



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101528861 B

(45) 授权公告日 2014. 06. 25

(21) 申请号 200780039356. 4

(22) 申请日 2007. 10. 15

(30) 优先权数据

06122940. 7 2006. 10. 25 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2009. 04. 22

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2007/060944 2007. 10. 15

(87) PCT国际申请的公布数据

W02008/049749 EN 2008. 05. 02

(73) 专利权人 西巴控股有限公司

地址 瑞士巴塞尔

(72) 发明人 G·鲁茨戈梅茨 T·鲁克

C·普赖斯

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 段晓玲 李炳爱

(51) Int. Cl.

C09B 67/08 (2006. 01)

(56) 对比文件

EP 0528602 A1, 1993. 02. 24, 说明书第 2-5 页.

审查员 孙丽丽

权利要求书2页 说明书11页

(54) 发明名称

热稳定性包囊颜料

(57) 摘要

使用包含用交联的(甲基)丙烯酸树脂或其共聚物完全包覆的有机颜料的颜料组合物,以改进的坚牢度和稳定性着色工程塑料,尤其聚酰胺。优选使用二酮基吡咯并吡咯、偶氮、蝶啶、异二氢吲哚和异二氢吲哚酮颜料。本发明还涉及制备该颜料组合物的方法。

1. 包括固体颗粒的颜料组合物用于使以聚酰胺为基础的工程塑料着色的用途, 该颗粒包括 20-75wt% 的有机颜料和 80-25wt% 的交联聚合物, 各以固体颗粒的总重量为基准计, 其中该固体颗粒的表面基本上由交联聚合物组成, 该交联聚合物由交联剂和平均分子量 M_w

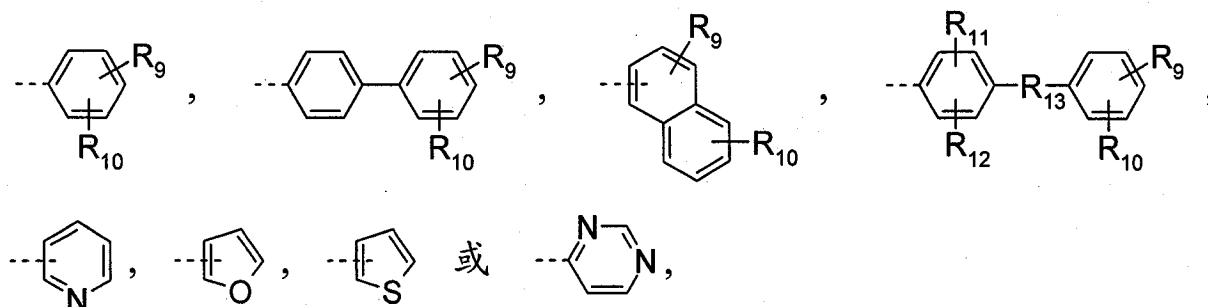
为 2000 到 200000 的预聚物获得,该预聚物包括 (a) 式 $\ast\text{---}\left[\begin{array}{c} \text{R}_1 \\ | \\ \text{---C---} \\ | \\ \text{R}_2 \end{array} \begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{C---} \\ | \\ \text{R}_3 \end{array} \text{OR}_4\right]_n\text{---}\ast$ (I) 的重复链段

和 (b1) 羟基、环氧基或伯或仲氨基或 (b2) 不饱和键, 其中 R_1 是 H、 C_1-C_4 烷基、 C_2-C_4 烯基或 $COOR_5$, R_2 和 R_3 各自独立地是 H、 OR_6 、 NHR_6 、 C_1-C_4 烷基或 C_2-C_4 烯基, R_4 、 R_5 和 R_6 各自独立地是 H、未取代的 C_1-C_6 烷基或 C_2-C_6 烯基, 或各自被一个或多个羟基和 / 或环氧基取代的 C_2-C_6 烷基或 C_2-C_6 烯基, 以及 n 是 2-2000 的数值,

其中该有机颜料选自：



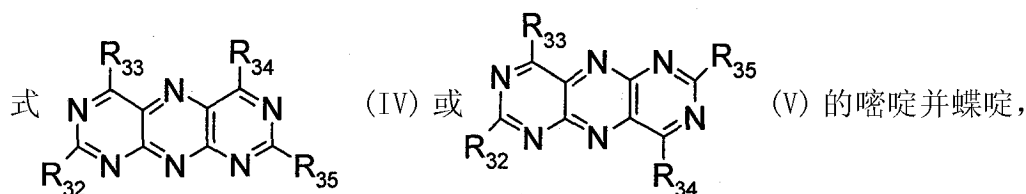
其中 R_7 和 R_8 各自独立地是下式的基团：



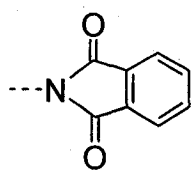
R₉ 和 R₁₀ 各自独立地是氢、卤素、C₁-C₂₄ 烷基、三氟甲基、C₅-C₆ 环烷基、C₁-C₁₈ 烷氧基、C₁-C₁₈ 烷硫基、C₁-C₁₈ 烷基氨基、氰基、氨基甲酰基、硝基、苯基、咪唑基、吡唑基、三唑基、哌嗪基、吡咯基、噁唑基、苯并噁唑基、苯并噻唑基、苯并咪唑基、吗啉基、哌啶基或吡咯烷基；

R_{11} 和 R_{12} 各自独立地是氢、卤素或 C_1-C_6 烷基; 和

R₁₃ 是 -CH₂-, -CH(CH₃)-, -C(CH₃)₂-, -CH = N-, -N = N-, -O-, -S-, -SO-, -SO₂-, NH
或 -NC₁-C₆ 烷基 -;



其中 R_{32} 、 R_{33} 、 R_{34} 和 R_{35} 各自独立地是 NH_2 、 OH 、氢、 C_1-C_4 烷基、 NHR_{36} 、 $N(R_{36})_2$ 或



苯基或萘基,其中

R_{36} 是 C_1-C_4 烷基;未取代或被卤素、 C_1-C_4 烷基或 C_1-C_4 - 烷氧基、 COR_{37} 、 $COOR_{37}$ 或 $CONHR_{37}$ 取代的苯基;以及

R_{37} 是 C_1-C_4 烷基,或者未取代或被卤素、 C_1-C_4 烷基或 C_1-C_4 - 烷氧基取代的苯基,前提条件是基团 R_{32} 、 R_{33} 、 R_{34} 和 R_{35} 的至少两个是 NH_2 或 OH ;

以及式 (II)、(IV) 和 / 或 (V) 的两种或多种化合物的混合物。

2. 根据权利要求 1 所述的用途,其中该预聚物选自基于不饱和单体的均聚物或共聚物,所述不饱和单体选自丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸和它们的酯、酰胺和马来酸酐,所述单体能够与氯乙烯、乙烯醇或苯乙烯共聚,并且所述预聚物包括至少 30wt% 的式 (I) 的重复链段。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的用途,其中交联剂的量是 1-25wt%,以预聚物的量为基准计。

