

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C09B 48/00 (2006.01)



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200380104263.7

[43] 公开日 2006年1月4日

[11] 公开号 CN 1717455A

[22] 申请日 2003.11.17

[21] 申请号 200380104263.7

[30] 优先权

[32] 2002.11.27 [33] US [31] 60/429,780

[86] 国际申请 PCT/EP2003/050839 2003.11.17

[87] 国际公布 WO2004/048479 英 2004.6.10

[85] 进入国家阶段日期 2005.5.26

[71] 申请人 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·贝布莱尔

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 郭广迅 邹雪梅

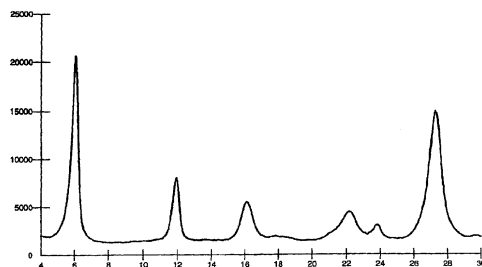
权利要求书 2 页 说明书 12 页 附图 1 页

[54] 发明名称

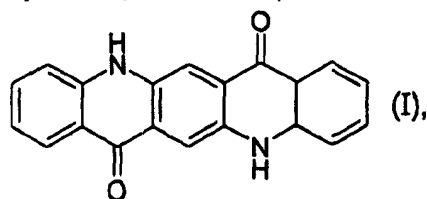
β -喹吡啶酮颜料的制备

[57] 摘要

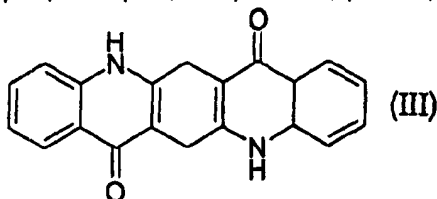
描述了在聚乙烯基吡咯烷酮、催化剂和非必要的粒状喹吡啶酮和/或粒子生长抑制剂存在下,使用过氧化氢作为氧化剂由 6,13-二氢喹吡啶酮的氧化制备 β -喹吡啶酮颜料的新方法。



1. 一种制备下式的 β -喹吡啶酮颜料的方法:



其中在催化剂和基于6,13-二氢喹吡啶酮的0.2-4wt%,优选0.5-3wt%
5 聚乙烯基吡咯烷酮存在下,采用过氧化氢氧化下式



的6,13-二氢喹吡啶酮的盐。

2. 权利要求1的方法,其中6,13-二氢喹吡啶酮盐是碱金属盐,
优选二钠或二钾盐或其混合物。

10 3. 权利要求1或2的方法,其中在氧化之前或期间加入平均粒度
小于0.2 μ m的粒状 β 晶体相喹吡啶酮。

4. 权利要求3的方法,其中粒状 β -喹吡啶酮以0.1-10wt%的浓度
存在,基于6,13-二氢喹吡啶酮计,并且优选通过从硫酸沉淀,最优选
在茶磺酸甲醛聚合物存在下制备。

15 5. 任何前述权利要求的方法,其中通过混合如下物质进行氧化步
骤:基本由6,13-二氢喹吡啶酮盐、催化剂、聚乙烯基吡咯烷酮、碱、
液相和非必要的粒状 β -喹吡啶酮和/或粒子生长抑制剂组成的浆料及
过氧化氢水溶液。

20 6. 权利要求5的方法,其中液相基本由如下物质组成:20-750,
优选40-600重量份水和50-750,优选100-600重量份 C_1-C_3 醇,按
每100重量份6,13-二氢喹吡啶酮计,优选的 C_1-C_3 醇是甲醇。

25 7. 权利要求5或6的方法,其中在5分钟-6小时的时间间隔下在
30 $^{\circ}$ C或以上,优选从50 $^{\circ}$ C到回流温度的温度下向浆料中加入过氧化氢
的水溶液,并随后在搅拌下将反应介质保持在30 $^{\circ}$ C或以上,优选从
50 $^{\circ}$ C到回流温度的温度下5分钟-4小时,优选5分钟-2小时以完成

氧化。

8. 任何前述权利要求的方法，其中 6,13-二氢喹吡啶酮盐由如下方式获得：按每摩尔 6,13-二氢喹吡啶酮计，采用 1-8 摩尔，优选 2.2-7 摩尔碱处理 6,13-二氢喹吡啶酮。

5 9. 任何前述权利要求的方法，其中催化剂是 6,13-二氢喹吡啶酮重量 0.005-0.15 倍的醌，优选蒽醌、蒽醌单磺酸、蒽醌二磺酸或其盐，最优选蒽醌-2-磺酸、蒽醌-2,7-二磺酸或者其钠或钾盐。

