

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C09B 57/00 (2006.01)



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200480008017.6

[43] 公开日 2006年4月26日

[11] 公开号 CN 1764700A

[22] 申请日 2004.2.24

[21] 申请号 200480008017.6

[30] 优先权

[32] 2003.3.27 [33] DE [31] 10313701.7

[86] 国际申请 PCT/EP2004/001799 2004.2.24

[87] 国际公布 WO2004/085542 德 2004.10.7

[85] 进入国家阶段日期 2005.9.26

[71] 申请人 科莱恩有限公司

地址 德国美因河畔法兰克福

[72] 发明人 H·黑克曼 A·魏斯

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商
标事务所
代理人 刘明海

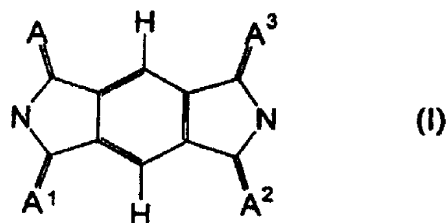
权利要求书 3 页 说明书 15 页

[54] 发明名称

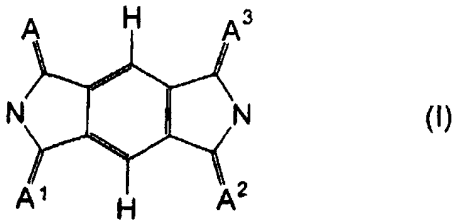
基于苯并二吡咯的杂环着色剂

[57] 摘要

本发明涉及通式(I)的化合物,其中A表示通式(II)环状化合物的二价基团,其中B表示脂环族或杂环基团,并且A¹、A²和A³相同或不同,并且具有A的含义或者表示=NR,其中R表示氢,未取代或被1、2、3或4个选自卤素、R⁰、OR⁰、SR⁰、NH₂、NHR⁰、NR₂⁰、NO₂、COOH、COOR⁰、CONH₂、CONHR⁰、CONR₂⁰、CN、SO₃H、SO₂(OR⁰)、SO₂R⁰的基团取代的或者被具有1、2或3个选自N、O和S的杂原子的5-到7-元杂芳族基团取代的苯基;具有1、2或3个选自N、O和S的杂原子的5-到7-元杂芳族基团;NH₂、NHR⁰、NR₂⁰、NHCONH₂或NHCONHR⁰,其中R⁰表示C₁-C₁₈-烷基或C₆-C₂₄-芳基。



1、通式(I)的化合物:



5 其中 A 表示通式(II)的环状化合物的二价基团



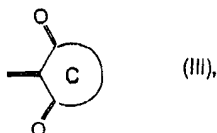
其中 B 表示脂环族或杂环基团, 并且 A^1 、 A^2 和 A^3 相同或不同, 并且具有 A 的含义或者表示 $=NR$, 其中 R 表示氢, 未取代或被 1、2、3 或 4 个选自卤素、 R^0 、 OR^0 、 SR^0 、 NH_2 、 NHR^0 、 NR_2^0 、 NO_2 、 $COOH$ 、 $COOR^0$ 、 $CONH_2$ 、 $CONHR^0$ 、 $CONR_2^0$ 、 CN 、 SO_3H 、 $SO_2(OR^0)$ 、 SO_2R^0 的基团取代的或者被具有 1、2 或 3 个选自 N、O 和 S 的杂原子的 5-到 7-元杂芳族基团取代的苯基; 具有 1、2 或 3 个选自 N、O 和 S 的杂原子的 5-到 7-元杂芳族基团; NH_2 、 NHR^0 、 NR_2^0 、 $NHCONH_2$ 或 $NHCONHR^0$, 其中 R^0 表示 C_1-C_{18} -烷基或 C_6-C_{24} -芳基。

15 2、根据权利要求 1 的化合物, 其特征在于, 基团 A^1 、 A^2 和 A^3 之一具有 A 的含义。

3、根据权利要求 1 的化合物, 其特征在于, 基团 A^1 、 A^2 和 A^3 中的两个具有 A 的含义。

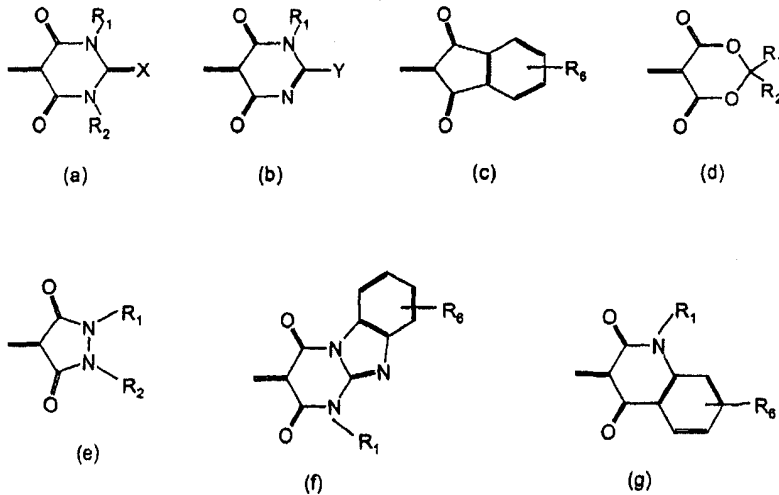
4、根据权利要求 1 的化合物, 其特征在于, A^1 、 A^2 和 A^3 具有 A 的含义。

20 5、根据权利要求 1 到 4 中至少一项的化合物, 其特征在于, A 表示通式(III)的环状化合物的二价基团



其中 C 表示脂环族或杂环基团。

6、根据权利要求 1 到 5 中至少一项的化合物，其特征在于，A 表示式 (a) 到 (g) 的二价基团，



5 其中 R_1 和 R_2 彼此独立地表示氢、 C_1-C_{25} -烷基、 C_5-C_{12} -环烷基、 C_6-C_{24} -芳基、 C_1-C_{25} -烷基-(C_6-C_{10} -芳基)、具有 1、2 或 3 个选自 N、O 和 S 的杂原子的 5-到 7-元杂芳族基团、 $-(CH_2)_n-COR_3$ 或 $-(CH_2)_m-OR_4$ ，

