

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02823422.7

[51] Int. Cl.

C09B 35/10 (2006.01)

C09B 35/18 (2006.01)

C09K 11/06 (2006.01)

C08K 5/00 (2006.01)

C09D 11/02 (2006.01)

[45] 授权公告日 2006 年 8 月 2 日

[11] 授权公告号 CN 1267505C

[22] 申请日 2002.11.19 [21] 申请号 02823422.7

[30] 优先权

[32] 2001.11.28 [33] EP [31] 01811152.6

[86] 国际申请 PCT/EP2002/012958 2002.11.19

[87] 国际公布 WO2003/046086 英 2003.6.5

[85] 进入国家阶段日期 2004.5.25

[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 I·F·弗拉泽尔

I·A·麦克菲尔森

D·M·史密斯 S·马特

G·奇泽姆 S·J·库林

审查员 姚 云

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 赵苏林 段晓玲

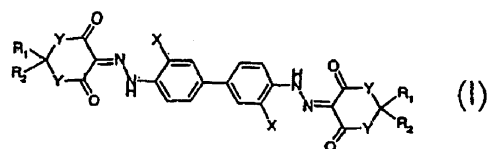
权利要求书 2 页 说明书 8 页

[54] 发明名称

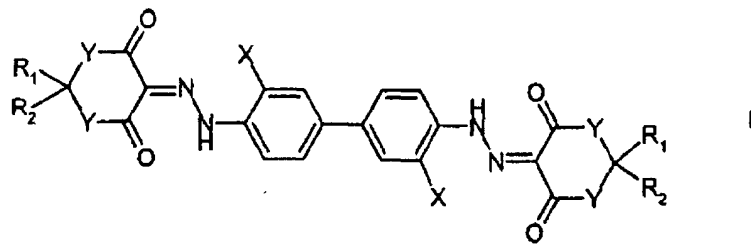
新颖的荧光颜料

[57] 摘要

通式(I)的偶氮化合物,其中 X 代表卤素,尤其是氯,或 C₁-C₄烷氧基,尤其是甲氧基, Y 代表 -CH₂- 或 -O-, R₁ 和 R₂ 各自独立地代表氢、C₁-C₈烷基,或最多可被 C₁-C₈烷基、C₁-C₄烷氧基或卤素取代三次的 C₆-C₁₄芳基,它们的制备方法,以及它们作为荧光化合物,尤其是作为固体荧光化合物,例如用于特殊效果印刷、证券印刷或在光电子领域中的用途。



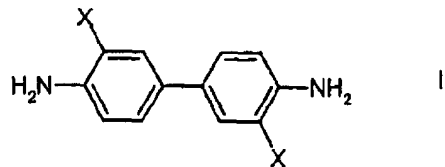
1、通式(I)的偶氮颜料



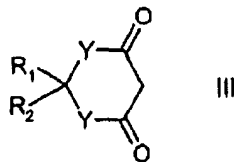
5

其中 X 代表卤素或 C₁-C₄ 烷氧基, Y 代表 -CH₂- 或 -O-, R₁ 和 R₂ 各自独立地代表氢、C₁-C₃ 烷基, 或最多可被 C₁-C₃ 烷基、C₁-C₄ 烷氧基或卤素取代三次的 C₆-C₁₄ 芳基, 条件是如果 R₁ 和 R₂ 均为甲基且 Y 为 -O-, 则 X 不是甲氧基。

- 10 2、根据权利要求 1 的偶氮颜料, 其中 X 为氯或甲氧基。
3、根据权利要求 1 的偶氮颜料的制备方法, 该方法通过
a) 使通式 (II) 的联苯胺衍生物

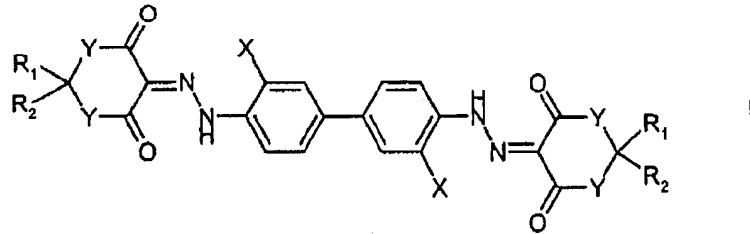


- 15 在 -10℃ - 10℃ 温度范围内双偶氮化,
b) 以通式 (III) 的二酮



- 20 在 -5℃ - 50℃ 温度范围内偶合所得的双偶氮产物,
c) 然后将反应混合物加热 0.1 - 2 小时到 50 - 100℃ 温度范围,
d) 从反应混合物中分离出反应产物, 任选用水清洗, 然后干燥。