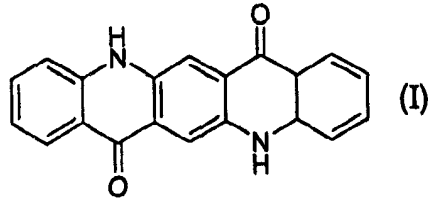
10. 任何前述权利要求的方法，其中过氧化氢水溶液中过氧化氢的浓度是 1-50wt%，优选 5-30wt%。

10 11. 任何前述权利要求的方法，其中氧化步骤在如下物质存在下进行：基于 6,13-二氢喹吡啶酮的 0.05-10wt% 粒子生长抑制剂，优选邻苯二甲酰亚氨基甲基-、咪唑基甲基-、吡唑基甲基-喹吡啶酮、或喹吡啶酮单磺酸或其盐。

β-喹吡啶酮颜料的制备

本发明涉及在聚乙烯基吡咯烷酮存在下使用过氧化氢作为氧化剂，通过6,13-二氢喹吡啶酮的氧化制备β-喹吡啶酮颜料的新方法。

喹吡啶酮颜料的多晶现象是公知的。例如已知下式：



的喹吡啶酮，也称为5,12-二氢喹啉并-[2,3-b]-吡啶-7,14-二酮，以三种主要的多晶型物改性体存在。α(US-2,844,484)和γ(US-2,844,581, US-2,969,366, US-3,074,950和US-5,223,624)多晶型物是淡蓝色或淡黄红色颜料。β多晶型物在US-2,844,485中被描述为紫色形式和在US-4,857,646中被描述为品红色形式，而由喹吡啶酮升华获得的δ多晶型物在US-3,272,821中被描述为淡黄红色喹吡啶酮。由于α和δ形式是不稳定的，仅红色γ、和紫色及品红色β-喹吡啶酮具有商业兴趣。

已公开了喹吡啶酮制备的几种途径。许多公开文献描述了6,13-二氢喹吡啶酮到喹吡啶酮的氧化。例如，US-5,840,901描述了使用过氧化氢作为氧化剂的6,13-二氢喹吡啶酮的氧化。此独特的工艺提供了喹吡啶酮颜料制备的经济和环境友好的方法。

另外，该工艺提供如下物质的制备：喹吡啶酮和以它的所需晶体改性体形式的它的固溶体，例如β-或γ-喹吡啶酮。例如，US-6,013,127描述了以它的γ晶形形式的喹吡啶酮/6,13-二氢喹吡啶酮固溶体的制备。这样的产物显示突出的颜料性能。一般情况下，在它的合成步骤中获得颜料性形式而不需要另外的后加工步骤。US-6,225,472和US-6,406,533描述了新颖的6,13-二氢喹吡啶酮衍生物，它可指导和控制颜料粒子的生长和/或晶体相。

US-6,264,733描述了式 $(MO_3S)_n-Q-(CH_2-(X)-(Y))_n$ 。(II)的新的颜料粒子生长和/或晶体相指导剂，其中Q表示颜料部分，M表示金属

阳离子、季 N 阳离子或 H, X 是芳族基团或含有至少一个 5 原子或 6 原子环的脂族杂环基团或含有至少一个 6 原子环的杂芳族基团并且它不是邻苯二甲酰亚氨基, Y 是磺酸或羧酸或其盐; m 和 n 彼此独立地表示 0-2.5 的数; 和 o 是 0.05-4 的数。

5 尽管 β -喹吡啶酮可以有利的由这些已知方法生产, 但由这种方法制备的颜料是不透明的或半不透明的, 仍然需要后处理或后加工如溶剂处理、进一步的研磨或捏合或甚至从无机酸如浓硫酸中进行沉淀, 以它的所需颜色特性、高色强度和高透明度的形式得到非常小粒度 C. I. 颜料紫 19。

10 此外, 依赖于反应条件, β -喹吡啶酮通常以含有少量存在的红色 γ -或 α -喹吡啶酮的混合物的形式获得, 导致色调移动和更低的色度。

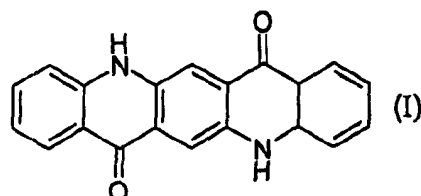
15 本方法描述了纯单相直接颜料级 β -喹吡啶酮颜料制备的新途径, 即该方法在特定聚合物或聚合物的特定混合物存在下和非必要地在作为晶种的小粒状喹吡啶酮存在下, 由 6, 13-二氢喹吡啶酮的氧化进行。

因此, 本发明的方法是有价值的, 因为它提供了一种制备新的紫色喹吡啶酮颜料的新的切实可行的环境友好和经济的途径。

20 现在令人惊奇地发现, 可以在聚乙烯基吡咯烷酮和非必要地作为晶种的小粒状喹吡啶酮存在下, 由 6, 13-二氢喹吡啶酮的氧化在含水碱性甲醇介质中, 使用过氧化氢作为氧化剂和葱醌单或二磺酸作为催化剂来进行, 获得改进的 β 颜料级形式的喹吡啶酮。

