

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.



# [12] 发明专利说明书

*C09B 67/52 (2006.01)*

*C09B 48/00 (2006.01)*

*C09B 67/10 (2006.01)*

专利号 ZL 02804346.4

[45] 授权公告日 2006年3月8日

[11] 授权公告号 CN 1244643C

[22] 申请日 2002.1.24 [21] 申请号 02804346.4

[30] 优先权

[32] 2001.1.30 [33] US [31] 60/264,930

[86] 国际申请 PCT/EP2002/000728 2002.1.24

[87] 国际公布 WO2002/064681 英 2002.8.22

[85] 进入国家阶段日期 2003.7.30

[71] 专利权人 西巴特殊化学品控股有限公司

地址 瑞士巴塞尔

[72] 发明人 F·贝布勒

审查员 朱 宁

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 邹雪梅 郭广迅

权利要求书 2 页 说明书 14 页

[54] 发明名称

2,9-二氯喹吡啶酮颜料

[57] 摘要

公开了一种新的高色度、不透明的、由其颗粒形状和尺寸确定并由其主色中的 C. I. E 色空间值表征的  $\gamma$ -2,9-二氯喹吡啶酮颜料, 以及其制备方法。这种新的  $\gamma$ -2,9-二氯喹吡啶酮颜料特别可用于着色涂料组合物, 如汽车涂料和塑料。

1. 一种  $\gamma$ -2,9-二氯喹吡啶酮颜料, 该颜料具有比表面积为11-23m<sup>2</sup>/g的颗粒, 所述颜料的特征在于主色中的C.I.E.色空间值为L'=35-42, C'为40-47, h=14-20, 其中至少90%的初级颗粒的平均粒度为0.1-0.8 $\mu$ m, 其特征还在于至少60%的所述初级颗粒的长度与宽度和/或高度的平均纵横比为1: 1-3: 1。

2. 根据权利要求1的  $\gamma$ -2,9-二氯喹吡啶酮颜料, 其中至少60%的初级颗粒具有的长度为0.1-0.8 $\mu$ m, 并且形状为, 相对面之间的双面夹角为0°至20°, 邻接面之间的双面夹角为70°至90°。

3. 根据权利要求1或2的  $\gamma$ -2,9-二氯喹吡啶酮颜料, 其特征在于主色中的C.I.E.色空间值为L'=37-41, C'=42-47, h=16-18。

4. 根据权利要求1或2的  $\gamma$ -2,9-二氯喹吡啶酮颜料, 其比表面积为13-21m<sup>2</sup>/g。

5. 一种  $\gamma$ -2,9-二氯喹吡啶酮颜料的制备方法, 包括:

a) 用过氧化氢氧化2,9-二氯-6,13-二氢喹吡啶酮, 以生成2,9-二氯喹吡啶酮粗产物;

b) 研磨所得2,9-二氯喹吡啶酮粗产物, 以形成预研磨的2,9-二氯喹吡啶酮产物;

c) 使预研磨的2,9-二氯喹吡啶酮产物与选自二(N-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-烷基)乙酰胺, 甲酰胺, 甲基乙酰胺, 甲基甲酰胺, 二(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>烷基)亚砜, 环丁砜, 二(N-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>烷基)甲酰胺和N-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>烷基吡咯烷酮的溶剂接触;

d) 在60°C至240°C的温度下加热预研磨的2,9-二氯喹吡啶酮产物与溶剂的混合物, 以熟化预研磨的2,9-二氯喹吡啶酮产物; 和

e) 分离熟化的  $\gamma$ -2,9-二氯喹吡啶酮颜料, 该颜料具有比表面积为11-23m<sup>2</sup>/g的颗粒, 所述颜料的特征在于主色中的C.I.E.色空间值为L'=35-42, C'为40-47, h=14-20。

6. 根据权利要求5的方法, 其中所述熟化颜料的特征在于主色中的C.I.E.色空间值为L'=37-41, C'=42-47, h=16-18。

7. 根据权利要求5或6的方法, 其中所述溶剂为甲基乙酰胺, 甲酰胺, 环丁砜, 甲基甲酰胺, 二(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>烷基)亚砜, 二(N-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>烷基)甲酰胺或N-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>烷基吡咯烷酮。

8. 一种颜料组合物, 包含分子量为10<sup>3</sup>-10<sup>6</sup>g/mol的有机材料和以

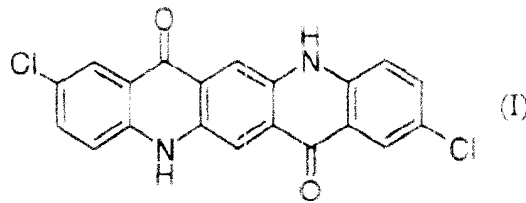
该有机材料的重量为基准计, 0.01-30wt%的权利要求1的  $\gamma$ -2,9-二氯喹吡啶酮颜料, 其中所述有机材料选自纤维素醚, 纤维素酯, 聚氨酯, 聚酯, 聚碳酸酯, 聚烯烃, 聚砜, 聚酰胺, 聚环酰胺, 聚酰亚胺, 聚醚, 聚醚酮, 聚卤乙烯, 丙烯酸聚合物、甲基丙烯酸聚合物, 橡胶, 5 硅酮聚合物, 酚/甲醛树脂, 三聚氰胺树脂, 甲醛树脂, 尿素/甲醛树脂, 环氧树脂, 和丙烯酸共聚物多元醇树脂。