4. 根据权利要求 1 或 2 所述的用途,包括粒径为 0.01-10 μm 的颜料颗粒。

5. 根据权利要求 1 或 2 所述的用途,该颜料组合物包括 0-20wt% 的其它组分,以总颜料组合物为基准计。

6. 制造以聚酰胺为基础的着色的工程塑料的方法,其中将以聚酰胺为基础的工程塑料和着色有效量的至少一种权利要求 1 中所述的颜料组合物一起在 200°C 或更高的温度下一起加工。

热稳定性包囊颜料

发明内容

[0001] 本发明涉及新型颜料组合物及其制备方法和用于生产着色的工程塑料（在 100℃ 以上或 0℃ 以下保持尺寸稳定性和大部分机械性能的热塑性塑料），尤其以聚酰胺为基础的着色的工程塑料的用途。

背景技术

[0002] 在高温下加工的聚合物如工程塑料和尤其聚酰胺的本身着色通常使用所谓的溶剂染料进行，该溶剂染料在高加工温度下可溶于聚酰胺本体中，除了具有必不可少的高耐热性以外，还具有充分的化学稳定性，例如对于聚酰胺熔体的高还原性介质。然而，与颜料相比，可溶性染料一般具有明显更低的耐光性。

[0003] 用于这些聚合物的颜料几乎仅仅限于无机颜料（它们的大多数含有重金属）以及少量选择的特定有机颜料，主要来自酞菁或喹吖啶酮类。然而，无机颜料通常具有低的色饱和度和低的色强度。有机颜料的缺点例如有结晶相和颜色改变、迁移、着色材料发荧光的频繁趋势以及通常与聚合物的反应性相互作用，导致颜料的降解和 / 或聚合物机械性能的劣化。

[0004] 因此，对于新型着色剂存在着需求，该着色剂在高温下加工的本身着色的工程塑料中获得了高度饱和的、强着色的耐光性非荧光着色，具有高温稳定性，并且显示了良好的全面坚牢度性能，没有不利地影响聚合物材料的物理性能。

[0005] FR1551400 和 EP0046729 公开了偶氮嘧啶颜料。EP0061426 公开了二酮基吡咯并吡咯颜料。W098/18866 公开了蝶啶颜料。

[0006] US 3,826,670 公开了具有中间的离子交联聚合物盐和表皮的包囊颜料，所述表皮基本上由致密的无定形的硅、钛或锆的水氧化物或氢氧化物组成。

[0007] EP0744448 公开了适于模版印刷油墨的颜料，它在由多异氰酸酯与多元醇的反应获得的聚合物基质内被包封。

[0008] W0 2006/089933 公开了包括至少部分用辐射固化性聚氨酯包囊的 颜料的水分散体及其制备方法和尤其用于墨喷式印刷的用途。

[0009] US 5,905,111 公开了制备丙烯酸酯型颜料制剂的连续方法。然而，这种颜料制剂在工程塑料中没有提供令人满意的结果。

[0010] US 6,800,127 公开了包括平均尺寸小于 50 μm 的聚酰胺颗粒和平均尺寸小于 0.2 μm 的颜料的颜料制剂。然而，尤其，坚牢度性能仍然不能令人充分满意。

[0011] W0 06/111493 是根据 Art. 54(3)EPC 和 Rule 64.3PCT 的专利申请，其涉及用非交联的聚合物包囊的颜料。

发明内容

[0012] 现已发现，根据本发明的颜料组合物令人惊讶地在很大程度上满足上述标准。

[0013] 本发明因此涉及包括固体颗粒的颜料组合物，该颗粒包括 20-75wt % 的有机颜料

和 80-25wt% 的交联聚合物, 优选 25-60wt% 的有机颜料和 75-40wt% 的交联聚合物, 分别以固体颗粒的总重量为基准计, 其中该固体颗粒的表面基本上由交联聚合物组成, 该交联聚合物可由交联剂和平均分子量 Mw 为 2000 到 200000, 优选 25000 到 150000, 最优选 80000

到 125000 的预聚物获得, 该预聚物包括 (a) 式 $\star \left[\begin{array}{c} R_1 \\ | \\ \text{---} \text{C} \text{---} \text{C} \text{---} \\ | \quad | \\ R_2 \quad R_3 \end{array} \right]_n \star$ (I) 的重复链段和 (b1)

羟基、环氧基或伯或仲氨基或 (b2) 不饱和键, 其中 R_1 是 H、 C_1 - C_4 烷基、 C_2 - C_4 烯基或 $COOR_5$, R_2 和 R_3 各自独立地是 H、 OR_6 、 NHR_6 、 C_1 - C_4 烷基或 C_2 - C_4 烯基, R_4 、 R_5 和 R_6 各自独立地是 H、未取代的 C_1 - C_6 烷基或 C_2 - C_6 烯基, 或各自被一个或多个羟基和 / 或环氧基取代的 C_2 - C_6 烷基或 C_2 - C_6 烯基, 以及 n 是 2-2000, 优选 5-1500 的数值。

具体实施方式

[0014] 该有机颜料要么直接包埋在交联聚合物中, 要么例如用颜料衍生物、聚合物或吸附或结合于其表面的一种或多种过渡金属氧化物的层进行化学或物理表面改性或包裹。然而, 该颜料和任何任选的其它组分应该完全被交联聚合物所包围, 因为固体颗粒的表面应该基本上由交联聚合物组成, 以便获得所需的性能。

[0015] 该预聚物最适宜是基于不饱和单体的均聚物或共聚物, 所述不饱和单体选自丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸和它们的衍生物, 例如它们的酯和酰胺和马来酸酐, 所述单体可以与低极性单体如氯乙烯、乙烯醇或优选苯乙烯共聚。优选, 所述预聚物包括至少 30wt% 的式 (I) 的重复链段。

[0016] 这些预聚物用任何已知的交联剂交联, 例如用反应性交联剂比如多异氰酸酯, 聚酰肼, 多羧酸, 聚噁唑啉类, 聚氮杂环丙烷类, 聚环氧化合物, 聚苯磺烟肼 (polysulfonazides), 聚酮亚胺, 蜜胺-甲醛树脂, 脲甲醛树脂, 或者用例如与该预聚物的羧基成盐的交联剂, 例如多胺或金属离子。多官能团交联剂包括通常 2-10 个, 优选 2, 3 或 4 个, 尤其 2 个官能团。

[0017] 然而, 本发明的一个特别优选的方面是包括如上所述的可交联基团和交联基团的自交联预聚物的用途。该可交联基团和交联基团可以在同一骨架上, 任选作为共聚物的链段, 或者还可以在不同骨架上迭盖在一起。

[0018] 适合的预聚物是已知的, 它们的许多还可以市购。适合的预聚物例如公开在 WO 01/74735 中。可市购的交联预聚物例如是 **Acronal**[®] LR8977、**Acronal**[®] S760na (均产自德国 BASF AG, Ludwigshafen) 和 **Glascot**[®] C44 (CIBA Specialty Chemicals Inc.)。

