

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01105357.7

[43] 公开日 2001 年 8 月 29 日

[11] 公开号 CN 1310203A

[22] 申请日 2001.2.20 [21] 申请号 01105357.7
[71] 申请人 华东理工大学
地址 200237 上海市梅陇路 130 号
共同申请人 辽阳联港染料化工有限公司
[72] 发明人 沈永嘉 许煦 胡莹玉
张忠胜 张志刚

[74] 专利代理机构 华东理工大学专利事务所
代理人 罗大忱

权利要求书 2 页 说明书 5 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 一种合成茈系颜料的方法

[57] 摘要

本发明提供了一种合成茈系颜料的方法。先将茈酐与伯胺在有机羧酸类催化剂的存在下于水溶液中进行反应,得到的颜料粗品用球磨法进行颜料化加工,球磨时加入价格低廉而又十分有效的助磨剂、有机溶剂,和少量茈四酸二酰亚胺衍生物,再对物料进行后整理。获得的颜料成品色光鲜艳、着色力高,在应用介质中易分散。该方法操作简单,反应结束后催化剂的脱除十分方便,催化剂的价格低廉,使用量低,不必考虑回收。

ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种合成花系颜料的方法，包括如下步骤：

(1) 颜料粗品合成：

将花酐与伯胺在催化剂的存在下于 pH 为 3~5 的水溶液中进行反应，花酐与伯胺的摩尔比为：2~4；

所说的催化剂为含 1~5 个碳原子的有机羧酸，加入量为花酐摩尔量的 1~2 倍；

反应结束后水洗除去催化剂即可获得颜料粗品；

(2) 粗品的颜料加工：

得到的颜料粗品利用球磨法进行颜料化加工，球磨时加入助磨剂和有机溶剂；

可用的助磨剂为氯化钠、硫酸钠、碳酸钠及其混合物；

可用的溶剂为二甲苯、石油醚、乙酸乙酯、乙酸丁酯、N,N'-二甲基甲酰胺、正丁醇、异丁醇及其混合物；

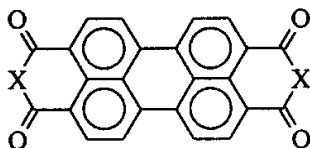
助磨剂及有机溶剂的加入量分别为粗品颜料重量的 2~5 倍和 0.1~0.2 倍；

球磨结束后在含有非离子类表面活性剂的酸性的水介质中进行后整理。

2. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，步骤 (1) 的压力为 0.5-1.0 Mpa，温度为 120-180°C，反应时间为 8~22 小时；花酐与伯胺的摩尔比为 2.2~2.5，所说的催化剂为甲酸、乙酸、氯乙酸、丙酸、丁酸或戊酸中的一种。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征在于，步骤 (2) 粗品的颜料加工时加入花四酸二酰亚胺衍生物，加入量为品颜料重量的 1%~5%。

4. 如权利要求 3 所述的方法，其特征在于，所说的花四酸二酰亚胺衍生物的结构通式为：



其中：X = N-R，R = C₃-C₁₈ 的烷基。

5. 如权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征在于，所说的花系颜料包括 C.I. 颜料

01.02.27

红 149 和 C.I.颜料红 179。

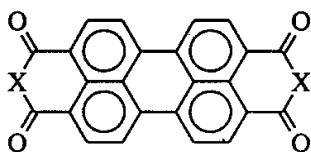
6. 如权利要求 3 所述的方法，其特征在于，所说的花系颜料包括 C.I.颜料红 149 和 C.I.颜料红 179。
7. 如权利要求 4 所述的方法，其特征在于，所说的花系颜料包括 C.I.颜料红 149 和 C.I.颜料红 179。

说明书

一种合成花系颜料的方法

本发明属于精细化工技术领域，涉及一种花（Perylene）系有机颜料的制备方法，尤其是涉及到 C.I. 颜料红 149 和 C.I. 颜料红 179 的制备方法。