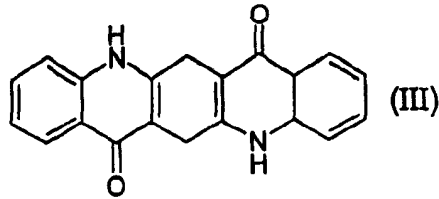
因此, 由于本发明的方法允许制造商采用经济和环境友好方式生产高性能、高色度 β -喹吡啶酮颜料而没有进一步的后加工或溶剂处理, 所以它是有价值的。商业意义高。

25 本发明涉及一种制备下式的 β 晶体相形式的喹吡啶酮颜料的方法:



其中在催化剂和基于 6, 13-二氢喹吡啶酮的 0.2-4wt%, 优选 0.5-3wt%

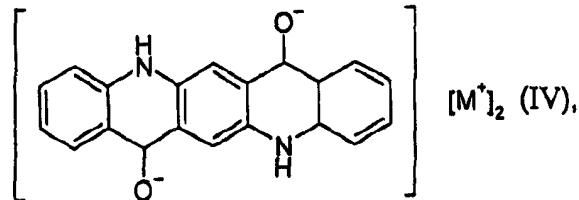
聚乙烯基吡咯烷酮存在下，采用过氧化氢氧化下式：



的 6,13-二氢喹吡啶酮的盐。

5 优选聚乙烯基吡咯烷酮的分子量为 9000-350000，最优选 40000-50000，并且它在 6,13-二氢喹吡啶酮盐形成之前、期间或之后加入，最优选在盐形成之前加入。

一般情况下，式 (III) 的 6,13-二氢喹吡啶酮的盐是单-或优选二-碱金属盐，或其混合物。最优选的是下式的二钠和/或二钾盐：



10 其中 M 是 Na 或 K。

例如，通过在碱性介质，例如水、醇和碱的混合物中，典型地在聚乙烯基吡咯烷酮存在下，在 30℃ 或以上，优选 40-100℃，和最优选从 50℃ 到相应回流温度的温度下搅拌 6,13-二氢喹吡啶酮 5 分钟到 2½ 小时，优选 20 分钟到 1½ 小时制备 6,13-二氢喹吡啶酮盐。

15 此外，在 6,13-二氢喹吡啶酮盐形成和随后的氧化反应期间小粒状喹吡啶酮的存在可以对本发明直接颜料级紫色 β-喹吡啶酮颜料的产生具有额外的有益效果。

20 优选，这样的小粒状喹吡啶酮的粒度小于 0.2 μm 并且为 β 晶相，如例如由从硫酸沉淀的已知方法获得的那样，或它是在含有其它聚合物，如羧磺酸甲醛聚合物的混合物中的纳米级喹吡啶酮，如在实施例 2 中和更详细地在系列专利申请中所述的那样。

将这样的小粒状喹吡啶酮优选作为水分散体如压滤饼浆料，在 0.1-10wt%，优选 0.5-5wt% 的浓度下加入，基于 6,13-二氢喹吡啶酮计。

25 不将本发明限制于任何特定的理论，相信纳米级或小粒度 β-喹吡啶酮

吡啶酮颜料粒子可用作要合成的颜料的晶种，且聚乙烯基吡咯烷酮可粘附到合成的颜料分子上，并且由这样的操作可进一步指导晶体生长和晶体相。术语“指导晶体生长”表示控制颜料粒子的合成以具有合适的颜料级尺寸以及指导晶体的生长以产生具体特定需要形状，如小

5 板、针、立方体、小叶、棱柱和其它几何形状，以所需晶体相形式的粒子。

一般情况下，氧化在通过混合浆料与过氧化氢水溶液获得的反应介质中进行，该浆料基本由 6,13-二氢喹吡啶酮、聚乙烯基吡咯烷酮、非必要的小粒状喹吡啶酮、催化剂、碱和合适的液相组成。

10 一般地，合适的液相是促进氧化反应并且不与过氧化氢氧化剂发生显著程度反应的任何液体介质。通常，液相是低级醇和水的混合物，该混合物包含 20-750 份，优选 40-600 份水和 50-750 份，优选 100-600 份醇，按每 100 份 6,13-二氢喹吡啶酮计，所有的份均是重量份。

15 醇一般是低级醇，例如 C_1-C_3 链烷醇，优选甲醇。反应介质优选基本不含其它有机溶剂。然而，在反应介质中容许有机溶剂，只要它们不损害 6,13-二氢喹吡啶酮盐产生或氧化反应。