[0019] 交联剂的量一般是 1-25wt%, 以该预聚物的量为基准计。当将该交联剂独立地加入到预聚物中时, 它的量优选是 2-20wt%, 最优选 3-10wt%, 以预聚物的量为基准计。当该交联剂本身在自交联预聚物中被包括时, 它的量优选是 1-20wt%, 最优选 4-10wt%, 以预聚物的量为基准计。当该交联剂是自交联预聚物骨架的一部分时, 用于制备预聚物的含有自交联基团的单体的量优选为 1-20wt%, 最优选 4-10wt%, 以用于制备预聚物的单体的总量为基准计。

[0020] 交联反应在涂料领域中是已知的 (例如参见 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Paints and Coatings, 2. Types of Paints

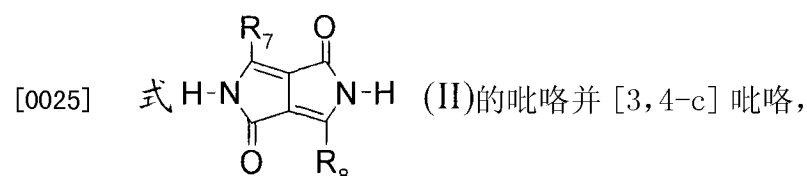
andCoatings(Binders),Wiley-VCH Verlag GmbH&Co. KGaA,第6版,2002)。该交联反应可以简单地在室温下,例如在随后添加双酰肼或氮杂环丙烷的含水丙烯酸预聚物分散体的情况下,或者在高温下,例如在 50-300℃,尤其 130-200℃下,,任选在适合的催化剂如酸、金属化合物、胺、铵或羟基离子,例如盐酸、月桂酸二丁基锡、三乙胺或碘化四丁铵的存在下进行。

[0021] 本发明的颜料组合物一般包括粒径为 0.01-10 μm,优选至多 5 μm,最优选 0.05-2 μm,特别是 0.1-1 μm 的颜料颗粒。包括该颜料的胶囊优选具有 10^{-20} 到 $1^{-8}m^3$,尤其 10^{-18} 到 $10^{-10}m^3$ 的平均体积。

[0022] 该颜料组合物适当地包括 0-20wt% 的其它组分,优选 0-3wt% 的挥发性组分,最优选至多 2wt% 的挥发性组分,以总颜料组合物为基准计。该挥发性组分优选由有机溶剂或水组成,最优先由水组成。

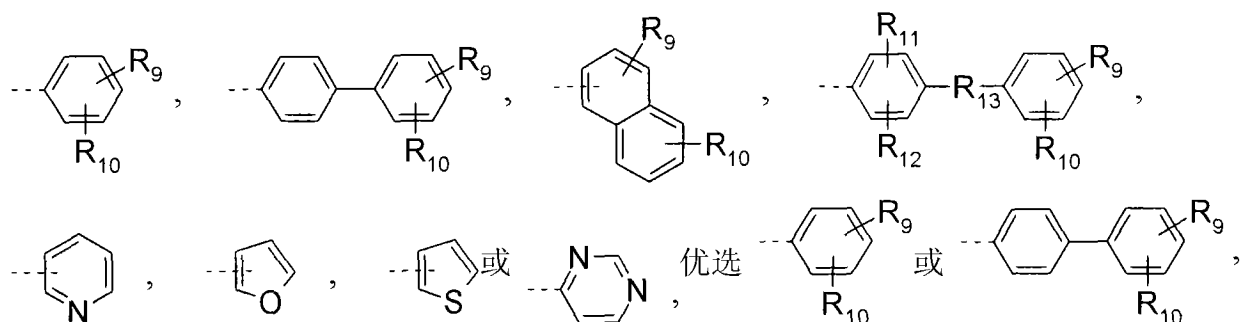
[0023] 可以使用任何有机颜料,例如二酮基吡咯并吡咯,喹吖啶酮,偶氮,喹酞酮(quinophthalone),酞菁,靛蒽醌,黄烷士酮,皮蒽酮,蒽醌,花,二噁嗪,紫环酮,硫靛染料,异二氢吲哚酮,异二氢吲哚,蝶啶和金属配合物颜料。

[0024] 然而,优选的是使用二酮基吡咯并吡咯,偶氮,蝶啶,异二氢吲哚和异二氢吲哚酮颜料,尤其

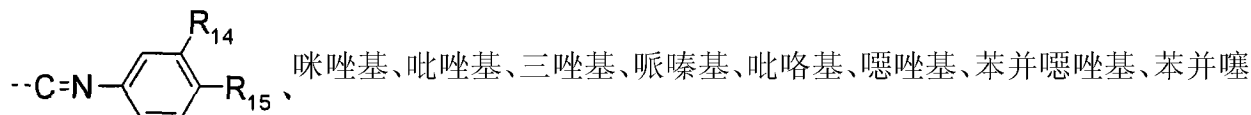


[0026] 其中 R_7 和 R_8 各自独立地是下式的基团:

[0027]



[0028] R_9 和 R_{10} 各自独立地是氢、卤素、 $\text{C}_1\text{-C}_{24}$ 烷基、三氟甲基、 $\text{C}_5\text{-C}_6$ 环烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷氧基、 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷硫基、 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷基氨基、氰基、氨基甲酰基、硝基、苯基、 $\cdots\text{C}=\text{N}-\text{C}_1\text{-C}_{24}$ 烷基、

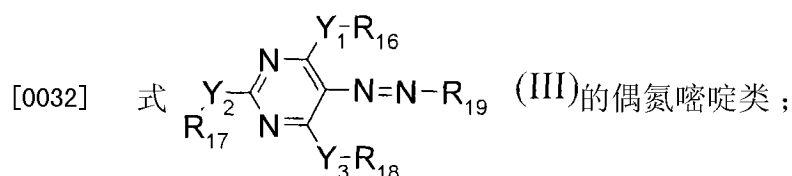


唑基、苯并咪唑基、吗啉基、哌啶基或吡咯烷基,优选氢、卤素、氰基、氨基甲酰基、硝基、三氟甲基、苯基、 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷氧基、 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷硫基或 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷基氨基;

