



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101370808 B

(45) 授权公告日 2012.03.21

(21) 申请号 200780002650.8

代理人 刘元金 李炳爱

(22) 申请日 2007.01.08

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

C07D 471/06 (2006.01)

60/759,732 2006.01.18 US

(56) 对比文件

(85) PCT申请进入国家阶段日

WO 2005/030878 A1, 2005.04.07, 说明书第 1 页第 1 行至第 21 页第 26 行.

2008.07.18

US 5028643 A, 1991.07.02, 说明书第 1 栏第 1 行至第 4 栏第 46 行.

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2007/050146 2007.01.08

US 2004/0116700 A1, 2004.06.17, 说明书第 [0001] 段至第 [0036] 段.

(87) PCT申请的公布数据

W02007/082811 EN 2007.07.26

JP 昭 63-193960 A, 1988.08.11, 说明书第 1 页左栏第 1 段至第 5 页右栏第 4 段.

(73) 专利权人 西巴控股有限公司

审查员 张建英

地址 瑞士巴塞尔

(72) 发明人 J·E·萨弗 D·T·科尔

C·D·坎普贝尔

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

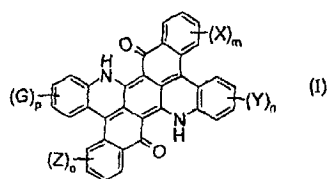
权利要求书 3 页 说明书 9 页

(54) 发明名称

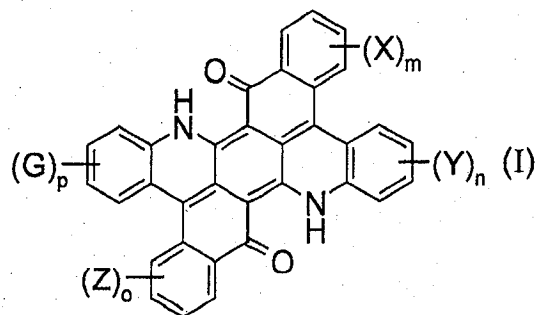
红外反射涂料和塑料中的四苯并二氮杂二酮基茚着色剂

(57) 摘要

红外反射基材包括成形聚合物物品、薄膜、纤维和涂料及其它有机材料和无机材料的生产方法,包含向该基材中或该基材的表面上掺入有效量的式(I)的四苯并二氮杂二酮基茚着色剂(颜料或染料),该数量能有效地赋予该有机基材或无机基材以在 800 ~ 1200nm 的波长上 > 50% 的红外反射率。这样得到的、也提出了专利权要求的、如此产生的基材对于未反射的红外辐射的大部分是透明的,而且生产了也可以进行激光焊接的物品例如多层聚合物物品。



1. 一种红外 (IR) 反射性有机基材或无机基材的制备方法, 该方法包含向该基材中掺入或向该基材的表面上施用一种含有式 (I) 的四苯并二氮杂二酮基茈着色剂的组合物



其数量能有效地赋予该有机基材或无机基材以在 800 ~ 1200nm 的波长上 > 50% 的红外反射率, 在该式 (I) 中

X、Y、Z 和 G 彼此独立地是线型或支化的 C_1 - C_{12} 烷基、 C_3 - C_6 环烷基、 C_7 - C_{12} 芳烷基、 C_6 - C_{10} 芳基、 C_3 - C_9 饱和或不饱和杂环、卤素、 OR' 、 CF_3 、 $COOR'$ 、 $CONR' R''$ 、 NO_2 、 $NR' R''$ 、 SO_3H 或 $SO_2NR' R''$;

R' 和 R'' 彼此独立地是氢、线型或支化的 C_1 - C_8 烷基、 C_3 - C_6 环烷基、 C_6 - C_{10} 芳基或 C_7 - C_{12} 芳烷基, 且当与氮连接时, R' 和 R'' 也可以连同它们所连接的氮原子一起形成一种有或无 O、NH 或 $N(C_1$ - C_4 烷基) 插入的 5 元环、6 元环或 7 元环;

且 m、n、o 和 p 彼此独立地是 0、1、2、3 或 4, 且当 m、n、o 或 p 是 2、3 或 4 时每个 X、Y、Z 或 G 取代基都各自独立地是一种以上定义的基团。

2. 按照权利要求 1 的方法, 其中将式 (I) 的着色剂掺入一种热塑性的、弹性体的、或交联的聚合物中。

3. 按照权利要求 1 的方法, 其中 X、Y、Z 和 G 彼此独立地是线型或支化的 C_1 - C_{12} 烷基、 C_7 - C_{12} 芳烷基、 C_6 - C_{10} 芳基、F、Cl、Br、I、 OR' 、 $COOR'$ 、 $CONR' R''$ 、 NO_2 、 $NR' R''$ 、 SO_3H 或 $SO_2NR' R''$, 且 m、n、o 和 p 独立地是 0、1、2、3 或 4。

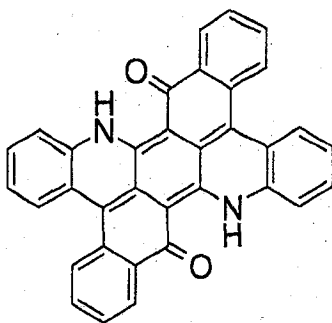
4. 按照权利要求 1 的方法, 其中将该四苯并二氮杂二酮基茈掺入一种施用到该基材的表面的涂料组合物中。

5. 按照权利要求 2 的方法, 其中式 (I) 的四苯并二氮杂二酮基茈着色剂是一种颜料, 且所述聚合物是聚烯烃、聚酰胺、聚氨酯、聚丙烯酸酯、聚丙烯酰胺、聚乙烯醇、聚碳酸酯、聚苯乙烯、聚酯、聚缩醛、天然的或合成的橡胶、或一种卤代乙烯基聚合物。