任何能够形成 6,13-二氢喹吡啶酮盐的碱均可用于反应介质。优选，碱是碱金属氢氧化物，最优选氢氧化钠或氢氧化钾。在某些情况

20 下，有利的是使用氢氧化钠和氢氧化钾的混合物。

碱与 6,13-二氢喹吡啶酮的摩尔比典型地是 1-8 摩尔碱每摩尔 6,13-二氢喹吡啶酮，优选 2.2-7 摩尔碱每摩尔 6,13-二氢喹吡啶酮。

可以在光学显微镜下由 6,13-二氢喹吡啶酮盐晶体的形成观察到 6,13-二氢喹吡啶酮盐的产生。依赖于反应条件和碱的种类，盐的形

25 状一般是针、棱柱、立方体或小板。

另外，有利的是在 6,13-二氢喹吡啶酮盐产生之前或之后加入粒子生长抑制剂以控制氧化喹吡啶酮颜料的颜料粒度。粒子生长抑制剂，也称为防絮凝剂或流变改进剂是公知的。合适的粒子生长抑制剂包括例如邻苯二甲酰亚氨基甲基喹吡啶酮、咪唑基甲基喹吡啶酮、吡

30 唑基甲基喹吡啶酮、喹吡啶酮磺酸及其盐，例如铝盐。

为达到最优效果，以 0.05-8wt%，优选 0.1-5wt% 的数量，基于 6,13-二氢喹吡啶酮计，优选在氧化之前 6,13-二氢喹吡啶酮盐产生之

后或之前加入粒子生长抑制剂。

由于各种原因且特别是为避免潜在的副反应以及为了更可控制的工艺，氧化反应优选在惰性气体流，例如氩气或氮气流下进行。

在优化的工艺中，氧化以如下方式进行：在5分钟-6小时，优选5
30分钟-3½小时的时间间隔内，将过氧化氢氧化剂的水溶液与6,13-
二氢喹吡啶酮在含水醇、聚乙烯基吡咯烷酮、碱的碱性混合物中的浆
料混合并且非必要地与粒状喹吡啶酮和粒子生长抑制剂混合，并随后
在搅拌下保持反应介质在高温一段时间以完成氧化和促进颜料重结
晶。优选，在加入过氧化氢之后将反应介质在50℃或以上的温度下，
10 最优选在回流温度下保持5分钟-5小时，优选10分钟-4小时。然后
将颜料通过过滤分离，用醇随后用热水洗涤并干燥。可以容易地从滤
液再生碱和醇。

过氧化氢的水溶液一般包含1-50wt%，优选5-30wt%，和最优选
10-25wt%过氧化氢。

15 根据反应混合物的颜色变化目测通过过氧化氢氧化6,13-二氢喹
吡啶酮盐生成相应的喹吡啶酮。一般地，使用少量过量的过氧化氢。
过氧化氢与6,13-二氢喹吡啶酮的摩尔比是例如1.1-5摩尔，优选
1.2-3.5摩尔过氧化氢每摩尔6,13-二氢喹吡啶酮。

在氧化步骤期间氧化促进量的催化剂的存在导致喹吡啶酮的更
20 高收率。另外，催化剂在上述氧化条件下的存在导致喹吡啶酮醌含量
低的喹吡啶酮产物，例如包含小于3wt%的喹吡啶酮醌。然而，在产物
中容许少量的喹吡啶酮醌，只要它的存在基本不降低最终喹吡啶酮颜
料的饱和度。

在本反应条件下能够催化6,13-二氢喹吡啶酮氧化的任何化合物
25 都可以用作催化剂。用于本发明工艺的特别合适的催化剂是例如，用
于使6,13-二氢喹吡啶酮空气氧化生成喹吡啶酮的醌化合物。这样的
醌催化剂是本领域公知的。特别地，合适的催化剂包括蒽醌化合物，
特别是蒽醌，和蒽醌磺酸衍生物，如蒽醌-2,7-二磺酸或蒽醌-2-磺
酸，或其盐，特别是钠或钾盐，特别是蒽醌-2,7-磺酸、二钠或二钾
30 盐。醌催化剂在反应介质中的存在数量为有效催化氧化反应的量，例
如是6,13-二氢喹吡啶酮重量的0.005-0.15倍，和最优选是6,13-
二氢喹吡啶酮重量的0.01-0.05倍。

不将本发明限制于任何特定的理论，相信醌催化剂起使 6,13-二氢喹吡啶酮氧化的作用并且自身还原成相应的无色化合物，该化合物然后由过氧化氢再生。

5 依赖于液相的组成、重结晶时间和温度、以及粒子生长抑制剂的使用或不使用、这种粒子生长抑制剂的化学结构，产生以小板、针、立方体、小叶、棱柱和其它几何形式的透明的较小粒度或不透明的较大粒度的 β -喹吡啶酮晶体。较低的温度和粒子生长抑制剂的使用有利于透明产物，而较高的温度和没有粒子生长抑制剂有利于更不透明的产物。

10 一般情况下，根据本发明方法产生的 β -喹吡啶酮晶体是小板、小叶形状。不使用粒子生长抑制剂根据本方法制备的 β -喹吡啶酮的比表面积是 $2-30\text{m}^2/\text{g}$ ，而在粒子生长抑制剂存在下进行反应时，该比表面积是 $30-65\text{m}^2/\text{g}$ 。