9. 根据权利要求8的颜料组合物, 其中所述组合物含有权利要求2-4中任一项的  $\gamma$ -2,9-二氯喹吡啶酮颜料。

## 2,9-二氯喹吡啶酮颜料

5 本发明涉及2,9-二氯喹吡啶酮颜料，特别是新形式的具有与众不同颜色特征的 $\gamma$ -2,9-二氯喹吡啶酮颜料，其制备及其作为颜料在分子量有机物质中的用途。

喹吡啶酮，也称5,12-二氢醌[2,3-b]吡啶-7,14-二酮，是公知的高性能有机颜料。特别是，具有式(I)的直链2,9-二氯喹吡啶酮由于其出色的颜料特性及其作为品红颜料的用途而广为人知。



10

若干个专利均描述了2,9-二氯喹吡啶酮的制备和精制，例如US-3,157,659描述了在硫酸的存在下制备 $\alpha$ 、 $\beta$ 、和 $\gamma$ -2,9-二氯喹吡啶酮。

15 另外，US-4,895,949公开一种通过在醇和碱的存在下，在室温下或接近室温的温度下碾压起始的喹吡啶酮物质而制备至少一种喹吡啶酮衍生物和母体喹吡啶酮的颜料固溶体的方法。

DE-2,753,357描述了通过将预粉碎的2,9-二氯喹吡啶酮在表面活性剂的存在下与碱性介质水溶液在85℃下接触而转化成颜料形式的方法。

20 US-5,194,088描述了一种将粗有机颜料转化成颜料形式的方法，它基本上由这样的步骤组成：把粗颜料预粉碎并使预粉碎的颜料在低于约50℃的温度下与极性有机溶剂接触。

25 在US-5,095,056中描述了一种对工程塑料基底和涂层进行着色的方法，包括把着色有效量的比表面积低于30m<sup>2</sup>/g的2,9-二氯喹吡啶酮引入到所述工程塑料或涂层中。该专利特别强调了较大粒径2,9-二氯喹吡啶酮相对于较小粒径2,9-二氯喹吡啶酮来说热稳定性提高。

实际上，市场上可买到的较大粒径的2,9-二氯喹吡啶酮颜料，其比表面积低于30m<sup>2</sup>/g，具有优良的热稳定性，但是，却牺牲了其它的

颜料特性。特别是，其色度和遮盖力仍然比所希望的要低，并且其色彩是微黄的红色。这种颜料的颜料粒度分布宽，颗粒形状不规则。如电子显微技术所观察到的，其长度与宽度和/或高度的平均纵横比至少为5:1，例如5:1-15:1。颜料颗粒呈现出多种多样的形状。

5 US-5,084,573公开了在脂肪族长链含硫化合物和碱存在下，粗2,9-二氯喹吡啶酮在极性溶剂中转化为小片形式的方法。

令人惊奇的是，呈 $\gamma$ 晶形，具有基本上立方到正交颗粒形状(具有近似正交轴和紧密纵横比的短棒状)，平均粒度在0.1-0.8 $\mu\text{m}$ 范围内，比表面积在11-23 $\text{m}^2/\text{g}$ 范围内的2,9-二氯喹吡啶酮显示出独特的  
10 品红(蓝红)色泽，具有令人惊奇的高色度，非常高的不透明度和优良的耐气候性能。例如，在涂料中可以获得非常薄的高光泽遮盖层。如电子显微技术所示，其长度与和/或高度的平均纵横比为1:1-3:1。

高色度和不透明度是非常需要的颜料特性，但是却最难以同时获得这两种需要的特性。因此，新的2,9-二氯喹吡啶酮颜料是有价值的，因为它能为涂料生产商提供新的设计选择和形成非常经济的新色  
15 泽，特别是与其它有机、无机物组合形成新色泽，或影响颜料。因此，色调、色度和不透明度方面的差别可能具有巨大的商业价值。由于其杰出的牢固性，极好的流变性能和独特的颜色特征，所以它非常适合用于塑料和涂料应用场合，特别是汽车涂料体系。

20 图1是本发明的 $\gamma$ -2,9-二氯喹吡啶酮颜料的X-射线衍射图。X轴表示二倍角( $2\theta$ )，Y轴表示衍射线强度。

图2是预研磨的2,9-二氯喹吡啶酮的X-射线衍射图，它表明了 $\alpha$ 和 $\gamma$ -2,9-二氯喹吡啶酮的混合物和 $2\theta$ 角为27.8度处峰的半带宽为1.2-1.5。X轴值是 $2\theta$ ，Y轴值与图1比较扩大了2.5倍。

