

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97116185.2

[45] 授权公告日 2002 年 1 月 2 日

[11] 授权公告号 CN 1077124C

[22] 申请日 1997. 8. 14 [24] 颁证日 2002. 1. 2

[21] 申请号 97116185.2

[30] 优先权

[32] 1996. 8. 16 [33] US [31] 024,085

[73] 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·贝布勒尔

[56] 参考文献

EP0643110A 1995. 3. 15 C09B48/00

审查员 王守彦

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 温宏艳

权利要求书 2 页 说明书 14 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 制备喹吡啶酮系颜料的氧化方法

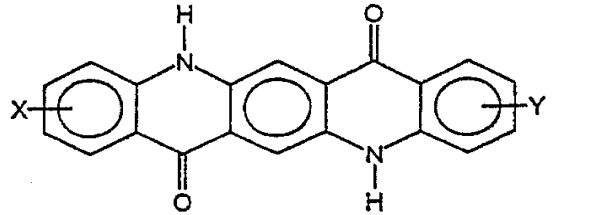
[57] 摘要

本发明涉及通过使用作为氧化剂的过氧化氢氧化相应所述喹吡啶酮系颜料的 6,13 - 二氢喹吡啶酮盐制备喹吡啶酮的方法。本方法是经济的和对环境无害,它以高收率产生高性能的喹吡啶酮系颜料。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

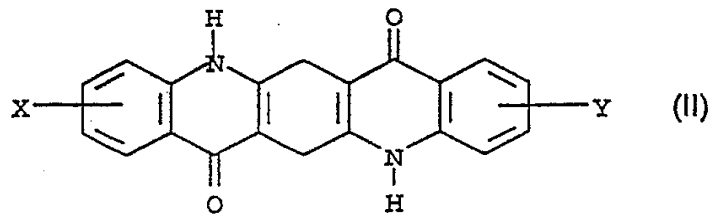
权 利 要 求 书

1. 通过具通式 II 的相应 6,13-二氢喹吡啶酮盐的氧化反应制备具通式 I 的喹吡啶酮的方法, 它包括在液相反应介质中, 在 50℃ 至反应介质的回流温度下, 在选自醌化合物的催化剂存在下, 用过氧化氢使 6,13-二氢喹吡啶酮盐氧化的过程,



10

其中, X 和 Y 相互独立地为选自 H、F、Cl、C₁-C₃ 烷基和 C₁-C₃ 烷氧基的 1 个或 2 个取代基。



15

2. 权利要求 1 的方法, 其中, 所述 6,13-二氢喹吡啶酮盐为碱金属盐。

20

3. 权利要求 1 或 2 的方法, 其中, 通过使主要包含 6,13-二氢喹吡啶酮盐、催化剂、碱和由低级醇和水组成的液相的淤浆与过氧化氢水溶液混合完成所述氧化过程。

25

4. 权利要求 3 的方法, 其中, 所述液相主要由每 100 份(重量)的 6,13-二氢喹吡啶酮, 40 - 600 份(重量)的水和 100 - 600 份(重量)的醇所组成。

5. 权利要求 3 的方法, 其中, 所述碱为碱金属氢氧化物, 其含

量为每摩尔 6,13-二氢喹吡啶酮, 1 - 7 摩尔的碱。

6. 权利要求 1 的方法, 其中, 所述氧化过程在按 6,13-二氢喹吡啶酮的 0.05-10 % (重量) 的颗粒生长抑制剂存在下进行。

5 7. 权利要求 1 的方法, 其中, 所述喹吡啶酮系... 为喹吡啶酮系... 的固溶体。

8. 权利要求 1 或 7 的方法, 其中, 所述喹吡啶酮系... 为 α 、 β 或 γ 形式的未取代的喹吡啶酮。

9. 权利要求 1 的方法, 其中, 至少 96 % (重量) 的二氢喹吡啶酮转变成成为相应的喹吡啶酮。

10

说明书

制备喹吡啶酮系颜料的氧化方法

5

本发明涉及使用作为氧化剂的过氧化氢氧化相应的 6,13-二氢喹吡啶酮以便制备喹吡啶酮系颜料的方法。

10

喹吡啶酮系颜料以其醒目的红色和品红色及其显著的不褪色性而著名。在本技术领域内，众所周知通过氧化相应的取代 6,13-二氢喹吡啶酮制备喹吡啶酮系颜料。

15

例如，许多刊物公开在包含碱和少量水的醇性介质中使用作为氧化剂的芳族硝基化合物氧化 6,13-二氢喹吡啶酮成为相应的喹吡啶酮。但是，这些方法不足之处在于由于还原芳族副产物的产生，产生大量的有机废物。