15 另外，本发明的方法容易选择性地氧化 6,13-二氢喹吡啶酮生成相应的喹吡啶酮。最终产物通常包含小于 2wt% 的未反应 6,13-二氢喹吡啶酮和小于 3wt% 的过度氧化喹吡啶酮醌。典型地，至少 95wt%，通常 97.5wt% 和以上的二氢喹吡啶酮转化成它的 β 晶体相形式的相应喹吡啶酮。

20 尽管在多相反应介质中进行氧化，但本发明方法提供具有窄粒度分布的喹吡啶酮颜料。因此，由于它们的高纯度和所需窄粒度分布，获得的喹吡啶酮颜料显现突出的颜料性能，例如高色度。

25 依赖于最终用途，可以有利地加入纹理改进剂和/或流变改进剂，例如在颜料的分离之前，优选通过共混入含水压滤饼中。合适的纹理改进剂特别地是不少于 12 个碳原子的脂肪酸，例如月桂酸、硬脂酸或二十二烷酸或其酰胺或金属盐，优选钙或镁盐，及增塑剂、蜡、树脂酸如松香酸或其金属盐、松香、烷基酚或脂族醇如硬脂醇或连位二醇如十二烷二醇-1,2，以及改性的松香/-马来酸酯树脂或富马酸/松香树脂或聚合物分散剂。纹理改进剂的加入数量优选为 0.1-30wt%，最优选 2-15wt%，基于最终产物计。

30 合适的流变改进剂例如是已知的抗絮凝剂，如喹吡啶酮衍生物，例如邻苯二甲酰亚氨基甲基-、咪唑基甲基-或吡唑基甲基-喹吡啶酮或颜料磺酸，它们的加入数量优选是 2-10wt%，最优选 3-8wt%，基于

最终产物计。

另外在分离工艺之前、期间或之后可以加入其它着色剂如染料、有机或无机颜料或效果颜料 (effect pigment) 或添加剂如表面活性剂、防沫剂、无机填料如滑石或云母、UV 吸收剂、光稳定剂如 HALS、树脂或蜡。这些添加剂的量一般是 0-40wt%，优选 0.1-20wt%，基于颜料的重量计。

本发明的 β -喹吡啶酮颜料适于作为无机或有机基材的着色物质。它非常适于着色高分子量材料，可以加工成纤维、流延或模塑制品，或用于油墨和涂料组合物如溶剂或水基涂料，通常用于汽车工业，特别地用于丙烯酸类/蜜胺树脂、醇酸树脂/蜜胺树脂或热塑性丙烯酸类树脂体系，以及用于粉末涂料和 UV/EB 固化的涂料体系。

合适的高分子量有机材料包括单独或混合物形式的热塑性、热固性塑料或弹性体，例如纤维素醚；纤维素酯如乙基纤维素；线性或交联聚氨酯；线性、交联或不饱和聚酯；聚碳酸酯；聚烯烃如聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯或聚-4-甲基戊-1-烯；聚苯乙烯；聚砜；聚酰胺；聚环酰胺；聚酰亚胺；聚醚；聚醚酮如聚苯醚；以及聚对二甲苯；聚卤乙烯如聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、聚偏二氟乙烯或聚四氟乙烯；丙烯酸类聚合物如聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯或聚丙烯腈；橡胶；硅氧烷聚合物；酚/醛树脂；蜜胺/甲醛树脂；脲/甲醛树脂；环氧树脂；苯乙烯丁二烯橡胶；丙烯腈-丁二烯橡胶或氯丁二烯橡胶。

一般情况下，本发明的 β -喹吡啶酮颜料以有效着色数量，例如 0.01-30wt% (对于母料至多 70wt%)，优选 0.1-10wt% 使用，基于待着色的高分子量有机材料的重量计。因此，本发明也涉及着色的塑料组合物，该组合物包含塑料材料，和有效着色数量的根据本发明方法制备的 β -喹吡啶酮颜料，并涉及制备该着色塑料组合物的方法。

本 β -喹吡啶酮颜料容易分散并且可以容易地掺入有机基质中，提供具有高饱和度、高色强度和优异耐光牢度和耐天候牢度性能的均匀着色。

通过使用包括辊炼机或者混合或研磨设备的高剪切技术，将颜料，如果需要以母料形式混入基材，采用本发明的颜料着色高分子量有机材料。然后由已知方法，如压延、压合、挤出、刷涂、流延或注塑将着色的材料变成所需的最终形式。

以下实施例进一步描述本发明的实施方案。在这些实施例中，除非另外说明，给出的所有的份数均按重量计。在 D/Max11 v BX 型 RIGAKU GEIGERFLEX 衍射仪上测量 X 射线衍射图。由 BET 方法测量表面积。

