



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101778909 A

(43) 申请公布日 2010. 07. 14

(21) 申请号 200880101618. X

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2008. 07. 30

C09B 67/14 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C09B 67/16 (2006. 01)

07113797. 0 2007. 08. 03 EP

C09B 67/10 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 02. 02

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2008/059996 2008. 07. 30

(87) PCT申请的公布数据

W02009/019179 DE 2009. 02. 12

(71) 申请人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

(72) 发明人 M·克卢格莱恩 R·万格尔德

J·耶西 W·贝斯特 B·森斯

R·亨宁

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 刘金辉 林柏楠

权利要求书 1 页 说明书 4 页

(54) 发明名称

形成有机颜料的方法

(57) 摘要

本发明涉及形成(整理)有机颜料的方法,其中将颜料溶解或分散在无机酸中,在没有作为结晶抑制剂的具有磺酸根和脂族醛的芳基磺酸缩合产物存在下通过与水性稀释剂混合而使颜料从溶液或分散体中结晶出来,其特征在于在含水悬浮液中于表面活性剂存在下或者于提高颜料溶解性的添加剂存在下使结晶的有机颜料熟化。

1. 一种整理有机颜料的方法,所述方法包括:将颜料溶解或分散在无机酸中,并在没有作为结晶抑制剂的芳基磺酸和脂族醛的磺酸根官能化缩合产物存在下通过与水性稀释剂混合而使颜料从溶液或分散体中结晶,其包括在含水悬浮液中于表面活性剂存在下或者于颜料溶解促进剂存在下将结晶的有机颜料熟化。

2. 根据权利要求1的方法,其中通过混合喷嘴进行与水性稀释剂的混合。

3. 根据权利要求1或2的方法,其中表面活性剂或溶解促进剂在混合过程中存在于水性稀释剂中或者直到结晶步骤之后才加入。

4. 根据权利要求1的方法,其中将结晶的颜料作为固体分离,将其再分散在水或含水溶剂混合物中,并在表面活性剂或颜料溶解促进剂存在下将其熟化。

5. 根据权利要求1-4中任一项的方法,其中颜料溶解促进剂选自二甲苯、二醇、醇、THF、丙酮、NMP、DMF和硝基苯。

6. 根据权利要求1-4中任一项的方法,其中表面活性剂选自阴离子、阳离子、非离子或两性表面活性剂。

7. 根据权利要求6的方法,其中表面活性剂是非离子表面活性剂。

8. 根据权利要求7的方法,其中表面活性剂是 α -或 β -萘酚烷氧化物。

9. 根据权利要求1-8中任一项的方法,其中在进一步的步骤中,将以固体形式分离的颜料与颜料增效剂混合,所述颜料增效剂是有机颜料的含有磺酸根或碳酸根的衍生物或者碱性衍生物。

10. 根据权利要求9的方法,其中颜料增效剂是所述经整理颜料的衍生物。

11. 根据权利要求1-10中任一项的方法,其中颜料选自偶氮、偶氮甲碱、次甲基颜料、蒽醌、酞菁、紫环酮、花、二酮基吡咯并吡咯、硫靛、噻嗪靛、二噁嗪、亚氨基异吲哚啉、亚氨基异吲哚啉酮、喹吖啶酮、黄烷土酮、阴丹酮、蒽素嘧啶和喹酞酮颜料。

形成有机颜料的方法

[0001] 本发明涉及整理有机颜料的方法。

[0002] 有机颜料通常从它们的合成中以具有非常不均匀的粒度分布的粗晶体形式获得。因此,为了转化成适于应用的色彩上有价值的颜料形式,通常对粗颜料进行整理操作。

[0003] 为了这些目的,已知将粗颜料研磨并随后将所述研磨材料从有机溶剂中重结晶,或者研磨以湿研磨在含水悬浮液中于高速搅拌球磨机中进行。尽管所述方法实现了颗粒的粉碎(在一些情况下以非常耗时的方式),并因此改善了颜料的色彩性能,但是难以控制所得颜料的粒度,且所述颜料经常具有对许多应用而言不足(过宽)的粒度分布:例如作为用于汽车工业金属油漆中的着色剂。