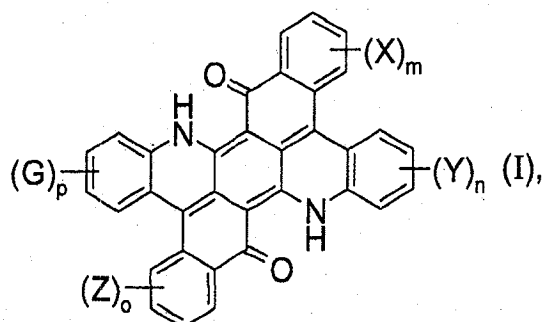
6. 按照权利要求 2 的方法, 其中将该四苯并二氮杂二酮基茈着色剂掺入一种热塑性的、弹性体的、或交联的聚合物中, 该聚合物呈一种施用到基材的表面的薄膜或涂料的形式, 或呈一种纤维、片材或者其它成形物品的形式。

7. 按照权利要求 3 的方法, 其中 X、Y、Z 和 G 彼此独立地是线型或支化的 C_1 - C_{12} 烷基、 C_7 - C_{12} 芳烷基、 C_6 - C_{10} 芳基、F、Cl、Br、 OR' 、 $COOR'$ 、 $CONR' R''$ 、 NO_2 、 $NR' R''$ 、 SO_3H 或 $SO_2NR' R''$, 且 m、n、o 和 p 独立地是 0、1 或 2。

8. 按照权利要求 3 的方法, 其中该着色剂有下式



9. 一种在 800 ~ 1200nm 的波长上有 > 50% 的反射率的红外反射性组合物, 该组合物包含一种热塑性的、弹性体的、或交联的聚合物和式 (I) 的四苯并二氮杂二酮基茈菁着色剂



式中

X、Y、Z 和 G 彼此独立地是线型或支化的 C_1 - C_{12} 烷基、 C_3 - C_6 环烷基、 C_7 - C_{12} 芳烷基、 C_6 - C_{10} 芳基、 C_3 - C_9 饱和或不饱和杂环、卤素、 OR' 、 CF_3 、 $COOR'$ 、 $CONR' R''$ 、 NO_2 、 $NR' R''$ 、 SO_3H 或 $SO_2NR' R''$;

R' 和 R'' 彼此独立地是氢、线型或支化的 C_1 - C_8 烷基、 C_3 - C_6 环烷基、 C_6 - C_{10} 芳基或 C_7 - C_{12} 芳烷基, 且当与氮连接时, R' 和 R'' 也可以连同它们所连接的氮原子一起形成一种有或无 O、NH 或 $N(C_1-C_4 \text{ 烷基})$ 插入的 5 元环、6 元环或 7 元环;

且 m、n、o 和 p 彼此独立地是 0、1、2、3 或 4, 且当 m、n、o 或 p 是 2、3 或 4 时每个 X、Y、Z 或 G 取代基都各自独立地是一种以上定义的基团;

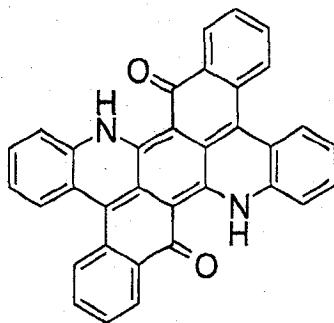
其中该聚合物是聚酰胺、聚氨酯、聚丙烯酸酯、聚丙烯酰胺、聚乙烯醇、聚碳酸酯、聚苯乙烯、聚酯、聚缩醛、天然的或合成的橡胶、或一种卤代乙烯基聚合物。

10. 按照权利要求 9 的红外反射性组合物, 其中所述波长为 1000nm。

11. 按照权利要求 9 的红外反射性组合物, 其中 X、Y、Z 和 G 彼此独立地是线型或支化的 C_1 - C_{12} 烷基、 C_7 - C_{12} 芳烷基、 C_6 - C_{10} 芳基、F、Cl、Br、I、 OR' 、 $COOR'$ 、 $CONR' R''$ 、 NO_2 、 $NR' R''$ 、 SO_3H 或 $SO_2NR' R''$, 且 m、n、o 和 p 独立地是 0、1、2、3 或 4。

12. 按照权利要求 11 的红外反射性组合物, 其中 X、Y、Z 和 G 彼此独立地是线型或支化的 C_1 - C_{12} 烷基、 C_7 - C_{12} 芳烷基、 C_6 - C_{10} 芳基、F、Cl、Br、 OR' 、 $COOR'$ 、 $CONR' R''$ 、 NO_2 、 $NR' R''$ 、 SO_3H 或 $SO_2NR' R''$, 且 m、n、o 和 p 独立地是 0、1 或 2。

13. 按照权利要求 11 的红外反射性组合物, 其中该着色剂有下式



14. 权利要求 9-13 中任一项的组合物,其是一种涂料组合物。
15. 一种物品,包含一种涂布了权利要求 14 的组合物基材。
16. 一种物品的激光焊接方法,其中将按照权利要求 1 的式 (I) 的四苯并二氮杂二酮基茈着色剂掺入到一种与一种含有 IR 吸收材料的可熔融基材的表面接触的聚合物组合物中,然后让来自波长在 700 ~ 2000nm 范围内的激光器的 IR 辐射通过含有式 (I) 的着色剂的那一层到达下面的基材,在照射点产生足以使这两种材料熔融在一起的热量。

红外反射涂料和塑料中的四苯并二氮杂二酮基茈着色剂

[0001] 本发明涉及红外反射基材包括成形聚合物物品、薄膜、纤维和涂料及其它有机材料和无机材料的生产方法,包含向该基材中或该基材的表面上掺入有效量的四苯并二氮杂二酮基茈颜料或染料。本发明的颜料和染料有对未反射的红外 (IR) 辐射的大多数透明的外加性能。因此,这些暗色颜料或染料吸收非常少的 IR 辐射,进一步限制发热,并使得能生产激光焊接物品。

[0002] 具有红外 (IR) 反射特征的材料已经证明在很多当代应用上是有价值的。这样的材料减少 IR 诱发的发热,而且在汽车涂料和海洋涂料、容器、彩色塑料例如聚乙烯壁板等中得到应用。耐热组合物在无机和有机施釉以及航空 / 航天器、建筑物及其它玻璃和希望减少发热的陶瓷装饰应用方面也得到应用。