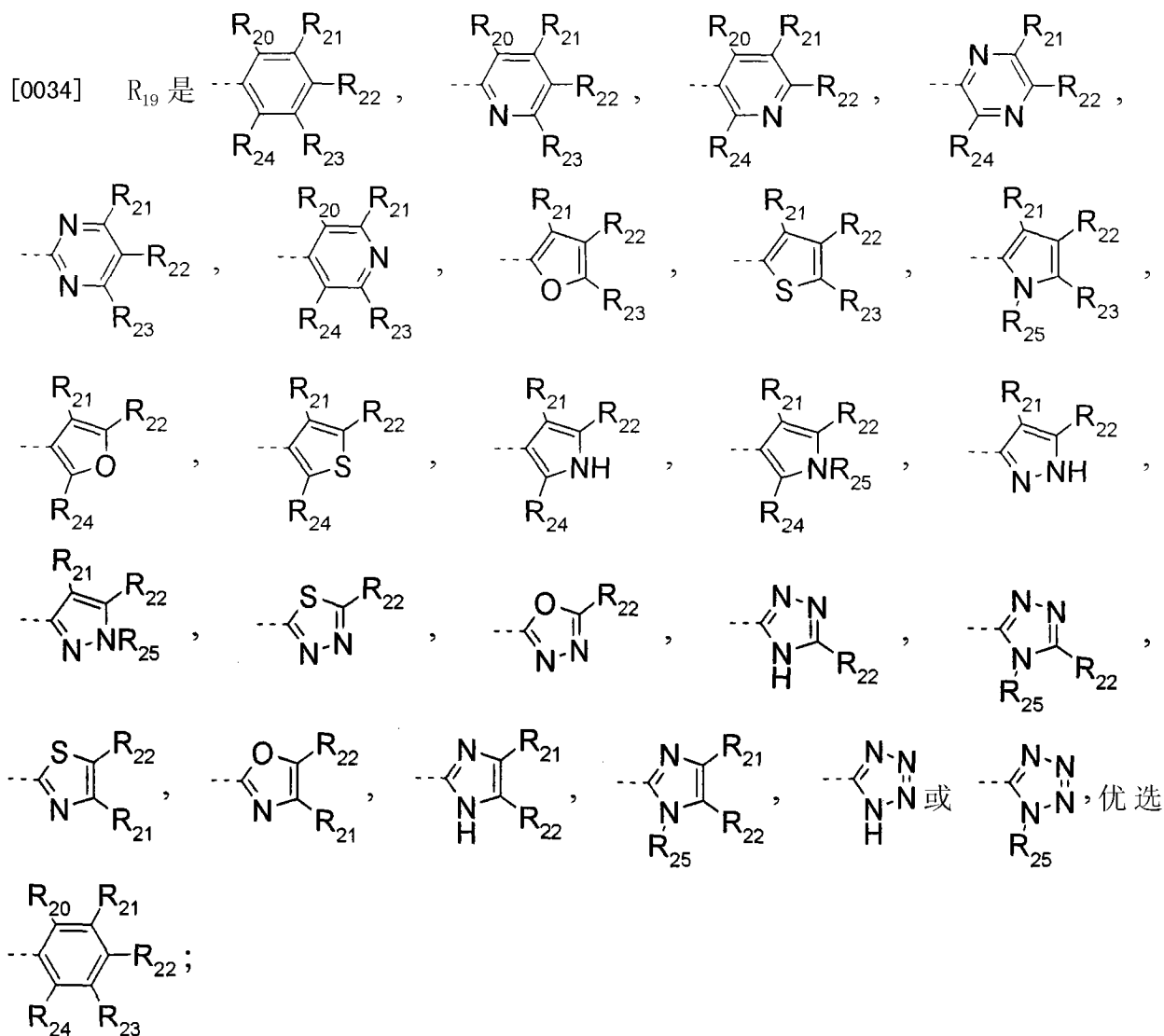
[0029] R_{11} 和 R_{12} 各自独立地是氢、卤素或 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷基;

[0030] R_{13} 是 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{N}-$ 、 $-\text{N}=\text{N}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 NH 或 $-\text{NC}_1\text{-C}_6$ 烷基-;和

[0031] R_{14} 和 R_{15} 彼此独立地是氢、卤素、 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷氧基或 CN ;



[0033] 其中 R_{16} 、 R_{17} 和 R_{18} 彼此独立地是氢；各自未取代或被卤素、OH、 OR_{26} 、 COR_{26} 、 SR_{26} 、 SO_2R_{26} 、 SO_3R_{26} 、CN、COOH、 COO^-M_1 、 $COOR_{26}$ 、 $CONH_2$ 、 $CONHR_{26}$ 或 $CONR_{26}R_{27}$ 取代的 C_1-C_6 烷基、 C_3-C_6 环烷基、苄基或苯基，优选 R_{16} 、 R_{17} 或 R_{18} 是氢，最优选 R_{16} 、 R_{17} 和 R_{18} 全部是氢；



[0035] R_{20} 、 R_{21} 、 R_{22} 、 R_{23} 和 R_{24} 彼此独立地是氢、卤素、 SO_3H 、 $SO_3^-M_1$ 、 SO_3R_{26} 、 SO_2R_{26} 、 SO_2NH_2 、 SO_2NHR_{26} 、 $SO_2NR_{26}R_{27}$ 、COOH、 COO^-M_1 、 $COOR_{26}$ 、 $CONH_2$ 、 $CONHR_{26}$ 、 $CONR_{26}R_{27}$ 、CN、 NO_2 、 $OCOR_{26}$ 、 $NHCOR_{27}$ 、 $NR_{26}COR_{27}$ 、 R_{26} 、OH、 OR_{26} 、 SR_{26} 、 NH_2 、 NHR_{26} 或 $NR_{26}R_{27}$ ；

[0036] 或者 R_{20} 和 R_{21} 或 R_{21} 和 R_{22} 一起作为未取代或被 R_{26} 和 / 或 R_{27} 取代的一对 NHCONH、CONHCO 或亚丁二烯基 (butadienylen)；

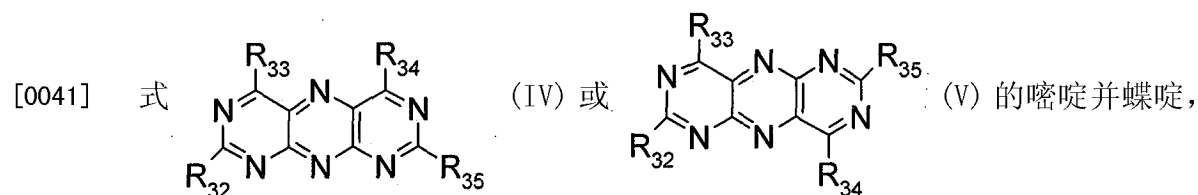
[0037] R_{25} 是 H 或 R_{26} ；或者 R_{25} 与 R_{22} 或 R_{24} 一起形成 5 或 6 元饱和或不饱和环；以及

[0038] R_{26} 和 R_{27} 各自独立于其它 R_{26} 或 R_{27} ，是各自未取代的或被一个或多个卤素、OH、 OC_1-C_5 烷基、 COC_1-C_5 烷基、CN、 NO_2 、 $COOC_1-C_5$ 烷基、COOH、 COO^-M_1 、 $CONH_2$ 、 $CONHC_1-C_5$ 烷基、 $CON(C_1-C_5 \text{ 烷基})_2$ 、 $SO_3C_1-C_5$ 烷基、 SO_3H 或 $SO_3^-M_1$ 取代的 C_1-C_6 烷基、 C_3-C_6 环烷基、苄基或苯

