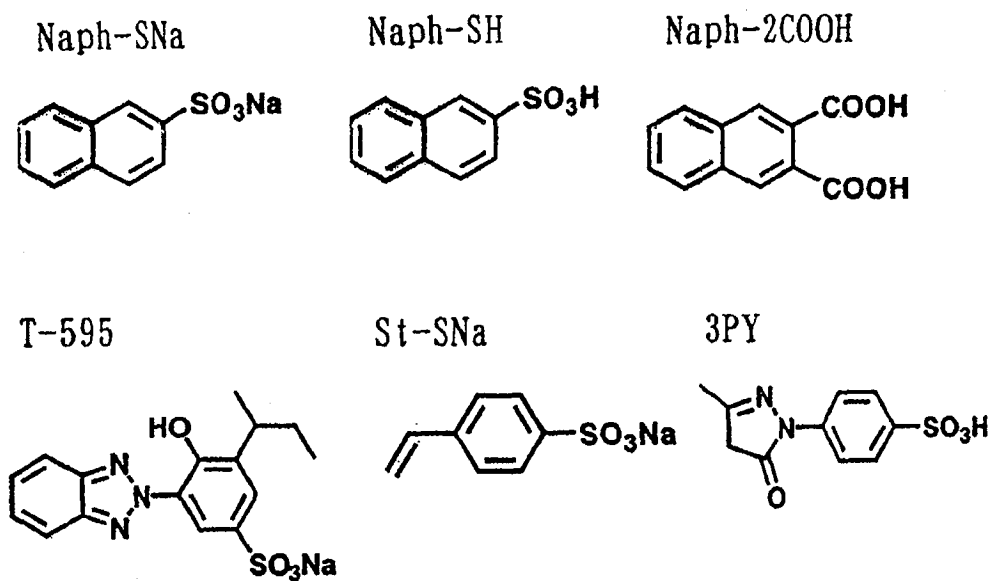
在化学式 2 中, R^5 代表 $-H$ 、 $-NHCH_3$ 、 $-N(CH_3)_2$ 、 $-N(C_2H_5)_2$ 、 $-NHPh$ 、或 $-NHPh(CH_3)(SO_3H)$ 或其盐, R^6 代表 $-H$ 、 $-Cl$ 、或 $-SO_3H$ 或其盐, R^7 为 $-NHC_2H_5$,

[化学式 3]



在化学式 3 中, R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 彼此独立地代表 $-H$ 或烷基, R^{12} 为 $-H$ 、烷基、或者取代或未取代的苯基,

[化学式 4]



5. 根据权利要求 4 所述的颜料分散体, 其中, 所述分散处理在所述有机酸、以及表面活

性剂存在下进行。

三芳基甲烷类及若丹明类颜料组合物、以及使用该颜料组合物的颜料分散体

技术领域

[0001] 本发明涉及三芳基甲烷类及若丹明类颜料组合物,具体而言,本发明涉及耐光性及耐热性优异的二芳基甲烷类及若丹明类颜料组合物、以及使用了这些颜料组合物的颜料分散体。

背景技术

[0002] 一直以来,三芳基甲烷类染料及颜料在调色剂、喷印用油墨、滤色器等领域得到了应用(专利文献1~4)。

[0003] 但是,与酞菁颜料等相比,三芳基甲烷类染料及颜料存在耐热性、耐光性差的缺陷。为此,已有关于克服该缺陷的尝试。例如,已尝试开发了使用含三苯基甲烷染料的聚合物的滤色器(专利文献5)。此外,还尝试了使用三芳基甲烷与有机酸的盐等(专利文献6)。

[0004] 现有技术文献:

[0005] 专利文献1:日本特开昭61-006659号公报

[0006] 专利文献2:日本特开昭61-036758号公报

[0007] 专利文献3:国际公开第2002/100959号

[0008] 专利文献4:日本特开平11-223720号公报

[0009] 专利文献5:日本特开2000-162429号公报

[0010] 专利文献6:日本特开2006-306933号公报

发明内容

[0011] 发明要解决的问题

[0012] 但是,实际情况是上述获得的三芳基甲烷类颜料的耐光性及耐热性仍然不足,且其制造工序也较为复杂,目前尚无法实现实用化。

[0013] 基于此,本发明的目的在于提供耐光性及耐热性优异的二芳基甲烷类颜料组合物及使用该颜料组合物的颜料分散体、以及耐光性及耐热性优异的若丹明类颜料组合物及使用该颜料组合物的颜料分散体。

