

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08J 3/20

C08K 5/3415 C09B 61/00



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 99105219.6

[45] 授权公告日 2004 年 10 月 27 日

[11] 授权公告号 CN 1172979C

[22] 申请日 1999.4.21 [21] 申请号 99105219.6

[30] 优先权

[32] 1998. 4. 22 [33] CH [31] 915/1998

[32] 1999. 3. 2 [33] CH [31] 380/1999

[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·R·弗朗德林 胡国华 郝志敏

P·布格弄

审查员 周勇毅

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 关立新 王其灏

权利要求书 6 页 说明书 12 页

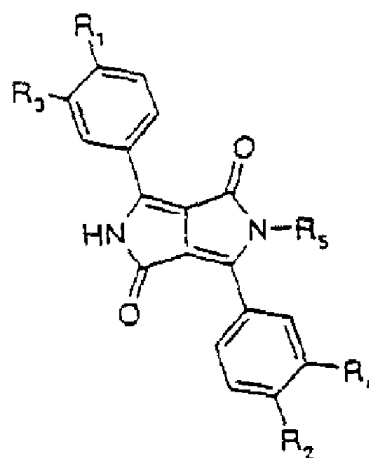
[54] 发明名称 含有二芳基二酮基吡咯并 [3,4-c] 吡咯类的无翘曲颜料

[57] 摘要

本发明涉及式(I)化合物作为在部分结晶塑料,特别是通过注塑处理的部分结晶塑料的颜料淀

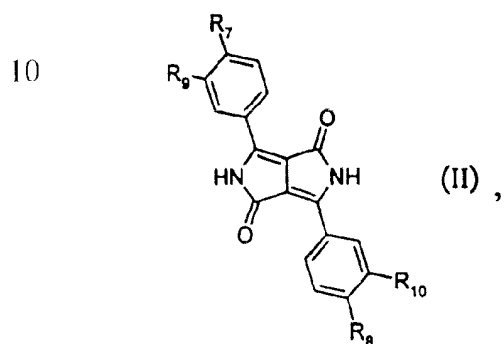
积中使用含有互相连接成为 $\text{--}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}\text{--}\overset{\text{H}}{\text{N}}\text{--}$ 或彼此

共轭的 $\text{--}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}\text{--}$ 和 $\text{--}\overset{\text{H}}{\text{N}}\text{--}$ 基团中至少各一个的添加剂的用途,优选的颜料是喹吖啶酮颜料、双偶氮缩合颜料、异二氢氮杂茚酮颜料或吡咯并 [3,4-c] 吡咯颜料,特别是吡咯并 [3,4-c] 吡咯颜料。类似地对相应的配方和新型化合物提出权利要求。通过这些可以避免翘曲。



1. 给部分结晶塑料批量着色的方法, 该方法包括一起使用下列两种组分:

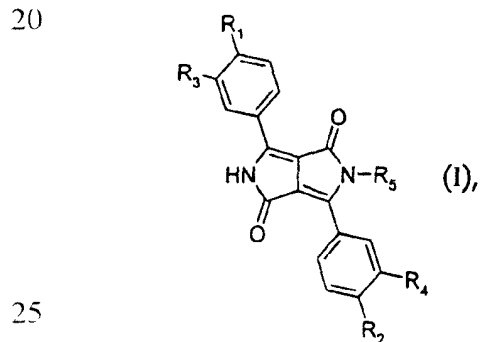
- 5 ●含有至少各一个 $\text{--}\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}\text{--}$ 和 $\text{--}\overset{\text{H}}{\underset{|}{\text{N}}}\text{--}$ 基团, 它们相互连接成为 $\text{--}\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}\text{--}\overset{\text{H}}{\underset{|}{\text{N}}}\text{--}$ 或彼此共轭的颜料, 该颜料选自喹吡啶酮颜料、双偶氮缩合颜料、异二氢氮杂茛苕酮颜料、颜料黄 139、颜料紫 37 和式 (II) 的颜料



其中

R_7 、 R_8 、 R_9 和 R_{10} 彼此独立地是氢、卤素、氰基、氨基甲酰基或 $\text{C}_1\text{--C}_4$ 烷基, 以及

- 每重量份染料 0.01 - 0.2 重量份的式 (I) 的着色剂:



其中

R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 彼此独立地是氢、卤素、 R_6 、 OR_6 或 SR_6 ,

R_5 是氢或直链或支链的 C_1-C_{12} 烷基、苄基或苯乙基，而 R_6 是直链或支链的 C_1-C_{30} 烷基或 C_2-C_{30} 烯基，它可以未被取代或被卤素或 OC_1-C_6 烷基取代一次或几次，条件是：

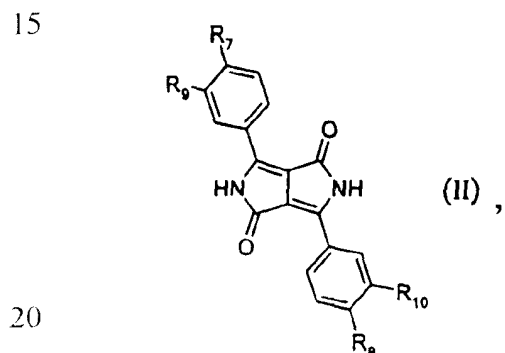
5 - 如果 R_5 是甲基，在 R_1 、 R_2 、 R_3 或 R_4 中有至少 6 个碳原子的烷基或亚烷基链，以及

 - 如果 R_5 是氢， R_1 、 R_2 、 R_3 或 R_4 是 R_6 、 OR_6 或 SR_6 以及在 R_1 、 R_2 、 R_3 或 R_4 中有至少 6 个碳原子的两个烷基或亚烷基链，或者有至少 12 个碳原子的一个烷基或亚烷基链。