20

也知道，通过使 6,13-二氢喹吡啶酮在溶剂和 / 或包含含氧气体的含水碱性体系中氧化的方法，氧化 6,13-二氢喹吡啶酮成为相应的喹吡啶酮。因为空气是使用方便的含氧气体，所以，这些方法常称为“空气氧化”。空气氧化方法的缺点为必须充入大量气体到非均质反应混合物中，因此产生泡沫。此外，难于确定反应结束时间。

25

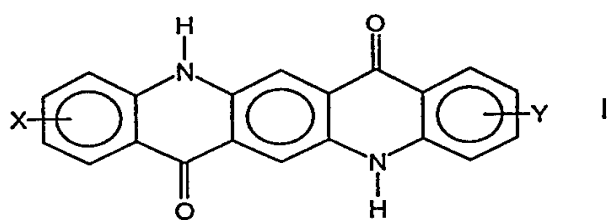
而且，已知使用空气作为氧化剂，氧化溶解在极性溶剂例如 DMSO 中的 6,13-二氢喹吡啶酮。这些方法具有产生高收率的优越喹吡啶酮系颜料的优点。但是，其缺点为，作为氧化反应副产物，产生大量的有机废物，例如二甲砜，它需要耗费高的溶剂再生体系。

本发明基于这样的发现，即在碱性液相中以淤浆形式的醌催化剂存在下，使用过氧化氢为催化剂，升温，可以使未取代或取代的二氢喹吡啶酮的盐容易地氧化。

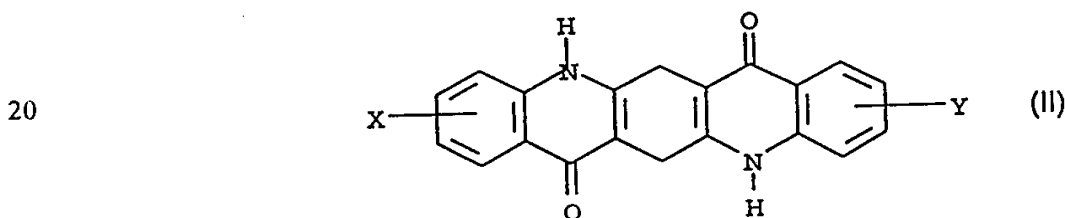
本方法具有获得基本不含有反应物，高收率的喹吡啶酮产物的优点。此外，通过所述反应条件，控制喹吡啶酮产物的结晶变体。

5 使用过氧化氢作为氧化剂的另外优点在于，它在常压下具有很高的氧化效率，它容易得到而不产生还原有机副产物，例如，不像使用有机硝基化合物氧化剂那样。另外，如果选择适当，使用常规方法可以使所述液相再生。所以，本发明方法的重要性在于它提供经济的和对环境无害的方法，以高收率，制备高性能的喹吡啶酮系颜料。

10 本发明涉及通过具通式 II 的相应 6,13-二氢喹吡啶酮盐的氧化反应，制备具通式 I 的喹吡啶酮的方法，它包括在催化剂存在下，用过氧化氢使 6,13-二氢喹吡啶酮盐氧化的氧化过程，



15 其中，X 和 Y 相互独立地为选自 H、F、Cl、C₁-C₃ 烷基和 C₁-C₃ 烷氧基的 1 个或 2 个取代基。



C₁-C₃ 烷基代表甲基、乙基、正-和异-丙基，优选甲基。

C₁-C₃ 烷氧基代表甲氧基、乙氧基、正-和异丙氧基，优选甲氧基。

25 具通式 I 和 II 的喹吡啶酮的 2 和 9 位优选被取代。

一般来说，通式 II 6,13-二氢喹吡啶酮的盐为一或二碱金属盐。优选二-碱金属盐。最优选二钠盐和 / 或二钾盐。

所述 6,13-二氢喹吡啶酮盐可按如下方法制备：例如，通过在碱性介质例如水和醇的碱性混合物中，于高于 30 °C，优选 40 - 60 °C，最优选 50 °C 至相应的回流温度之间，搅拌 6,13-二氢喹吡啶酮 5 分钟至 2.5 小时，优选 20 分钟至 1.5 小时。

5 一般所述氧化反应在通过使主要包括 6,13-二氢喹吡啶酮盐、所述催化剂、碱和合适的液相的淤浆与过氧化氢的水溶液混合得到的反应介质中进行。

合适的液相一般为促进氧化反应的任何液体介质并且它与过氧化氢氧化剂不发生明显反应。

10 所述液相一般为每 100 份 6,13-二氢喹吡啶酮包含 20 - 750 份，优选 40 - 600 份的水和 50 - 750 份，优选 100 - 600 份醇的低级醇和水的混合物（份数以重量计算）。