4、应用通式 (I) 的偶氮颜料作为荧光化合物的方法



其中 X 代表卤素或 C₁-C₄ 烷氧基, Y 代表 -CH₂- 或 -O-, R₁ 和 R₂ 各自独立地代表氢、C₁-C₈ 烷基, 或最多可被 C₁-C₈ 烷基、C₁-C₄ 烷氧基或卤素取代三次的 C₆-C₁₄ 芳基。

5、根据权利要求 4 的方法, 其中荧光化合物用于标记应用。

新颖的荧光颜料

5 本发明涉及新颖的黄色和红色偶氮化合物，其制备方法，及其用作荧光化合物，尤其是作为固体荧光化合物的用途，例如对于特殊效果印刷、证券印刷（保密印刷）或在光电子领域中的应用。

颜料通过其物理特征，而不是通过化学组分与染料区别开。与染料不同的是染料在施用期间溶解，并在使用中失去其晶体或颗粒结构。

10 一般基于有机染料的荧光着色剂代表一种重要的材料类型，这种材料常用于彩色印刷油墨、油漆和塑料中，以提供要求的颜色。这种着色剂往往称为工业荧光颜料，并通过将荧光染料溶解在诸如树脂基质的合适介质中获得。然后将这种树脂基质打碎成特定的尺寸，一般是几微米，以便可用作颜料。

15 有机颜料一般不表现出荧光，或其荧光仅有很低的强度。现有技术仅描述了有限数量的荧光有机颜料，例如 W. Herbst 和 K. Hunger, Industrial Organic Pigments, 第二版, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1997, 571 - 572 中描述的荧光 C. I. 颜料黄 101。

20 与染料比较，颜料具有许多优点，例如它们具有良好的耐光性能或耐候性，而且没有转移问题。

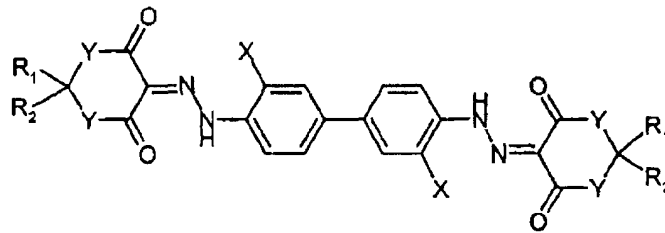
因此，理想的是赋予有机颜料荧光，以便获得可在例如特殊效果印刷或证券印刷应用中得到应用的荧光有机颜料，以表现出颜料的物理特征固有的有益性能，从而代表对上述荧光染料的有益的选择。

25 US 5863459 和 5904878 描述了通过首先分离作为干粉的合成颜料，然后将干颜料加入有机溶剂或水中得到浆料，并在加压下进行几个小时的热处理，以增强黄色和橙色二芳基化物颜料荧光的方法。当用分光光度计测量涂覆在基质上的油墨制剂的荧光时，通过现有技术的方法实现的光谱响应相对于未处理颜料而言最大约增加 8%。在诸如乙醇的有机溶剂中处理颜料浆料实现的荧光强度的提高约为通过在水中处理实现的量的两倍。现有技术的缺点是在处理前不得分离颜
30 料，且要求用有机溶剂处理，以获得理想的结果。在恶劣条件下处理颜料被认为是另一个缺点。

因此一直需要一种荧光有机颜料，该颜料可通过直接的、容易操作的、没有现有技术缺点的方法获得，且颜料尤其在固态下表现出高强度的荧光。

于是发现了通式(I)的所要求保护的颜料。此外也发现了其制备方法及其用途。

本发明涉及通式(I)的偶氮颜料



其中 X 代表卤素，尤其是氯，或 C₁-C₄ 烷氧基，尤其是甲氧基，Y 代表
10 -CH₂-或-O-，优选-O-，R₁ 和 R₂ 各自独立地代表氢、C₁-C₃ 烷基，或最多可被 C₁-C₃ 烷基、C₁-C₄ 烷氧基或卤素取代三次的 C₆-C₁₄ 芳基，优选为 C₁-C₃ 烷基，尤其是甲基，条件是如果 R₁ 和 R₂ 均为甲基且 Y 为-O-，则 X 不是甲氧基。

卤素指氟、氯、溴或碘，优选氯。C₁-C₃ 烷基指甲基、乙基、正丙
15 基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、正己基、正庚基、正辛基、2-乙基己基，优选的是诸如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基的 C₁-C₄ 烷基；优选的是乙基，特别是甲基。

C₁-C₄ 烷氧基指甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基或正丁氧基，
20 优选的是乙氧基，尤其是甲氧基。

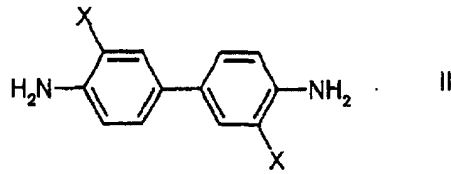
C₆-C₁₄ 芳基指苯基、1-萘基、2-萘基、1-蒎基、2-蒎基、1-菲基、
2-菲基，优选的是苯基。