[0003] 利用 IR 反射材料的其它应用包括军事应用的防护性伪装。

[0004] US 6, 171, 383 和 US 6, 221, 147- 两者均全文列为本文参考文献 - 公开了有改善的发热性能为 IR 反射性铋锰氧化物绿色颜料。

[0005] US 5, 028, 643- 全文列为本文参考文献 - 公开了四苯并二氮杂二酮基茈颜料及其制备方法。

[0006] US 6, 989, 056- 全文列为本文参考文献 - 公开了含有卤代酮酐菁和茈四羧酸二酰亚胺的 IR 反射性黑色颜料组合物。

[0007] 尽管有业内取得的进展,但目前仍然需要新的、稳定的 IR 反射性组合物。

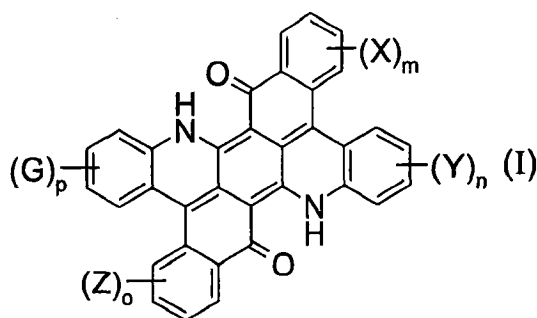
[0008] 已经令人惊讶地发现,塑料或涂料中四苯并二氮杂二酮基茈 (TBDKP) 着色剂 (颜料或染料) 的掺入赋予该塑料或涂料以 IR 反射性。本发明的着色剂使得能制备暗色 (包括黑色和棕色) 的 IR 反射性基材。

[0009] 本文中使用的“IR 反射”系指一种材料在约 700nm 以上的波长的反射性能。即反射了约 700nm 以上波长的电磁辐射。经由本发明生产的物品的反射特征高度有利于这样的应用,其中由于 IR 辐射的吸收而引起的发热要最小化,且其中由 IR 传感器产生的检测要最小化。

[0010] 也发现,属于暗色例如黑色调和棕色调的相同颜料和染料对于未反射的红外 (IR) 辐射是透明的。诸如与含有 IR 吸收性材料的基材例如炭黑着色的聚合物接触的一层中该颜料或染料的掺入,使得人们能让诸如来自激光器的 IR 辐射经由含有本发明的颜料的那些透射到下面的基材,从而在该辐射点发生足以使这两种材料“激光焊接”或熔融在一起的热量。

[0011] 提供了一种红外 (IR) 辐射性有机基材或无机基材的制备方法,该方法包含向该基材中掺入或向该基材的表面上施用一种含有式 (I) 的四苯并二氮杂二酮基茈 (TBDKP) 颜料或染料的组合物

[0012]



[0013] 其数量能有效地赋予该有机基材或无机基材以在 800 ~ 1200nm 的波长上 > 约 50% 的红外反射率, 在该式 (I) 中

[0014] X、Y、Z 和 G 彼此独立地是线型或支化的 C_1 - C_{12} 烷基、 C_3 - C_6 环烷基、 C_7 - C_{12} 芳烷基、 C_6 - C_{10} 芳基、 C_3 - C_9 饱和或不饱和杂环、卤素、OR、 CF_3 、COOR、CONR' R''、 NO_2 、NR' R''、 SO_3H 或 SO_2NR' R'' ;

[0015] R' 和 R'' 彼此独立地是氢、线型或支化的 C_1 - C_8 烷基、 C_3 - C_6 环烷基、 C_6 - C_{10} 芳基或 C_7 - C_{12} 芳烷基, 且当与氮连接时, R' 和 R'' 也可以连同它们所连接的氮原子一起形成一种有或无 O、NH 或 N(C_1 - C_4 烷基) 插入的 5 元环、6 元环或 7 元环 ;

[0016] 且 m、n、o 和 p 彼此独立地是 0、1、2、3 或 4, 且当 m、n、o 或 p 是 2、3 或 4 时每个 X、Y、Z 或 G 取代基都各自独立地是一种以上定义的基团。

[0017] 该无机基材或有机基材可以是, 例如, 一种天然存在聚合物或一种合成聚合物, 例如一种热塑性的、弹性体的、固有地交联的、或交联的聚合物。例如, 提供这样一种方法, 该方法包含向一种热塑性的、弹性体的、交联的或固有地交联的聚合物中掺入有效量的式 (I) 的四苯并二氮杂二酮基花 (TBDKP) 颜料或染料, 以赋予该热塑性的、弹性体的、交联的或固有地交联的聚合物以在 800 ~ 1200nm 波长上 > 约 50% 的红外反射率。

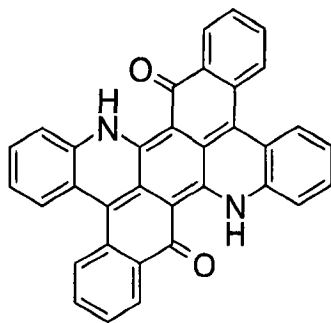
[0018] 具体地说, X、Y、Z 和 G 彼此独立地是线型或支化的 C_1 - C_{12} 烷基、 C_7 - C_{12} 芳烷基、 C_6 - C_{10} 芳基、F、Cl、Br、I、OR'、COOR'、CONR' R''、 NO_2 、NR' R''、 SO_3H 或 SO_2NR' R'', 且 m、n、o 和 p 独立地是 0、1、2、3 或 4。

[0019] 较好, X、Y、Z 和 G 彼此独立地是线型或支化的 C_1 - C_{12} 烷基、 C_7 - C_{12} 芳烷基、 C_6 - C_{10} 芳基、F、Cl、Br、OR'、COOR'、CONR' R''、 NO_2 、NR' R''、 SO_3H 或 SO_2NR' R'', 且 m、n、o 和 p 独立地是 0、1 或 2。

[0020] 特别好的, X、Y、Z 和 G 彼此独立地是线型或支化的 C_1 - C_{12} 烷基、F、Cl、OR、 NO_2 、NR' R'' 或 SO_3H , 且 m、n、o 和 p 独立地是 0、1 或 2。