2. 按照权利要求 1 的方法，其中将如下成分注塑：

10 ●部分结晶塑料

 ●含有至少各一个 $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-$ 和 $-\overset{\text{H}}{\text{N}}-$ 基团，它们相互连接成为 $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\overset{\text{H}}{\text{N}}-$ 或彼此共轭的颜料，该颜料选自喹吡啶酮颜料、双偶氮缩合颜料、异二氢氮杂茚酮颜料、颜料黄 139、颜料紫 37 和式 (II) 的颜料

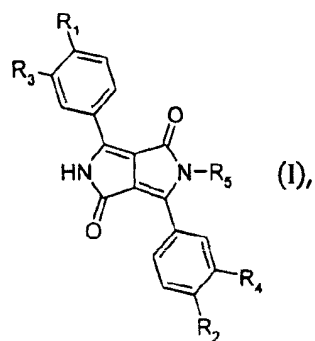


其中

R_7 、 R_8 、 R_9 和 R_{10} 彼此独立地是氢、卤素、氰基、氨基甲酰基或 C_1-C_4 烷基，以及

25 ●每重量份染料 0.01 - 0.2 重量份的式 (I) 的着色剂：

5



其中

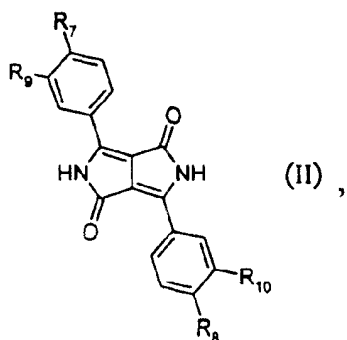
- R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 彼此独立地是氢、卤素、 R_6 、 OR_6 或 SR_6 ，
 10 R_5 是氢或直链或支链的 C_1 - C_{12} 烷基、苄基或苯乙基，而 R_6 是直链或支链的 C_1 - C_{30} 烷基或 C_2 - C_{30} 烯基，它可以未被取代或被卤素或 OC_1 - C_6 烷基取代一次或几次，条件是：

- 如果 R_5 是甲基，在 R_1 、 R_2 、 R_3 或 R_4 中有至少 6 个碳原子的烷基或亚烷基链，以及
- 15 - 如果 R_5 是氢， R_1 、 R_2 、 R_3 或 R_4 是 R_6 、 OR_6 或 SR_6 以及在 R_1 、 R_2 、 R_3 或 R_4 中有至少 6 个碳原子的两个烷基或亚烷基链，或者有至少 12 个碳原子的一个烷基或亚烷基链。

3. 一种组合物，它包括

- 含有至少各一个 $\text{--}\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\text{--}$ 和 $\text{--}\overset{\text{H}}{\text{N}}\text{--}$ 基团，它们相互连接成为 $\text{--}\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\text{--}\overset{\text{H}}{\text{N}}\text{--}$
- 20 或彼此共轭的颜料，该颜料选自喹吡啶酮颜料、双偶氮缩合颜料、异二氢氮杂茚酮颜料、颜料黄 139、颜料紫 37 和式 (II) 的颜料

25



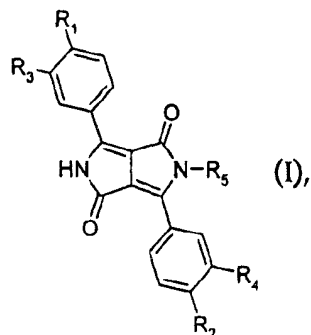
其中

R_7 、 R_8 、 R_9 和 R_{10} 彼此独立地是氢、卤素、氰基、氨基甲酰基或 C_1 - C_4 烷基, 以及

●每重量份染料 0.01 - 0.2 重量份的式 (I) 的着色剂:

5

10



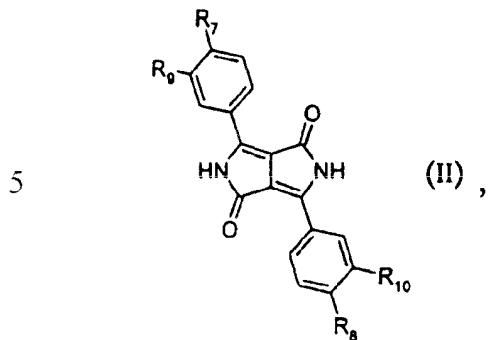
其中

R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 彼此独立地是氢、卤素、 R_6 、 OR_6 或 SR_6 , R_5 是氢或直链或支链的 C_1 - C_{12} 烷基、苄基或苯乙基, 而 R_6 是直链或支链的 C_1 - C_{30} 烷基或 C_2 - C_{30} 烯基, 它可以未被取代或被卤素或 OC_1 - C_6 烷基取代一次或几次, 条件是:

- 如果 R_5 是甲基, 在 R_1 、 R_2 、 R_3 或 R_4 中有至少 6 个碳原子的烷基或亚烷基链, 以及
- 如果 R_5 是氢, R_1 、 R_2 、 R_3 或 R_4 是 R_6 、 OR_6 或 SR_6 以及在 R_1 、 R_2 、 R_3 或 R_4 中有至少 6 个碳原子的两个烷基或亚烷基链, 或者有至少 12 个碳原子的一个烷基或亚烷基链。

4. 按照权利要求 3 的组合物, 它是主要包括如下成分的着色组合物:

- 一种或几种含有至少各一个 $\text{--}\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}\text{--}$ 和 $\text{--}\overset{\text{H}}{\underset{|}{\text{N}}}\text{--}$ 基团的颜料, 这些基团相互连接成为 $\text{--}\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}\text{--}\overset{\text{H}}{\underset{|}{\text{N}}}\text{--}$, 或者互相共轭, 该颜料选自喹吡啶酮颜料、双偶氮缩合颜料、异二氢氮杂茚酮颜料、颜料黄 139、颜料紫 37 和式 (II) 的颜料

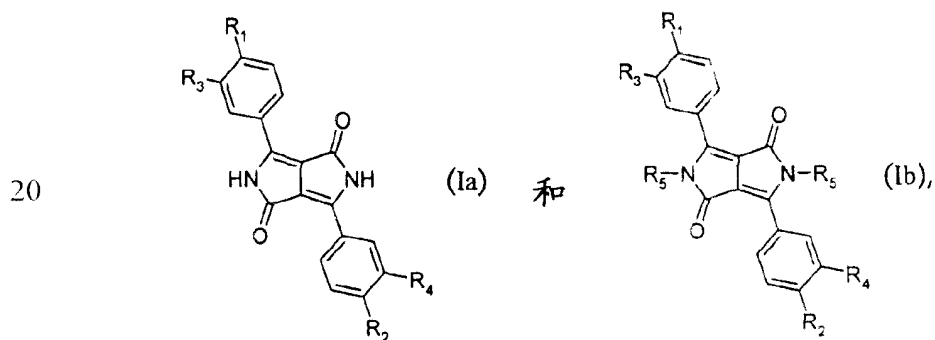


其中

10 R_7 、 R_8 、 R_9 和 R_{10} 彼此独立地是氢、卤素、氰基、氨基甲酰基或 C_1 - C_4 烷基，以及

●每重量份染料 0.01 - 0.2 重量份的一种或几种式 (I) 的着色剂，及

15 ●如果需要，一种或几种选自无机物的白色、黑色和彩色的颜料、其它的有机彩色颜料和如式 (Ia) 和 (Ib) 的化合物，



25 其中， R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 和 R_5 与权利要求 3 的式 (I) 具有同样的意义。

5. 按照权利要求 3 的组合物，它还含有一种有机材料，基于颜料、其它着色剂和有机材料总重量，颜料和其它着色剂的总重量为 0.01-70% (重量)。

6. 按照权利要求 1 的方法，或按照权利要求 3 的组合物，其中

在式(I)中, R_1 和 R_2 是 OR_6 或 SR_6 , R_3 和 R_4 是氢, 或者 R_1 和 R_2 是氢, 而 R_3 和 R_4 是 OR_6 或 SR_6 。

7. 按照权利要求1的方法, 或按照权利要求3的组合物, 其中颜料含有 $\text{--}\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}\text{--}$ 和 $\text{--}\overset{\text{H}}{\underset{\text{||}}{\text{N}}}\text{--}$ 团至少各两个。

- 5 8. 按照权利要求1的方法, 或按照权利要求5的组合物, 其中部分结晶塑料或有机材料是乙烯、丙烯、苯乙烯和/或二乙烯基苯的均聚物、嵌段共聚物或随机共聚物、聚酯、聚酰胺或热塑性离子聚合物。

含有二芳基二酮基吡咯并[3,4-c]吡咯类的无翘曲颜料

5 本发明涉及某些二芳基二酮基吡咯并[3,4-c]吡咯衍生物类作为部分结晶塑料的，特别是在注塑加工制品用的颜料添加剂方面的应用。使用这样的添加剂可以避免翘曲。

在塑料加工工业中，注塑后发生的翘曲是大家都熟知的，也是一个在部分结晶塑料的情况下，特别是在有机颜料存在下观察到的严重的问题。一般认为，引起翘曲的主要原因是由于有机颜料颗粒产生的
10 成核效应。

已经进行过许多尝试来解决这个问题，比如减慢注塑工艺的速度、改变颜料结构或颜料的形态、给颜料颗粒加上涂层，或者借助于添加剂等，但一般都取得不大的效果。

改变注塑参数是不合适的、不经济的，而且这十分依存于待制造
15 制品的几何尺寸和形状。再者，随着颜料淀积作用的改变，须要进行艰苦麻烦的参数匹配工作。

用已知的方法可以改变颜料颗粒的形态，比如，通过研磨针状颜料（特别包括酞菁），或者通过转变成不同的晶体变型或较粗的形状。然而，不希望由于改变了颜料的形态而改变颜料的着色性能。比如，
20 日本专利 04/372632 建议使用比表面 $3\text{--}15\text{m}^2/\text{g}$ 的二苯基二酮基吡咯并[3,4-c]吡咯提供很弱的着色性能。

EP 498667 叙述了用聚亚烷基氧基取代的染料，可以用它们代替颜料。然而，在翘曲方面的改进则不充分，而且这些染料的坚牢度不令人满意。同样应用于由 JP-53/121845 知道的戊氧基取代的酞菁。

25 美国专利-4,233,206 叙述了使用羟甲基取代的长链酸酯化的颜料使聚烯烃着色的方法。然而，此颜料的性能受到比如迁移的影响，特别是在那种其良好的性能是基于伯酰胺基或仲酰胺基的存在颜料的情况，可是，在使用此方法时，伯酰胺基或仲酰胺基被羟甲基取代，因此消失。再一个因素是，与正常的颜料一起使用时，加入的这些染料
30 必须是高浓度的，或者充分紧密地与颜料混合。再有，这个方法在使用具有特别高的翘曲倾向的颜料时，比如二酮基吡咯并[3,4-c]吡咯时，产生不令人满意的结果。