[0004] WO 02/00643 公开了通过如下步骤整理粗喹酞酮(quinophthalone)颜料的方法:在没有研磨助剂存在下对合成的粗颜料进行研磨,并随后在喹酞酮衍生物存在下将所得研磨材料从有机溶剂中或者从有机溶剂和水的混合物中结晶。所述衍生物包括例如喹酞酮颜料的磺酸衍生物。

[0005] WO 2004/048482 公开了一种通过如下步骤整理有机颜料的方法:将颜料溶解在浓硫酸中,并在作为结晶调节剂的萘磺酸和甲醛的缩合产物存在下将硫酸溶液与水混合。在将硫酸颜料溶液混合之前加入所述结晶调节剂,或者通过使 1- 和 2- 萘磺酸与甲醛反应而在其中原位产生所述结晶调节剂。所述原位合成的缺点在于其产生具有宽且较差限定的分子量分布的缩合产物。

[0006] 本发明的目的是提供一种有利且易于实施的整理有机颜料的方法,该方法生产出具有非常好的色彩性能的颜料。

[0007] 此目的通过整理有机颜料的方法得以实现,所述方法包括使颜料溶解或分散在无机酸中,并在没有芳基磺酸和脂族醛的磺酸根官能化缩合产物存在下通过与水性稀释剂混合而使颜料从溶液或分散体中结晶,其包括在含水悬浮液中于表面活性剂存在下或者于颜料溶解性增强剂存在下将结晶的有机颜料熟化。

[0008] 通过将硫酸颜料溶液和水性稀释剂混合的结晶步骤明确在没有芳基磺酸和脂族醛的缩合产物(充当结晶抑制剂)存在下进行。聚合物结晶抑制剂通常是一种或多种萘磺酸如 1- 萘磺酸、2- 萘磺酸或其混合物和一种或多种不同的脂族醛(通常是甲醛)的缩合产物。此外,将一种或多种不同的羟基芳基磺酸和脂族醛以及如果合适脲和如果合适碱金属亚硫酸盐的缩合产物用作此类结晶抑制剂。

[0009] 虽然前述在颜料从其硫酸溶液中沉淀的过程中存在聚合物结晶抑制剂,但本发明方法允许获得具有非常好的色彩性能和使用性能的颜料。同时,实现了总体而言高度经济的方法。

[0010] 在本发明整理方法中,将有机颜料溶解或分散在无机酸中,并在没有聚合物结晶抑制剂存在下通过用水性稀释剂稀释而使其从溶液或者分散体中结晶。优选的无机酸为硫酸。更特别地是将所述颜料溶解在浓硫酸中。此时,在将无机酸颜料溶液与水性稀释剂混合时表面活性剂或颜料溶解性增强剂已经存在于水性稀释剂中,或者将其随后加入。其还可存在于无机酸颜料溶液中或稀释剂和颜料溶液中。其还可仅加入到首先作为固体分离然

后再分散的颜料中。在此方法的一种优选变化形式中,通过使用混合喷嘴将无机酸颜料溶液和水性稀释剂合并而实现混合。水性稀释剂通常是水。结晶还可通过将无机酸颜料溶液倒入水性稀释剂(优选冰水)中进行。

[0011] 一般而言,无机酸颜料溶液中颜料的浓度为 1-30 重量%。混合的水性稀释剂的体积通常为无机酸颜料溶液体积的 1-12 倍。

[0012] 在一个实施方案中,在结晶后,接着在表面活性剂存在下将其在水性稀释剂中的含水悬浮液形式存在的结晶有机颜料熟化。表面活性剂可加入到水性稀释剂本身中或者可在颜料悬浮液的结晶步骤之后加入,其中加入通常以水溶液的形式进行。表面活性剂还可与无机酸颜料溶液一起加入。表面活性剂的用量基于颜料通常为 0.1-30 重量%。结晶的有机颜料的熟化一般通过在通常 40-150℃ 的温度下将颜料悬浮液搅拌 0.5-5 小时来进行。在该时间过程中,以较小的颜料颗粒为代价生成了较大的颜料颗粒和/或存在颜料颗粒的晶体表面的平滑/修复。因为在表面活性剂存在下进行操作,所以此程序在含水硫酸颜料悬浮液中及早进行,所述悬浮液具有比较低的硫酸含量,是在将硫酸颜料溶液与水性稀释剂混合后存在的。