由 3,4,9,10-花四甲酸二酐（以下简称花酐）衍生的颜料称为花系颜料，结构通式见式 1：



1

式中，X 代表 O 或 N-R，R 代表 H，CH₃ 或者取代的苯环，苯环上的取代基包括甲基，甲氧基，乙氧基，及偶氮苯基。

花系颜料是一类高性能颜料，所具有的化学稳定性以及应用性能是普通红色颜料不能与之相提并论的，它们的色谱主要为大红、枣红、紫红和棕色，所以它们常常又被称为花红颜料。这类颜料具有极高的耐有机溶剂性和热稳定性，以及很高的耐晒和耐气候牢度。在塑料中有非常高的耐迁移牢度，在油漆中有非常好的耐再涂性能。

花系颜料中两个最典型的品种是 C.I. 颜料红 149 (N,N'-二(3',5'二甲基苯基)花四酸二酐亚胺)和 C.I. 颜料红 179 (N,N'-二甲基花四酸二酐亚胺)，前者是一个艳丽的红色颜料，主要用于塑料的着色。后者是暗红色颜料，主要用于汽车的原始面漆和修补漆。尽管 C.I. 颜料红 179 的化学结构按照《染料索引》是 N,N'-二甲基花四酸二酐亚胺，但在商业上，C.I. 颜料红 179 是一个由 N,N'-二甲基花四酸二酐亚胺与其他化合物组成的混合物。

花系颜料的生产包括两个方面，一是颜料粗品的合成，较常用的方法是在高温下使花酐与脂肪族（或芳香族）伯胺反应，例如，欧洲专利 EP23191 公开了一种合成 C.I. 颜料红 149 方法，按照该方法，C.I. 颜料红 149 的粗品由花酐与

大大过量的 3,5-二甲基苯胺反应制得。由于 3,5-二甲基苯胺的价格相当高昂且又不易回收，在过量的 3,5-二甲基苯胺中进行反应，势必使得生产成本非常高。二是对颜料粗品的颜料化加工，这是因为乍一合成得到的颜料粗品粒子都较为粗大，尚不具有颜料的应用性能。有许多对颜料粗品进行后处理加工的方法，较为常用的方法有：酸溶法、酸涨法和热处理法。但是，用这些方法得到的 C.I. 颜料红 149 和 C.I. 颜料红 179 色光不鲜艳。为了解决色光不鲜艳的问题，美国专利 US4115386 公开了一种合成方法，按照这种方法，在反应开始前，先采用砂磨的工艺将花酐的颗粒在水中磨细到约 $0.1-0.01\mu$ ，然后再进行后续的化学反应。显然采用这种方法在操作上将非常繁琐。有的专利发明人提出（例如美国专利 US4262851），为了提高产品色光的鲜艳度，可以对颜料粗品在水中进行砂磨，由于经过砂磨以后，颜料的颗粒太细，无法通过简单的过滤将水分除去，所以为了得到产品要采用真空干燥的方法将水分除去。显然采用这种方法不仅工艺复杂而且能耗将很高。日本专利 JP6611267 采用球磨的方法对颜料粗品进行颜料化加工，但是他们使用的助磨剂是无水氯化钙。而使用该助磨剂既价格不菲又效果不好，无法得到色光鲜艳的产品。

本发明的目的在于公开一种新的合成花系颜料的方法，此方法包括颜料粗品的合成与颜料化加工，以克服现有技术的上述缺陷。

本发明的技术方案：

按照本发明，上述颜料的合成以及后续的颜料化加工非常简单，包括如下步骤：

（1）颜料粗品合成：

将花酐与伯胺在催化剂的存在下于 pH 为 3~5 的水溶液中进行反应，反应可在常压下进行，为加快反应速度，反应可在压力釜中进行，优选的压力为 0.5-1.0 Mpa，优选的反应温度为 120-180°C，反应时间为 8~22 小时；