15 所述醇一般为低级醇，例如， C_1 - C_3 链烷醇，优选甲醇。所述反应介质优选基本不含有其它有机溶剂。但是，只要有机溶剂不损害 6,13-二氢喹吡啶酮盐的产生或其氧化反应，在反应介质中容许含有有机溶剂。

任何能形成 6,13-二氢喹吡啶酮盐的碱可以用在所述反应介质中。所述碱优选碱金属氢氧化物，最优选氢氧化钠或氢氧化钾。在某些情况下，使用氢氧化钠和氢氧化钾的混合物更好。

20 所述碱与 6,13-二氢喹吡啶酮的摩尔比一般为每摩尔 6,13-二氢喹吡啶酮，1 - 7 摩尔的碱。所述反应介质优选包含每摩尔 6,13-二氢喹吡啶酮，2.2 - 5 摩尔的碱。

25 在光学显微镜下，可以观察通过形成 6,13-二氢喹吡啶酮盐结晶产生 6,13-二氢喹吡啶酮盐的过程。根据反应条件、碱的种类和 / 或 6,13-二氢喹吡啶酮上的取代基，所述盐一般为针晶、棱晶、柱晶形式或更常见片晶形式。

处于安全考虑和避免可能的副反应以及作为更可控制的方法，所述氧化反应优选在惰性气流下，例如在氮气流下进行。

在优选的方法中，所述氧化反应按下列方式进行，使过氧化氢氧化剂的水溶液与 6,13-二氢喹吡啶酮在水溶性醇和碱的碱性混合物中的淤浆混合 5 分钟 - 6 小时的时间，优选 30 分钟 - 3.5 小时，然后，在搅拌下，使所述反应介质保持在高温一段时间，以便完成所述氧化反应和促进颜料结晶。在加入过氧化氢以后，使所述反应介质优选保持在 50 °C 以上，优选于回流温度达 5 分钟 - 5 小时，优选 30 分钟 - 4 小时。然后过滤分离所述颜料，用醇洗接着用热水洗并干燥。可以从所述滤液中容易地回收碱和醇。

所述过氧化氢的水溶液一般包含 1 - 50 % (重量)，优选 5 - 30 % (重量)，最优选 10 - 25 % (重量) 的过氧化氢。所以，所述氧化反应过程优选按下列方式进行，即使 1 - 50 % (重量) 的过氧化氢水溶液与主要包括 6,13-二氢喹吡啶酮、催化剂、碱和所述液相的淤浆混合。

使用过氧化氢氧化 6,13-二氢喹吡啶酮盐成为相应的喹吡啶酮的反应紧接着发生可见的反应混合物的颜色变化。一般使用稍过量的过氧化氢。例如，过氧化氢与 6,13-二氢喹吡啶酮的摩尔比为每摩尔的 6,13-二氢喹吡啶酮，1.1 - 5 摩尔，优选 1.2 - 3.5 摩尔的过氧化氢。

在所述氧化反应过程中，氧化促进量的催化剂存在使得喹吡啶酮的收率更高。另外，在上述氧化反应条件下催化剂的存在，产生基本不含有喹吡啶酮醌，例如，包含至少 2.5 % (重量) 的喹吡啶酮醌的喹吡啶酮产物。但是，在所述产物中，少量的喹吡啶酮醌是容许的，只要其存在基本不降低最终喹吡啶酮系颜料的饱和度即可。

在本反应条件下，能够催化 6,13-二氢喹吡啶酮氧化反应的任何化合物都可以作为氧化剂使用。本发明方法中所用的特别合适的催化剂为，例如，用于空气氧化 6,13-二氢喹吡啶酮成为喹吡啶酮的醌类化合物。该醌类催化剂在本领域是公知的。更详细的说，合适的催化剂包含蒽醌类化合物，尤其是蒽醌和蒽醌磺酸衍生物，例如蒽醌一磺酸和蒽醌二磺酸如蒽醌-2,6-二磺酸或优选蒽醌-2-磺酸，或它们的盐，尤其

是钠盐或钾盐，特别是葱醌-2-磺酸的钠盐或钾盐。在所述反应介质中，醌催化剂以催化所述氧化反应的有效量存在，例如是6,13-二氢喹吡啶酮重量的0.005 - 0.1倍，最优选的是6,13-二氢喹吡啶酮重量的0.01 - 0.05倍。