[0021] 例如, m、n、o 和 p 每一个都是 0, 且式 (I) 的四苯并二氮杂二酮基花是

[0022]



[0023] 烷基或支化烷基是有规定数目碳原子的直链或支化链,而且是例如甲基、乙基、正丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、正己基、正辛基、2-乙基己基、正壬基、正癸基、正十一烷基、正十二烷基。

[0024] 含有该四苯并二氮杂二酮基花颜料或染料的组合物可以完全由该颜料或染料组成,也可以有本文中公开的其它材料存在。

[0025] 本发明的四苯并二氮杂二酮基花是按照 US 5,028,643 或 PCT/EP2006/068373 的方法制备的。

[0026] 本文中使用的“IR 反射”这一术语系指一种在约 700nm 以上的波长的反射性能。即,反射了约 700nm 以上的波长的电磁辐射。含有本发明颜料或染料的基材,或涂布了含有本发明颜料或染料的组合物的物品,典型地具有在 800 ~ 1200nm、尤其约 1000nm 的波长 > 约 50% 的 IR 反射率,而且具有在诸如约 1200 ~ 2000nm 的更高波长上可测量的 IR 反射率。

[0027] 这些反射特征高度有利于要使由于 IR 辐射引起的发热最小化的应用和要使用 IR 传感器进行的检测最小化的应用。

[0028] 典型地,该 TBDKP 颜料或染料是掺入一种包含热塑性的、热固性的、弹性体的、固有地交联的或交联的聚合物的组合物中的。该聚合物可以,例如,呈薄膜、片材、注塑成型物品、挤塑工件、纤维、层压体、毡或织造织物的形式。该聚合物也可以是一种涂料组合物的一部分。

[0029] 该 TBDKP 颜料或染料是要么直接掺入该基材中,要么施用到该基材的表面上的。

[0030] 当施用到一种基材的表面上时,该 TBDKP 颜料或染料可以是一种涂料组合物的一部分。该涂料可以包含任何一种涂布系统或甚至一种预成型薄膜 - 两者都粘附到该基材上而且与该 TBDKP 颜料或染料兼容 -, 例如汽车涂料、船舶涂料、漆、墨、层压体、印刷应用的接受层、或其它防护或装饰涂料,包括用于施釉应用的涂料或薄膜。该 TBDKP 颜料或染料也可以是织物处理剂的一部分。

[0031] 可以掺入或涂布上本发明的颜料或染料的、热塑性的、热固体的、弹性体的、固有地交联的或交联的聚合物的实例列举如下。

[0032] 1. 单烯烃和双烯烃的聚合物,例如聚丙烯,聚异丁烯,聚丁烯-1,聚-4-甲基戊烯-1,聚异戊二烯或聚丁二烯,以及环烯烃例如环戊烯或降冰片烯的聚合物;以及(任选地可以交联的)聚乙烯,例如高密度聚乙烯(HDPE)、高分子量高密度聚乙烯(HDPE-HMW)、超高分子量高密度聚乙烯(HDPE-UHMW)、中密度聚乙烯(MDPE)、低密度聚乙烯(LDPE)、和线型低密度聚乙烯(LLDPE)、甚低密度聚乙烯(VLDPE)和超低密度聚乙烯(ULDPE)。

[0033] 聚烯烃,就是说上一段中以实例方式提到的单烯烃聚合物、尤其聚乙烯和聚丙烯,可以用各种方法、尤其用下列方法制备:

[0034] a) 自由基聚合法(通过在高压和高温);

[0035] b) 借助于催化剂,该催化剂通常含有化学元素周期表 IVb 族、Vb 族、VIb 族或 VIII 族的一种或多种金属。这些金属一般地有一个或多个配体,例如氧化物、卤化物、醇化物、酯类、醚类、胺类、烷基、烯基和/或芳基,这些配体可以是要么 π 配位要么 σ 配位的。这样的金属络合物可以是游离的、也可以固定到载体上,例如固定到活性氯化镁、氯化钛(III)、氧化铝或氧化硅上。这样的催化剂可以是可溶或不可溶于聚合介质中的。该催化剂可以

原样有效地用于该聚合,也可以使用进一步的活化剂,例如金属烷基、金属氢化物、金属烷基卤化物、金属烷基氧化物或金属烷基氧烷,该金属是化学元素周期表 Ia 族、IIa 族和 / 或 IIIa 族的元素。该活化剂可以是诸如用进一步的酯基、醚基、胺基或甲硅烷基醚基改性的。

[0036] 2. 第 1 项提到的聚合物的混合物,例如聚丙烯与聚异丁烯的混合物,聚丙烯与聚乙烯(例如 PP/HDPE、PP/LDPE)的混合物,和不同类型聚乙烯(例如 LDPE/HDPE)的混合物。

[0037] 3. 单烯烃和双烯烃彼此或与其它乙烯基单体的共聚物,例如乙烯 / 丙烯共聚物,线型低密度聚乙烯(LLDPE)及其与低密度聚乙烯(LDPE)的混合物,丙烯 / 丁烯-1-共聚物,丙烯 / 异丁烯共聚物,乙烯 / 丁烯-1-共聚物,乙烯 / 己烯共聚物,乙烯 / 甲基戊烯共聚物,乙烯 / 庚烯共聚物,乙烯 / 辛烯共聚物,丙烯 / 丁二烯共聚物,异丁烯 / 异戊二烯共聚物,乙烯 / 丙烯酸烷酯共聚物,乙烯 / 甲基丙烯酸烷酯共聚物,乙烯 / 乙酸乙烯酯共聚物及其与一氧化碳的共聚物,或乙烯 / 丙烯酸共聚物及其盐(离聚物),以及乙烯与丙烯和一种双烯例如己二烯、二聚环戊二烯或偏亚乙基降冰片烯的三元共聚物;以及这样的共聚物彼此或与第 1 项提到的聚合物的混合物,例如聚丙烯-乙烯 / 丙烯共聚物,LDPE-乙烯 / 乙酸乙烯酯共聚物,LDPE-乙烯 / 丙烯酸共聚物,LLDPE-乙烯 / 乙酸乙烯酯共聚物,LLDPE-乙烯 / 丙烯酸共聚物,以及交替或无规结构的聚烯烃-一氧化碳共聚物及其与其它聚合物例如聚酰胺的混合物。