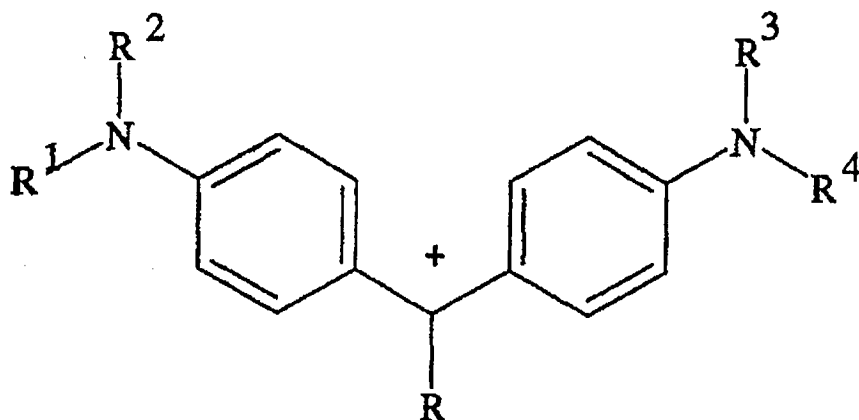
[0014] 解决问题的方法

[0015] 本发明基于下述发现而完成:通过利用具有芳基的磺酸或羧酸对具有三芳基甲烷结构的色淀颜料及具有若丹明结构的色淀颜料进行处理,可使颜料的耐光性及耐热性得到大幅提高。

[0016] 即,本发明的颜料组合物的特征在于,利用选自取代或未取代的芳基磺酸和取代或未取代的芳基羧酸的有机酸或其盐对下述未处理颜料进行了处理,所述未处理颜料选自具有化学式1表示的二芳基甲烷结构和/或化学式3表示的若丹明结构的色淀颜料。

[0017] [化学式1]

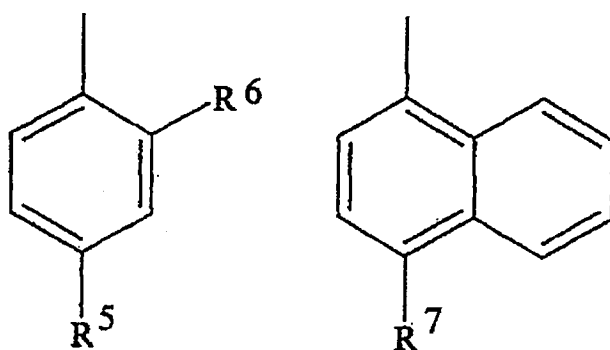
[0018]



[0019] 在化学式 1 中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 彼此独立地代表 $-H$ 、 $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ 、 $-Ph$ (苯基)、 $-PhCH_3$ 、 $-CH_2Ph(SO_3 \cdot 1/2Ba)$ 或 $-CH_2Ph(SO_3 \cdot 1/3Al)$, R 为化学式 2 所示的取代或未取代的苯基或萘基,

[0020] [化学式 2]

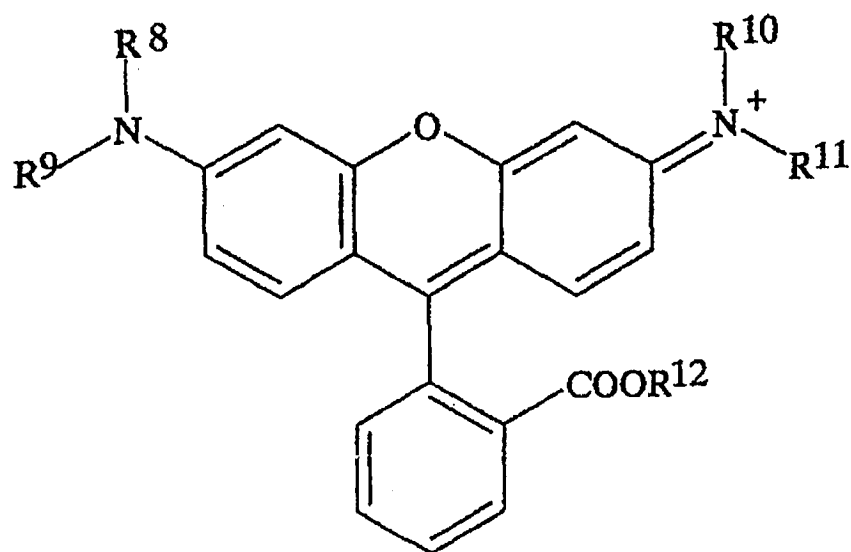
[0021]