5 在不限定本发明为任何具体理论下，据信醌催化剂氧化6,13-二氢喹吡啶酮的同时，其本身被还原成为相应的无色的化合物，然后，用过氧化氢使其再生。

根据所述液相的组成、重结晶的时间和温度，得到透明较小粒度的和不透明较大粒度的喹吡啶酮系颜料。较低温度和较短时间有利于透明的生成物，而较高温度和较长时间有利于更不透明的生成物。此外，在6,13-二氢喹吡啶酮盐产生之前或之后，加入颗粒生长抑制剂是有利的，以便控制所述氧化喹吡啶酮系颜料的颜料粒度。颗粒生长抑制剂（也称为防絮凝剂或流变改善剂）是公知的。合适的颗粒生长抑制剂包含例如邻苯二甲酰亚氨基甲基喹吡啶酮、咪唑甲基喹吡啶酮、吡咯甲基喹吡啶酮、喹吡啶酮磺酸（特别是喹吡啶酮一磺酸和其盐，例如铝盐）或1,4-二酮-3,6-二苯基吡咯并[3,4-c]吡咯磺酸和其盐。

15 为了达到最佳的效果，在氧化前，优选在6,13-二氢喹吡啶酮盐产生以前，加入按6,13-二氢喹吡啶酮用量的0.05 - 10%，优选0.05 - 8%，更优选0.1 - 5%的粒子增长抑制剂。

20 本方法特别用于喹吡啶酮、2,9-二氯喹吡啶酮、2,9-二氟喹吡啶酮、4,11-二氯喹吡啶酮、2,9-二甲基喹吡啶酮和2,9-二甲氧基喹吡啶酮的制备。

此外，本方法也适用于包含一种或多种喹吡啶酮成分固溶体的制备。因此，本发明涉及的方法为，其中所述喹吡啶酮系颜料为喹吡啶酮系颜料固溶体，优选包含两种或多种通式II 6,13-二氢喹吡啶酮的混合物，它们经本发明方法联合氧化产生喹吡啶酮固溶体产物。

25 本发明方法特别适用于制备喹吡啶酮2,9-二氯喹吡啶酮、喹吡啶酮2,9-二甲基喹吡啶酮、喹吡啶酮2,9-二甲氧基喹吡啶酮、2,9-二氯喹

吡啶酮/2,9-二甲基喹吡啶酮、2,9-二氯喹吡啶酮/2,9-二甲氧基喹吡啶酮或2,9-二甲基喹吡啶酮/2,9-二甲氧基喹吡啶酮固溶体颜料。

5 因为所述6,13-二氢喹吡啶酮盐的生成和氧化反应较为有利地在同一容器中按顺序进行，所以，实际上没有操作上的损失。因此，本发明方法提供高收率的喹吡啶酮产物。

此外，本发明方法容易地选择氧化6,13-二氢喹吡啶酮成为相应的喹吡啶酮。该终产物一般包含低于2.5%的未反应的6,13-二氢喹吡啶酮和低于2.0%过度氧化的喹吡啶酮醌。一般至少96%，通常97.5%以上的二氢喹吡啶酮转变为相应的喹吡啶酮。

10 尽管在非均质反应介质中进行，本发明方法提供粒度分布窄的喹吡啶酮系颜料。这样，由于其高纯度和合乎需要的窄的粒度分布，所获得的喹吡啶酮系颜料显示突出的颜料性能，例如，像高色度。

15 本发明方法特别适用于未取代或取代的喹吡啶酮的特定结晶变体的制备，例如，所述未取代喹吡啶酮的 α 、 β 、 γ 形式（其中，优选 γ 形式为未取代喹吡啶酮的 γ -I、 γ -II或 γ -III形式）、2,9-二甲基喹吡啶酮的 β 形式和2,9-二氯喹吡啶酮的 α 和/或 γ 形式。

20 根据所用的反应条件，例如像碱的种类和浓度及所述液相的组成，以及在氧化过程中可使用的粒子生长抑制剂的种类和浓度，产生所述喹吡啶酮产物的不同结晶形式。此外，通过加入约1-10%合乎要求结晶变体的喹吡啶酮系颜料的晶种，控制喹吡啶酮系颜料的结晶变体。所述晶种优选在氧化反应前，最优选在成盐前加入。