因此正如在《化学》(Chimia) 48/9, 436[1994]中所述, 至今最好的方法是给颜料提供聚合物涂层。然而, 这个方法不能制造完全无翘曲的颜料, 因为在分散的过程中, 在某些聚集体中总会形成起着成核中心作用的破碎表面。

5 最后, 众所周知的是, 在塑料中可以加入补强剂, 比如在 JP-57/159831 和 WO-98/41570 中公开的玻璃纤维或聚酰胺。可是, 由于这样的补强剂, 从根本上改变了材料的性能, 而且大部分是我们不希望的。根据所要加强的材料的不同, 相容性的问题就突出了, 而且这些材料不再以希望的程度回收使用了。

10 因此, 目标是找到一个方法, 用该方法可以在注塑过程中给部分结晶塑料加入颜料, 甚至是高促进翘曲的颜料, 特别是使用色指数 254 的颜料红及其同系物, 而不改变塑料的机械和化学性能。

EP-511165 公开了具有与烷氧基链或聚亚烷氧基链相连的含氮基团的二酮基吡咯并[3,4-c]吡咯化合物, 它在涂层系统和油墨中表现出
15 优异的流变性能。

EP-133156 公开了适合于给高分子量有机物, 包括比如聚烯烃着色的二酮基吡咯并[3,4-c]吡咯。在此公开中包括作为在氮上单取代的化合物的两个例子之一的是 1,4-二酮基-2-正丁基-5-氢-3,6-二苯基吡咯并[3,4-c]吡咯, 它适合作为聚酯染料, 但其耐光性仅仅合格而已。
20

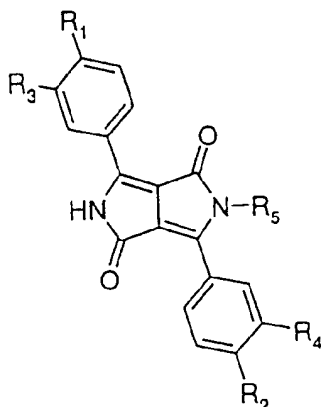
US4,579,949 和 US 4,490,542, 除许多另外的化合物之外, 还公开了烷氧基或烷硫基取代的二酮基吡咯并[3,4-c]吡咯, 但没有具体的例子。在此情况下, 聚烯烃也是在许多提到的塑料之中。

使用本发明的组合着色剂意外地解决了此问题。二维稳定性比至今所知的颜料都好得多, 而且主组分的着色性能基本得到保存, 在许
25 多情况下, 翘曲确实完全消失。

本发明提供的组合物包括:

●含有 $\text{--}\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}\text{--}$ 和 $\text{--}\overset{\text{H}}{\underset{\text{||}}{\text{N}}}\text{--}$ 中至少一个的颜料, 它们相互连接成为 $\text{--}\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}\text{--}\overset{\text{H}}{\underset{\text{||}}{\text{N}}}\text{--}$,
30 或者彼此共轭, 以及

●式



(I) 的着色剂，其中

R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 彼此独立地是氢、卤素、 R_6 、 OR_6 或 SR_6 ， R_5 是氢或直线或分支的 C_1 - C_{12} 烷基、苄基或苯乙基，而 R_6 是一个非极性基团，它可以未被取代或被卤素或 OC_1 - R_6 烷基取代一次或几次，条件是要保证，如果 R_5 是氢， R_1 、 R_2 、 R_3 或 R_4 是 R_6 、 OR_6 或 SR_6 。

如果 R_5 是氢，那么优选 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 中至少两个是 R_6 、 OR_6 或 SR_6 。优选的式(I)的着色剂是分子中 R_1 和 R_2 是 OR_6 或 SR_6 ，而 R_3 和 R_4 是氢的化合物，或者分子中 R_1 和 R_2 是氢，而 R_3 和 R_4 是 OR_6 或 SR_6 。特别优选的式(I)着色剂是分子中 R_1 和 R_2 是 SR_6 ，而 R_3 和 R_4 是氢，或者分子中 R_1 和 R_2 是氢，而 R_3 和 R_4 是 SR_6 的化合物。这些化合物特别适合与二酮基吡咯并[3,4-c]吡咯结合使用，即使当 R_5 是氢。

R_5 优选是 C_1 - C_{12} 烷基或苄基，特别优选直链 C_1 - C_{12} 烷基。

R_6 是比如非极性饱和的、单不饱和或多不饱和的或芳香的、取代或未取代的烃基，优选未取代的或卤素取代的或 OC_1 - C_6 烷基取代的、直链或支链 C_1 - C_{30} 烷基，或 C_2 - C_{30} 烯基。特别优选 R_6 是未取代的直线 C_1 - C_{30} 烷基。

C_1 - C_{30} 烷基是比如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、叔戊基、己基、庚基、辛基、2-乙基己基、壬基、癸基、十二烷基、十四烷基、十六烷基、十八烷基、二十四烷基或三十烷基。卤素是比如碘、氟、溴或者优选氯。

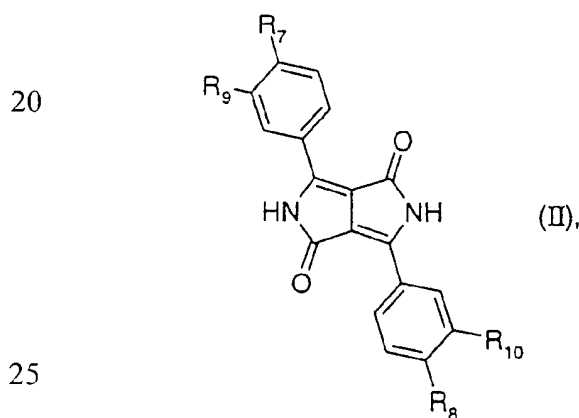
最佳结果是 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 可以被接合到 R_5 上(或者相反)。如果 R_5 是 C_5 - C_{12} 烷基、苄基或苯乙基，则 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 是任选的，可以比如同时全是氢。如果 R_5 是 C_2 - C_4 烷基，那么在所有 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4