25 图3是根据实施例1C获得的2,9-二氯喹吡啶酮的电子显微照片。

本发明涉及一种新型2,9-二氯喹吡啶酮颜料，其由晶型，颜料颗粒尺寸和形状，比表面积及色彩特性来表示。其色空间值由已知测量方法获得(如下文所述)，例如，由喷涂的颜料主色板测得。颜料主色指仅用一种颜料给基底着色。色空间值使用色调角(hue-angle)定义，  
30 它以Commission Internationale de l'Éclairage(CIE)(DIN5033第3部分;DIN6174)的L\*C'h系统为基础。L\*C'h系统与1976 CIE L\*C'h色空间(以下称为CIELab或CIELab-体系)相互关联。

本发明  $\gamma$ -2,9-二氯喹吡啶酮的色空间值由以下值给以表征:

CIE色空间坐标	宽范围	特别的范围	优选	更优选	最优选
L* (亮度)	35-42	35-42	36-42	36-41	37-41
C* (色度)	$\geq 40$	40-47	41-47	41-47	42-47
h (色调相角)	14-20	14-19	15-19	15-18	16-18

颜色的测量是在带有光谱组分的大面积视图上进行的,使用的是由Applied Color Systems, Inc. 提供的,由DATACOLOR International 5 经销的ACS, CS-5 Chromasensor上运行的ACS Colorimeter程序。

为测量颜色数据,要首先把颜料引入基底中,例如,如实施例5所述的丙烯酸涂料体系或如实施例9所述的聚酯涂料体系。然后测量着色基底,如涂覆板或着色塑料片的颜色。色彩测量是在“完全遮盖”下进行的,这是指对基底的涂覆要达到无法观察到任何背景色的程度。10 “完全遮盖”时不可能看到涂覆板的背景色或通过着色的塑料片看到背景色(使用例如黑或白板作为背景时,颜色测量可得到恒定的结果),对于实际应用来说,在不完全遮盖丙烯酸或聚酯涂漆时进行测量就足够了,前提是在黑色和白色背景下测量的色差 $\Delta E^*$ 小于或等于8,优选 $\leq 4.8$ ,且对各个亮度(L\*),色度(C\*)和色调角(h)取基于白色和黑色15 色的平均值。任选,可在聚丙烯或聚酯涂塑颜料上施涂足够薄的透明涂层,以不至于改变其颜色。

适合的基底包括漆,油墨,涂料组合物和塑料。

特别适合的涂料组合物包括通常用于汽车工业的底漆/透明涂层体系。特别适合的塑料包括聚卤乙烯,特别是聚氯乙烯和聚烯烃,如20 低或线性低密度或高密度聚乙烯,聚丙烯,聚酯,聚酰胺和ABS。

新型2,9-二氯喹吡啶酮颜料对于品红颜料表现出很高的不透明性。不透明性或遮盖力是涂层材料遮盖颜色或与基底色差的能力。它是通过对比测量涂层材料在黑色和白色基底上的反射来测得的。例如,黑色和白色玻璃板或比色卡可用作这样的基底。

25 本发明的2,9-二氯喹吡啶酮颜料显示出如图1所示典型的 $\gamma$ -2,9-二氯喹吡啶酮的X-射线衍射图案。

因此，新型2,9-二氯喹吡啶酮颜料可由X-射线衍射图案来表征，其在 $\pm 0.2$   $2\theta$ 二倍角为27.8度处具有一个强峰，在5.2, 15.1, 16.4, 22.9和23.3处有五个中强峰，在15.7, 19.2, 21.2, 24.4, 25.2, 26.5和28.9处有七个弱峰。对于本申请，“强”指相对强度为60%以上，“中”指介于20和60%之间，“弱”指低于20%(见实施例1C数据)。

本发明的 $\gamma$ -2,9-二氯喹吡啶酮颜料的一个重要特征在于其粒径分布窄，其初级颜料颗粒形状基本上为立方或正交类形状，至少90%的颗粒宽度为0.1至0.4  $\mu\text{m}$ ，长度为0.1至0.8  $\mu\text{m}$ ，和至少60%的颗粒宽度为0.1至0.3  $\mu\text{m}$ ，长度为0.1至0.6  $\mu\text{m}$ ，如通过电子显微照片测定的那样。初级颗粒可能单独存在或有时团聚或一同成长为双晶。

优选，颜料晶体基本上为立方或正方，前提是其保持以下比例。其长度对宽度和/或高度的平均纵横比为1:1至3:1；优选1:1至2:1；最优选1:1至1.5:1。换句话说，其较长尺寸与较短尺寸的比例低于3:1，或者，高于1:1但低于3:1。另外，这种尺寸的比例介于1:1至2:1之间。优选，至少60%(更优选80%至100%)的初级颗粒处于该范围内且具有近似矩形的外形(相对面之间的双面夹角为 $0^\circ$ 至约 $20^\circ$ ，优选 $0^\circ$ 至 $10^\circ$ ，最优选为平行，邻接面之间的双面夹角为约 $70^\circ$ 至 $90^\circ$ ，优选 $80^\circ$ 至 $90^\circ$ ，最优选为正交)。

本发明的2,9-二氯喹吡啶酮颜料的比表面积为11-23 $\text{m}^2/\text{g}$ ，优选13-21 $\text{m}^2/\text{g}$ ，最优选14-19 $\text{m}^2/\text{g}$ ，使用BET方法测量。