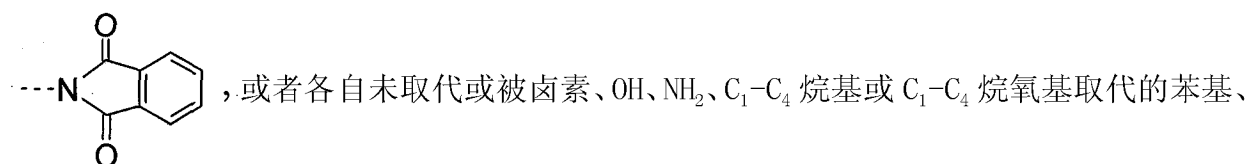
基；

[0039] M_1^+ 是 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 $1/2Ca^{2+}$ 、 $1/2Sr^{2+}$ 、 $1/2Ba^{2+}$ 、 $1/2Co^{2+}$ 、 $1/2Cu^{2+}$ 、 $1/2Ni^{2+}$ 、 $1/2Mn^{2+}$ 、 $1/2Mg^{2+}$ 、 $1/2Zn^{2+}$ 、 $1/3Al^{3+}$ 、 $1/2TiO^{2+}$ 、 $1/2ZrO^{2+}$ 或 $^+NR_{28}R_{29}R_{30}R_{31}$ ，其中 R_{28} – R_{31} 各自独立地是氢；各自未取代或被羟基取代的苄基或 C_1 – C_{24} 烯基； $[C_2$ – C_4 亚烷基–O] $_m$ H 或 $[C_2$ – C_4 亚烷基–O] $_mR_{26}$ ，其中 m 是 1–8 的数值，或者 R_{31} 是连接两个相同或不同 $^+NR_{28}R_{29}R_{30}$ 基团的 C_2 – C_{12} 亚烷基；

[0040] 以及 Y_1 、 Y_2 和 Y_3 彼此独立地是 O 或优选 NH，最优选， Y_1 、 Y_2 和 Y_3 的两个或全部三个是 NH；



[0042] 其中 R_{32} 、 R_{33} 、 R_{34} 和 R_{35} 各自独立地是 NH_2 、OH、氢、 C_1 – C_4 烷基、 NHR_{36} 、 $N(R_{36})_2$ 或

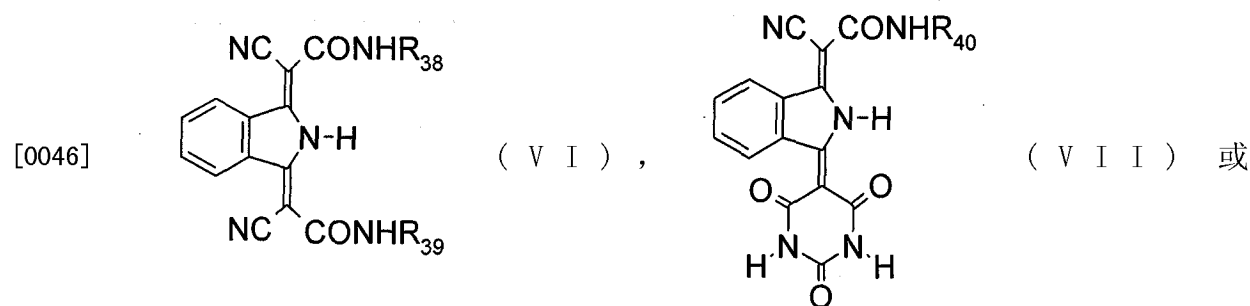


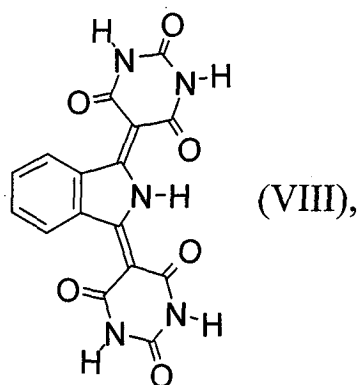
联苯基或萘基，优选 NH_2 、OH、氢、甲基、乙基、 $NHCOR_{37}$ 、 $NHCOOR_{37}$ 、 $NHCONHR_{37}$ 、 $NHCONR_{36}R_{37}$ 或者未取代或被 OH 或 NH_2 取代的苯基，最优选 NH_2 、OH、氢、甲基、 $NHCOR_{37}$ 或者未取代或被 NH_2 取代的苯基，其中

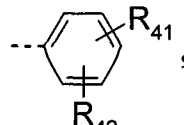
[0043] R_{36} 是 C_1 – C_4 烷基；未取代或被卤素、 C_1 – C_4 烷基或 C_1 – C_4 烷氧基、 COR_{37} 、 $COOR_{37}$ 或 $CONHR_{37}$ 取代的苯基；以及

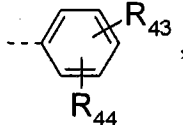
[0044] R_{37} 是 C_1 – C_4 烷基，或者未取代或被卤素、 C_1 – C_4 烷基或 C_1 – C_4 烷氧基取代的苯基，优选 C_1 – C_4 烷基或者未取代或被氯、甲基、乙基、甲氧基或乙氧基取代的苯基，最优选甲基、乙基或苯基，前提条件是基团 R_{32} 、 R_{33} 、 R_{34} 和 R_{35} 的至少两个是 NH_2 或 OH，最优选的是，其中 R_{32} 和 R_{35} 是相同的， R_{33} 和 R_{34} 是相同的， R_{32} 和 R_{35} 基团对或 R_{33} 和 R_{34} 基团对的至少一对是 NH_2 或 OH；

[0045] 下式的异二氢吡啶类：





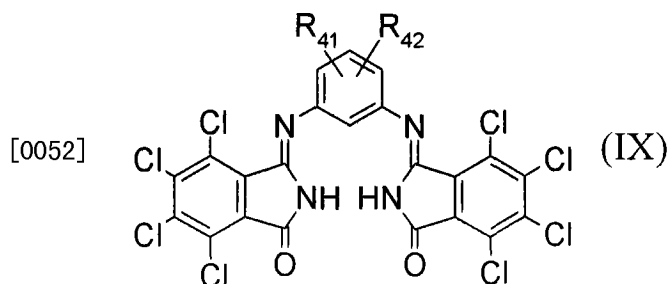
[0047] 其中 R_{38} 是基团 ,

[0048] R_{39} 是氢、 C_1-C_6 烷基、苄基或基团 ,

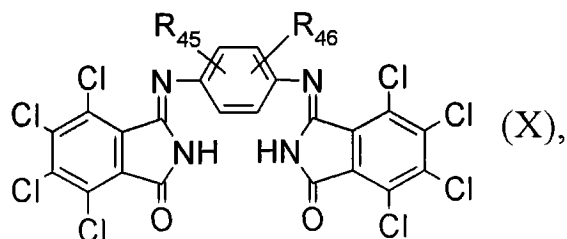
[0049] R_{40} 是氢或 R_{38} , 以及

[0050] R_{41} 、 R_{42} 、 R_{43} 和 R_{44} 彼此独立地是氢、 C_1-C_6 烷基、 C_1-C_6 烷氧基、卤素或三氟甲基；