5 实施例 1: 向装配温度计、搅拌器和冷凝器的一升烧瓶中加入 50g 6,13-二氢喹吡啶酮、180ml 甲醇、1g 聚乙烯基吡咯烷酮粉末 (Luviskol[®] K-30/BASF) 并在 20-27℃ 下搅拌 10 分钟。加入 73g 50% 的含水氢氧化钠。将混合物在缓慢氮气流下在 50-53℃ 下搅拌 50 分钟，然后加热到回流。加入 1.2g 2,7-蒽醌二磺酸作为催化剂。采用
10 蠕动泵以 0.4 ml/min 的泵送速率将 76g 18.9% 的过氧化氢水溶液加入到反应混合物中。将获得的颜料悬浮液在回流下进一步搅拌 10 分钟，然后用 100 ml 冷水稀释并过滤。将压滤饼用热水洗涤，然后干燥，得到青铜色的大粒度 β-喹吡啶酮。

对比例 1: 重复实施例 1，然而，不同之处在于不加入聚乙烯基
15 吡咯烷酮。获得红色 γ-喹吡啶酮。

实施例 2: 向装配搅拌器、温度计、冷凝器和干燥管的一升烧瓶中加入 200 ml 浓 (95-98%) 硫酸。在低于 45℃ 的温度下加入 31.2g 未取代的喹吡啶酮 (Cromophthal[®] Red 2020, Ciba Specialty Chemicals Inc.) 并将混合物在 40-45℃ 下搅拌 10 分钟以溶解颜料。

20 在低于 45℃ 的温度下加入 39.7g 固体含量为 58% 的湿萘磺酸钠盐压滤饼，其为包含 80% 的 1-萘磺酸钠盐和 20% 的 2-萘磺酸钠盐的混合物 (Shanghai Shen Li Chemical Factory)，并将混合物在 40-45℃ 下搅拌 15 分钟，随后快速加入 3.2g 低聚甲醛。将反应混合物在
25 58-60℃ 下搅拌一小时，然后倾入 2.5 l 冰水中。将紫色沉淀物在 5-20℃ 下搅拌 1 小时，然后过滤。将残余物用水洗涤到 pH 2.5 并保持为固体含量为 13wt% 的压滤饼。

 将约 0.5g 压滤饼在 20 ml 热水中再淤浆化，得到淡蓝红色液体。将它过滤以除去很少的聚集物料。滤液是红色的并且看来像染料溶液。然而，电子显微照片显示出纳米级粒子形式的喹吡啶酮，平均粒
30 度为 4-25 nm。

实施例 3: 向装配温度计、搅拌器和冷凝器的一升烧瓶中加入 50g 的 6,13-二氢喹吡啶酮、200 ml 甲醇、1 g 聚乙烯基吡咯烷酮粉末

(Luviskol[®]K-30, BASF)和 7g 根据实施例 2 的纳米级喹吡啶酮/蒽磺酸甲醛聚合物混合物的含水压滤饼, 在 20-27℃下搅拌 10 分钟。加入 50g 50%的含水氢氧化钠。将混合物在缓慢氮气流下在 50-53℃下搅拌一小时。加入 0.8g 蒽醌单磺酸钠盐作为催化剂并将反应混合物加热到回流 10 分钟。采用蠕动泵以 0.4ml/min 的泵送速率将 76g 18.9%的过氧化氢水溶液加入到反应混合物中, 由此在 25 分钟加入时间之后将 1.6g 邻苯二甲酰亚氨基甲基-喹吡啶酮引入反应混合物中, 随后持续加入过氧化氢同时保持回流和缓慢氮气流。将获得的紫色悬浮液在回流下进一步搅拌 10 分钟, 然后用 100 ml 冷水稀释并过滤。将压滤饼用热水洗涤然后干燥, 得到小粒度紫色β-喹吡啶酮。

如由分光光度计所测, 产物显示高纯度和小于 0.1%的剩余 6,13-二氢喹吡啶酮。颜料的 X 射线衍射图显示 β-喹吡啶酮的特征。当掺入到汽车油漆中时, 产物得到具有优异流变性能的强烈紫色分散体和当在对比卡片纸上画时有吸引力的颜色外观, 该分散体可容易地喷涂在金属板上, 产生优异耐久性的涂层(然后可以采用常规方式, 例如由湿碰湿技术进一步涂布面漆)。