本发明的2,9-二氯喹吡啶酮在引入到涂料体系，如汽车涂料体系中时还表现出优异的粘度性质。

另外，用含本发明的2,9-二氯喹吡啶酮颜料的涂料喷涂的板不出现位变异构，并且在暴露于不同光源下，如阴暗或太阳光或各种人工光源之下时可保持高的品红色度。

本发明的 $\gamma$ -2,9-二氯喹吡啶酮具有出色的颜料性质，如高不透明度，优良的流变性，热稳定性和气候稳定性，及特别好的抗絮凝性。它易于分散且迅速表现出高的色彩强度。

尽管本发明的颜料表现出优异的应用性能，但是为进一步改善本发明的 $\gamma$ -2,9-二氯喹吡啶酮颜料的颜料性质，可以在相应的准备过程之前，之中或之后任选加入结构改善剂和/或抗絮凝剂。

结构改善剂和/或抗絮凝剂引入到 $\gamma$ -喹吡啶酮颜料中时，优选其

引入量为0.05-20wt%，更优选1-10wt%，以 $\gamma$ -2,9-二氯喹吡啶酮颜料、结构改善剂和/或抗絮凝剂混合物的结合重量计。

5 结构改善剂作为附加组分是特别有用的，其可改善本发明的 $\gamma$ -2,9-二氯喹吡啶酮颜料的性质。适合的结构改善剂包括具有至少12个碳原子的脂肪酸，及脂肪酸的酰胺，酯或盐。典型的脂肪酸衍生的结构改善剂包括脂肪酸，如硬脂酸或山萘酸；和脂肪胺，如月桂胺和硬脂胺。另外，脂肪醇或乙氧基化的脂肪醇；多元醇如脂肪族1,2-二醇；甘油单硬脂酸酯或聚乙烯基醇和环氧化大豆油，蜡，树脂酸和树脂酸盐也是适合的结构改善剂。

10 抗絮凝剂在颜料工业中是公知的且也经常用作流变改善剂，例如，颜料衍生物如磺酸；磺酸盐，如金属或季烷基铵盐或磺酰胺衍生物。通常，优选使用如US-3,386,843或US-4,310,359中描述的那些颜料族颜料衍生物抗絮凝剂，所述专利在此引入作为参考。

由于其优异的抗化学品性，热稳定性，气候和光稳定性，本发明的 $\gamma$ -2,9-二氯喹吡啶酮颜料非常适用于各种基底的着色，如无机材料，特别是高分子量有机材料。因此，本发明涉及对高分子量有机材料的着色方法，其包括以下步骤：向高分子量有机材料中引入着色有效量的本发明的颜料，本发明还涉及含有高分子量有机材料和着色有效量的本发明的 $\gamma$ -2,9-二氯喹吡啶酮颜料的组合物。

20 着色有效量是适合于为高分子量有机材料提供所需颜色的任何量。特别地，本发明的 $\gamma$ -2,9-二氯喹吡啶酮颜料的使用量为基于待着色高分子有机材料重量的0.01-30wt%，优选0.01-10wt%。

用本发明的颜料着色的着色高分子量有机材料可用于多种应用。例如，本发明的颜料可用于漆，油墨，涂漆组合物及热塑性或热固性聚合物的着色。

用本发明的颜料着色的高分子量有机材料通常具有 $10^4$ 至 $10^8$ g/mol的分子量，并且为，例如，纤维素醚，纤维素酯，聚氨酯，聚酯，聚碳酸酯，聚烯烃，聚苯乙烯，聚砜，聚酰胺，聚环酰胺，聚酰亚胺，聚醚，聚醚酮，聚卤乙烯，聚四氟乙烯，丙烯酸和甲基丙烯酸聚合物，橡胶，硅酮聚合物，酚/甲醛树脂，三聚氰胺/甲醛树脂，尿素/甲醛树脂，环氧树脂和二烯橡胶或其共聚物。

可用于可热固化的涂料或交联的、化学反应涂料的高分子量有机

材料也用本发明的颜料着色。根据本发明方法制备的着色高分子量有机材料特别可用于包含通用粘合剂，以高温下具有活性的整理剂中。这些整理剂可由溶剂和本领域已知的含水或粉末涂料体系得到。用于涂料的着色高分子量有机材料的实例包括丙烯酸，醇酸树脂，环氧树脂，酚，三聚氰胺，尿素，聚酯，聚氨酯，封端异氰酸酯，2,4-二氨基-6-苯基均三嗪或纤维素酯树脂，或其组合。根据本发明方法制备的着色高分子量有机材料也用作空气干燥或物理干燥涂层，如化妆品应用中。

本发明的 $\gamma$ -2,9-二氯喹吡啶酮颜料特别适于制备通常用于汽车工业的水基和溶剂基涂料，特别是丙烯酸/三聚氰胺树脂、醇酸树脂/三聚氰胺树脂，或热塑性丙烯酸树脂体系，及粉末涂料和UV/EB固化的涂料体系。