[0038] 4. 烃类树脂(例如 C_5 - C_9),包括其加氢改性物(例如增粘剂树脂)以及聚烯烃与淀粉的混合物。

[0039] 5. 聚苯乙烯、聚(对甲基苯乙烯)、聚(α -甲基苯乙烯)。

[0040] 6. 苯乙烯或 α -甲基苯乙烯与双烯或丙烯酸衍生物的共聚物,例如,苯乙烯 / 丁二烯、苯乙烯 / 丙烯腈、苯乙烯 / 甲基丙烯酸酯、苯乙烯 / 丁二烯 / 丙烯酸烷酯和甲基丙烯酸烷酯、苯乙烯 / 马来酸酐、苯乙烯 / 丙烯腈 / 丙烯酸甲酯的共聚物,由苯乙烯共聚物和另一种聚合物例如聚丙烯酸酯、双烯聚合物或乙烯 / 丙烯 / 双烯三元共聚物组成的高冲击强度混合物;以及苯乙烯的嵌段共聚物,例如苯乙烯 / 丁二烯 / 苯乙烯、苯乙烯 / 异戊二烯 / 苯乙烯、苯乙烯 / 乙烯-丁烯 / 苯乙烯、或苯乙烯 / 乙烯-丙烯 / 苯乙烯。

[0041] 7. 苯乙烯或 α -甲基苯乙烯的接枝共聚物,例如,苯乙烯接枝聚丁二烯,苯乙烯接枝聚丁二烯 / 苯乙烯或聚丁二烯 / 丙烯腈共聚物,苯乙烯和丙烯腈(或甲基丙烯腈)接枝聚丁二烯;苯乙烯、丙烯腈和甲基丙烯酸甲酯接枝聚丁二烯;苯乙烯和马来酸酐接枝聚丁二烯;苯乙烯、丙烯腈和马来酸酐或马来酸酐亚胺接枝聚丁二烯;苯乙烯和马来酸酐亚胺接枝聚丁二烯;苯乙烯和丙烯酸烷酯或甲基丙烯酸烷酯接枝聚丁二烯;苯乙烯和丙烯腈接枝乙烯 / 丙烯 / 双烯三元共聚物;苯乙烯和丙烯腈接枝聚丙烯酸烷酯或聚甲基丙烯酸烷酯;苯乙烯和丙烯腈接枝丙烯酸酯 / 丁二烯共聚物;及其与第 6 项提到的共聚物例如已知为诸如所谓 ABS、MBS、ASA 或 AES 聚合物的那些的混合物。

[0042] 8. 含卤素聚合物,例如聚氯丁二烯、氯化橡胶、异丁烯 / 异戊二烯的氯化物和溴化共聚物(卤丁基橡胶)、氯化或氯磺化聚乙烯、乙烯与氯化乙烯的共聚物、表氯醇均聚物和共聚物,尤其含卤素乙烯基化合物的聚合物,例如聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、聚氟乙烯、聚偏二氟乙烯、及其共聚物,例如氯乙烯 / 偏二氯乙烯、氯乙烯 / 乙酸乙烯酯或偏二氯乙烯 / 乙酸乙烯酯共聚物。

[0043] 9. 从 α , β -不饱和酸及其衍生物衍生的聚合物,例如聚丙烯酸酯和聚甲基丙烯

酸酯、或聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯酰胺和用丙烯酸丁酯改性的耐冲击聚丙烯腈。

[0044] 10. 第 9 项提取的单体彼此或与其它不饱和单体的共聚物,例如丙烯腈 / 丁二烯共聚物、丙烯腈 / 丙烯酸烷酯共聚物、丙烯腈 / 丙烯酸烷氧烷酯共聚物、丙烯腈 / 卤乙烯共聚物、或丙烯腈 / 甲基丙烯酸烷酯 / 丁二烯三元共聚物。

[0045] 11. 从不饱和醇和胺或其酰基衍生物或缩醛衍生的聚合物,例如聚乙烯醇、聚乙酸乙烯酯、聚硬脂酸乙烯酯、聚苯甲酸乙烯酯、或聚马来酸乙烯酯,聚乙基缩丁醛、聚邻苯二甲酸烯丙酯、聚烯丙基蜜胺 ;及其与第 1 项提到的烯烃的共聚物。

[0046] 12. 环状醚的均聚物和共聚物,例如聚亚烷基二醇、聚环氧乙烷、聚环氧丙烷或其与双缩水甘油醚的共聚物。

[0047] 13. 聚缩醛,例如聚甲醛以及那些含有共聚单体例如环氧乙烷的聚甲醛 ;用热塑性聚氨酯、丙烯酸酯或 MBS 改性的聚缩醛。

[0048] 14. 聚苯醚、聚苯硫醚及其与苯乙烯聚合物或聚酰胺的混合物。

[0049] 15. 从一方面为有末端羟基的聚醚、聚酯和聚丁二烯和另一方面为脂肪族或芳香族多异氰酸酯及其初步产物衍生的聚氨酯。

[0050] 16. 从二胺和二羧酸和 / 或从氨基酸或相应内酰胺衍生的聚酰胺和共聚酰胺,例如聚酰胺 4、聚酰胺 6、聚酰胺 6/6、6/10、6/9、6/12、4/6、12/12、聚酰胺 11、聚酰胺 12,从间苯二甲胺和己二酸衍生的芳香族聚酰胺 ;从六亚甲基二胺和间苯二甲酸和 / 或对苯二甲酸以及任选地一种弹性体作为改性剂制备的聚酰胺,例如聚对苯二甲酰 -2,4,4- 三甲基六亚甲基二胺或聚间苯二甲酰间苯二胺。以上提到的聚酰胺与聚烯烃、烯烃共聚物、离聚物或者化学键合或接枝弹性体的嵌段共聚物 ;或者与聚醚例如与聚乙二醇、聚丙醇或聚四亚甲基二醇的嵌段共聚物。以及用 EPDM 或 ABS 改性的聚酰胺或共聚酰胺 ;和在加工期间缩合的聚酰胺 (“RIM 聚酰胺系统”)。