[0051] 下式的异二氢吡啶酮类：



或



[0053] 其中 R_{45} 和 R_{46} 各自独立地是氢、卤素或 C_1-C_6 烷基；

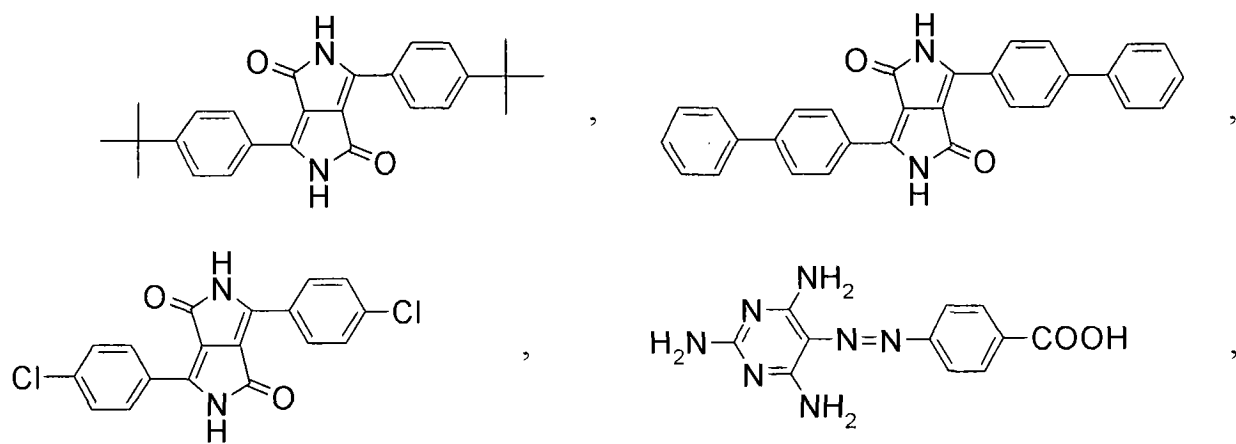
[0054] 以及式 (II)、(III)、(IV)、(V)、(VI)、(VII)、(VIII)、(IX) 和 / 或 (X) 的两种或多种化合物的混合物。

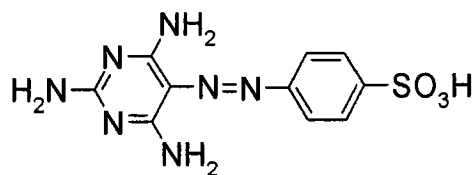
[0055] 优选地, R_{20} 、 R_{21} 、 R_{22} 、 R_{23} 和 R_{24} 的一个或多个是 $COOH$ 、 COO^-M_1 、 SO_3H 或 $SO_3^-M_1$, 尤其, 同时 R_{16} 、 R_{17} 和 R_{18} 的至少一个是氢, 因此分别形成甜菜碱或磺基甜菜碱。

[0056] 优选地, M_1^+ 是 Li^+ 、 $1/2Ca^{2+}$ 、 $1/2Sr^{2+}$ 、 $1/2Ba^{2+}$ 、 $1/2Mn^{2+}$ 、 $1/2Mg^{2+}$ 或 $1/2Zn^{2+}$ 。

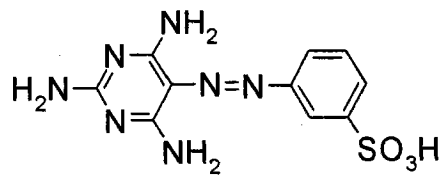
[0057] 特别优选的是下式的染料：

[0058]