25 根据最终用途，例如在分离所述颜料以前，优选通过与所述水溶性滤饼共混加入结构改进剂和/或流变学改进剂是有利的。具体地说，合适的结构改进剂为不低于18个碳原子的脂肪酸（例如硬脂酸或二十二烷酸或它们的酰胺或金属盐，优选钙和镁盐）以及增塑剂、石蜡、树脂酸（例如松香酸或它的金属盐）、松香、烷基酚或脂族醇（例如十八烷醇）或连二醇（如十二烷二醇-1,2），也包含改性松香/马来酸树脂或富马酸/松香树脂或聚合物分散剂。所述结构改进剂优选加入量为占

最终产物的 0.1 - 30 % (重量), 最优选 2 - 15 % (重量)。

合适的流变学改进剂例如为上述防絮凝剂, 其加入量优选占最终产物的 2 - 10 % (重量)、最优选 3 - 8 % (重量)。

5 本喹吡啶酮和喹吡啶酮固溶体颜料适合用作无机或有机基料的着色剂。它们非常适用于使高分子材料着色, 它们被加工成铸塑品和模塑品, 或用在油墨和涂料组成中, 例如溶剂基或水基涂料, 如用在汽车涂料中。

10 合适的高分子有机材料包括热塑性塑料、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, 线性或交联聚亚氨酯, 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, 也包括聚对二甲苯, 聚乙烯卤化物如聚氯乙
15 烯、聚偏氯乙烯、聚偏氟乙烯或聚四氟乙烯, 丙烯酸聚合物例如聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯或聚丙烯腈, 橡胶, 硅氧烷聚合物, 苯酚/甲醛树脂, 三聚氰胺/甲醛树脂, 尿素/甲醛树脂, 环氧树脂, 丁苯橡胶, 丁腈橡胶或氯丁橡胶 (单独或以混合物形式使用)。

20 所述颜料一般以有效加颜色量使用, 例如占待加颜色的高分子量有机材料的 0.01 - 30 % (重量), 优选 0.1 - 10 % (重量)。因而, 本发明也涉及加颜色的塑料组合物, 它包含塑料材料和根据本发明方法制备的有效加颜色量的颜料或颜料固溶体, 并涉及制备该加颜色塑料组合物的方法。

本颜料容易分散并可容易地与有机基质混合, 以便提供具有高饱和度和优越的亮度及耐气候性性能的均匀着色。

25 按下列方法, 使用本发明颜料使所述高分子量有机材料加颜色, 即使用包括辊式研磨机或混合或研磨设备的高剪切技术使所述颜料 (如需要以母料形式) 与基料混合。然后, 使用已知方法例如压延、压合、挤塑、刷涂、铸塑或注塑方法使所述加颜色材料成为要求的最终形式。

下列实例进一步介绍本发明的实施例。在这些实例中，除另外指明外，所有份数以重量表示。X射线衍射图在 DMax II vBX 型 RIGAKU GEIGERFLEX 衍射仪上测定。其表面积使用 BET 方法测定。

5 实施例

 实施例 1

 将 40 克 6,13-二氢喹吡啶酮、250ml 甲醇和 52.8 克 50 % 氢氧化钠水溶液加入带有温度计、搅拌器和冷凝器的一升烧瓶中。于 50 - 55 °C，缓慢通入氮气下，搅拌该混合物一小时，产生 6,13-二氢喹吡啶酮二钠盐。加入 0.8 克葱醌-2-磺酸钠盐并加热该混合物到回流温度。保持回流，在缓慢氮气流下，使用蠕动泵以 0.4 毫升/分钟，用 2 小时 35 分钟将 73.5 克的 16.9 % 过氧化氢水溶液加入上述反应混合物中。使生成的红色悬浮液在回流下再搅拌 4 小时，然后过滤。其滤饼用甲醇洗，再用热水洗，然后干燥，产生 38.9 克红色喹吡啶酮。

15 用光谱法测得该产物的纯度为含 98 % 以上的喹吡啶酮及仅 1.7 % 的 6,13-二氢喹吡啶酮和低于 0.1% 的喹吡啶酮醌。

 所述颜料的 X 射线衍射图显示如美国专利第 5223624 号中介绍的 γ III 型喹吡啶酮的特性。在显微镜下显示的棱型结晶，大小一般在 3 - 10 μ m。

20 当掺入塑料中时，所述颜料产生具有优越不褪色性的红色。

 实施例 2

 重复实施例 1 的过程，但是，在该过程开始时，加入 0.8 克的喹吡啶酮-磺酸铝盐作为粒子生长抑制剂，得到粒度为 0.8 - 2 μ m 的 γ III 喹吡啶酮。当按照 ASTM 法 D-387-60，在石印清漆中研合 (rubbed out) 时，所述颜料显示具有高度主色不透明性的黄红主色调。