[0051] 17. 聚脲、聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、聚醚酰亚胺、聚酯酰亚胺、聚乙内酰脲和聚苯并咪唑。

[0052] 18. 从二羧酸和二醇和 / 或从羟基羧酸或相应内酯衍生的聚酯,例如聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚对苯二甲酸 1,4- 二 (羟甲基) 环己烷酯、聚羟基苯甲酸酯、以及从有末端羟基的聚醚衍生的嵌段聚醚酯,以及用聚碳酸酯或 MBS 改性的聚酯。

[0053] 19. 聚碳酸酯和聚酯碳酸酯。

[0054] 20. 聚砒、聚醚砒和聚醚酮。

[0055] 21. 从一方面为醛和另一方面为苯酚、脲或蜜胺衍生的交联聚合物,例如苯酚 - 甲醛树脂、脲甲醛树脂和蜜胺 - 甲醛树脂。

[0056] 22. 干性和非干性醇酸树脂。

[0057] 23. 从饱和和不饱和二羧酸与多元醇的共聚酯以及作为交联剂的乙烯基化合物的不饱和聚酯树脂,及其含卤素的难燃性改性物。

[0058] 24. 从有取代丙烯酸酯例如从环氧类丙烯酸酯、聚氨酯类丙烯酸酯或聚酯类丙烯酸酯衍生的可交联丙烯酸类树脂。

[0059] 25. 用蜜胺树脂、脲树脂、异氰酸酯、异氰脲酸酯、多异氰酸酯或环氧树脂交联的醇酸树脂、聚酯树脂和丙烯酸类树脂。

[0060] 26. 从脂肪族、环脂族、杂环族、或芳香族缩水甘油基化合物衍生的交联环氧树脂,

例如使用惯常硬化剂例如有或无促进剂的酸酐或胺交联的、双酚 A 二缩水甘油基醚、双酚 F 二缩水甘油基醚的产物。

[0061] 27. 天然聚合物,例如纤维素、天然橡胶、明胶、或其聚合物均匀化学改性的衍生物,例如乙酸纤维素酯、丙酸纤维素酯、丁酸纤维素酯,和纤维素醚,例如甲基纤维素;以及松香树脂和衍生物。

[0062] 28. 以上提到的聚合物的混合物(共混聚合物),例如 PP/EPDM,聚酰胺/EPDM 或 ABS, PVC/EVA, PVC/ABS, PVC/MBS, PC/ABS, PBTP/ABS, PC/ASA, PC/PBT, PVC/CPE, PVC/丙烯酸酯, POM/热塑性 PUR, PC/热塑性 PUR, POM/丙烯酸酯, POM/MBS, PPO/HIPS, PPO/PA 6.6 和共聚物, PA/HDPE, PA/PP, PA/PPO, PBT/PC/ABS 或 PBT/PET/PC。

[0063] 热塑性的、弹性体的、交联的或固有地交联的聚合物是聚烯烃、聚酰胺、聚氨酯、聚丙烯酸酯、聚丙烯酰胺、聚乙烯醇、聚碳酸酯、聚苯乙烯、聚酯、聚缩醛、天然的或合成的橡胶、或卤化的乙烯基聚合物例如 PVC。该聚合物可以是一种共聚物、一种聚合物共混物或复合材料的一部分。

[0064] 本发明的 TBDKP 颜料和染料可以按照各种各样的已知方法掺入聚合物树脂中。例如,该化合物可以作为加工之前该树脂共混例如干共混期间的一个单独成分添加,该化合物也可以作为加工之前另一种物质中的一种掺合物、母料、挤水剂、或其它浓缩物添加。该化合物也可以在各加工步骤期间添加。聚合物树脂的标准加工步骤是文献上众所周知的,而且包括挤塑、共挤塑、压塑成型、布拉本德熔体加工、薄膜形成、注塑成型、吹塑成型、其它成型和片材形成、纤维形成等。

[0065] 式(I)的化合物也经由干掺合、表面浸渍、悬浮、分散、及涂料技术上已知的其它方法掺入。

[0066] 当本发明的颜料或染料用于薄膜中时,该薄膜是通过诸如使用一种粘合剂施用到该表面上或共挤塑到该表面上的。一种预成形的薄膜也可以用热施用,包括压延、熔体施用和收缩外包装。

[0067] 当一种基材涂布一种包含 TBDKP 颜料或染料的 IR 反射性涂料时,该涂料典型地包含一种聚合物基料,该基料原则上可以是业内惯常的任何一种基料,例如 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition, Vol. A18, pp. 368-426, VCH, Weinheim 1991 中所述的那些。一般来说,它是一种基于热塑性或热固性树脂、例如热固性树脂的成膜性基料。其实例是醇酸树脂、丙烯酸类树脂、丙烯酰胺树脂、聚酯树脂、苯乙烯类树脂、苯酚类树脂、蜜胺类树脂、环氧树脂和聚氨酯树脂。

[0068] 例如,本发明中可用的常用涂料基料的非限定性实例包括含硅聚合物,氟化聚合物、不饱和聚酯、不饱和聚酰胺、聚酰亚胺,从有取代丙烯酸酯、例如从环氧基丙烯酸酯、聚氨酯丙烯酸酯、聚酯丙烯酸酯衍生的可交联丙烯酸类树脂,乙酸乙烯酯、乙烯醇和乙烯胺的聚合物。该涂料基料聚合物可以是共聚物、聚合物共混物或复合材料。

[0069] 涂料往往是用诸如蜜胺树脂、脲树脂、异氰酸酯、异氰脲酸酯、多异氰酸酯、环氧树脂、酸酐、多酸和胺类交联的,且有或无促进剂。

[0070] 该基料可以是一种可冷固化基料或可热固化基料。在很多情况下,理想的是使用四苯并二氮杂二酮基花颜料而不是染料。在这些情况下,该基料可以是一种可冷固化或可热固化基料,只要温度不高得足以引起该四苯并二氮杂二酮基花颜料溶解即