用本发明的 $\gamma$ -2,9-二氯喹吡啶酮颜料着色的涂料与油墨体系具有高光泽，高不透明性，优异的热、光和气候稳定性，及色彩扩散与喷涂牢固性。

本发明的颜料由2,9-二氯喹吡啶酮粗产物制备，根据这一方法，关键在于颜料原产物的制备及加工步骤。适合的加工过程始于直接着色程序得到的2,9-二氯喹吡啶酮，其中，例如，2,9-二氯-6,13-二氯喹吡啶酮在催化剂的存在下被作为氧化剂的过氧化氢氧化为2,9-二氯喹吡啶酮颜料，此时任选存在颜料颗粒生长和颗粒相引导剂。

2,9-二氯喹吡啶酮粗产物可具有任何晶相改进型或晶相改进型的混合物，如已知的 $\alpha$ 、 $\beta$ 或 $\gamma$ 相，优选其具有 $\gamma$ 或 $\alpha$ 晶相或其混合物。2,9-二氯喹吡啶酮粗产物任选在无机盐如硫酸钠、氯化钙或氯化钠的存在下进行预研磨。在一个优选过程中，颜料粗产物在10-30%无机盐如NaCl、CaCl<sub>2</sub>、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>或Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>（有或没有水合水）的存在下进行预研磨。优选的研磨混合物组成为75-85%的颜料粗产物与15-25%的无水Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>。

本发明中使用的术语“预研磨”是指完全不存在液体，或如果使用液体，如相引导溶剂或表面活性剂的话，其存在量很低（最多为颜料重量的10%）或其具有这样的性质，即使研磨料保持粉末特征并且在随后的溶剂处理步骤中不会影响本发明的 $\gamma$ -2,9-二氯喹吡啶酮的转化。

上述加工过程中2,9-二氯喹吡啶酮粗产物的预研磨在，例如，水

平或垂直的珠磨中进行，如在工业上已知的磨碎机或球磨机或高速搅拌器中进行。可以任选存在无机盐作为研磨助剂并提高流动性从而提高所得预研磨粉末的出料量。

预研磨操作是已知的，并且可通过各种方式完成。因此，可使用  
5 12.7mm钢球和保护钉 (roofing nail) 进行预研磨，或者为了避免金属磨损及相应的用稀酸萃取颜料的需要，预研磨可使用12.7mm的高密度、高氧化铝陶瓷球或棒 (Diamonite Products Manufacturing, Inc.) 进行。由晶体氧化锆相和无定形氧化硅相通过氧化物烧结制得的尺寸为0.1至2.5cm，优选0.5至1.0cm的陶瓷珠是特别适合的 (Quartz  
10 Products Corporation的产品)。尽管可以使用许多尺寸的研磨介质，但优选上述尺寸。研磨设备是已知的，球磨机，或填入金属或瓷球，优选陶瓷珠的磨碎机是适合的。

所得预研磨粉末为高度聚集的且由其X-射线衍射图案可知为低结晶度的。预研磨粉末可通过测量 $2\theta$ 角为 $27.8^\circ$ 处的峰半宽来确定。其优选  
15 范围为1.0至1.5，更优选为1.2至1.5。

然后，在极性有机溶剂中对预研磨的2,9-二氯喹吡啶酮进行后处理。令人惊奇的是，只需选择极性溶剂，如二( $N-C_1-C_8$ 烷基，优选甲基)乙酰胺，甲酰胺，甲基乙酰胺，甲基甲酰胺，二( $C_1-C_8$ 烷基)亚砜，环  
20 丁砜，二( $N-C_1-C_8$ 烷基)甲酰胺和 $N-C_1-C_8$ 烷基吡咯烷酮；最优选。二甲基亚砜(DMSO)，二甲基甲酰胺(DMF)或 $N$ -甲基-吡咯烷酮(NMP)就可将预研磨的2,9-二氯喹吡啶酮转换为本发明的 $\gamma$ -2,9-二氯喹吡啶酮。有经验的技术人员也可考虑其他极性有机溶剂，其选自含有含氧基团且偶极矩 $\mu$ 为约2.8至约6.0德拜单位( $2.8-6.0 \cdot 10^{-18}$ esu，在苯中于 $25^\circ C$ 测量)，优选3.8至5.0德拜单位( $3.8-5.0 \cdot 10^{-18}$ esu)，且能溶剂化的那些。  
25 其他可考虑的溶剂优选为亲水的，最优选可与水以任何比例混合，如四甲基尿素。

预研磨颜料或颜料盐混合物首先，例如，通过筛分从研磨介质中分离出来，然后与用作研磨助剂的无机盐(如果使用的话)一同悬浮于高极性溶剂中。

30 在极性溶剂中的后处理步骤可在任何适合的设备中进行，如捏合机或优选带有搅拌器的容器，以保证溶剂与颜料颗粒的完全接触。根据所需最终产品的颜料性质，优选悬浮物以高于 $60^\circ C$ 到高至 $240^\circ C$ ，最

优选100-200℃的温度下搅拌5分钟至20小时，优选30分钟至5小时。高极性溶剂存在量通常为颜料重量的5至20倍，优选8至15倍。熟化操作可在任何压力下进行(例如从 $10^4$ 至 $10^6$ Pa，任选地在惰性气氛下，前提是极性溶剂在熟化条件下为液体且稳定)。