其中 R_3 表示羟基、氨基，或者表示未取代的或被羟基或氨基取代一次或多

10 次的 C_1-C_{25} -烷氧基、 C_1-C_{25} -烷基氨基、二(C_1-C_{25} -烷基)氨基、 C_6-C_{24} -芳基氨基、

二(C_6-C_{24} -芳基)氨基、 C_1-C_{25} -烷基-(C_6-C_{10} -芳基)氨基或 C_2-C_{24} -烯氧基；

R_4 表示氢或 $-CO-(C_1-C_{25}-烷基)$ ，和

n 和 m 彼此独立地表示 0 到 6 的整数，

并且其中在 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 中，C-C 单元也可被醚单元 C-O-C 所替代；

X 表示 =O、=S 或 =NR₅，其中 R_5 具有与 R_1 或 R_2 相同的含义；

15 Y 表示氢、 R_2 、 OR_2 、 SR_2 、NHCN 或 NR_2R_5 ；

并且 R_6 表示氢、卤素、CN、 R_2 、 OR_2 、 SR_2 、 NR_2R_5 、 NO_2 、 $SO_2(OR_2)$ 、 SO_2R_2 、 $SO_2NR_2R_5$ 或 $PO_2(OR_2)$ 。

7、根据权利要求 6 的化合物，其特征在于， R_1 和 R_2 表示氢、 C_1-C_{18} -烷基、 C_5-C_6 -环烷基、 C_6-C_{10} -芳基、苄基、吡啶基、吡咯基、噻吩基、咪唑基、噁唑基、噻唑基、嘧啶基、羟基羰基- C_0-C_6 -烷基、 C_1-C_{18} -烷氧基羰基- C_0-C_6 -烷基、氨基羰基- C_0-C_6 -烷基、 C_1-C_{18} -烷基氨基羰基- C_0-C_6 -烷基、 C_6-C_{10} -芳基氨基羰基- C_0-C_6 -烷基、二(C_1-C_{18} -烷基)氨基羰基- C_0-C_6 -烷基、 C_1-C_{18} -烷基- C_6-C_{10} -芳基氨基羰基

-C₆-C₆-烷基或二(C₆-C₁₀-芳基)氨基羰基-C₆-C₆-烷基。

8、根据权利要求6或7的化合物，其特征在于，R₃表示羟基、C₁-C₁₈-烷氧基、C₁-C₁₈-烷基氨基、二(C₁-C₁₈-烷基)氨基、苄基氨基、C₆-C₁₀-芳基氨基、二(C₆-C₁₀-芳基)氨基或(C₂-C₁₈)-烯氧基。

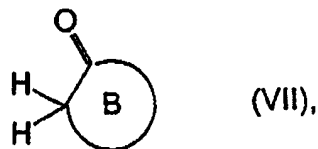
- 5 9、根据权利要求6到8中一项或多项的化合物，其特征在于，R₆表示氢、Cl、Br、C₁-C₁₈-烷基、C₅-C₆-环烷基、苄基、C₆-C₁₀-芳基、吡啶基、吡咯基、噻吩基、咪唑基、噁唑基、噻唑基、嘧啶基、C₁-C₁₈-烷氧基、C₆-C₁₀-芳氧基、C₁-C₁₈-烷基硫基、C₆-C₁₀-芳基硫基、C₁-C₁₈-烷基氨基、C₆-C₁₀-芳基氨基、二(C₁-C₁₈-烷基)氨基、C₁-C₁₈-烷基-C₆-C₁₀-芳基氨基、二(C₆-C₁₀-芳基)氨基、SO₃H、C₁-C₁₈-烷氧基
- 10 磺酰基、C₁-C₁₈-烷基磺酰基或二(C₁-C₁₈-烷基)氨基磺酰基。

10、制备权利要求1到9中至少一项的化合物的方法，其特征在于，在溶剂或溶剂混合物中，在碱性到中性条件下，在-20到120℃的温度下，1,2,4,5-四氟基苯与至少2当量氨和/或醇盐MOR₇进行反应，

- 15 其中M表示钠或钾，R₇表示C₁-C₁₈-烷基或-(CH₂)_m-OH，并且m表示1到6的整数，C-C单元也可被醚单元C-O-C替代，

生成四-、三-、二-或单亚氨基取代的苯并二吡咯，

该化合物在溶剂或溶剂混合物中，在中性到酸性条件下，与至少1当量的式(VII)环状化合物，



- 20 和非必要的最多3当量的H₂NR反应。

11、根据权利要求1到9中至少一项的化合物用于将有机或无机、高分子量或低分子量材料进行染色或着色的用途。

12、根据权利要求11的用途，作为着色剂，用于电子照相调色剂和显影剂，用于滤色器，用于电子油墨，以及用于光学数据存储用的光学层中。

- 25 13、一种组合物，其含有一种有机或无机、高分子量或低分子量材料，和至少一种在权利要求1到9中一项或多项中定义的化合物，该化合物的量为0.005~70重量%，基于有机或无机材料计。

基于苯并二吡咯的杂环着色剂

5 本发明涉及新型有机颜料和染料。

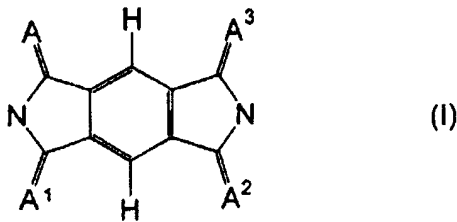
在着色剂领域，市场不断需求新的色彩，其具有高的耐迁移牢度和耐光牢度、良好的热稳定性和高的着色力，以及在颜料情况下，还具有高的耐溶剂牢度。

在 Angew. Chem. 1987, 99(10), 第 1068-1070 页中描述了盐状化合物，
10 其含有 2, 2', 2'', 2'''-苯并[1, 2-c: 4, 5-c']二吡咯-1, 3, 5, 7(2H, 6H)-四叉基
(yliden)四-丙二腈的二阴离子。这些化合物及其原料由耗费的合成路线获得。
由于其坚牢度低，这些化合物不适合用作着色剂。

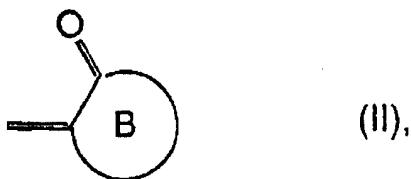
本发明的目的是寻找用于将有机或无机、高分子量或低分子量，特别是高
分子量有机材料染色或着色的新型着色剂，其由可容易得到的中间产物为原料。