和 R_5 中优选有至少 6 个碳原子。如果 R_5 是甲基，那么在 R_1 、 R_2 、 R_3 或 R_4 中优选有至少 6 个碳原子的烷基或亚烷基链。如果 R_5 是氢，那么在 R_1 、 R_2 、 R_3 或 R_4 中优选有至少 6 个碳原子的两个烷基或亚烷基，或者至少 12 个碳原子的一个烷基或亚烷基链。碳原子数量越多，或者烷基或亚烷基链越长，一般越好。

在氮和在苯基环上的取代基的链长优选是最短的，这导致假设连接键具有极性，这比如在溶解性和熔点方面会产生后果。然而令人意外地是，对于达到所需的效果，不存在极性基团链或形成氢键的基团，比如氮原子或羰基是十分关键的。另一方面，与此关键的意义相似，意外地是，在式 (I) 中应该有至少一个酰胺质子。

本颜料优选具有 $\text{--}\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\text{--}$ 和 $\text{--}\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{N}}}\text{--}$ 基团中的至少各两个，就象在比如喹吡啶酮颜料、双偶氮缩合颜料、异二氢氮杂茚酮颜料或 1,4-二酮基-2,5-二氢-3,6-二芳基吡咯并[3,4-c]吡咯颜料，或者颜料黄 139 或颜料紫 37 中那样。

特别优选的颜料是 1,4-二酮基-2,5-二氢-3,6-二芳基吡咯并[3,4-c]吡咯，特别是如式 (II) 的颜料



其中 R_7 、 R_8 、 R_9 和 R_{10} 彼此独立地是氢、卤素、氰基、氨基甲酰基、 C_1 - C_4 烷基或苯基。

式 (II) 的颜料特别优选的，其中 R_7 和 R_8 是氢、氯或 C_1 - C_4 的烷基，而 R_9 和 R_{10} 是氢、 C_1 - C_4 烷基、氰基或氨基甲酰基。在 C_1 - C_4 烷基的

情况下, 特别重要的是甲基和叔丁基。

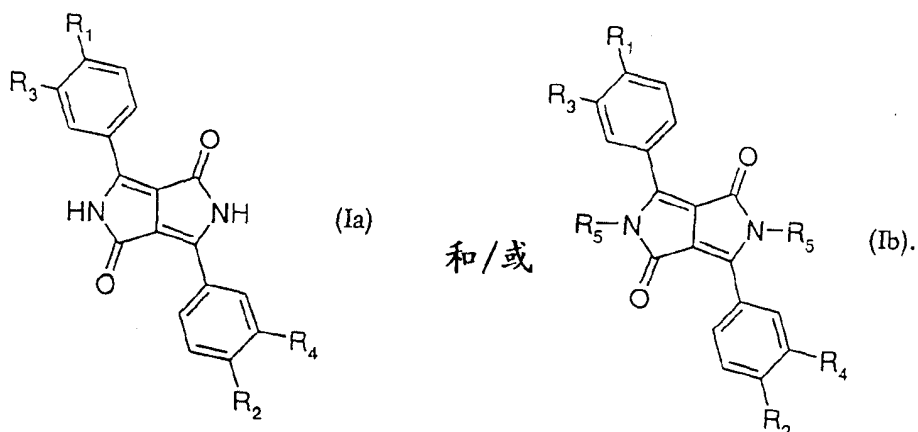
对于每重量份的颜料, 式(I)着色剂的数量优选 0.001-9 重量份, 特别优选 0.01-1 重量份。特别优选不多于 0.2 重量份, 特别是不多于 0.1 重量份。

- 5 颜料的比表面优选大于 $15\text{m}^2/\text{g}$ 。比如 $16-150\text{m}^2/\text{g}$ 。颜料的比表面特别优选至少为 $18\text{m}^2/\text{g}$, 比如对于覆盖颜料为 $18-50\text{m}^2/\text{g}$, 对于透明颜料为 $50-100\text{m}^2/\text{g}$ 。

- 10 本发明的组合物可以包括两种或多种具有 $\text{--}\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}\text{--}$ 和 $\text{--}\overset{\text{H}}{\underset{\text{||}}{\text{N}}}\text{--}$ 和/或两种或多种式(I)的着色剂, 和/或也可以包括附加的组分, 比如常用的添加剂或其它的着色剂, 如无机的白色、黑色或彩色颜料和/或其它的有机颜料。特别是本发明的组合物还可以包括式(Ia)和/或式(Ib)的化合物:

15

20



- 25 (Ib) 经常在 (Ia) 烷基化时与 (I) 一起形成, 所以, (I)、(Ia) 和 (Ib) 以混合物的形式存在, 该混合物可以替代单独使用 (I) 的场合方便而有效地使用, 在这种情况下, 其合适总量的计算可以根据混合物中 (I) 的含量简化物, 所需 (I) 数量的计算。

因此, 本发明还提供主要包括如下成分的着色剂组合物:

30

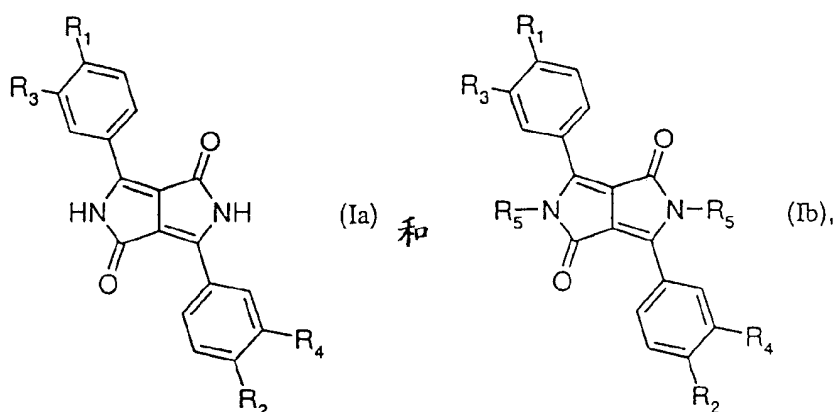
●一种或几种含有 $\text{--}\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}\text{--}$ 和 $\text{--}\overset{\text{H}}{\underset{|}{\text{N}}}\text{--}$ 基团至少各一个的颜料，这些基

团相互连接成为 $\text{--}\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}\text{--}\overset{\text{H}}{\underset{|}{\text{N}}}\text{--}$ ，或者互相共轭，

5 ●一种或几种通式 (I) 的着色剂，以及

●如果需要，一种或几种选自无机的白色、黑色或彩色颜料、其它的有机彩色颜料和如下式 (Ia) 和 (Ib) 的化合物

10



15

其中， R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 和 R_5 具有与式 (I) 相同的意义和同样的条件。

20

“其它的有机颜料”意味着不含有彼此连接成为 $\text{--}\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}\text{--}\overset{\text{H}}{\underset{|}{\text{N}}}\text{--}$ 的，或

者彼此共轭的 $\text{--}\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}\text{--}$ 和 $\text{--}\overset{\text{H}}{\underset{|}{\text{N}}}\text{--}$ 基团的颜料。

25 此着色剂组合物还可以与有机材料混合，或在其中并入这样一些物质，比如成为备用混合物或母练胶。基于本发明着色剂组合物和有机材料的总重量，本发明着色剂组合物的含量优选为 0.01-70% (重量)，更优选为 0.8-40% (重量)，特别优选 0.1-10% (重量)。

30 有机材料可以是部分结晶塑料或别的材料，特别是在母练胶的情况下，也可以含有其它常用的包埋材料，比如是无定形的塑料，如 LLDPE (线形低密度聚乙烯)、蜡、其它的添加剂，诸如稳定剂、或它们的混合物。在母练胶的情况下，基于母练胶的总重量，本发明着色剂组合物的含量优选为 5-70% (重量)。

“部分结晶塑料”意味着其固化形成小晶核或聚集体（比如晶体球粒或四面体）的塑料，包括只在成核剂（比如有机颜料）存在下有如此性能的塑料。

部分结晶塑料一般是具有分子量 (M_w) 10^4 – 10^8 ，优选 10^5 – 10^7 的高分子量热塑性有机材料，其结晶度 (X_c) 从 10–99.9%，优选 40–99%，特别优选 80–99%。优选的部分结晶塑料是乙烯、丙烯、丁烯、苯乙烯和/或二乙烯基苯，特别是 α -烯烃的均聚物、嵌段共聚物或随机共聚物和三元共聚物，比如 HDPE、LDPE、聚丙烯、聚苯乙烯，以及聚酯如 PET、聚酰胺如尼龙 6 和尼龙 66，以及热塑性离子聚合物。

特别优选的部分结晶塑料是聚烯烃，特别是高密度聚乙烯和聚丙烯。

部分结晶塑料也可以包括通常数量的添加剂，比如稳定剂、光学增白剂、填料和/或润滑剂。

因此，本发明还提供主要包括部分结晶塑料和本发明组合物的组合。

可以用通常的方法进行制备，比如通过将颜料和式 (I) 的化合物或它俩的混合物（没必要预先将着色剂转化为最终制剂）与粒状或粉末状的塑料混合，以及将该混合物挤塑成为纤维、薄膜或丸粒。然后将后者通过注塑比如成型成为颗粒，它在固化时几乎不发生任何翘曲，或者在许多情况下完全不翘曲。

另外，在本发明的一个特定的实施方案中，式 (I) 化合物可以仅仅通过二酮基吡咯并 [3,4-c] 吡咯颜料发生部分反应就地制备。在亚化学计量数量的反应物存在下，仅仅在颜料表面上部分进行的反应的例子是，在氮上被 R_5 基团烷基化的反应，和分子中 R_1 至 R_4 中的一个或几个是卤素的式 (I) 化合物被烷氧基化物，特别是被烷硫基化物亲核取代的反应。

根据其在使用的溶剂中的溶解度的不同，形成的式 (I) 化合物可以从溶液相中被分离出来，或者产生颜料和式 (I) 化合物的别的物理混合物，比如作为固态混合物或附聚物。通过选择式 (I) 化合物在其中具有低溶解度的溶剂，甚至可以得到由颜料芯和式 (I) 化合物覆盖层组成的颗粒。

虽然后一种复合结构并不是必需的，而且在注塑过程中它可能被

改变甚至被破坏，但当然可以按照本发明用它取代通常的物理混合物，而且有几乎很好的结果。

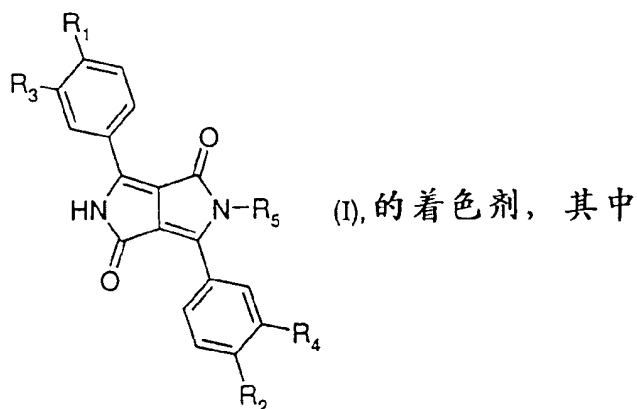
因此，本发明还提供一个使部分结晶塑料批量染色的方法，它包括使用如下的成分：

5

● 含有 $\text{--}\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}\text{--}$ 和 $\text{--}\overset{\text{H}}{\underset{|}{\text{N}}}\text{--}$ 基团至少各一个，它们相互连接成为 $\text{--}\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}\text{--}\overset{\text{H}}{\underset{|}{\text{N}}}\text{--}$ 或彼此共轭的颜料，以及