5 预研磨粉末与溶剂的接触使聚集的颜料粉末解聚并发生颗粒的熟化。熟化(重结晶)为这样一个过程，其中颗粒取得所需的形状及尺寸，同时，如果需要的话，还从部分无定形状态或从不希望的晶型变型转换为高度结晶的 $\gamma$ 相。由于溶剂处理在高温下进行，所以熟化操作可以很容易地随时间进行控制。

10 有利的是，本发明的操作不需要任何添加剂，如相导向剂，生长抑制剂，分散剂等存在，尽管加入通用量的这种化合物当然是可行的。相反，已发现完全不存在添加剂时可得到更好的结果。

制备本发明的 $\gamma$ -2,9-二氯喹吡啶酮时需要考虑的另一方面是2,9-二氯喹吡啶酮粗产物的纯度。已令人吃惊地发现纯度越高，所得纵横比越好(越趋近于立方体)。因此，适合使用高纯度的2,9-二氯喹吡啶酮粗产物，也就是说，它几乎不包含起始原料，如2,9-二氯-6,13-二氢喹吡啶酮或其他副产物，如2,9-二氯喹吡啶酮醌或在喹吡啶酮合成，包括除用过氧化氢氧化之外的合成中产生的其他物质。

20 高纯度2,9-二氯喹吡啶酮粗产物的纯度在使用光谱方法测量时优选至少为97%，最优选为97.5%以上，其中2,9-二氯喹吡啶酮溶解于浓硫酸中。有利的是，高纯度2,9-二氯喹吡啶酮粗产物是在氧化促进催化剂，如如醌化合物的存在下，用过氧化氢作为氧化剂氧化6,13-二氢喹吡啶酮而制备的(如US-5,840,901所述，其引入于此作为参考)。

25 由于最终颜料颗粒尺寸是在溶剂处理时产生的，所以颜料可直接通过过滤分离，用水和/或有机溶剂如醇，例如甲醇，乙醇，正丙醇或异丙醇洗涤滤饼并干燥。

与市售品红颜料，如不透明 $\beta$ 喹吡啶酮或其他市售大颗粒2,9-二氯喹吡啶酮颜料相比，本发明的2,9-二氯喹吡啶酮表现出独特地高色度品红色彩，同时具有高的不透明性及优异的颜料性质。

30 本发明的2,9-二氯喹吡啶酮颜料表现出特别高的不透明性，其 $\Delta E$ (小于或等于) $\leq 8$ ，优选 $\leq 4.8$ ，最优选 $\leq 4.0$ ，适合的测量条件为：使用 $25 \pm 5 \mu\text{m}$ 厚的丙烯酸或聚酯涂漆体系，其在黑色和白色背景上颜料与

粘合剂之间的重量比为0.18，并且根据现行的工业程序进行制备和测定。任何已往的2,9-二氯喹吡啶酮品红颜料均未达到这样的不透明性。

以下实施例描述了本发明的各种实施方案，但本发明的范围不受其限制。在实施例中，除非另外指出，所有份数均为重量份数。X-射线衍射图是使用RIGAKU GEIGERFLEX衍射仪，型号为D/Max II v BX测定的。色度数据是使用上述CS-5 CHROMA SENSOR光度计得到的。电子显微照片得自Zeiss 910型电子显微镜。

#### 实施例1A

将如US-5,840,901所述，通过用过氧化氢作为氧化剂氧化2,9-二氯-6,13-二氢喹吡啶酮得到的，比表面积为 $7.2\text{m}^2/\text{g}$ ，纯度为97.8%的2,9-二氯喹吡啶酮(由分光光度计测量)的2,9-二氯喹吡啶酮粗产物，根据以下步骤进行预研磨：

在Union Process, Inc. Akron, Ohio生产的，装备有L臂且含有3.78升直径为0.6cm的陶瓷研磨介质(其具有7.5MOH硬度，60-65 Rockwell 45N 硬度，3.0Kg/cm耐冲强度及8500Kg/cm的压缩强度)的AI-SDG研磨机中，加入500克2,9-二氯喹吡啶酮粗产物，并把该颜料在氮气流下以500rpm的速率旋转研磨60分钟。在研磨循环结束时，通过打开研磨机底部阀门并继续旋转15分钟来回收产物，得到具有低结晶度的褐色高度聚集的粉末。

#### 实施例1B

重复进行实施例1A的程序，不同之处在于在研磨机中另外充填75克无水硫酸钠从而产生均相的褐色高度聚集的低结晶度粉末，它可很容易地以高收率排出。

#### 实施例1C

在一升烧瓶上装上温度计，搅拌器和冷凝器并加入500ml NMP，室温(20-27℃)下进行搅拌。缓慢加入55克根据实施例1A预研磨的2,9-二氯喹吡啶酮粉末。悬浮液稀并易于搅拌。另外加入50ml NMP以淋洗漏斗，把悬浮液在30分钟内加热至150-153℃并在此温度下搅拌3小时。然后悬浮液在不加热的情况下搅拌30分钟，使温度降低至60-65℃，最后进行过滤。滤饼先后用甲醇，水进行洗涤，干燥后得到高色度、高不透明性的品红颜料，其纯化后可用于涂料，油墨和塑料。