可；固化催化剂的添加可能是有利的。能促进该基料固化的适用催化剂描述于，例如，Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition, Vol. A18, p. 469, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1991 中。

[0071] 该基料可以是一种能在空气中干燥或在室温下硬化的表面涂料树脂。此类基料的实例是硝基纤维素、聚乙酸乙烯酯、聚氯乙烯、不饱和聚酯树脂、聚丙烯酸酯类、聚氨酯类、环氧树脂类、苯酚树脂类、尤其醇酸树脂类。该基料也可以是不同表面涂料树脂的混合物。只要该基料是可固化基料，它们通常就与一种硬化剂和 / 或促进剂一起使用。

[0072] 含有特定基料的涂料组合物的实例是：

[0073] 1. 基于可冷交联或可热交联的醇酸树脂、丙烯酸酯树脂、聚酯树脂、环氧树脂或蜜胺树脂或此类树脂的混合物的涂料，若希望添加一种固化催化剂的话；

[0074] 2. 基于含有羟基的丙烯酸酯树脂、聚酯树脂或聚醚树脂和脂肪族或芳香族异氰酸酯、异氰脲酸酯或多异氰酸酯的双组分聚氨酯涂料；

[0075] 3. 基于能在烘烤期间解封的、封端异氰酸酯、异氰脲酸酯或多异氰酸酯的单组分聚氨酯涂料，若希望添加蜜胺树脂的话；

[0076] 4. 基于一种三烷氧羰基三嗪交联剂和一种含羟基树脂例如丙烯酸类树脂、聚酯树脂或聚醚树脂的单组分聚氨酯涂料；

[0077] 5. 基于在氨酯结构内有游离氨基的脂肪族或芳香族氨酯丙烯酸酯或聚氨酯丙烯酸酯和蜜胺树脂或聚醚树脂的单组分聚氨酯涂料，必要时有固化催化剂；

[0078] 6. 基于（聚）酮亚胺和脂肪族或芳香族异氰酸酯、异氰脲酸酯或多异氰酸酯的双组分涂料；

[0079] 7. 基于（聚）酮亚胺和不饱和丙烯酸酯树脂或聚乙酰乙酸酯或甲基丙烯酰胺基乙醇酸甲酯的双组分涂料；

[0080] 8. 基于含羧基或氨基的聚丙烯酸酯和聚环氧化物的双组分涂料；

[0081] 9. 基于含酸酐基丙烯酸酯树脂和基于多羟基或多氨基成分的双组分涂料；

[0082] 10. 基于含酸酐基丙烯酸酯树脂和多环氧化物的双组分涂料；

[0083] 11. 基于（聚）噁唑啉和含酸酐基丙烯酸酯树脂、或不饱和丙烯酸酯树脂、或脂肪族或芳香族异氰酸酯、异氰脲酸酯或多异氰酸酯的双组分涂料。

[0084] 12. 基于不饱和聚丙烯酸酯和聚丙二酸酯的双组分涂料；

[0085] 13. 基于热塑性丙烯酸酯树脂或与醚化蜜胺树脂组合的外交联丙烯酸酯树脂的热塑性聚丙烯酸酯涂料；和

[0086] 14. 基于硅氧烷改性或氟改性丙烯酸酯树脂的漆系统。

[0087] 可分散于水中的丙烯酸类、甲基丙烯酸类和丙烯酰胺类聚合物和共聚物容易作为本发明中的基料，例如丙烯酸类、甲基丙烯酸类和丙烯酰胺类分散液聚合物和共聚物。

[0088] 例如，包含丙烯酸酯聚合物的涂料或薄膜可用于本发明。

[0089] 该涂料组合物也可以包含进一步成分，例如溶剂、颜料、染料、增塑剂、稳定剂、触变剂、催干剂和 / 或匀涂剂。可能成分的实例是 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition, Vol. A18, pp. 429-471, VCH, Weinheim 1991 中所述的那些。

[0090] 可能的催干剂或固化催化剂是，例如，有机金属化合物、胺、含氨基树脂和 / 或磷。有机金属化合物的实例是金属羧酸盐、尤其金属 Pb、Mn、Co、Zn、Zr 或 Cu 的金属羧酸盐，或金

属螯合物、尤其金属 Al、Ti 或 Zr 的金属螯合物，或有机金属化合物例如有机锡化合物等。

[0091] 金属羧酸盐的实例是 Pb、Mn 或 Zn 的硬脂酸盐，Co、Zn 或 Cu 的辛酸盐，Mn 和 Co 的环烷酸盐，或相应的亚油酸盐、树脂酸盐或香浆油 酸盐。

[0092] 金属螯合物的实例是乙酰丙酮、乙酰乙酸乙酯、水杨醛、水杨醛肟、邻羟基乙酰苯、或三氟乙酰乙酸乙酯的铝、钛或锆螯合物，和这些金属的醇盐。

[0093] 有机锡化合物的实例是氧化二丁基锡、二月桂酸二丁基锡、或二辛酸二丁基锡。

[0094] 胺的实例是尤其叔胺，例如三丁胺、三乙醇胺、N- 甲基二乙醇胺、N- 二甲基乙醇胺、N- 乙基吗啉、N- 甲基吗啉或二氮杂双环辛烷（三亚乙基二胺）及其盐。进一步实例是季铵盐，例如氯化三甲基苄胺。

[0095] 含氨基树脂同时是基料和固化催化剂。其实例是含氨基丙烯酸酯共聚物。

[0096] 所使用的固化催化剂也可以是一种膦，例如二苯膦。

[0097] 该涂料组合物也可以是可辐射固化涂料组合物。在这种情况下，该基料基本上包含施用后由光化辐射固化、即转化成一种交联高分子量形式的、含有烯键不饱和键的单体化合物或低聚物化合物。

[0098] 在该系统是紫外线 (UV) 固化性的情况下，它一般也含有一种光引发剂。相应的系统的描述见以上提到的出版物 Ullmann' sEncyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition, Vol. A18, pages 451-453。在可辐射固化涂料组合物中，也可以采用新颖稳定剂而不添加位阻胺。