● 式 (I)

10



15

20 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 彼此独立地是氢、卤素、 R_6 、 OR_6 或 SR_6 ， R_5 是氢或直链或支链的 C_1 - C_{12} 烷基、苄基或苯乙基，而 R_6 是一个非极性基团，它可以未被取代或被卤素或 OC_1 - R_6 烷基取代一次或几次，条件是，如果 R_5 是氢， R_1 、 R_2 、 R_3 或 R_4 是 R_6 、 OR_6 或 SR_6 。

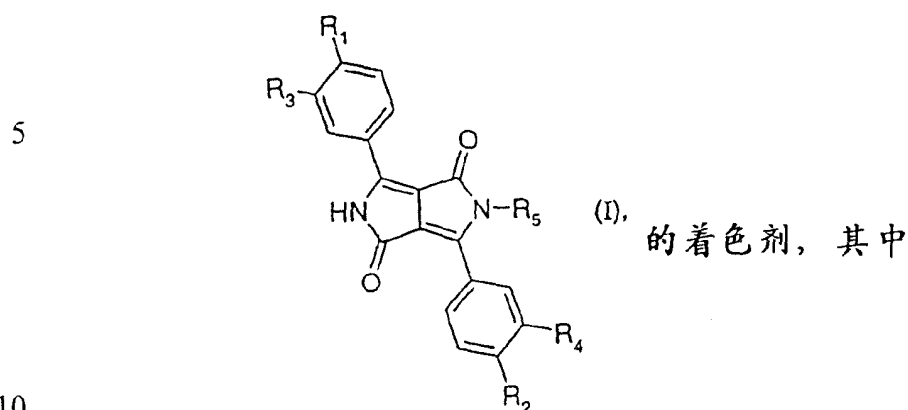
25 本发明还提供一种制造整体着色塑料的方法，该方法包括将如下成分注塑：

● 部分结晶塑料

● 含有至少各一个 $\text{--}\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}\text{--}$ 和 $\text{--}\overset{\text{H}}{\underset{|}{\text{N}}}\text{--}$ 基团，它们相互连接成为 $\text{--}\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}\text{--}\overset{\text{H}}{\underset{|}{\text{N}}}\text{--}$ 或彼此共轭的颜料，以及

30

●式 (I)



R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 彼此独立地是氢、卤素、 R_6 、 OR_6 或 SR_6 ， R_5 是氢或直链或支链的 C_1 - C_{12} 烷基、苄基或苯乙基，而 R_6 是一个非极性基团，它可以未被取代或被卤素或 OC_1 - R_6 烷基取代一次或几次，条件是，如果 R_5 是氢， R_1 、 R_2 、 R_3 或 R_4 是 R_6 、 OR_6 或 SR_6 。

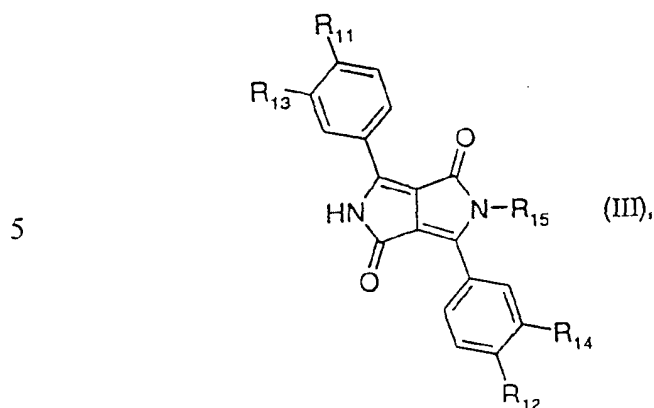
如果需要，当然还可以使用通用添加剂作为另加的添加剂。

可以以预混好的形式将注塑配方的各个成分加到注塑机中，也可以同时作为单个的组分加入。如果希望的话，使用传统的和简单的手段进行预混合是有利的，因为并不真正必须将各个组分紧密混合。也可以预混两种或几种组分，然后将此预混料与其它单个的或类似预混的组分一起计量。特别是可以使用母练胶，在这种情况下可以同时计量无色的塑料粒、加颜料的塑料粒和用式 (I) 化合物着色的粒料一起加入到注塑机内，如果需要，可以与添加剂一起加入，或另加入添加剂。本领域的专业人员，由本发明极其令人感到意外的优点立即可以认识到，能够在生产率方面得到很大的收获。

当然，本发明的组合物还可以用于为其它的高分子量有机物进行批量染色，比如其它的塑料、涂层材料和油墨。

式 (I) 化合物部分是已知的。其它的化合物可以使用和已知化合物非常类似的方法制备。

某些式 (I) 的化合物是新型的。因此，本发明还另外提供如通式 (III) 的化合物



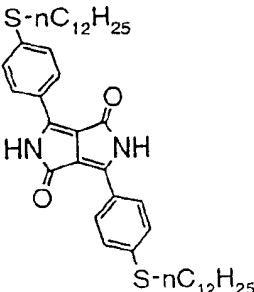
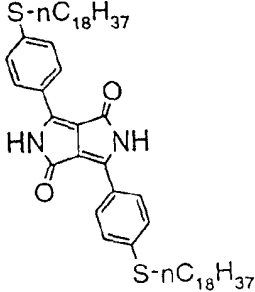
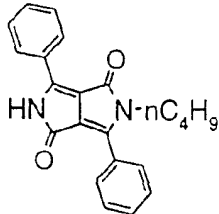
10