电子显微照片表明颜料颗粒具有立方或正交的形状(形似短棒且具有几乎正交的轴)且至少90%的颗粒保持了0.1-0.4  $\mu\text{m}$ 的宽度及0.1-0.8  $\mu\text{m}$ 的长度,如图3所示。

X-射线衍射图显示出 $\gamma$ -2,9-二氯喹吡啶酮的特征谱图(图1),数据如下:

散射角 [ $^{\circ}2\theta$ ]	相对强度 [%]
5.2	22
15.1	41
15.7	8
16.4	22
19.2	16
21.2	7
22.9	25
23.3	34
24.4	11
25.2	10
26.5	13
27.8	100
28.9	10

### 实施例2

重复进行实施例1C的过程,用相同量的二甲基亚砜(DMSO)替代NMP作为极性溶剂,得到具有相似色彩特征及类似优良颜料性质的 $\gamma$ -2,9-二氯喹吡啶酮。

### 实施例3

重复进行实施例1C的过程,用相同量的实施例1B的预研磨2,9-二氯喹吡啶酮粉末替代实施例1A的预研磨2,9-二氯喹吡啶酮粉末。相同量的二甲基甲酰胺(DMF)替代NMP作为极性溶剂,在回流温度下将悬浮液搅拌4小时,得到具有相似色彩特征及类似优良颜料性质的 $\gamma$ -2,9-二氯喹吡啶酮。

#### 实施例4

重复进行实施例1C的过程，不同之处在于在回流温度下将悬浮液搅拌3小时而不是在150-153℃下搅拌3小时，得到高色度的 $\gamma$ -2,9-二氯喹吡啶酮品红颜料，其与实施例1C所得颜料相比具有偏黄的色调但具有类似优良的颜料性质。

#### 实施例5

本实施例表明将根据实施例1C制备的本发明的 $\gamma$ -2,9-二氯喹吡啶酮引入到汽车涂料体系中。

10 研磨基料配制剂：在一个品脱罐(473.18ml)中加入48克高固丙烯酸共聚物多醇树脂(68%固体，DU PONT)，10.5克丙烯酸A-B分散剂树脂(55%固体，DU PONT)及42.3克Solvesso 100(American Chemical)。加入19.2克根据实施例1C所得 $\gamma$ -2,9-二氯喹吡啶酮和240克玻璃珠。罐中混合物在Skandex振荡器上振荡1小时。研磨基料中含有16.0%颜

15 料，颜料/粘合剂比为0.5，固体含量为48%。

用作喷涂面板的主色：43.7克上述研磨基料，25.4克未着色的市售汽车底漆(聚酯/多醇树脂，丙烯酸共聚物多醇树脂，三聚氰胺树脂，添加剂及溶剂的共混物，47.8%固体，DU PONT)，17.3克三聚氰胺树脂Cymel 327(氰胺)和14.0克由聚酯/多元醇树脂、丙烯酸共聚物多醇树脂、三聚氰胺树脂、添加剂及溶剂组成的共混物(58%固体，DU PONT)的市售未着色汽车底漆一同混合并用含有76份二甲苯，21份丁醇和3份

20 甲醇的溶剂混合物稀释至其喷雾粘度为20-22秒(由#2 Fisher Cup测量)。

在面板上以1.5分钟的间隔喷涂两次树脂/颜料分散液作为底漆。2

25 分钟后，在底漆上以1.5分钟的间隔喷涂两次清漆树脂。然后被喷涂的面板在闪蒸室中用空气闪蒸10分钟，之后在烘箱中于129℃(265°F)“焙烧”30分钟，得到具有品红色彩的面板。涂覆的面板具有优异的气候耐受性，如在ATLAS的气候-0-计中所得曝光数据所示。

以下C. I. E. L\*, C\*, h色空间值是在涂覆的面板上用D65光源及带有

30 镜件的10级观测仪进行测量的，包括：

$$L^* = 37.5; C^* = 43.1; h = 16.6$$

用作丙烯酸涂漆涂膜的主色：将47.3克上述研磨基料，36.4克丙

烯酸A-B分散树脂(55%固体, DU PONT), 16.3克高固丙烯酸共聚物多元醇树脂(68%固体, DU PONT)一同混合, 得到树脂/颜料分散物, 颜料浓度为7.6%, 颜料/粘合剂比例为0.18, 固体含量为49.7%。

5 使用100 μm湿膜涂料器将树脂/颜料分散物涂膜到Leneta Company的Leneta黑色和白色图表上。该膜在闪蒸室中闪蒸15分钟, 然后烘焙10分钟。涂层的最终厚度为25 μm。