[0099] 该涂料也可以是一种可光聚合化合物的可辐射固化无溶剂配方。说明性实例是丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯的混合物、不饱和聚酯 / 苯乙烯混合物、或其它烯键不饱和单体或低聚物的混合物。

[0100] 该涂料组合物可以包含该基料可溶于其中的有机溶剂或溶剂混合物。该涂料组合物还可以是一种水性溶液或分散液。该载剂也可以是有有机溶剂和水的混合物。该涂料组合物可以是一种高固体漆，也可以是无溶剂的（例如粉末涂料）。粉末涂料是，例如，Ullmann' s Encyclopediao f Industrial Chemistry, 5th Edition, Vol. A18, pages 438-444 中所述的那些。该粉末涂料也可以有粉末 - 淤浆（该粉较好在水中的分散液）的形式。

[0101] 多层系统是可能的，其中该四苯并二氮杂二酮基花颜料或染料可以寓于一种涂层中，然后该涂层再涂布另一种涂层例如保护性涂层。

[0102] 当用于涂料中时，式 (I) 的化合物是以业内常用的技术掺入该涂料中的。

[0103] 按照本发明的涂料组合物可以施用到任何所希望的基材上，例如，用惯常方法如刷涂、喷涂、倾涂、刮涂、旋涂、浸涂或电泳涂施用到金属、木材、塑料、复合材料、玻璃或陶瓷材料基材上；也见 Ullmann' sEncyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition, Vol. A18, pp. 491-500。

[0104] 该 TBDKP 颜料或染料是以“有效量”，即既能为该基材或涂层提供所希望的着色水平又能提供所希望的 IR 反射率的数量存在于该 IR 反射性组合物中的。

[0105] 例如，以该组合物的总重量为基准，该 TBDKP 颜料或染料的存在量是约 0.01 ~ 约 50wt% 四苯并二氮杂二酮基花颜料或染料，尤其以该组合物的总重量为基准的 0.01 ~ 15wt%、较好 0.1 ~ 10wt%、特别好 0.1 ~ 5wt%。在涂料的情况下，该组合物是完全干燥和固化的涂层。

[0106] 也想得到的是,当施用到基材表面上时,该 TBDKP 颜料或染料可以以甚至更高数量、甚至接近 100% 存在于诸如一种薄层、或一种属于层压体结构的一部分的层中。

[0107] 包含本发明 TBDKP 颜料或染料的组合物也可以任选地在其中掺入或向其中施用其它添加剂例如抗氧化剂、紫外线吸收剂、位阻胺或其它光稳定剂、亚磷酸酯或亚麟酸酯、苯并呋喃-2-酮、硫协同剂、聚酰胺稳定剂、硬脂酸金属盐、核化剂、填料、增强剂、润滑剂、乳化剂、染料、颜料、分散剂、荧光增白剂、阻燃剂、防静电剂、发泡剂等。

[0108] 本发明也提供一种 IR 反射性组合物或物品,包含一种有机的或无机的基材、典型地一种聚合物基材,和能有效地赋予该有机的或无机的基材以在 800 ~ 1200nm 波长上 > 约 50% 的红外反射率的数量的式 (I) 的四苯并二氮杂二酮基茈颜料或染料。该 IR 反射性组合物或物品可以是涂层、薄膜、片材或者模塑要不然成形的物品。

[0109] 例如,一种红外反射性组合物包含一种热塑性的、弹性体的、交联的或固有地交联的聚合物,和能有效地赋予该组合物以在 800 ~ 1200nm 波长上 > 约 50% 的红外反射率的数量的式 (I) 的四苯并二氮杂二酮基茈 (TBDKP) 颜料或染料。

[0110] 也提供了一种 IR 反射性物品,包含一种涂布了包含式 (I) 的 TBDKP 颜料或染料的 IR 反射性涂层或薄膜的基材。

[0111] 本发明的一种进一步实施方案提供了一种层状物品激光焊接方法,其中式 (I) 的 TBDKP 颜料或染料掺入一种与一种可熔融基材、较好一种含有 IR 吸收材料的聚合物基材、例如一种有炭黑颜料的聚合物的表面接触的聚合物组合物中,然后让诸如来自激光器的 IR 辐射经由含有本发明颜料的那一层透射到下面的 IR 吸收材料,从而在照射点产生足以“激光焊接”的热量,使这两种材料熔融在一起。

[0112] 所使用的激光器是能发射约 700 ~ 约 2000nm、例如约 800 ~ 约 15nm 的波长的普通市售激光器。

[0113] 以下实施例说明本发明,而不限其范围(除非另有规定,否则“%”总是 wt%):

[0114] 实施例 1

[0115] 1g 四苯并二氮杂二酮基茈和 999g 聚丙烯 (Profax[®] 6301, Himont, 美国特拉华州威尔明顿) 的混合物用一台 35mm 双螺杆挤塑机在 200℃ 挤塑,然后在至少 250℃ 的温度注塑成 2mm 厚漆片。测定所得到的黑漆片的 IR 反射率,实测值是:在 800 ~ 1200nm 为 60 ~ 80%、在 1300 ~ 1400nm 为 40 ~ 60%,在约 1600nm 为 > 30%。

[0116] 实施例 2

[0117] 重复实施例 1 的程序,使用 1g 氯化四苯并二氮杂二酮基茈,产生棕色聚丙烯漆片,有类似于实施例 1 的 IR 反射率。

[0118] 实施例 3

[0119] 将 2.3g 四苯并二氮杂二酮基茈调色剂、1.2g DISPERBYK[®] 161、16.9g 丙烯酸类研磨料和 39.3g 稀料的混合物与 100g 2mm 玻璃珠一起用一台 SKANDEX[®] 磨机研磨。将所得到的漆与玻璃珠分离。

[0120] 使用一把 100 μm 湿膜绕线棒和一台 KCC 自动刮膜机制备该漆的刮涂膜,用一种黑/白莱内塔卡干燥。测定该漆片的 IR 反射率,实测值是:800 ~ 1300nm 为 > 80%,1300 ~ 1500nm 为 60% ~ 80%,约 1800nm 时 > 60%,且约 2000nm 时 > 50%。