25 实施例 3

 将 45 克 2,9-二氯-6,13-二氢喹吡啶酮、280ml 甲醇和 136.8 克 45 % 的氢氧化钾水溶液加入带有温度计、搅拌器和冷凝器的一升烧瓶

中。于回流温度，缓慢通入氮气下，搅拌该混合物一小时，产生 2,9-二氯-6,13-二氢喹吡啶酮-二钾盐。加入 0.6 克葱醌-2-磺酸钠盐。保持回流，在缓慢氮气流下，以 0.3 毫升/分钟，用 3 小时 20 分钟加入 67.6 克 16.9% 的过氧化氢水溶液。于回流温度，再搅拌生成的蓝红色悬浮液 4 小时，然后，于 50 - 60 °C 过滤。用甲醇洗其滤饼，再用热水洗，然后干燥，产生 44 克品红色颜料。

用光谱法测得的该产物的纯度为含 97.9 % 的 2,9-二氯喹吡啶酮及仅 1.8 % 的 2,9-二氯-6,13-二氢喹吡啶酮。其 X-射线衍射图显示其为 α 和 γ 结晶相的混合物，以 γ 相为主。电子显微照片显示颜料结晶为以针晶为主，长度 1 - 5 μm ，宽度 0.1 - 0.6 μm 。该颜料产物具有的比表面积为 15.5 m^2/g 。

掺入工程塑料例如像 ABS 中时，所述颜料显示具有显著热稳定性的红 - 品红色。

实施例 4

重复实施例 3 的过程，在该过程开始时，加入 0.9 克喹吡啶酮一磺酸铝盐作为粒子生长抑制剂，产生不透明品红色的 2,9-二氯喹吡啶酮，它显示具有纯 γ 2,9-二氯喹吡啶酮特性的 X-射线衍射图。经光谱法分析，所述颜料显示 2,9-二氯喹吡啶酮的含量为 97.5 % 及 2,9-二氯-6,13-二氢喹吡啶酮的含量为低于 2 %。所述产物的比表面积为 18.7 m^2/g 。

当掺入塑料和漆中时，所述产物显示具有优越的亮度和热稳定性的高饱和深品红色。

实施例 5

重复实施例 4 过程，但是，使用 2.2 克邻苯二甲酰亚氨基甲基喹吡啶酮代替喹吡啶酮一磺酸铝盐作为粒子生长抑制剂和使用 40.5 克 2,9-二氯-6,13-二氢喹吡啶酮及 4.5 克 6,13-二氢喹吡啶酮的混合物代替 45 克的 2,9-二氯-6,13-二氢喹吡啶酮，并且，在回流 1 小时（代替 4 小时）后，通过分离生成的颜料悬浮液，产生品红色颜料。该产物显示小粒

度 γ 2,9-二氯喹吡啶酮的 X-射线衍射图, 没有未取代的喹吡啶酮峰存在。因而, 该产物为固溶体颜料。其比表面积为 $67.6\text{m}^2/\text{g}$ 。

当掺入汽车漆中时, 该颜料提供具有显著耐久性的深品红色。

实施例 6

5 将 27 克 6,13-二氢喹吡啶酮、 18 克 2,9-二氯-6,13-二氢喹吡啶酮、
0.2 克喹吡啶酮一磺酸铝盐 (作为粒子生长抑制剂)、 280ml 甲醇和
37.2 克 50 % 氢氧化钠水溶液加入带有温度计、搅拌器和冷凝器的一升
烧瓶中。在缓慢氮气流下, 于回流温度, 搅拌该混合物 1 小时, 产生
10 相应的 6,13-二氢喹吡啶酮二钠盐。加入 0.6 克的葱醌-2-磺酸钠盐。接
着, 保持回流温度, 在缓慢氮气流下, 以 0.4 毫升/分钟的速度, 用 2
小时 40 分钟加入 77 克 16.8 % 的过氧化氢水溶液。于回流温度, 再搅
拌生成的蓝红色悬浮液 1 小时, 然后, 于 $50 - 60^\circ\text{C}$ 过滤。用甲醇洗
其滤饼, 再用热水洗, 然后干燥, 产生 43.8 克蓝红色颜料。

15 所述红色喹吡啶酮系颜料显示颜料固溶体的 X-射线衍射图, 下列
X-射线衍射图显示其特征:

散射角 $^{\circ}2\theta$	相对强度 %
6.03	73
12.03	23
13.77	100
14.89	39
18.14	12
22.52	20
24.15	7
27.71	19
28.3	15