15 现已发现，该目的出人意料地通过式(I)的化合物得以实现。

因此，本发明提供通式(I)的化合物：



其中 A 表示通式(II)的环状化合物的二价基团

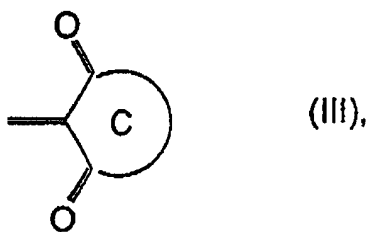


20 其中 B 表示脂环族或杂环基团，并且 A¹、A²和 A³相同或不同，并且具有 A
的含义或者表示=NR，其中 R 表示氢，未取代或被 1、2、3 或 4 个选自卤素、R⁰、
OR⁰、SR⁰、NH₂、NHR⁰、NR₂⁰、NO₂、COOH、COOR⁰、CONH₂、CONHR⁰、CONR₂⁰、CN、SO₃H、
SO₂(OR⁰)、SO₂R⁰的基团取代的或者被具有 1、2 或 3 个选自 N、O 和 S 的杂原子的
5-到 7-元杂芳族基团取代的苯基；具有 1、2 或 3 个选自 N、O 和 S 的杂原子的
25 5-到 7-元杂芳族基团；NH₂、NHR⁰、NR₂⁰，NHCONH₂或 NHCONHR⁰，其中 R⁰表示 C₁-C₁₈-

烷基或 C_6-C_{24} -芳基。

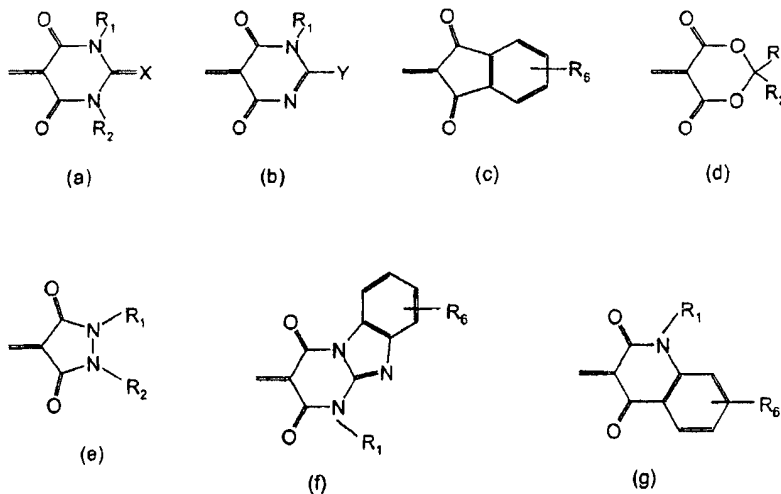
5 优选这样的式(I)化合物, 其中基团 A^1 、 A^2 和 A^3 之一, 特别优选 A^2 或 A^3 , 具有 A 的含义。还优选这样的式(I)化合物, 其中基团 A^1 、 A^2 和 A^3 中的两个, 特别优选 A^1 和 A^2 , 具有 A 的含义。还优选这样的式(I)化合物, 其中 A^1 、 A^2 和 A^3 具有 A 的含义。

特别优选这样的通式(I)化合物, 其中 A 表示通式(III)环状化合物的二价基团



其中 C 表示脂环族或杂环基团。

10 更特别优选这样的通式(I)化合物, 其中 A 表示式(a)到(g)的二价基团,



其中 R_1 和 R_2 彼此独立地表示氢、 C_1-C_{25} -烷基、 C_5-C_{12} -环烷基、 C_6-C_{24} -芳基、 C_1-C_{25} -烷基-(C_6-C_{10} -芳基)、具有 1、2 或 3 个选自 N、O 和 S 的杂原子的 5-到 7-元杂芳族基团、 $-(CH_2)_n-COR_3$ 或 $-(CH_2)_m-OR_4$,

15 其中 R_3 表示羟基、氨基, 或者表示未取代的或被羟基或氨基取代一次或多次, 例如 1 次、2 次、3 次或 4 次的 C_1-C_{25} -烷氧基、 C_1-C_{25} -烷基氨基、二(C_1-C_{25} -烷基)氨基、 C_6-C_{24} -芳基氨基、二(C_6-C_{24} -芳基)氨基、 C_1-C_{25} -烷基-(C_6-C_{10} -芳基)氨基或 C_2-C_{24} -烯氧基;

R_4 表示氢或 $-CO-(C_1-C_{25}-烷基)$ ，和

n 和 m 彼此独立地表示0到6的整数，优选1到4的整数，

并且其中在 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 中，C-C单元也可被醚单元C-O-C所替代；

X 表示 $=O$ 、 $=S$ 或 $=NR_5$ ，其中 R_5 具有与 R_1 或 R_2 相同的含义；

5 Y 表示氢、 R_2 、 OR_2 、 SR_2 、 $NHCN$ 或 NR_2R_5 ；

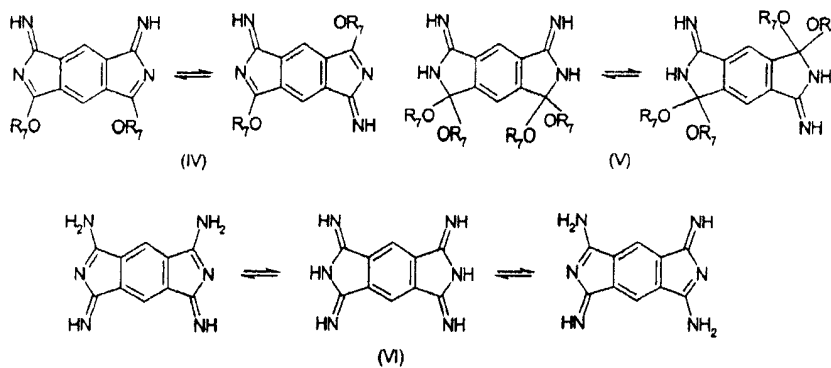
并且 R_6 表示氢、卤素、 CN 、 R_2 、 OR_2 、 SR_2 、 NR_2R_5 、 NO_2 、 $SO_2(OR_2)$ 、 SO_2R_2 、 $SO_2NR_2R_5$ 或 $PO_2(OR_2)$ 。