花酐与伯胺的摩尔比为：2~4，优选的比例为 2.2~2.5；

所说的催化剂为含 1-5 个碳原子的有机羧酸，优选的为甲酸，乙酸，氯乙酸，丙酸，丁酸，戊酸，加入量为花酐摩尔量的 1~2 倍；

反应结束后水洗除去催化剂即可获得颜料粗品；

（2）粗品的颜料加工：

得到的颜料粗品利用球磨法进行颜料化加工，球磨时借助于一种价格低廉而又十分有效的助磨剂、有机溶剂，最好再加入少量茚四酸二酰亚胺衍生物；

可用的助磨剂为氯化钠、硫酸钠、碳酸钠等及其混合物；

可用的溶剂有二甲苯，石油醚，乙酸乙酯，乙酸丁酯，N,N'-二甲基甲酰胺(DMF)，正丁醇，异丁醇等或它们的混合物；

所说的茚四酸二酰亚胺衍生物为由式 1 所表达的化合物，其中：

$X = N-R$, $R = C_3-C_{18}$ 的烷基；

助磨剂及有机溶剂的加入量分别为粗品颜料重量的 2~5 倍和 0.1~0.2 倍；

茚四酸二酰亚胺衍生物的加入量为粗品颜料重量的 1%~5%；

球磨结束后再在含有表面活性剂的酸性的水介质中进行后整理，可用的表面活性剂主要是非离子类的，包括聚氧化乙烯脂肪醇醚，烷基酚聚氧化乙烯醚，聚氧化乙烯油酸酯，聚 N-乙烯基吡咯烷酮(PVP)等或它们的混合物。

所获得的颜料成品色光鲜艳、着色力高，在应用介质中易分散。

由上述公开的技术方案可见，本发明提供的方法，操作简单，所说的催化剂为含 1-5 个碳原子的有机羧酸，由于反应是在水中进行的，且溶于水，反应结束后催化剂的脱除十分方便，再则这类催化剂的价格非常低廉，且使用量低，不必考虑回收。

以下将通过实施例对本发明作详细的说明。

实施例 1

N,N'-二(3',5'二甲基苯基)茚四酸二酰亚胺(C.I.颜料红 149)的制备。

将 392 克 (1 mol) 茚酐溶解在 6000 mL 10%KOH 的溶液中，加热使其完全溶解，冷却至室温，加入 266 克 (2.2 mol) 3,5-二甲基苯胺，再加入 2mol 的乙酸，混合均匀后将物料转移到 10 L 的压力釜中，密闭，搅拌下升温到 120°C，保温反应 20 h，取样检测，若反应物中茚酐基本已耗尽，则停止反应，冷却到室温，将反应产物取出，过滤除去水分，水洗到中性，此时由于催化剂可溶于水，所以产物中不再含有其他物质，干燥后得 N,N'-二(3',5'二甲基苯基)茚四酸二酰亚胺 568 克 (0.95 mol)，收率 95%。

将经过干燥的 568 克 N,N'-二(3',5'二甲基苯基)茚四酸二酰亚胺放入球磨机中，加入 4500 克钢珠，1700 克氯化钠和硫酸钠的混合物 (1:1) 和 50 毫升二

甲苯与乙酸丁酯 (1:1), 球磨 5-6 h。球磨结束后, 用真空将物料吸出转移到 5680mL 2%HCl 中 (含 1%的聚氧化乙烯脂肪醇醚和聚氧化乙烯油酸酯), 煮沸 1-2 h, 趁热过滤, 水洗到中性, 干燥后经粉碎即得 540 克呈艳丽大红色的 C.I. 颜料红 149, 它非常适宜用于各种塑料着色, 球磨收率 95%。

实施例 2

N,N'-二(3',5'-二甲基苯基)花四酸二酰亚胺 (C.I. 颜料红 149) 的制备。

将 392 克 (1 mol) 花酐溶解在 6000 mL 10%KOH 的溶液中, 加热使其完全溶解, 冷却至室温, 加入 266 克 (2.2 mol) 3,5-二甲基苯胺, 再加入 2mol 甲酸, 混合均匀后将物料转移到 10 L 的压力釜中, 密闭, 搅拌下升温到 180°C, 保温反应 10 h, 取样检测, 若反应物中花酐基本已耗尽, 则停止反应, 冷却到室温, 将反应产物取出, 过滤除去水分, 水洗到中性, 此时由于催化剂可溶于水, 所以产物中不再含有其他物质, 干燥后得 N,N'-二(3',5'-二甲基苯基)花四酸二酰亚胺 568 克 (0.95 mol), 收率 95%。