[0013] 合适的表面活性剂是下述的阴离子、阳离子、非离子和两性表面活性剂。

[0014] 合适的表面活性剂的实例是阴离子表面活性剂如烷基苯磺酸盐、烷基萘磺酸盐或烷基磺基琥珀酸盐,阳离子表面活性剂如季铵盐(例如苄基三丁基氯化铵),或者非离子或两性表面活性剂如聚氧乙烯表面活性剂和烷基或酰胺基丙基甜菜碱。表面活性剂可在沉淀步骤期间存在或者直到以后才加入。

[0015] 优选的表面活性剂为非离子表面活性剂,实例是羟基芳族化合物的烷氧化物,更特别是具有 2-40 个氧化烯单元的 α -或 β -萘酚烷氧化物,例如具有 2-40 氧乙烯单元的 α -或 β -萘酚乙氧基化物。

[0016] 在一个实施方案中,结晶后,接着在颜料溶解促进剂存在下将为其在水性稀释剂中的含水悬浮液形式的结晶有机颜料熟化。加入的溶解性增强剂通常是有机溶剂。合适的有机溶剂是例如二甲苯、二醇、醇、THF、丙酮、NMP、DMF 和硝基苯。这些溶剂的添加量基于含水颜料悬浮液一般是 0.1-50 重量%。溶剂的最佳量可通过每种溶剂的寻找范围实验确定。一般而言,在有机溶剂存在下将悬浮液于 15℃-沸点温度的温度下搅拌 30 分钟-5 小时,然后通过蒸馏去除有机溶剂。

[0017] 在本发明方法的其它实施方案中,首先将通过沉淀获得的颜料作为固体分离,然后将其分散在可能已经包含表面活性剂或颜料溶解促进剂的水或含水溶剂混合物中,在表面活性剂和/或溶解促进剂存在下将经分散的颜料熟化。还可之后才将表面活性剂或颜料溶解促进剂加入到颜料的含水悬浮液中。

[0018] 表面活性剂和溶解促进剂通常充当结晶调节剂。在熟化过程中,以较小的颜料颗粒为代价生成了较大的颜料颗粒和/或存在颜料颗粒的晶体表面的平滑修复。

[0019] 在所有情况下,结晶和整理过的颜料随后通过过滤含水悬浮液以固体形式分离。

[0020] 可通过本发明方法整理的合适颜料的实例是偶氮、偶氮甲碱、次甲基颜料、蒽醌、酞菁、紫环酮、花、二酮基吡咯并吡咯、硫靛、噻嗪靛、二噁嗪、亚氨基异吲哚啉、亚氨基异吲哚啉酮、喹吖啶酮、黄烷土酮、阴丹酮、蒽素噻啶和喹酞酮颜料。优选的颜料是酞菁、花、喹吖啶酮、阴丹酮、喹酞酮颜料、二噁嗪和二酮基吡咯并吡咯;特别优选的颜料是酞菁、花和阴丹

酮颜料。

[0021] 在茈中,优选 C. I. 颜料红 179 类型的颜料。这些颜料可通过各种方法制备。例如, C. I. 颜料红 179 可通过用甲基化试剂将茈 -3,4,9,10- 四羧酸二酰亚胺甲基化或者通过使茈四羧酸酐与甲胺缩合来制备。优选使用后一种方法。另一种选择是使用通过这两种方法制备的颜料的混合物。还可使用通过这些方法制备的颜料衍生物或所述衍生物的混合物。

[0022] 在某些情况下,另外可能有利的是使用其它结晶调节剂如充当结晶抑制剂的特定聚合物或分散剂。这些分散剂的实例是磺酰胺或者含有磺酸基的颜料衍生物,例如咪唑甲基 - 或吡唑甲基喹吡啶酮颜料磺酸。这些其它结晶调节剂可存在于沉淀步骤中或者直到以后才加入。合适的特定聚合物的实例是聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、聚氨酯、聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮或纤维素衍生物。它们可存在于沉淀步骤中或者直到以后才加入。