R_1 和 R_2 特别优选是氢、 $C_1-C_{18}-烷基$ 、 $C_5-C_6-环烷基$ 、 $C_6-C_{10}-芳基$ 、苄基、吡啶基、吡咯基、噻吩基、咪唑基、噁唑基、噻唑基、嘧啶基、羟基羰基- C_0-C_6- 10 烷基、 $C_1-C_{18}-烷氧基羰基-C_0-C_6-烷基$ 、氨基羰基- $C_0-C_6-烷基$ 、 $C_1-C_{18}-烷基氨基羰基-C_0-C_6-烷基$ 、 $C_6-C_{10}-芳基氨基羰基-C_0-C_6-烷基$ 、二($C_1-C_{18}-烷基$)氨基羰基- $C_0-C_6-烷基$ 、 $C_1-C_{18}-烷基-C_6-C_{10}-芳基氨基羰基-C_0-C_6-烷基$ 和二($C_6-C_{10}-芳基$)氨基羰基- $C_0-C_6-烷基$ 。

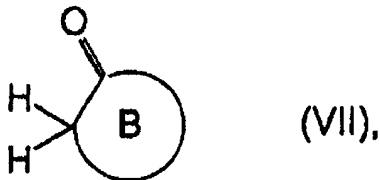
R_3 特别优选是羟基、 $C_1-C_{18}-烷氧基$ 、 $C_1-C_{18}-烷基氨基$ 、二($C_1-C_{18}-烷基$)氨基、15 苄基氨基、 $C_6-C_{10}-芳基氨基$ 、二($C_6-C_{10}-芳基$)氨基或(C_2-C_{18})-烯氧基。

R_6 特别优选是氢、Cl、Br、 $C_1-C_{18}-烷基$ 、 $C_5-C_6-环烷基$ 、苄基、 $C_6-C_{10}-芳基$ 、吡啶基、吡咯基、噻吩基、咪唑基、噁唑基、噻唑基、嘧啶基、 $C_1-C_{18}-烷氧基$ 、 $C_6-C_{10}-芳氧基$ 、 $C_1-C_{18}-烷基硫基$ 、 $C_6-C_{10}-芳基硫基$ 、 $C_1-C_{18}-烷基氨基$ 、 $C_6-C_{10}-芳基氨基$ 、二($C_1-C_{18}-烷基$)氨基、 $C_1-C_{18}-烷基-C_6-C_{10}-芳基氨基$ 、二($C_6-C_{10}-芳基$)氨基、20 SO_3H 、 $C_1-C_{18}-烷氧基磺酰基$ 、 $C_1-C_{18}-烷基磺酰基$ 和二($C_1-C_{18}-烷基$)氨基磺酰基。

本发明另外提供一种制备通式(I)化合物的方法，该方法是通过在溶剂或溶剂混合物中，在碱性到中性条件下，在-20到120℃，优选0到100℃，特别优选20到80℃温度下，1,2,4,5-四氟基苯与至少2当量氨和/或醇盐 MOR_7 进行反应，其中M表示钠或钾， R_7 表示 $C_1-C_{18}-烷基$ 或 $-(CH_2)_m-OH$ ，并且 m 表示1到6的25 整数，C-C单元也可被醚单元C-O-C替代，例如甲醇钠、乙醇钠、戊醇钠、甲醇钾或叔丁醇钾，生成四-、三-、二-或单亚氨基取代的苯并二吡咯，其可带有0到5个烷氧基取代基，由以下式(IV)、(V)或(VI)化合物示例性地表示：



以上化合物随后经中间分离后或未经中间分离,而在溶剂或溶剂混合物中,在中性到酸性条件下,优选在诸如甲酸、乙酸和丙酸的有机酸或者诸如硫酸、盐酸和磷酸的无机酸存在下,并且适当地在 10 到 250°C,特别是 20 到 200°C,特别优选 30 到 150°C 的温度下,与至少 1 当量式 (VII) 环状化合物,



和任选最多 3 当量的 H_2NR 反应,其中 R 具有上文所述含义。

适当地,本发明的反应在诸如甲醇、乙醇、二醇、二氯甲烷、氯仿、二甲基甲酰胺、N-甲基-吡咯烷酮、甲苯、单-、二-或三氯苯的一种溶剂或其混合物存在下进行。

根据本发明的通式 (I) 化合物用于将有机或无机、高分子量或低分子量,特别是高分子量有机材料进行染色或着色。

根据其取代基类型和待染色的高分子量有机材料的类型,本发明化合物可用作可溶于聚合物的染料或用作颜料。后一种情况下有利的是,在合成中产生的产物(粗颜料)通过在有机溶剂中和在升高的温度下,例如在 60 到 200°C,特别是在 70 到 150°C,优选在 75 到 100°C 下进行后处理,而转化为经常具有进一步改善的颜料性能的细分散形式。该后处理优选与研磨或捏合操作组合。

本发明的着色剂突出地适合将高分子量材料染色,该高分子量材料可以是有机或无机特性的,且是塑料(Kunststoffe)和/或天然材料。其例如可以是天然树脂、干性油、橡胶或酪蛋白。但也可以是改性的天然材料,例如氯橡胶、油改性的醇酸树脂、粘胶纤维、纤维素衍生物,如纤维素酯或纤维素醚,特别

是全合成的有机聚合物(塑料),其可通过加成聚合、缩聚或聚加成而得到。由加成聚合制得的塑料种类中可特别地提及如下材料:聚烯烃,例如聚乙烯、聚丙烯、聚异丁烯,和取代的聚烯烃,如聚苯乙烯、聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、聚乙烯醇缩醛、聚丙烯腈、聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、聚丙烯酸酯和聚甲基丙烯酸酯或聚丁二烯,及其共聚物。

由聚加成和缩聚制得的塑料种类中可提及如下材料:聚酯、聚酰胺、聚酰亚胺、聚碳酸酯、聚氨酯、聚醚、聚缩醛,以及甲醛与苯酚的缩合产物(酚醛塑料)和甲醛与脲、硫脲和蜜胺的缩合产物(氨基塑料)。此外也可以是硅酮或硅树脂。

这样的高分子量材料可以单独或以塑料本体、熔体或者纺丝溶液形式的混合物存在。其也可以其单体形式或以聚合状态以溶解形式作为漆或印刷油墨用的成膜剂或粘结剂形式存在,例如亚麻油清漆、硝基纤维素、醇酸树脂、蜜胺树脂和甲醛树脂或丙烯酸树脂。