[0022] 在化学式 2 中, R^5 代表 $-H$ 、 $-NHCH_3$ 、 $-N(CH_3)_2$ 、 $-N(C_2H_5)_2$ 、 $-NHPh$ 、或 $-NHPh(CH_3)(SO_3H)$ 或其盐, R^6 代表 $-H$ 、 $-Cl$ 、或 $-SO_3H$ 或其盐, R^7 为 $-NHC_2H_5$,

[0023] [化学式 3]

[0024]



[0025] 在化学式 3 中, R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 彼此独立地代表 $-H$ 或烷基, R^{12} 为 $-H$ 、烷基、或取代或未取代的苯基。

[0026] 本发明的颜料分散体是通过使用上述颜料组合物进行分散处理而得到的颜料分散体。

[0027] 此外,本发明的颜料分散体还可以通过在选自取代或未取代的芳基磺酸和取代或未取代的芳基羧酸的有机酸存在下对选自具有化学式 1 表示的三芳基甲烷结构和 / 或化学式 3 表示的若丹明结构的色淀颜料的未处理颜料进行分散处理而得到。

[0028] 发明的效果

[0029] 通过利用芳基磺酸或芳基羧酸对本发明的三芳基甲烷类及若丹明类颜料组合物进行处理,以使颜料粒子表面发生某些状态变化,再使用该颜料组合物制备颜料分散体,利用该分散体来制作例如滤色器时,可获得耐光性及耐热性优异的涂膜。

具体实施方式

[0030] 本发明中使用的三芳基甲烷类颜料是具有上述式 1 所示的化学结构式的离子的色淀颜料,具体而言,可列举 C. I. 颜料蓝 1、C. I. 颜料蓝 1:2、C. I. 颜料蓝 9、C. I. 颜料蓝 14、C. I. 颜料蓝 24、C. I. 颜料紫 3、C. I. 颜料紫 3:1、C. I. 颜料紫 3:3、C. I. 颜料紫 27、C. I. 颜料紫 39、C. I. 颜料蓝 78、C. I. 颜料绿 1、C. I. 颜料绿 2、C. I. 颜料绿 4、C. I. 颜料蓝 56、C. I. 颜料蓝 56:1、C. I. 颜料蓝 61、C. I. 颜料蓝 61:1、C. I. 颜料蓝 62 等色淀颜料。

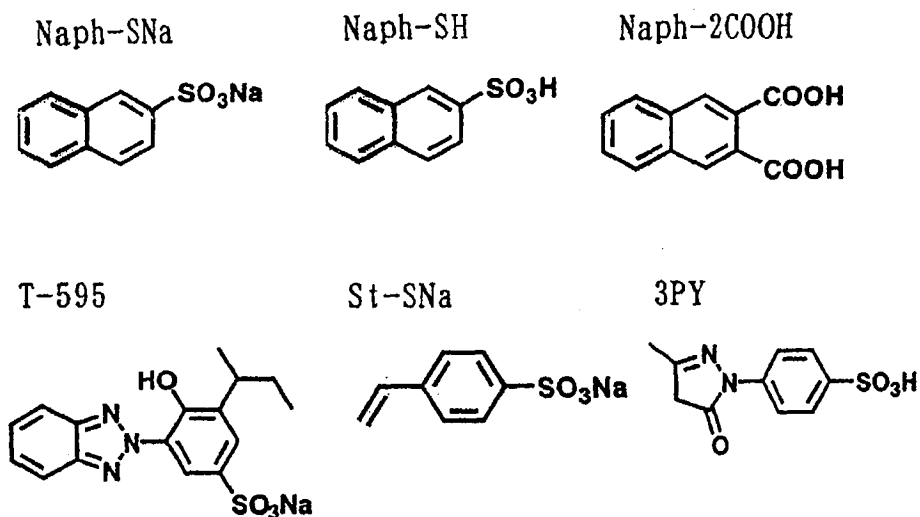
[0031] 另外,本发明中使用的若丹明类颜料是具有上述化学式 3 所示的化学机构式的离子的色淀颜料,具体而言,可列举颜料紫 1、颜料紫 1:1、颜料紫 2、颜料紫 2:2、颜料紫 81、颜料红 81:1、颜料红 81:2、颜料红 81:3、颜料红 81:4、颜料红 169、颜料红 173 等色淀颜料。