实施例 4: 向装配温度计、搅拌器和冷凝器的一升烧瓶中加入 50g 的 6,13-二氢喹吡啶酮、200 ml 甲醇、1g 聚乙烯基吡咯烷酮粉末 (Luviskol[®]K-30, BASF)和 7g 根据实施例 2 的纳米级喹吡啶酮/蒽磺酸甲醛聚合物混合物的含水压滤饼, 在 20-27℃下搅拌 10 分钟。加入 73g 50%的含水氢氧化钠。将混合物在缓慢氮气流下在 50-53℃下搅拌 30 分钟。加入 4.6g 37%的蒽醌-2,7-二磺酸二钠盐水溶液作为催化剂, 随后加入 10ml 水, 并将反应混合物加热到回流 40 分钟。采用蠕动泵以 0.4ml/min 的泵送速率将 79g 18.2%的过氧化氢水溶液加入到反应混合物中, 由此在 20 分钟加入时间之后将 2.3g 邻苯二甲酰亚氨基甲基-喹吡啶酮引入反应混合物中和在另外 70 分钟之后将 0.3g 邻苯二甲酰亚氨基甲基-喹吡啶酮引入反应混合物中, 随后持续加入过氧化氢同时保持回流和缓慢氮气流。将获得的紫色悬浮液在回流下进一步搅拌 10 分钟, 然后用 100 ml 冷水稀释并过滤。将压滤饼用热水洗涤然后干燥, 得到紫色喹吡啶酮。

如由分光光度计所测, 产物显示高纯度和小于 0.1%的剩余 6,13-二氢喹吡啶酮。颜料的 X 射线衍射图显示β-喹吡啶酮的特征。由 BET

方法测量的比表面积是 $52\text{m}^2/\text{g}$ 。掺入汽车油漆或塑料，产物得到具有优异颜料性能的强烈紫色。

5 **实施例 5:** 根据 US-3,607,336, 通过从平均粒度为 $2-8\mu\text{m}$ 的粗 β -喹吡啶酮开始由浓硫酸沉淀的高端流淹流工艺制备 US-2,844,485 所述的小粒度 β -喹吡啶酮, 得到平均粒度为 $0.005-0.2\mu\text{m}$ 的紫色粒状喹吡啶酮, 将它保持为压滤饼。

10 **实施例 6:** 向装配温度计、搅拌器和冷凝器的一升烧瓶中加入 50g 的 6,13-二氢喹吡啶酮、200 ml 甲醇、1 g 聚乙烯基吡咯烷酮粉末 (Luviskol[®]K-30, BASF) 和 4g 根据实施例 5 的固体含量为 20wt% 的粒状喹吡啶酮的含水压滤饼, 在 $20-27^\circ\text{C}$ 下搅拌 10 分钟。加入 77g 50% 的含水氢氧化钠。将混合物在缓慢氮气流下在 $50-53^\circ\text{C}$ 下搅拌 30 分钟。加入 4.6g 37% 的萘醌-2,7-二磺酸二钠盐水溶液作为催化剂, 随后加入 10ml 水, 并将反应混合物加热到回流 30 分钟。采用蠕动泵以 $0.4\text{ml}/\text{min}$ 的泵送速率将 79g 18.2% 的过氧化氢水溶液加入到反应混

15 合物中, 由此在 5 分钟加入时间之后将 3.2g 邻苯二甲酰亚氨基甲基-喹吡啶酮引入反应混合物中, 随后持续加入过氧化氢同时保持回流和缓慢氮气流。将获得的紫色悬浮液在回流下进一步搅拌 10 分钟, 然后用 100 ml 冷水稀释并过滤。将压滤饼用热水洗涤然后干燥, 得到平均粒度为 $0.05-0.25\mu\text{m}$ 的紫色喹吡啶酮。

20 如由分光光度计所测, 产物显示高纯度和小于 0.1% 的剩余 6,13-二氢喹吡啶酮。图 1 显示颜料的 X 射线衍射图, 具有 β -喹吡啶酮的特征:

散射角 [2θ]	相对强度 [%]
6.0	100
11.9	39
16.1	26
17.8	9
22.1	21
23.8	15
27.3	71
29.7	9

掺入汽车油漆或塑料，产物得到强烈紫色，具有优异颜料性能。

5 实施例 7: 在玻璃烧杯中使用搅拌棒将 63.0g 聚氯乙烯、3.0g 环氧化豆油、2.0g 钡/镉热稳定剂、32.0g 邻苯二甲酸二辛酯和 1.0g 根据实施例 6 的紫色β-噻吡啶酮颜料混合在一起。以如下方式将混合物成形为厚度为约 0.4mm 的软 PVC 片：在 160℃，25rpm 的辊速度和 1:1.2 的摩擦下，通过等距折叠、卸出和进料在双辊实验室辊炼机上辊压 8 分钟。获得的软 PVC 片以有吸引力的紫色色调着色并具有优异的对热、光和迁移的牢度。

10 实施例 8: 将 5g 根据实施例 4 的紫色β-噻吡啶酮颜料、2.65g 的 Chimassorb[®]944LD (受阻胺光稳定剂)、1.0g Tinuvin[®]328 (苯并三唑 UV 吸收剂) 和 2.0g 的 Irganox[®]B-215 Blend (抗氧化剂，都来自 Ciba Specialty Chemicals Inc.) 与 1000g 高密度聚乙烯在 175-200 rpm 的速度下在熔融后一起混合 30 秒。将熔融的着色树脂在温暖和有延展性时切碎，并随后进料通过造粒机。将获得的颗粒在具有 5 分钟停留时间和 30 秒循环时间的注塑机上在 200、250 和 300℃ 的温度下模塑。获得均匀着色的小片，它显示紫色，具有优异的光稳定性和实际上没有不同温度之间的颜色差异。