因此,本发明的化合物适合作为着色剂用于油基或水基的油漆中、不同种类涂料中,伪装漆,用于纺丝染色,用于将塑料加以本体染色或着色,适合于用于制图行业的印刷油墨,例如在纸-、纺织品-或装饰印刷中,在纸的本体染色中,适合于制备水基或非水基的油墨、喷墨油墨,微乳液油墨和按照热熔法操作的油墨。

本发明的化合物也适合作为电子照相调色剂和显影剂,例如单组分或双组分粉末调色剂(也称为单组分或双组分显影剂)、磁性调色剂、液体调色剂、胶乳调色剂、聚合调色剂以及特种调色剂中的着色剂。

典型的调色剂粘结剂是单独或组合使用的加成聚合-、聚加成-和缩聚树脂,例如苯乙烯-、苯乙烯丙烯酸酯-、苯乙烯丁二烯-、丙烯酸酯-、聚酯-、酚醛-环氧树脂、聚砜、聚氨酯,以及聚乙烯和聚丙烯,其还可含有其他成分,例如电荷控制剂、蜡或流动助剂,或后续用这些添加剂进行改性。

此外,本发明化合物还适合作为粉末和粉末涂料中,特别是可摩擦电或动电喷涂的粉末涂料中的着色剂,所述涂料用于涂覆例如由金属、木材、塑料、玻璃、陶瓷、混凝土、纺织品材料、纸或橡胶制成的物体的表面。

作为粉末涂料树脂,通常使用环氧树脂、含羧基-和羟基的聚酯树脂、聚氨酯-和丙烯酸树脂,其与常规的固化剂一起使用。也可使用树脂的组合。例如经

常使用环氧树脂与含羧基-和羟基的聚酯树脂的组合。典型的固化剂组分(依赖于树脂体系)例如是酸酐、咪唑以及双氰胺及其衍生物、封端的异氰酸酯、双酰基氨基甲酸酯、酚醛和蜜胺树脂、异氰脲酸三缩水甘油酯、噁唑啉和二羧酸。

此外,本发明的化合物适合作为油墨,优选喷墨油墨(例如水基或非水基)、
5 微乳液油墨以及在按照热熔法操作的那些油墨中的着色剂。

喷墨油墨通常含有总计 0.5~15 重量%, 优选 1.5~8 重量% (以干重计算) 的一种或多种本发明化合物。

微乳液油墨基于有机溶剂、水和任选的一种附加的助水溶性物质(界面介
10 质)。微乳液油墨含有 0.5~15 重量%, 优选 1.5~8 重量%一种或多种本发明的
化合物, 5~99 重量%水和 0.5~94.5 重量%有机溶剂和/或助水溶性化合物。

“溶剂基”喷墨油墨优选含有 0.5~15 重量%一种或多种本发明的化合物,
85~99.5 重量%有机溶剂和/或助水溶性化合物。

热熔油墨大多数基于蜡、脂肪酸、脂肪醇或磺酰胺, 其在室温下是固态,
15 加热时是液态, 其中, 优选的熔融范围在约 60°C和约 140°C之间。热熔喷墨油
墨例如主要由 20~90 重量%蜡和 1~10 重量%一种或多种本发明的化合物组成。
此外, 还可含有 0~20 重量%一种附加的聚合物(作为“染料溶剂”)、0~5 重量
%分散助剂、0~20 重量%粘度改进剂、0~20 重量%增塑剂、0~10 重量%粘性添
加剂、0~10 重量%透明度稳定剂(例如防止蜡的结晶)以及 0~2 重量%抗氧化剂。

此外, 本发明的化合物还适合作为着色剂用于滤色器, 所述滤色器既可以
20 是用于加法色生成也可以是用于减法色生成, 以及作为着色剂用于电子油墨(e-
油墨)或“电子纸”(“e-纸”)。

在制备所谓的滤色器(既可以是反射性的也可以是透光的滤色器)时, 将
颜料以糊剂形式或作为在合适的粘结剂(丙烯酸酯、丙烯酸类酯、聚酰亚胺、聚
25 乙烯醇、环氧树脂、聚酯、蜜胺、明胶、酪蛋白)中着色的光刻胶涂覆到各自 LCD-
构件(例如 TFT-LCD=薄膜晶体管液晶显示器, 或者如((S) TN-LCD=(超)扭转的向
列型-LCD)上。对于稳定的糊剂或着色的光刻胶而言, 除了高的热稳定性外, 高
的颜料纯度也是前提条件。此外, 还可以是通过喷墨印刷法或其他合适的印刷
法涂覆经着色的滤色器。

此外, 本发明还涉及根据本发明的着色剂在用于光学数据存储, 优选用于
30 使用激光以记录数据的光学数据存储的光学层中的用途。该应用必需的着色剂

在应用介质中的溶解性可通过取代基的类型和数量进行调节。

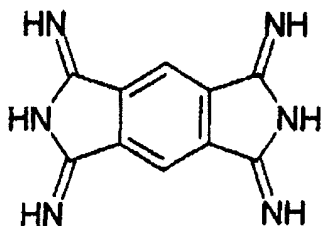
本发明的化合物还适合作为化妆品中的着色剂，用于将种子染色，并用于将矿物油、润滑脂和蜡染色。

5 根据本发明化合物的取代基的类型，所得的染色表现出良好的耐热牢度、耐光牢度和耐气候老化牢度、耐化学品稳定性以及很好的涂布性能，例如耐结晶牢度和耐分散牢度，特别是其耐迁移牢度、耐渗色牢度、耐再涂牢度和耐溶剂牢度。作为可溶于聚合物的染料使用的化合物自然只具有很小的或有限的耐

10 本发明另外提供一种组合物，其含有一种有机或无机、高分子量或低分子量的，特别是高分子量的有机材料，和至少一种染色有效量的本发明化合物，通常为 0.005 ~ 70 重量%，特别是 0.01 ~ 10 重量%，基于有机或无机材料计。