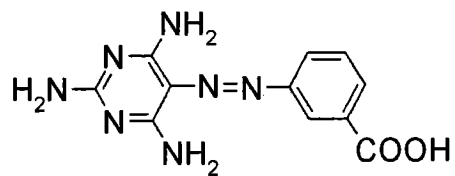




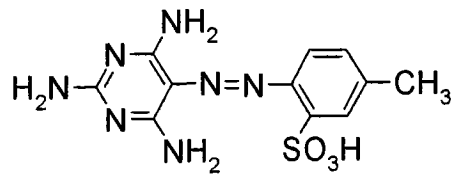
,



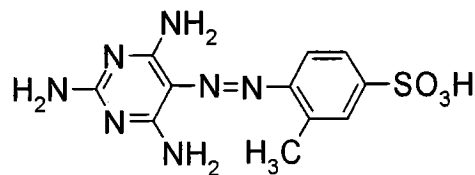
,



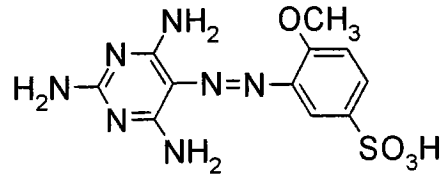
,



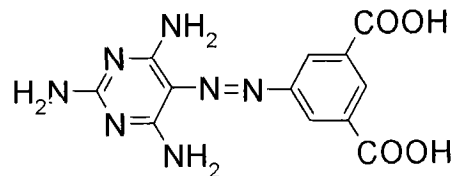
,



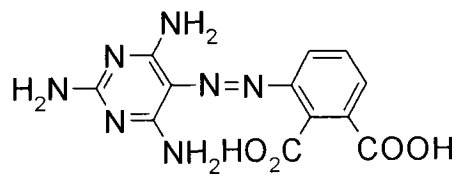
,



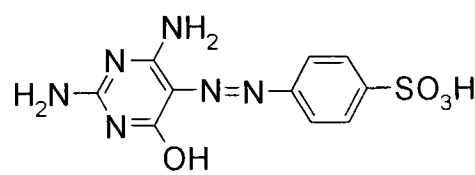
,



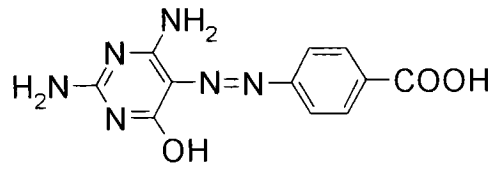
,



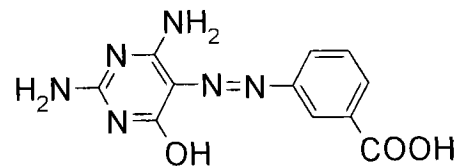
,



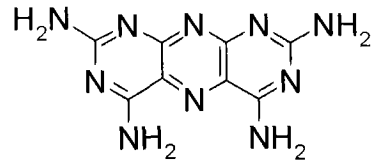
,



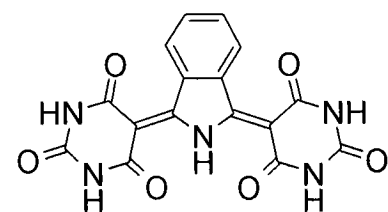
,



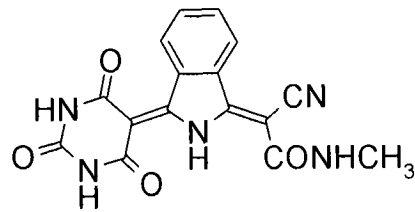
,



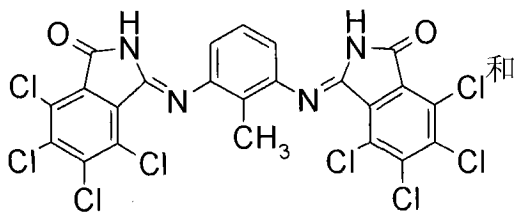
,



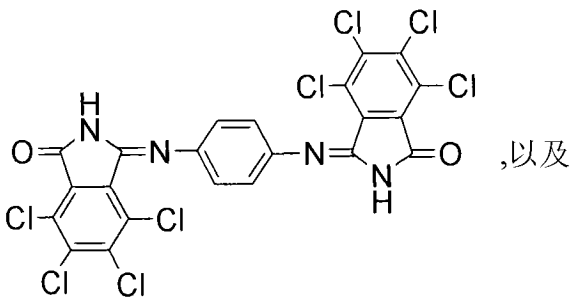
,



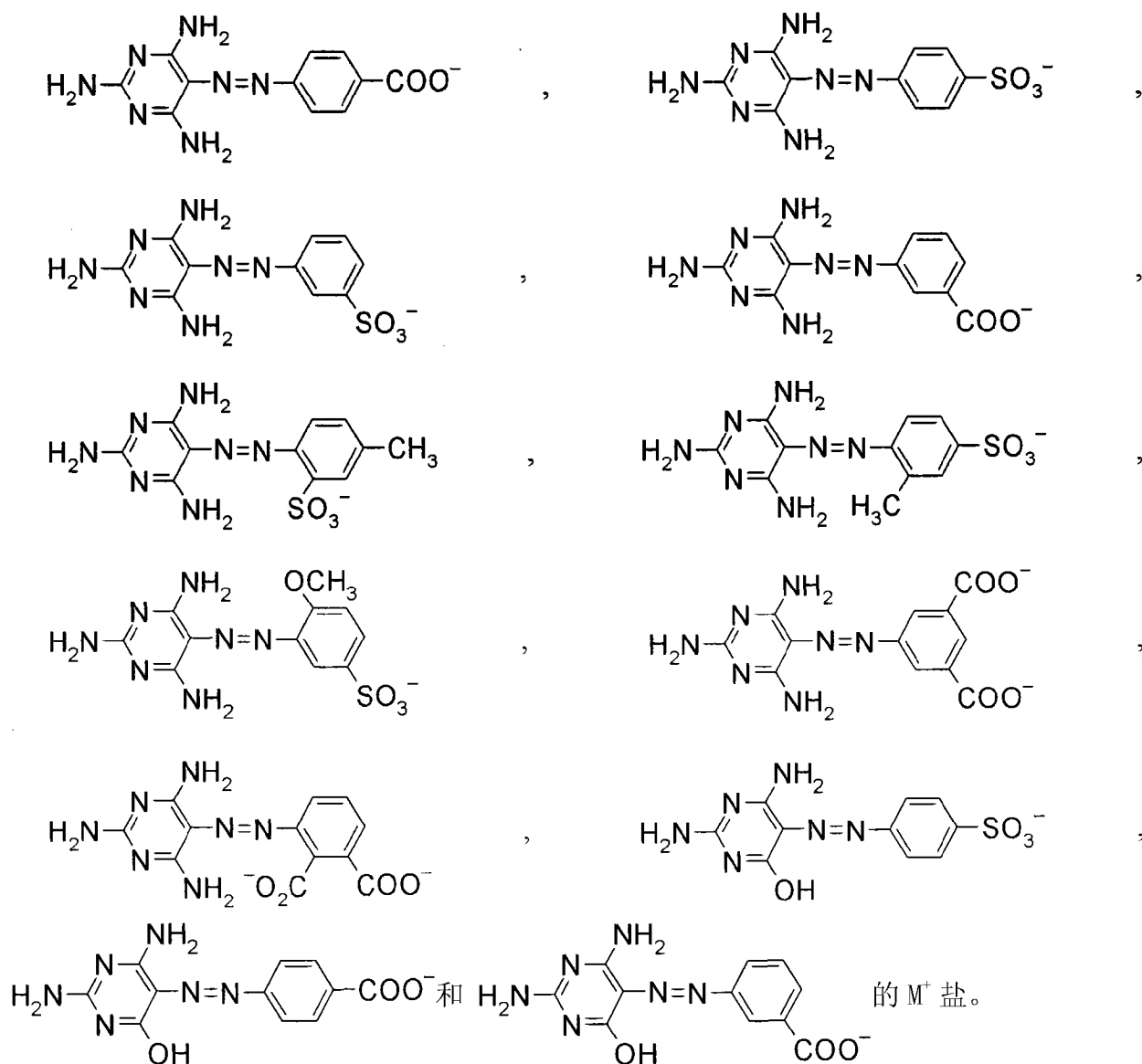
,



和



,以及



[0059] 卤素通常是氟、溴或氯,优选在芳基或杂芳基上是溴或尤其氯,以及在烷基上是氟。

[0060] C_1 - C_{12} 烷基通常是甲基,乙基,正丙基,异丙基,正丁基,仲丁基,异丁基,叔丁基,正戊基,2-戊基,3-戊基,2,2-二甲基丙基,正己基,正辛基,1,1,3,3-四甲基丁基,2-乙基己基,壬基,癸基或十二烷基。 C_3 - C_{12} 环烷基例如是环丙基,环丁基,环戊基,环己基,三甲基环己基,薄荷基,苧基,冰片基,1-金刚烷基或2-金刚烷基。

[0061] C_2 - C_{12} 烯基或 C_3 - C_{12} 环烯基分别是单不饱和或多不饱和的 C_2 - C_{12} 烷基或 C_3 - C_{12} 环烷基,其中两个或多个双键可以是分隔或共轭的,例如乙烯基,烯丙基,2-丙烯-2-基,2-丁烯-1-基,3-丁烯-1-基,1,3-丁二烯-2-基,2-环丁烯-1-基,2-戊烯-1-基,3-戊烯-2-基,2-甲基-1-丁烯-3-基,2-甲基-3-丁烯-2-基,3-甲基-2-丁烯-1-基,1,4-戊二烯-3-基,2-环戊烯-1-基,2-环己烯-1-基,3-环己烯-1-基,2,4-环己二烯-1-基,1-对-薄荷烯-8-基,4(10)-苧烯-10-基,2-降冰片烯-1-基,2,5-降冰片二烯-1-基,7,7-二甲基-2,4-降莰二烯(norcaradien)-3-基,或己烯基、辛烯基、壬烯基、癸烯基或十二碳烯基的各种异构体。

[0062] 该颜料优选具有 10 到 $150\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积。特别优选的是具有 12 到 $50\text{m}^2/\text{g}$ 比表