以下 $\Delta E^*$ 数是在白和黑色背景上测量的:  $\Delta E^*=4.0$ 。当用肉眼察看时遮盖几乎是完全的。

10 C. I. E.  $L^*$ ,  $C^*$ ,  $h$ 色空间值是用D65光源及带有镜件的10级观测仪从白色背景上面的部分得到的, 包括:

$L^* = 36.7$ ;  $C^* = 43.0$ ;  $h = 16.6$ 。

#### 实施例6

15 将63.0克聚氯乙烯, 3.0克环氧化大豆油, 2.0克钡/镉热稳定剂, 32.0克邻苯二甲酸二辛酯和1.0克根据实施例1C或2至4制备的 $\gamma$ -2, 9-二氯喹吡啶酮颜料在玻璃烧杯中用搅拌棒混合。混合物在如下条件下形成厚度为约0.4mm的PVC软薄片。成型条件为: 在双辊实验磨上轧8分钟, 温度160℃, 轧速25rpm, 磨擦力为1: 1.2, 通过恒定折迭, 去除和送料。所得PVC软薄片呈现有吸引力的品红色调, 具有优异的热、光及迁移牢固性。

#### 20 实施例7

25 将5克根据实施例1C制备的 $\gamma$ -2, 9-二氯喹吡啶酮颜料, 2.65克<sup>®</sup>CHIMASORB 944LD(位阻胺光稳定剂), 1.0克<sup>®</sup>TINUVIN 328(苯并三唑紫外吸收剂)和2.0克<sup>®</sup>IRGANOX B-215共混物(抗氧化剂)(所有这些均得自Ciba Specialty Chemicals Corporation)与1000克高密度聚乙烯一起在熔融后于175-200rpm下混合30分钟。在温热和可塑的同时将熔融的着色树脂切断, 然后送入制粒机中。所得颗粒在注塑机中成型, 停留时间为5分钟, 循环时间为30秒, 温度为200, 250和300℃。得到均匀着色的切片, 其显示出饱和的微红品红色, 基本上不存在色差。它们具有优异的光稳定性。

30 以下C. I. E.  $L^*$ ,  $C^*$ ,  $h$ 色空间值是用D65光源及带有镜件的10级观测仪在于200℃下成型的小片上得到的, 包括:

$L^* = 40.5$ ;  $C^* = 46.1$ ;  $h = 17.5$ 。

实施例8

将1000克聚丙烯颗粒(DAPLEN PT-55<sup>®</sup>, 得自Chemie Linz公司)和10克实施例1C或2-4中得到的 $\gamma$ -2,9-二氯喹吡啶酮颜料在混合鼓中完全混合, 所得颗粒在260-285℃下熔融纺丝成红色长丝, 其具有良好的光牢固性和织物纤维性能。

实施例9

该实施例表明将实施例1C中制备的 $\gamma$ -2,9-二氯喹吡啶酮引入到汽车聚酯/CAB涂漆体系中。

10 粘合剂溶液(8.2%的粘合剂)

41.0 CAB<sup>®</sup> 531.1(Eas tman Chem.), 在乙酸丁酯/二甲苯(2: 1)中的浓度为20%

- 1.5 NUODEX<sup>®</sup> 6(辛酸锆, Nordmann, Rassmann, D-Hamburg)
- 18.5 Solvesso<sup>®</sup> 150(Exxon)
- 15 21.5 乙酸丁酯
- 17.5 二甲苯

研磨基料配制剂:

在一个250ml的罐中加入15.73克Dynapol<sup>®</sup> H 700-08 (Degussa-Hüls), 11.80克上述新制备的粘合剂溶液, 11.80克Maprenal<sup>®</sup> MF 650(Vianova Resins) 和 2.67克分散体 Disperbyk<sup>®</sup> 161(BYK Chemie)。加入8克根据实施例1C得到的 $\gamma$ -2,9-二氯喹吡啶酮和100克玻璃珠。罐中混合物在Skandex振荡器上振荡1小时。研磨基料中含有16.0%颜料, 颜料/粘合剂比为1: 2.25, 固体(颜料+粘合剂)含量为59%。

25 用作PES/CAB涂漆的主色: 将23.75克上述研磨基料, 10.50克Dynapol<sup>®</sup> H 700-08, 7.87克上述粘合剂溶液和7.87克Maprenal<sup>®</sup> MF 650混合, 得到树脂/颜料分散物, 颜料浓度为7.6%, 颜料/粘合剂的比为1: 5.22, 固体(颜料+粘合剂)含量为47.3%。

30 使用100  $\mu$ m湿膜涂料器将树脂/颜料分散物涂膜到Leneta Company的Leneta黑色和白色图表上。该膜在闪蒸室中闪蒸30分钟, 然后在烘箱中于130℃(266°F)下烘焙30分钟。涂层的最终厚度为28 $\mu$ m。

以下 $\Delta E^*$ 数是在白色和黑色背景上测量的:  $\Delta E^*=5.4$ 。该色差相当于令人满意的遮盖。

C, I, E, L\*, C\*, h色空间值是用D65光源及带有镜件的10级观测仪从白色背景上面的部分得到的, 包括:

$$L^* = 38.2; C^* = 43.9; h = 16.6.$$

另外的实施例:

- 5 当然, 可以变化颜料浓度和层厚度。通过增加颜料浓度, 例如10wt%, 15wt%或20wt%, 可以用更薄的层, 例如仅仅有20 $\mu$ m、15 $\mu$ m或甚至10 $\mu$ m厚而得到良好的遮盖。这只能在归因于本发明的颜料的优异流变能力。熟练的技术人员将很容易理解本发明的颜料所能达到的所有的迄今为止还没有做出来的可能性。

10