[0023] 可接着进行进一步的整理步骤。例如,优选将以固体形式分离的颜料与颜料增效剂混合。所述颜料增效剂通常是上述颜料的含有磺酸根或碳酸根的衍生物或碱性衍生物。颜料增效剂优选为与所述增效剂混合的经整理颜料的磺酸根官能化衍生物。一般而言,颜料增效剂的用量基于全部颜料配制剂为 0.1-15 重量%,优选 0.5-10 重量%。

[0024] 经整理的颜料的平均粒度一般为 10-400nm,优选 20-200nm。

[0025] 通过本发明方法整理的颜料可以在颜料颗粒表面上包含结晶调节剂,即表面活性剂或者其它的结晶调节剂或结晶抑制剂。除已述及的颜料增效剂外,颜料制剂可含量一般是至多 15 重量%的其它添加剂。其它添加剂的实例是润湿剂、消泡剂、抗氧化剂、UV 吸收剂、稳定剂、增塑剂和花纹造型助剂。

[0026] 下面通过实施例阐述本发明。

实施例

[0027] 对比例

[0028] 将 80g 的 C. I. P. B. 60 在 987g 的 96% 浓度硫酸中的溶液搅拌 2 小时,期间使其保持在 25℃ 的温度下。通过混合喷嘴将该溶液与 2.5 份水混合。在此阶段温度上升至 60℃。随后将该体系在 60℃ 下搅拌 30 分钟。过滤悬浮液,并用去离子水洗涤过滤产物,然后在干燥箱中于 80℃ 下真空干燥。然后在咖啡磨中以最大速度将其研磨 20 秒。所得颜料在应用基质如油漆配制剂中兼具有高分散硬度和差流动性。

[0029] 实施例 1

[0030] 通过混合喷嘴将 1 份如在对比例中制备的颜料溶液与 2.5 份水混合。在此阶段温度上升至 60℃。随后将该体系在 60℃ 下搅拌 30 分钟。过滤悬浮液,用去离子水洗涤滤饼。随后在去离子水中再次搅拌该滤饼,将所述分散体引入到夹套反应器中,在 1 小时内加热到 60℃。在此温度下加入 20g 对二甲苯,将所述体系搅拌 2 小时。随后通过在 100℃ 下蒸馏除去二甲苯。然后过滤悬浮液,并用少量水洗涤滤饼,在真空干燥箱中于 80℃ 下进行干燥。所述颜料兼具有低分散粗糙度以及良好的流动性和高透明度。

[0031] 实施例 2

[0032] 通过混合喷嘴将 1 份如在对比例中制备的颜料溶液与 2.5 份水混合。在此阶段温度上升至 60℃。随后将该体系在 60℃ 下搅拌 30 分钟。过滤悬浮液,用去离子水洗涤滤饼。随后在 480 份去离子水中再次搅拌该滤饼。加入 6 份 β -萘酚乙氧基化物 (Lugalvan BNO

12, BASF AG, Ludwigshafen, DE), 将该批物料加热至 85℃并在 85℃下搅拌 5 小时。其后将该批物料过滤, 并用去离子将过滤产品洗涤至中性, 在强制通风箱中于 75℃下进行干燥。所述颜料兼具有低分散粗糙度以及良好的流动性和高透明度。

[0033] 实施例 3

[0034] 重复实施例 2 的程序。随后将 95 份颜料与 5 份 Solsperser 12000 (Noveon) 一起进行研磨。包含该颜料的含水油漆体系的粘度比具有来自实施例 2 的颜料的体系甚至更低。

[0035] 实施例 4

[0036] 通过混合喷嘴将 1 份如在对比例中制备的颜料溶液与 2.5 份水混合。在此阶段温度上升至 60℃。随后将该体系在 60℃下搅拌 30 分钟。加入 6 份 β -萘酚乙氧基化物 (Lugalvan BNO 12, BASF AG, Ludwigshafen, DE), 将该批物料加热至 85℃并在 85℃下搅拌 5 小时, 其后将该批物料过滤, 并用去离子水将过滤产品洗涤至中性, 在强制通风箱中于 75℃下进行干燥。所述颜料兼具有低分散粗糙度以及良好的流动性和高透明度。所述颜料的品质与实施例 2 的颜料品质相同。