[0032] 作为三芳基甲烷类颜料和 / 或若丹明类颜料中的色淀剂,可列举磷钨酸、磷钼酸、磷钨钼酸、亚铁氰化铜、硅钼酸、铝。

[0033] 在本发明中,用来对三芳基甲烷类颜料和 / 或若丹明类颜料进行处理的有机酸是取代或未取代的芳基磺酸和 / 或取代或未取代的芳基羧酸。其中,所述取代或未取代的芳基磺酸是指,含有具有取代基或不具有取代基的芳基的磺酸;所述取代或未取代的芳基羧酸是指,含有具有取代基或不具有取代基的芳基的羧酸。作为取代或未取代的芳基磺酸,可列举苯磺酸、萘磺酸、甲基苯磺酸、二甲基苯磺酸等烷基苯磺酸、烷基萘磺酸、二烷基萘磺酸等,此外,也可以是吡啶磺酸等含有杂环的芳基磺酸。此外,上述芳基磺酸也均可被氨基、羟基取代,还可以是钠、钙、钾等的盐。作为这些酸的具体例,可列举化学式 4 所示的 2-萘磺酸钠、2-萘磺酸水合物、3-(2H-苯并三唑-2-基)-5-仲丁基-4-羟基苯磺酸钠、对苯乙烯磺酸钠、3-甲基-1-(4-磺苯基)-5-吡唑啉酮等。作为取代或未取代的芳基羧酸,可以是苯甲酸、邻苯二甲酸、偏苯三酸、萘甲酸、化学式 4 所示的萘-2,3-二甲酸等萘二甲酸),另外,还可以是甲基苯甲酸、二甲基苯甲酸、水杨酸(羟基苯甲酸)、酞酮酸(2-(羧基羰基)苯甲酸)、羟基萘甲酸等被取代的羧酸、以及上述羧酸的钠、钙、钾等的盐。

[0034] [化学式 4]

[0035]



[0036] 本发明中利用芳基磺酸和 / 或芳基羧酸进行的“处理”，包括在上述未处理颜料的表面涂敷上述酸的处理，典型的“处理”是指，将上述未处理颜料投入到芳基磺酸和 / 或芳基羧酸的溶液中，在指定温度下搅拌指定时间之后，过滤颜料以实施分离。在此时的磺酸和 / 或羧酸的溶液中，优选预先添加有乙酸、柠檬酸、甲酸、草酸等酸。通过添加这些酸，可使颜料表面的阳离子部分活化，从而促进磺酸的吸附，以使颜料分散性得以提高。添加乙酸时的优选浓度为 0.5 质量% 以上且不使颜料溶解的范围。此外，上述处理的温度范围优选为 60 ~ 100℃。

[0037] 本发明的分散体是使下述颜料组合物分散在溶剂中而得到的分散体，所述颜料组合物是用芳基磺酸和 / 或芳基羧酸对三芳基甲烷类颜料和 / 或若丹明类颜料进行处理后所得到的颜料组合物。作为分散方法，可列举例如使用涂料调制器 (paint conditioner)、砂磨机、apex mill、分散机 (dispermat) 的方法。

[0038] 另外，在本发明中，还可以在分散三芳基甲烷类颜料和 / 或若丹明类颜料的同时进行利用芳基磺酸和 / 或芳基羧酸的处理。此时，相对于 100 质量份未处理颜料，芳基磺酸和 / 或芳基羧酸的添加量为 1 ~ 20 质量份、优选 5 ~ 20 质量份。具体的分散方法与上述颜料组合物的分散方法相同。

[0039] 制备本发明的颜料组合物及颜料分散体时，还可以向其中添加表面活性剂。通过添加表面活性剂，会使表面活性剂吸附在颜料表面从而提高颜料的分散性。作为可以在本发明中使用的表面活性剂，可列举萘磺酸甲醛缩合物、木质磺酸等磺酸类表面活性剂。

[0040] 作为可以在本发明的颜料分散体中使用的溶剂，只要是常规使用的溶剂即可没有特殊限制，但由于已知颜料的耐光性通常优于染料，因而从耐热性、耐光性方面考虑优选使用不使颜料溶解的溶剂。

[0041] 实施例

[0042] 以下，结合具体实施例对本发明进行说明，但本发明并不受限于下述记载。需要指出的是，在没有特殊说明的情况下，本说明书中的所述“份”及“%”分别代表“质量份”、“质量%”。

[0043] (实施例 1)