15 实施例 9: 此实施例说明根据实施例 3 的本发明β-噻吡啶酮向汽车油漆体系中的掺入。

研磨基料配制

20 向一品托广口瓶中加入 30.9 g 丙烯酸类树脂、16.4 g 由 45% 在甲苯中的丙烯酸类树脂组成的 AB 分散剂和 42.8 g 溶剂 (购自 American Chemical 的 Solvesso[™]100)。加入 30.0 g 根据实施例 6 的β-噻吡啶酮和 980 g 的 4 mm 直径钢斜棒。将广口瓶在 Skandex[™] 摇动器上震动 5 小时。研磨基料包含 25.0% 颜料，颜料/粘结剂比例为 0.5。

整体色调

30 将 48.9 g 上述的研磨基料、71.7 g 包含蜜胺树脂催化剂、非水分散树脂和 UV 吸收剂的 47.8% 固含量的透明未着色树脂溶剂溶液、和 29.4g 58% 固含量的透明未着色聚酯聚氨酯树脂溶剂溶液混合，并用包括 76 份二甲苯、21 份丁醇和 3 份甲醇的溶剂混合物稀释到由 #2

- Fisher 杯测量的 20-22 秒的喷涂粘度。在 1½分钟间隔下将树脂/颜料分散体喷涂到板上两次作为底涂层。在 2 分钟之后，将透明涂料树脂在 1½分钟间隔下喷涂到底涂层上两次。将然后采用空气喷涂的板在闪蒸柜中闪蒸 10 分钟并随后在烘箱中在 129℃下“烘焙” 30 分钟，
- 5 得到紫色板。涂敷板具有优异的耐候性。

实施例 10: 1000g 聚丙烯颗粒 (Daplen PT-55[®], Chemie Linz) 和 10g 根据实施例 4 的β-喹吡啶酮颜料在混合筒中充分混合。将这样获得的颗粒在 260-285℃下熔融纺丝成具有良好耐光牢度和纺织纤维性能的紫色长丝。

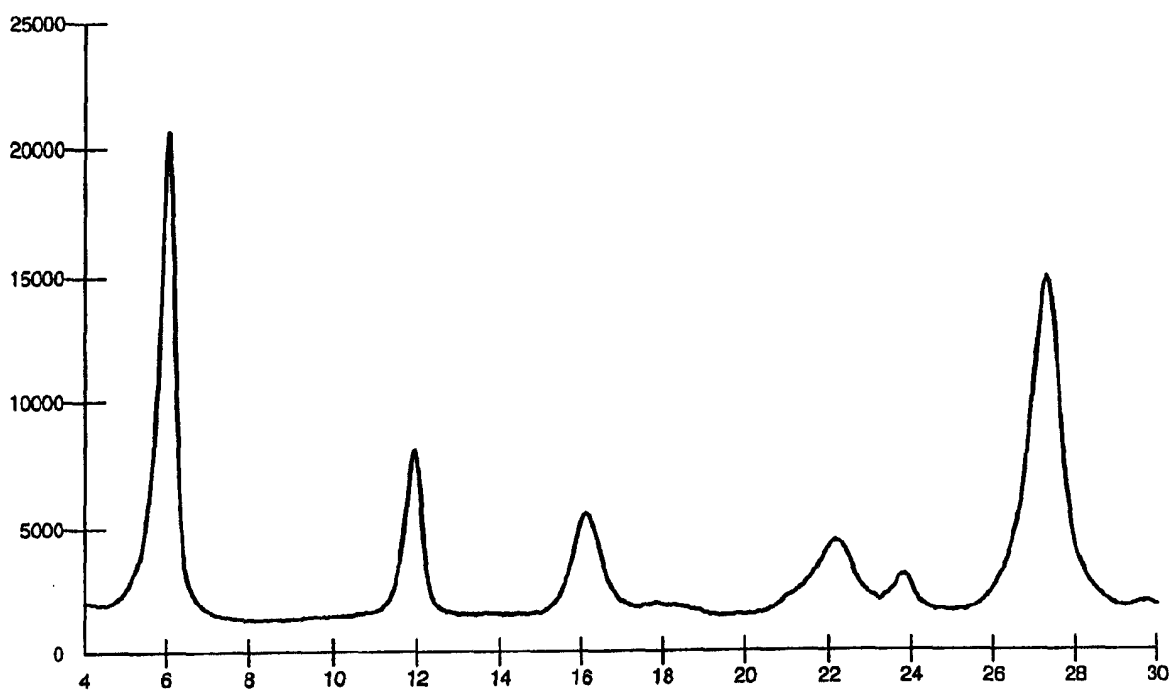


图 1