实施例

苯并[1,2-c:4,5-c']二吡咯-1,3,5,7(2H,6H)-四亚胺的制备



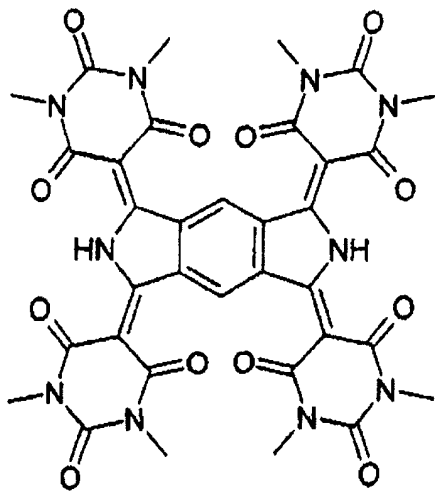
15

在 55-60°C 下，将氨气通入 20.0g 1,2,4,5-四氟基苯在 500mL 乙二醇中的混合物中，直到反应物完全反应(通过薄层色谱控制)。将混合物冷却到 20°C，并再搅拌 4h。吸滤产物，用乙二醇和丙酮洗涤。在 20°C 下在真空下干燥后，得到 23.4g (理论值的 98%) 上式的米色粉末。

20

MS (m/e): 213 [M+H]⁺

实施例 1: 5,5',5'',5'''-苯并[1,2-c:4,5-c']二吡咯-1,3,5,7(2H,6H)-四叉基四-1,3-二甲基-2,4,6-三氧代-四氢嘧啶



a) 将 5.3g 苯并[1,2-c:4,5-c']二吡咯-1,3,5,7 (2H, 6H) -四亚胺 和 23.4g 1,3-二甲基巴比土酸在室温下在 225ml 冰乙酸中首先搅拌 30 分钟, 然后加热 6 小时至沸腾。将悬浮液冷却到室温, 过滤, 相继用冰乙酸、甲醇和热水(约 90℃)洗涤, 随后在 60℃下干燥。产量为 13.2g (理论值的 69%) 上式的橙色粉末。

熔点: >300℃

MALDI (m/e): 768 [M-H]⁻

¹H-NMR (D₂SO₄): 9.34 (s, 2H), 2.73 (s, 24H)

b) 11.3g 1,2,4,5-四氟基苯和 3.0g 甲醇钠溶液(30%, 在甲醇中)在 340ml 甲醇中的悬浮液在室温下搅拌 16 小时。在加入 6.8g 冰乙酸和 43.4g 1,3-二甲基巴比土酸后, 将反应混合物在室温下加热 24 小时, 随后加热 6 小时至沸腾。将悬浮液冷却到室温, 并过滤。粗产物在 250ml 冰乙酸中在沸点温度下搅拌 15 分钟以纯化, 热吸滤, 相继用冰乙酸和热水(约 90℃)洗涤, 随后在 60℃下干燥。产量为 43.2g (理论值的 89%) 上式的橙色粉末。

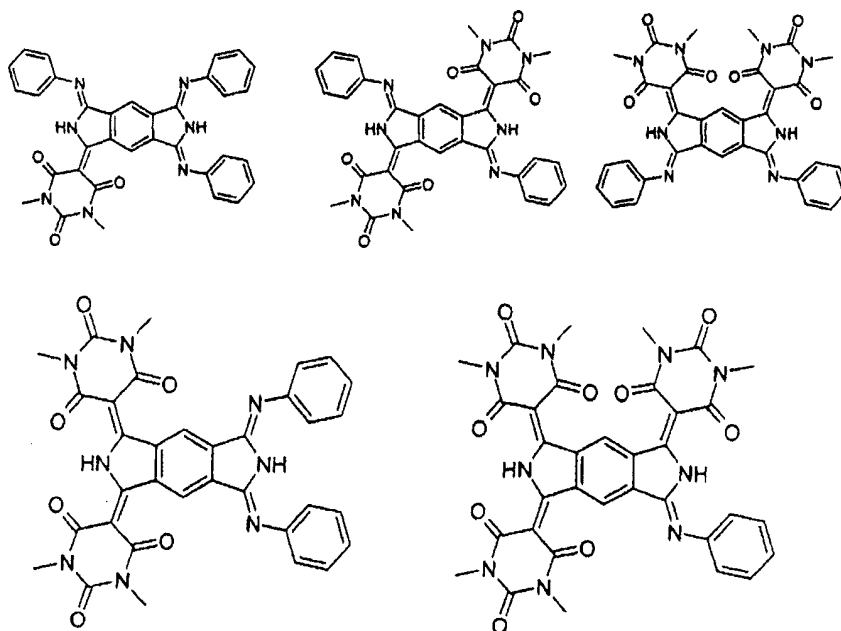
熔点: >300℃

MALDI (m/e): 768 [M-H]⁻

实施例 2: 苯并[1,2-c:4,5-c']二吡咯-1,3,5,7 (2H, 6H) -四亚胺与苯胺和 1,3-二甲基巴比土酸的反应

将 5.3g 苯并[1,2-c:4,5-c']二吡咯-1,3,5,7 (2H, 6H) -四亚胺和 7.0g 苯胺在 150ml 冰乙酸中在室温下搅拌 24 小时, 在加入 7.8g 1,3-二甲基巴比土

酸后，将混合物加热 6 小时至沸腾。将悬浮液冷却到室温，过滤，相继用冰乙酸、甲醇和热水(约 90℃)洗涤，随后在 60℃下干燥。产量为 9.26g 下式的混合物的橙色粉末：



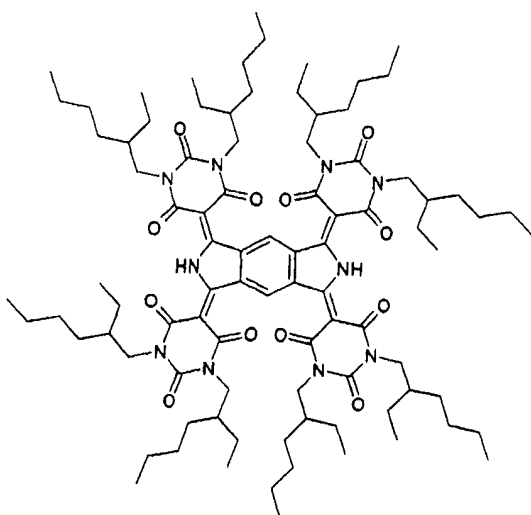
5

熔点: >300℃

MALDI (m/e): 644, 707, 770 [M+H]⁺

10 实施例 3: 5,5',5'',5'''-苯并[1,2-c:4,5-c']二吡咯-1,3,5,7(2H,6H)-四叉基四-1,3-双-(2-乙基己基)-2,4,6-三氧代-四氢嘧啶