实施例 7

重复实施例 1 的过程, 但是, 加入 40.9 克代替 52.8 克的 50 % 氢氧化钠水溶液, 产生 β 喹吡啶酮系颜料。经光谱法测定的该产物的纯度为 98.5 % 喹吡啶酮, 及仅 1.5 % 的 6,13-二氢喹吡啶酮和低于 0.1 % 喹吡啶酮醌。

当按照 ASTM 方法 D-387-60, 在石印清漆中研合时, 所述颜料显示紫色主色调。

实施例 8

将作为 γ II 喹吡啶酮晶种的 4 克 MONASTRAL Red Y RT-759-D (来自 Ciba)、40 克 6,13-二氢喹吡啶酮、250ml 甲醇和 40.9 克 50 % 的氢氧化钠水溶液加入带有温度计、搅拌器和冷凝器的一升烧瓶中。在缓慢氮气流下, 于 50 - 55 °C, 搅拌该混合物一小时, 产生相应的 6,13-二氢喹吡啶酮二钠盐。加入 0.6 克葱醌-2-磺酸钠盐并加热该混合物到回流温度。保持回流温度, 在缓慢氮气流下, 以 0.4 毫升/分钟的速度, 用 2 小时 40 分钟加入 73.5 克 16.9 % 的过氧化氢水溶液。于回流温度, 再搅拌生成的红色悬浮液 1 小时, 然后, 于 50 - 60 °C 过滤。其滤饼用甲醇洗, 再用热水洗, 然后干燥, 产生如 X 射线衍射图显示的 γ II 喹吡啶酮。该 γ -II 喹吡啶酮在美国专利第 2844581 号中作过介绍。

实施例 9

将 40 克 6,13-二氢喹吡啶酮、0.1 克邻苯二甲酰亚氨基甲基喹吡啶酮、250ml 甲醇和 52.8 克的 50 % 氢氧化钠水溶液加入带有温度计、搅拌器和冷凝器的一升烧瓶中。于 50 - 55 °C, 在缓慢氮气流下, 搅拌该混合物一小时, 产生相应的 6,13-二氢喹吡啶酮的二钠盐。加入 0.6 克葱醌-2-磺酸钠盐, 并加热该混合物到回流温度。于回流温度, 在缓慢氮气流下, 以 0.4 毫升/分钟的速度, 用 2 小时 40 分钟, 加入 73.5 克的 16.9 % 的过氧化氢水溶液。于回流温度再搅拌生成的红色悬浮液一小时, 然后于 50 - 60 °C 过滤。用甲醇洗该滤饼, 再用热水洗, 然

后干燥，产生如 X 射线衍射图显示的 γ -I 喹吡啶酮。所述 γ -I 喹吡啶酮在美国专利第 3074950 号中作过介绍。

实施例 10

5 重复实施例 1 的过程，但是，加入 35.8 克代替 52.8 克的 50 % 的氢氧化钠水溶液，产生 α 喹吡啶酮系颜料。当按照 ASTM 方法 D-387-60，在石印清漆中研合时，所述颜料显示鲜红主色调。

实施例 11

10 将 45 克 2,9-二甲基-6,13-二氢喹吡啶酮、280ml 甲醇和 90 克 45 % 氢氧化钾水溶液加入带有温度计、搅拌器和冷凝器的一升烧瓶中。于 50 - 55 °C，在缓慢氮气流下，搅拌该混合物一小时，产生相应的 2,9-二甲基-6,13-二氢喹吡啶酮二钾盐。加入 0.6 克蒽醌-2-磺酸钠盐并加热该混合物到回流温度。保持回流温度，在缓慢氮气流下，以 0.4 毫升/分钟速度，用 2 小时 45 分钟加入 75.5 克 16.9 % 的过氧化氢水溶液。于回流温度，再搅拌生成的红色悬浮液一小时，然后，于 50 - 60 °C 过滤。用甲醇洗滤饼，再用热水洗，然后干燥，产生大粒度的 β 相 2,9-二甲基喹吡啶酮粗品。

实施例 12

20 在玻璃烧杯中，使用搅棒，将 63.0 克聚氯乙烯、3.0 克环氧化豆油、2.0 克钡/镉热稳定剂、32.0 克邻苯二甲酸二辛酯和 1.0 克的根据实施例 7 制备的 β 喹吡啶酮一起混合。于 160 °C，滚柱速度为 25 rpm 和摩擦力为 1:1.2，在双辊实验炼塑机上滚压 8 分钟，通过不断地折叠、脱模、进料，使该混合物形成厚度约 0.4mm 软的 PVC 片材。产生的软的 PVC 片材染上具有良好耐热、耐光和耐渗移的醒目紫色调。