面积的不透明颜料和具有 50 到 $100\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积的透明颜料。

[0063] 本发明颜料组合物适宜通过将颜料和预聚物分散在惰性液体介质如有机溶剂或优选水中,然后通过添加交联剂、添加交联催化剂和 / 或加热使该预聚物交联来制备。本发明颜料组合物然后优选通过过滤分离,再干燥。

[0064] 或者,还可以分离和任选干燥颜料在预聚物中的分散体,任选还包括热交联剂,那么仅仅通过加热来进行交联。

[0065] 交联,或者任选交联的最终部分,还可以在所要着色的工程塑料的最终加工时进行。

[0066] 该颜料和预聚物可以一起被分散,或者该颜料可以是分散在预聚物的分散体或溶液中,或该预聚物可以分散或溶于该颜料的分散体中,或者该预聚物可以通过在颜料的存在下的乳液或悬浮聚合来制备,例如通过将该颜料加入到可聚合单体或单体混合物中,然后进行后续聚合反应。

[0067] 本发明还涉及制造着色的工程塑料的方法,其中将工程塑料和着色有效量的至少一种根据本发明的颜料组合物一起在 200°C 或更高,优选 220 到 350°C ,最优选 240 – 330°C 的温度下一起加工。

[0068] 通常,本发明颜料组合物的量为 0.001 – $70\text{wt}\%$,以工程塑料和本发明颜料组合物的总重量为基准计。在着色制品的情况下,优选为 0.01 – $10\text{wt}\%$,以及在母料的情况下,优选为 30 – $60\text{wt}\%$,各自以工程塑料和本发明颜料组合物的总重量为基准计。用本发明颜料组合物着色的工程塑料通常是具有 10^4 – 10^8g/mol 的分子量的聚合物。

[0069] 用根据本发明的颜料组合物着色工程塑料的方法例如通过使用轧制机或混合或研磨装置将这种颜料组合物混合到基材中来进行,结果,该颜料组合物被精细地分布在工程塑料中。包括混合颜料组合物的高工程塑料然后通过本身已知的方法如压延、压塑、挤出、摊涂、熔纺、浇铸或者通过注塑法来加工,从而着色的材料获得它的最终形状。该颜料组合物的混合还可以刚好在实际加工步骤之前进行,例如通过将固体如粉状的颜料组合物和同时粒状或粉末状的工程塑料以及任选的其它成分如添加剂直接连续进给加工设备的进料区,其中混合刚好在加工之前进行。交联还可以在此阶段进行或完成。然而,通常优选先将该颜料组合物混合到工程塑料中,因为可以获得更均匀着色的产品。

[0070] 值得注意地,本发明颜料组合物在加工时很大程度地保留它们的结构,使得本发明交联聚合物保留在颜料周围,因此防止了在该颜料和工程塑料之间的直接接触。本发明的颜料组合物与工程塑料也具有优异的相容性。

[0071] 为了生产非硬质模制品或降低它们的脆性,可以在成形之前将所谓的增塑剂引入到工程塑料中。作为增塑剂,例如可以使用磷酸、邻苯二甲酸或癸二酸的酯类。在根据本发明的方法中,该增塑剂可以在引入着色剂之前或之后引入到聚合物中。为了获得不同的色调,除了根据本发明的颜料组合物以外,在工程塑料中还可以添加任何需要量的其它颜料或其它着色剂,任选与其它成分如填料或干燥剂(催干剂)一起。

[0072] 另一方面,有时需要增加刚性和 / 或坚固性,例如通过引入玻璃纤维或其它已知的增强剂。

[0073] 适合于根据本发明着色的优选的工程塑料通常是在 20°C 下介电常数 ≥ 2.5 的聚合物,优选聚酯(例如 PET),聚碳酸酯(PC),聚苯乙烯(PS),聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA),聚

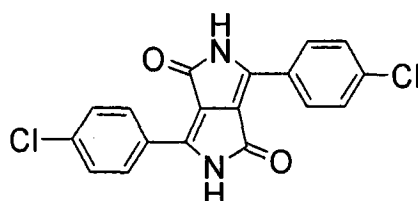
酰胺, 聚乙烯, 聚丙烯, 苯乙烯 / 丙烯腈 (SAN) 或丙烯腈 / 丁二烯 / 苯乙烯 (ABS)。

[0074] 特别优选的是聚酯, 更特别优选的是聚酰胺, 例如聚酰胺 6, 聚酰胺 6.6, 聚酰胺 12 和芳族聚酰胺。

[0075] 根据本发明的颜料组合物可充分分散于上述材料, 尤其聚酰胺中, 并且为它们提供了强烈着色水平色调和使用牢度性能, 尤其热稳定性、耐光性、耐迁移牢度 (migration fastness) 和耐洗性, 没有荧光和机械性能的劣化。

[0076] 以下实施例举例说明本发明, 然而不限制本发明 (份和%按重量计, 除非另有规定)。在重量份和体积份之间的关系与在 g 和 cm^3 之间的关系相同。

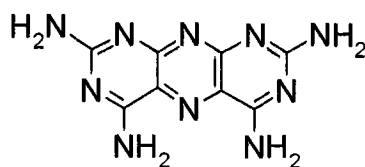
[0077] 实施例 1: 将 28.5g 的式



的颜料的 35.2% 湿压滤饼

分散到 200ml 的水中。将 40g 的 **Acronal**[®] S760 ($50 \pm 1\%$ 固体, BASF) 添加到其中, 再将该悬浮液搅拌 2 小时。然后通过添加 HCl 来沉淀该聚合物, 将固体过滤并且在 $60^\circ\text{C} / 10^4\text{Pa}$ 下干燥。

[0078] 实施例 2: 将 18.2g 的式



的颜料的 55% 湿压滤饼分散

到含有 20g **Acronal**[®] LR 8977 ($50 \pm 1\%$ 固体, BASF) 的 250ml 的水中。然后通过添加 HCl 来沉淀该聚合物, 将固体过滤并且在 $60^\circ\text{C} / 10^4\text{Pa}$ 下干燥。

[0079] 实施例 3: 将 23.7g 的式



的 42.2% 湿压滤饼分散到含

有 23.8g **Glascol**[®] C44 ($\sim 40\%$ 固体, CIBA Specialty Chemicals Inc.) 的 250ml 水中。然后用 HCl 沉淀该聚合物, 将黄色悬浮液在 100°C 下加热 18 小时。过滤并在 $50^\circ\text{C} / 10^4\text{Pa}$ 下干燥, 获得 20g 的黄色颗粒。

[0080] 实施例 4-6: 通过由在双螺杆挤出机中配混的预浓缩物注塑来制备含有 0.2% 的根据实施例 1-3 的包囊颜料的聚酰胺 6 (**Ultramid**[®] B3K, BASF) 的试板。加工温度是在 $240-300^\circ\text{C}$ 之间。这样制备的试板显示了优异的温度和光稳定性以及优异的洗涤稳定性, 没有着色剂迁移, 也没有荧光。