15 将 1.06g 苯并[1,2-c:4,5-c']二吡咯-1,3,5,7(2H,6H)-四亚胺和 8.48g 1,3-双-(2-乙基己基)-巴比土酸在由 90mL 甲醇和 30mL 冰乙酸形成的混合物中在室温下搅拌 24 小时。然后过滤悬浮液，用甲醇、然后用热水(约 90℃)洗涤，并在 60℃下干燥。通过柱色谱，经硅胶，使用甲苯和己烷组成的展开剂混合物进行纯化。产量为 1.20g (理论值的 15%) 下式的红色粉末

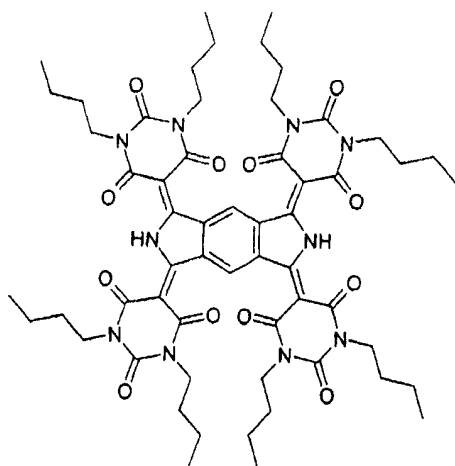


熔点: 113-115°C

MS (m/e): 1554 [M-H]⁻

- 5 实施例 4: 5,5',5'',5'''-苯并[1,2-c:4,5-c']二吡咯-1,3,5,7(2H,6H)-四叉基四-1,3-二丁基-2,4,6-三氧代-四氢嘧啶

10 将 1.06g 苯并[1,2-c:4,5-c']二吡咯-1,3,5,7(2H,6H)-四亚胺和 6.01g 1,3-二丁基巴比土酸在由 10mL 冰乙酸和 40mL 甲苯形成的混合物中在室温下搅拌 24 小时, 然后回流搅拌 6 小时。冷却后过滤该悬浮液, 用冰乙酸、甲醇和热水(约 90°C)洗涤, 并在 60°C 下干燥。产量为 4.42g(理论值的 80%) 下式的红色粉末:

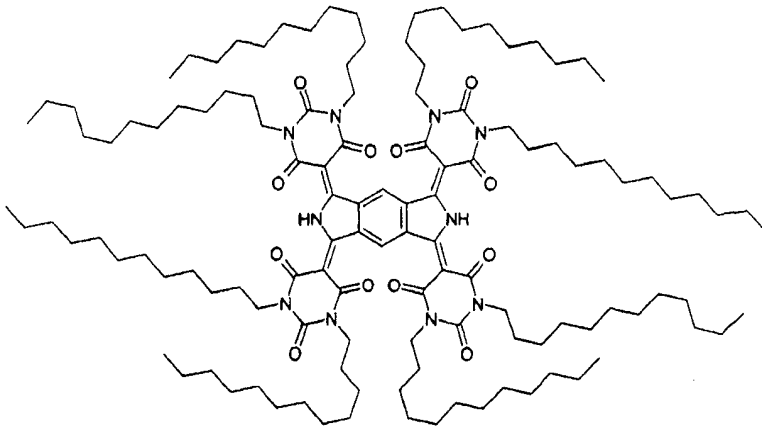


熔点: >300°C

MS (m/e): 1106 [M+H]⁺

实施例 5: 5, 5', 5'', 5'''-苯并[1, 2-c: 4, 5-c']二吡咯-1, 3, 5, 7 (2H, 6H)-四叉基四-1, 3-二(十二烷基)-2, 4, 6-三氧代-四氢嘧啶

将 1.06g 苯并[1, 2-c: 4, 5-c']二吡咯-1, 3, 5, 7 (2H, 6H)-四亚胺和 11.6g 1, 3-二(十二烷基)巴比土酸在由 20mL 冰乙酸和 80mL 甲苯形成的混合物中在室
5 温下搅拌 24 小时, 然后回流搅拌 6 小时。冷却后过滤悬浮液, 用冰乙酸、甲醇和热水(约 90°C)洗涤, 并在 60°C 下干燥。从氯仿/甲醇-混合物中重结晶。产量为 3.41g (理论值的 34%) 下式的红色粉末:

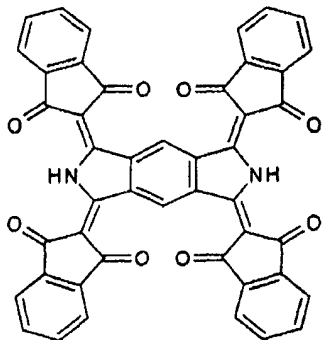


熔点: 207°C

10 MS (m/e): 2003 [M-H]⁻

实施例 6: 2, 2', 2'', 2'''-苯并[1, 2-c: 4, 5-c']二吡咯-1, 3, 5, 7 (2H, 6H)-四叉基四-1, 3-二氧代茚满

将 3.88g 苯并[1, 2-c: 4, 5-c']二吡咯-1, 3, 5, 7 (2H, 6H)-四亚胺和 16.1g
15 1, 3-二氧代茚满在 110mL 冰乙酸中首先在室温下搅拌 24 小时, 然后加热 6 小时至沸腾。将悬浮液冷却到室温, 过滤, 相继用冰乙酸、甲醇和热水(约 90°C)洗涤, 并然后在 60°C 下干燥。产量为 12.9g (理论值的 97%) 下式的棕红色粉末:

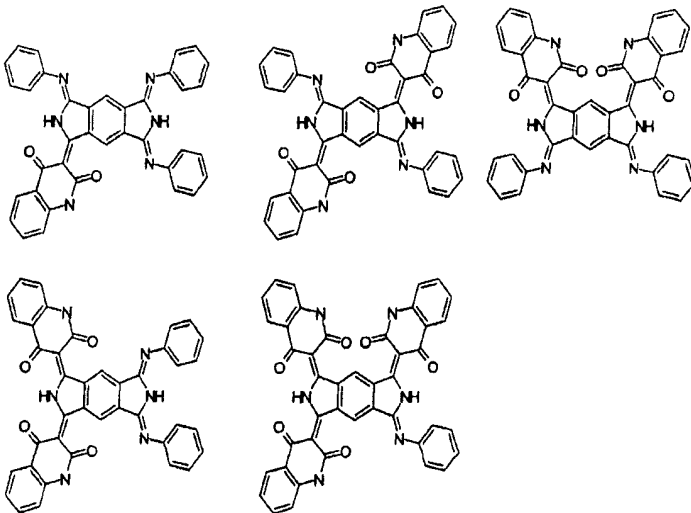


熔点: > 300°C

MS (m/e): 728 [M-H]⁻

5 实施例 7: 苯并[1,2-c:4,5-c']二吡咯-1,3,5,7(2H,6H)-四亚胺与苯胺和 2,4-二羟基喹啉的反应

将 5.3g 苯并[1,2-c:4,5-c']二吡咯-1,3,5,7(2H,6H)-四亚胺和 8.1g 2,4-二羟基喹啉在 150ml 冰乙酸中首先在室温下搅拌 24 小时。在加入 7.0g 苯胺后,加热 6 小时至沸腾。将悬浮液冷却到室温,过滤,相继用冰乙酸、甲醇和热水(约 90°C)洗涤,并然后在 60°C 下干燥。产量为 11.0g 下式混合物的棕红色粉末:



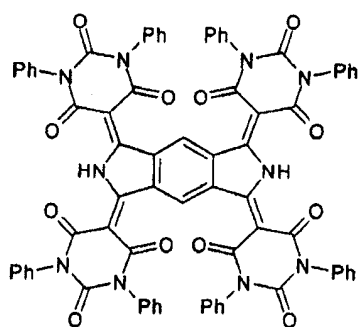
10

熔点: > 300°C

MALDI (m/e): 586, 654, 722 [M+H]⁺

15 实施例 8: 5,5',5'',5'''-苯并[1,2-c:4,5-c']二吡咯-1,3,5,7(2H,6H)-四叉基四-1,3-二苯基-2,4,6-三氧代-四氢嘧啶

将 1.06g 苯并[1,2-c:4,5-c']二吡咯-1,3,5,7(2H,6H)-四亚胺和 8.41g 1,3-二苯基巴比土酸在由 10ml 冰乙酸和 40ml 甲苯形成的混合物中在 50°C 下搅拌 1 小时,然后回流搅拌 6 小时。冷却后过滤悬浮液,用冰乙酸、甲醇和热水(约 90°C)洗涤,并在 60°C 下干燥。产量为 5.21g (理论值的 82%) 下式的红色粉末:

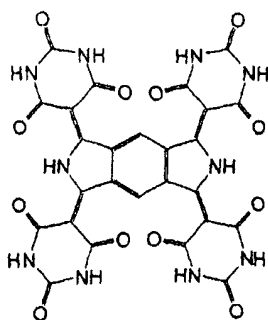


熔点: > 300°C

MS (m/e): 1266 [M+H]⁺, 1288 [M+Na]⁺

- 5 实施例 9: 5, 5', 5'', 5'''-苯并[1, 2-c: 4, 5-c'] 二吡咯-1, 3, 5, 7(2H, 6H)-四叉基四-2, 4, 6-三氧代-四氢嘧啶

10 将 11.3g 1, 2, 4, 5-四氟基苯和 3.0g 甲醇钠溶液(30%, 在甲醇中)在 340mL 甲醇中的悬浮液在室温下搅拌 16 小时。在加入 6.8g 冰乙酸和 34.0g 巴比土酸后, 该反应混合物在室温下加热 24 小时, 随后加热 6 小时至沸腾。将悬浮液冷却到室温并过滤。粗产物在 250mL 冰乙酸中在沸点温度下搅拌 15 分钟以纯化, 热吸滤, 相继用冰乙酸和热水(约 90°C)洗涤, 随后在 60°C 下干燥。产量为 38.2g (理论值的 92%) 下式的棕色粉末:



熔点: >300°C

- 15 MALDI (m/e): 656 [M-H]⁻

应用实施例

为了评价按照本发明制得的颜料在涂料领域的性能, 从大量已知的清漆中选择一种含芳族化合物的醇酸蜜胺树脂清漆(AM), 其基于一种中油度醇酸树脂

和一种丁醇醚化的蜜胺树脂，以及一种不含芳族化合物的空气干燥性的醇酸树脂清漆(LA)，其基于一种长油度的大豆醇酸树脂。

为了评价根据本发明的可溶于聚合物的染料的性能，选择玻璃样透明的聚苯乙烯作为待染色的塑料。试样的制备通过注塑进行。

5

应用实施例 1:

将实施例 1a 的颜料施用于 AM-清漆中，本色 (Vollton) 下显示纯净的蓝红色，消色 (Aufhellung) 下显示颜色强度高的红橙色涂层。

10 应用实施例 2 :

将实施例 1b 的颜料施用于 AM-清漆中，本色下显示纯净的蓝红色，消色下显示颜色强度高的红橙色涂层。

应用实施例 3:

15 将实施例 2 的颜料施用于 AM-清漆中，本色下和消色下均显示颜色强度高的黄橙色涂层。

应用实施例 4:

将实施例 3 的颜料施用于 LA-清漆中，本色下和消色下均产生黄橙色涂层。

20

应用实施例 5:

将实施例 3 的颜料施用于聚苯乙烯中，本色下和消色下均产生颜色强度高的红橙色试样。

25 应用实施例 6:

将实施例 4 的颜料施用于 AM-清漆中，本色下显示纯净红色，消色下显示颜色强度高的中性红色涂层。

应用实施例 7:

30 将实施例 4 的颜料施用于聚苯乙烯中，本色下和消色下产生纯净的和颜色

强度高的红橙色试样。

应用实施例 8:

- 5 将实施例 5 的颜料施用于聚苯乙烯中, 本色下和消色下产生纯净的和颜色强度高的红橙色试样。

应用实施例 9:

将实施例 6 的颜料施用于 AM-清漆中, 本色下显示不透明的黄红色, 消色下显示颜色强度高的红棕色涂层。

10

应用实施例 10:

将实施例 7 的颜料施用于 AM-清漆中, 本色下显示透明的棕色, 消色下显示黄棕色涂层。

15 应用实施例 11:

将实施例 8 的颜料施用于 AM-清漆中, 本色下显示不透明的波尔多酒红色 (Bordo), 消色下显示颜色强度高的蓝红色。

应用实施例 12:

- 20 将实施例 9 的颜料施用于 AM-清漆中, 本色下显示不透明的棕色, 消色下显示中性棕色涂层。