实施例 13

25 将 5 克按照实施例 4 制备的品红 2,9-二氯喹吡啶酮系颜料、2.5 克受阻胺抗光剂、1.0 克苯并三唑 UV 吸收剂、1.0 克受阻酚抗氧剂和 1.0 克亚磷酸盐加工稳定剂与 1000 克高密度聚乙烯，在熔化后，以 175 - 200 rpm 的速度，一起混合 30 秒钟。在温热及具延展性下，切割该

熔化的染色树脂，然后，将其输入颗粒机中。于 260 °C，5 分钟保压时间和 30 秒钟循环时间条件下，在注塑机上模压所生成的颗粒。得到显示具有优越的光稳定性的鲜品红色的均匀着色板 (chips)。

实施例 14

5 将 6 克按照实施例 3 制备的 2,9-二氯喹吡啶酮系颜料、9 克受阻胺抗光剂、3 克苯并三唑 UV 吸收剂和 3 克受阻酚抗氧剂与 1200 克 ABS 树脂，在熔化后，以 175 - 200 rpm 的速度，一起混合 30 秒钟。在温热及具延展性下，切割该熔化的染色树脂，然后，将其输入颗粒机中。分别于 232 °C (450°F) 和 288 °C (550°F)，7 分钟保压时
10 间和 42 秒钟循环时间条件下，在注塑机上模塑所生成的颗粒。得到每一温度步骤下，显示类似品红色调的均匀着色板。

实施例 15

汽车漆的制备

研磨基料的组成:

15 将 66 克丙烯酸树脂、14.5 克 AB 分散剂和 58.1 克溶剂 (SOLVESSO 100 来自 American Chemical) 加入一品脱的容器中。加入按照实施例 2 制备的 26.4 克喹吡啶酮系颜料和 980 克 4mm 直径的对角型钢杆。在辊式研磨机上，使所述容器中的混合物研磨 64 小时。所述研磨基料包含 16.0 % 其颜料/粘结剂比为 0.5 的颜料和 48.0 %
20 的总不挥发物。

主色调:

将 47.3 克上述研磨基料、36.4 克包含三聚氰胺树脂催化剂的透明着色固溶体、不含水分散树脂和 UV 吸收剂、以及 16.3 克包含聚酯型氨基甲酸酯树脂的平衡透明着色固溶体混合，并用包含 76 份二甲
25 苯、21 份丁醇和 3 份甲醇的溶剂混合物将其稀释到喷雾粘度为 20 - 22 秒钟 (使用 # 2 Fisher Cup 测定)。

将所述红色树脂/颜料分散液作为底色漆，分两次，间隔 1.5 分钟，喷涂到样板(panel)上。2 分钟后，分两次，间隔 1.5 分钟，将透明涂层

树脂喷涂到该底涂层上。然后，将该喷涂后样板在闪蒸温箱（ flash cabinet ）用空气闪蒸 10 分钟，然后，在 265°F（ 129 °C ）烘箱中，“焙” 30 分钟，产生具有优越耐气候性的高质量色度的红色样板。

实施例 16：

5 汽车漆组成

研磨基料组成：

130 克滑石球（直径：8mm）和 45.5 克热固性丙烯酸罩面漆的混合物，其中，罩面漆为下列组成的混合物：

41.3 克的丙烯酸树脂，

10 16.3 克的三聚氰胺树脂，

32.8 克的二甲苯，

4.6 克的醋酸乙二醇酯，

2.0 克的醋酸丁酯，和

1.0 克在二甲苯中的 1 % 硅油 A（ BAYER AG ）。

15 将 2.5 克按照实施例 5 得到的喹吡啶酮系颜料固溶体分散在开口滚筒中的 200ml 玻璃烧瓶内的上述热固性丙烯酸树脂罩面漆中，经 72 小时，然后，分出所述滑石球。

金属着色漆：

20 将 8.0 克上述研磨基料、 0.6 克铝粉浆、 1.0 克甲乙酮和 18.4 克的上述热固性丙烯酸罩面漆充分混合，并将生成的混合物喷在铝面板上，然后，于 130 °C 焙干 30 分钟。得到具有优越牢固性的深品红色金属涂层。

实施例 17

25 在混合筒中，将 1000 克聚丙烯颗粒（ DAPLEN PT-55®，来自 Chemie Linz ）和 10 克在实施例 2 中得到的喹吡啶酮系颜料充分混合。使如此得到的颗粒于 260 - 285 °C 熔纺成为具有良好的抗光性和纺织纤维性的红色纤维丝。

除了上述实施例外，根据本发明对这些实施例可做许多改动。