其中,

R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 和 R_{14} 彼此独立地是氢、卤素、 R_{16} 、 OR_{16} 或 SR_{16} , R_{15} 是直链或支链的 C_1 - C_{12} 烷基、苄基或苯乙基, 而 R_{16} 是一个非极性基团, 它可以未被取代或被卤素或 OC_1 - R_6 烷基取代, 其中, R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 或 R_{14} 中至少一个是 R_{16} 、 OR_{16} 或 SR_{16} 。式 (III) 的化合物可以被用作着色剂。

下面的实施例用来解释本发明, 而不限制其范围, 除非另有说明百分比都是以重量计:

实施例 1-3: 在一个滚筒混合机中将 1.4g 的 Irgazin[®]DPP Red B0 (Ciba 专用化学品公司/颜料红 254; $19 \pm 1 \text{ m}^2/\text{g}$)、下表所示数量的通式 (I) 化合物和 700g 的 Stamilan[®]9089U (DSM 公司的 HDPE) 干混 10 分钟。在单螺杆挤塑机中在 200°C 下挤塑。在 240°C 下在注塑机中加工得到的粒料, 得到尺寸 $174 \times 49 \times 2.5 \text{ mm}$ 的板。在注塑以后, 在 90°C 的水浴中将板热调理 30 分钟, 在室温下 ($\sim 23^\circ\text{C}$) 贮存至少 15 小时。最后精确测量板的尺寸。

实施例	1	2	3
(I) 的数量	0.07g	0.35g	0.35g
(I) 的结构			

在所有这些情况下，得到的结果与用无色的 Stamilan®9089U 的情况一样。与使用 Irgazin®DPP Red B0 得到的板的情况相反，得到的板几乎完全没有翘曲。

5 实施例 4-6: 按照实施例 1 的程序，但是在每一种情况下使用 0.015g、0.03g 或 0.04g 的式 (I) 化合物，类似地具有优异的结果。

实施例 7-9: 按照实施例 2 的程序，但是在每一种情况下使用 0.015g、0.03g 或 0.04g 式 (I) 的化合物，类似地得到优异的结果。

10 实施例 10-12: 按照实施例 1-3 的程序，但是使用颜料 1,4-二酮基-2,5-二氢-3,6-二-(对叔丁基苯基)吡咯并[3,4-c]吡咯代替 1,4-二酮基-2,5-二氢-3,6-二-(对氯苯基)-吡咯并[3,4-c]吡咯，类似地得到优异的结果。

15 实施例 13-14: 按照实施例 5-6 的程序，但是使用颜料黄 109 代替 1,4-二酮基-2,5-二氢-3,6-二-(对氯苯基)-吡咯并[3,4-c]吡咯，类似地得到良好的结果。

实施例 15-16: 按照实施例 13-14 的程序，但是使用颜料黄 110 代替颜料黄 109。结果相当。

20 实施例 17: 按照实施例 1 的程序，将 5g 色指数颜料黄 110 与 0.55g 通式 (I) 的化合物分散在 100mL 水和 25mL 异丙醇中 4 小时。过滤分离产物，用水洗涤，在 80℃/3000Pa 下干燥，最后与聚乙烯一起按照实施例 1 的方法注塑。得到的板接近无翘曲。

实施例 18: 按照实施例 17 的程序，但是使用颜料黄 109 代替颜

料黄 110, 结果相当。

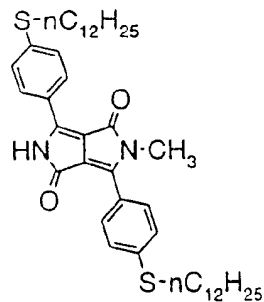
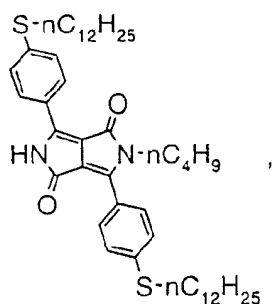
实施例 19-21: 按照实施例 1-3 的程序, 但是使用颜料蓝 15:1 代替 1,4-二酮基-2,5-二氢-3,6 二-(对氯苯基)-吡咯并[3,4-c]吡咯, 类似地得到良好的结果。

5 实施例 22-24: 按照实施例 1-3 的程序, 但是使用颜料蓝 15:2 代替 1,4-二酮基-2,5-二氢-3,6 二-(对氯苯基)-吡咯并[3,4-c]吡咯, 类似地得到良好的结果。

10 实施例 25-26: 在 130℃ 下, 将 1mol 的 1,4-二酮基-2-正丁基-5-氢-3,6 二-(4'-氯苯基)-吡咯并[3,4-c]吡咯和 1mol 的 1,4-二酮基-2-甲基-5-氢-3,6 二-(4'-氯苯基)-吡咯并[3,4-c]吡咯分别与 2mol 的正十二碳烷基钾在 1L 二甲基甲酰胺中反应 5 小时。分别得到如下式的产物。

15

20



25 实施例 27: 按照实施例 17 的程序, 但是使用颜料红 166 代替颜料黄 110, 用 0.89g 代替 0.55g 通式 (I) 的化合物, 借此得到的结果也是良好的。