将经过干燥的 568 克 N,N'-二(3',5'-二甲基苯基)花四酸二酰亚胺放入球磨机中, 加入 4500 克钢珠, 1700 克氯化钠和硫酸钠的混合物 (1:1) 和少量 N,N'-二丁基花四酸二酰亚胺, 球磨 5-6 h。球磨结束后, 用真空将物料吸出转移到 5680mL 2%HCl 中 (含 1%PVP 与聚氧化乙烯油酸酯), 煮沸 1-2 h, 趁热过滤, 水洗到中性, 干燥后经粉碎即得 540 克呈艳丽大红色的 C.I. 颜料红 149, 它十分松散, 非常适宜用于各种塑料着色, 球磨收率 95%。

实施例 3

N,N'-二甲基花四酸二酰亚胺 (C.I. 颜料红 179) 的制备。

将 392 克 (1 mol) 花酐溶解在 6000 mL 10%KOH 的溶液中, 加热使其完全溶解, 冷却至室温, 加入 193 克 (40%含量, 2.5 mol) 甲胺水溶液, 再加入 2mol 乙酸, 混合均匀后将物料转移到 10 L 压力釜中, 密闭, 搅拌下升温到 150°C, 保温反应 10 h, 取样检测, 若反应物中花酐基本已耗尽, 则停止反应, 冷却到室温, 将反应产物取出, 过滤除去水分, 水洗到中性, 此时由于催化剂可溶于水, 所以产物中不再含有其他物质, 干燥后得 N,N'-二甲基花四酸二酰亚胺 409 克 (0.98 mol), 收率 98%。

将经过干燥的 409 克 N,N'-二甲基花四酸二酰亚胺放入球磨机中, 加入 3300

克钢珠和 1230 克氯化钠，再加入 30 克 N,N'-二异丙基萘四酸二酰亚胺，球磨 5-6 h。球磨结束后，用真空将物料吸出转移到 4000 ml 2% HCl 中（含 1% PVP 与烷基酚聚氧化乙烯醚），煮沸 1-2 h，趁热过滤，水洗到中性，干燥后经粉碎即得 388 克呈紫酱色的 C.I. 颜料红 179，非常适宜用于汽车原始面漆和修补漆，球磨收率 95%。

实施例 4

N,N'-二甲基萘四酸二酰亚胺（C.I. 颜料红 179）的制备。

将 392 克（1 mol）萘酐溶解在 6000 mL 10% KOH 的溶液中，加热使其完全溶解，冷却至室温，加入 193 克（40% 含量，2.5 mol）甲胺水溶液，再加入 2 mol 甲酸，混合均匀后将物料转移到 10 L 压力釜中，密闭，搅拌下升温到 180°C，保温反应 2 h，取样检测，若反应物中萘酐基本已耗尽，则停止反应，冷却到室温，将反应产物取出，过滤除去水分，水洗到中性，此时由于催化剂可溶于水，所以产物中不再含有其他物质，干燥后得 N,N'-二甲基萘四酸二酰亚胺 409 克（0.98 mol），收率 98%。

将经过干燥的 409 克 N,N'-二甲基萘四酸二酰亚胺放入球磨机中，加入 3300 克钢珠和 1230 克氯化钠，再加入 30 克 N,N'-二正丁基萘四酸二酰亚胺和 50 毫升二甲苯和乙酸乙酯混合溶剂（1:1），球磨 5-6 h。球磨结束后，用真空将物料吸出转移到 4000 ml 2% HCl 中（含 1% PVP 与聚氧化乙烯油酸酯），煮沸 1-2 h，趁热过滤，水洗到中性，干燥后经粉碎即得 388 克呈紫酱色的 C.I. 颜料红 179，十分松散，非常适宜用于汽车原始面漆和修补漆，球磨收率 95%。

实施例 5

采用与实施例 4 相同的方法，以乙酸丁酯取代过程中的混合溶剂，以 PVP 取代多元表面活性剂，干燥后经粉碎即得 388 克呈紫酱色的 C.I. 颜料红 179，非常适宜用于汽车原始面漆和修补漆，球磨收率 95%。