[0044] 如表 1 所示，在 2.5% 乙酸水溶液 250 份中添加 10 份未处理的 C. I. 颜料蓝 1 和 1

份 2-萘磺酸钠,利用分散机进行充分搅拌后,升温至 80℃并搅拌 2 小时。过滤所得浆料,对沉淀进行水洗之后,于 80℃干燥过夜,从而得到了目标的颜料组合物 9.9 份。

[0045] 将该颜料组合物 5 份、丙二醇单甲醚乙酸酯 36.7 份及高分子类分散剂 (BYK 170, BYK Chemie Japan 公司制造) 8.3 份连同 $\phi 0.5\text{mm}$ 的氧化锆珠一起添加到漆 (lacquer) 瓶中,用涂料调制器分散 1 小时后,加入丙烯酸树脂 (SPC-2000,昭和 (株)) 0.2 份,得到了蓝色颜料分散体。

[0046] (实施例 2 ~ 11)

[0047] 使用表 1 所示的各成分,按照与实施例 1 相同的方法得到了实施例 2 ~ 11 的蓝色颜料分散体。需要指出的是,在实施例 9 和 10 中,将表面活性剂连同 C. I. 颜料蓝 1 和 2-萘磺酸钠 1 份一起添加到乙酸水溶液中。

[0048] (比较例 1 ~ 2)

[0049] 直接使用表 1 所示的未处理颜料,并将丙二醇单甲醚乙酸酯 36.7 份及高分子类分散剂 (BYK 170, BYK Chemie Japan 公司制造) 8.3 份连同 $\phi 0.5\text{mm}$ 的氧化锆珠一起添加到漆瓶中,用涂料调制器分散 1 小时后,加入丙烯酸树脂 (SPC-2000,昭和 (株)) 0.2 份,得到了蓝色颜料分散体。

[0050]

[表 1]

	颜料		有机酸		处理水溶液			表面活性剂		处理温度	评价结果	
	名称*1	添加量	化合物*2	添加量	溶质	浓度	用量	名称*3	添加量		耐热性	耐光性
比较例 1	PB1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	标准(1.00)	标准(1.00)
实施例 1	PB1	10份	Naph-SNa	1.0份	乙酸	2.5%	250份	—	—	80℃	0.65	0.66
实施例 2	PB1	10份	Naph-SNa	1.0份	柠檬酸	1.0%	250份	—	—	80℃	0.74	0.72
实施例 3	PB1	10份	Naph-SNa	0.5份	乙酸	2.5%	250份	—	—	80℃	0.64	0.80
实施例 4	PB1	10份	Naph-SNa	2.0份	乙酸	2.5%	250份	—	—	80℃	0.44	0.66
实施例 5	PB1	10份	Naph-2COOH	1.0份	乙酸	2.5%	250份	—	—	80℃	0.52	0.76
实施例 6	PB1	10份	T-595	1.0份	乙酸	2.5%	250份	—	—	80℃	0.58	0.65
实施例 7	PB1	10份	St-SNa	1.0份	乙酸	2.5%	250份	—	—	80℃	0.45	0.79
实施例 8	PB1	10份	3PY	2.0份	乙酸	2.5%	250份	—	—	80℃	0.86	0.59
实施例 9	PB1	10份	Naph-SNa	1.0份	乙酸	2.5%	250份	DEMOL N	3.0%	80℃	0.67	0.73
实施例 10	PB1	10份	Naph-SNa	2.0份	乙酸	2.5%	250份	DEMOL N	3.0%	80℃	0.64	0.62
比较例 2	PV1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	标准(1.00)	标准(1.00)
实施例 11	PV1	10份	Naph-SNa	1.0份	乙酸	2.5%	250份	—	—	80℃	0.90	0.37
比较例 5	BB7*4	5份	Naph-SNa	2.5份	无	—	450份	—	—	50℃	5.61	7.73

*1) PB1=C.I.颜料蓝 1; PV1=C.I.颜料紫 1

*2) Naph-SNa = 2-萘磺酸钠

Naph-S = 2-萘磺酸水合物(70%)

Naph-2COOH = 萘-2,3-二甲酸酐

T-595 = 3-(2H-苯并三唑-2-基)-5-仲丁基-4-羧基苯磺酸钠 (TINUVIN 595, Ciba Specialty chemicals 制造)

St-SNa = 对苯乙烯磺酸钠

3PY = 3-甲基-1-(4-磺苯基)-5-吡唑啉酮

*3) DEMOL N = (萘磺酸甲脒缩合物) (花王株式会社制造)

*4) BB7 = 碱性蓝 7 (溶解染料)

[0051] (评价)

[0052] [试验用玻璃涂板的制作]

[0053] 利用旋涂器将颜料分散体涂布在 10cm 见方的正方形玻璃板上,由此来制作试验用玻璃涂板。

[0054] [耐热性的评价]

[0055] 将玻璃涂板静置于升温至 200℃ 的空气浴器 (air bath) 内, 保持 1 小时。利用比色计 (CM3700D, KONIKA MINOLTA 制造) 对投入空气浴器前后玻璃涂板的色差 (ΔE_{ab}) 进行了测定。以比较例 1 和 2 的分散体的涂板作为标准试样将它们同时投入到空气浴器中, 以其色差 (1.00) 为标准时, 各玻璃涂板的色差相对于该标准色差的比例如表 1 所示。

[0056] [耐光性的评价]

[0057] 使用耐光性试验机 (XL75 型低温氙弧灯耐候试验机, Suga Test), 在 180W 的氙灯光下暴露 24 小时。利用比色计 (CM3700D, KONIKA MINOLTA 制造) 对暴露前后玻璃涂板的色差 (ΔE_{ab}) 进行了测定。以比较例 1 和 2 中列举的分散体的涂板作为标准试样将它们同时投入到空气浴器中, 以其色差 (1.00) 为标准时, 各玻璃涂板的色差相对于该标准色差的比例如表 1 所示。

[0058] [评价结果]

[0059] 在耐热性及耐光性的试验项目中, 使用实施例 1 ~ 11 的分散体制作的试验用玻璃涂板的色差 (ΔE_{ab}) 的比例均小于 1, 可见, 与未利用有机酸进行处理的各比较例相比, 实施例 1 ~ 11 的涂板具有优异的耐热性及耐光性。

[0060] (实施例 12 ~ 13)

[0061] 如表 2 所示, 将 4.65 份未处理的 C. I. 颜料蓝 1、0.35 份 2-萘磺酸钠、36.7 份丙二醇单甲醚乙酸酯、8.3 份高分子类分散剂 (BYK 170, BYK Chemie Japan 公司制造) 及 $\phi 0.5\text{mm}$ 的氧化锆珠添加到漆瓶中, 用涂料调制器分散 1 小时后, 加入丙烯酸树脂 (SPC-2000, 昭和 (株)) 0.2 份, 得到了蓝色颜料分散体。

[0062] (比较例 3 ~ 4)

[0063] 如表 2 所示, 除了使用了未处理的颜料、未使用有机酸以外, 按照与实施例 12 ~ 13 相同的方法得到了蓝色颜料分散体。

[0064] (比较例 5)

[0065] 在 250g 水中搅拌溶解 5.0g 碱性蓝 7, 配制了碱性蓝 7 的水溶液。另外, 在 200g 水中于 200℃ 搅拌溶解 2.5g 萘磺酸钠, 配制了萘磺酸水溶液。于 50℃ 搅拌下将上述萘磺酸水溶液缓慢添加到上述碱性蓝 7 的水溶液中, 继续搅拌 2 小时, 对析出物进行过滤、干燥、粉碎, 从而得到了颜料组合物。

[0066] [表 2]

[0067]

	颜料		有机酸		评价结果	
	名称*1	添加量	化合物*2	添加量	耐热性	耐光性
比较例 3 实施例 12	PB1 PB1	4.65 份 4.65 份	— Naph-S	— 0.35 份	标准(1.00) 0.65	标准(1.00) 0.68
比较例 4 实施例 13	PV1 PV1	4.65 份 4.65 份	— Naph-S	— 0.35 份	标准(1.00) 0.90	标准(1.00) 0.37

[0068] *1)、*2)..... 与表 1 中相同

[0069] (评价)

[0070] 按照与上述相同的方法制作了试验用玻璃涂板, 并利用与上述相同的方法进行了耐热性及耐光性试验。其结果如表 2 所示。

[0071] [评价结果]

[0072] 在耐热性及耐光性的试验项目中,使用实施例 12 ~ 13 的分散体制作的试验用玻璃涂板的色差 (ΔE_{ab}) 的比例均小于 1,可见,与未利用有机酸进行处理的各比较例相比,实施例 12 ~ 13 的涂板具有优异的耐热性及耐光性。

[0073] 工业实用性

[0074] 使用本发明的三芳基甲烷类及若丹明类颜料、以及使用了这些颜料的分散体时,能够获得具有优异耐热性及耐光性的涂膜,因此,不仅可将其用于液晶显示装置、滤色器、有机 EL 显示器等滤色器等领域,还可以在调色剂、喷印用油墨领域应用。