尤其优选的偶氮化合物(I)是其中

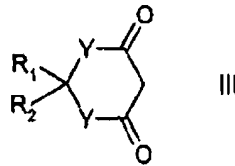
- 25 a) X 为氯，Y 为-O-，R₁ 和 R₂ 代表氢的偶氮化合物，
b) X 为氯，Y 为-CH₂-，R₁ 和 R₂ 代表甲基的偶氮化合物，
c) X 为甲氧基，Y 为-O-，R₁ 和 R₂ 代表氢的偶氮化合物，
d) X 为甲氧基，Y 为-CH₂-，R₁ 和 R₂ 代表甲基的偶氮化合物。

偶氮颜料(I)的制备可采用常用的方式进行，没有具体限制。例

如，将通式 (II) 的联苯胺衍生物



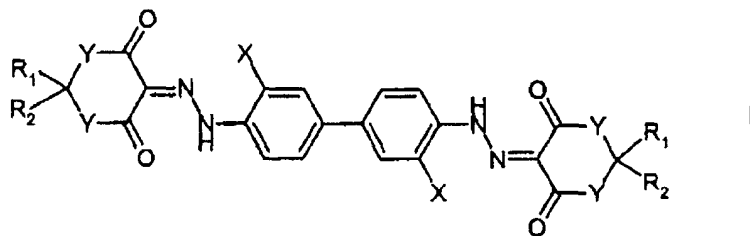
在 -10°C - 10°C 温度范围内双偶氮化，制备双偶氮组分。通常将偶
5 合组分，通式 (III) 的二酮



溶解在氢氧化钠水溶液中，其作为标尺，在加入双偶氮成分前调节到
pH 值低于 7。偶合期间的温度一般保持在 -5°C - 50°C ，优选的 -2°C -
10 20°C 。然后通常将反应混合物加热 0.1 - 2 小时到 50 - 100°C 。加热步
骤后，用常用的方法，例如通过过滤，从反应混合物中分离出反应产
物，任选用水清洗，除去可溶盐，然后干燥。同样优选的是将干燥产
物研磨成粉或粒化。

可对通式 (I) 的新颖的偶氮颜料进行后处理，以改进其性能，例
15 如它在油墨、油漆或塑料中的分散性。后处理方法是本领域普通技术
人员公知的。

本发明另一个实施方案在于通式 (I) 的新颖的偶氮颜料



20 其中 X 代表卤素，尤其是氯，或 C_1 - C_4 烷氧基，尤其是甲氧基，Y 代表
 $-\text{CH}_2-$ 或 $-\text{O}-$ ，优选 $-\text{O}-$ ，和 R_1 和 R_2 各自独立地代表氢、 C_1 - C_3 烷基，或
最多可被 C_1 - C_3 烷基、 C_1 - C_4 烷氧基或卤素取代三次的 C_6 - C_{14} 芳基，优选

为 C_1-C_8 烷基，尤其是甲基，

直接作为荧光化合物（着色剂）的应用（或用法），优选的在标记应用中，一般通过公知的方法本身应用，例如

5 (a) 用于本体染色聚合物，其中该聚合物可以是聚氯乙烯、乙酸纤维素酯、聚碳酸酯、聚酰胺、聚氨酯、聚酰亚胺、聚苯并咪唑、蜜胺树脂、聚硅氧烷、聚酯、聚醚、聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚乙烯、聚丙烯、聚乙酸乙烯酯、聚丙烯腈、聚丁二烯、聚氯乙烯或聚异戊二烯，或上述单体的共聚物；

10 (b) 用于制备油漆、油漆体系（尤其是汽车面漆）、涂料组合物、纸张染色剂、印刷油墨、油墨（尤其是用于喷墨打印机），和用于涂覆和书写用途，以及用于静电复印方法，例如用于干式复印机系统（复印方法）和激光打印机；

(c) 用于证券标记用途，例如用于支票、支票卡、通货券、息票、文件、身份证纸等，能实现特别明显的颜色印记；

15 (d) 作为诸如颜料和染料的着色剂的添加剂，实现特定的色泽，尤其优选的是发光色泽；

(e) 用于通过荧光对物体进行机器识别的标记物，优选用于分类例如包括塑料的回收的物体机器识别，优选采用字符印刷或条形码；

20 (f) 用于生产大批量显示器的无源显示元件、公告和标记目的，例如，无源显示元件，公告和交通标志，例如交通灯，安全设备；

(g) 以固体形态用于荧光标记；

(h) 用于装饰和艺术目的；

25 (i) 用于诸如氧化铝、二氧化硅、二氧化钛、氧化锡、氧化镁（尤其是“石木”）、硅酸盐、粘土矿、含钙表面、含石膏表面、含水泥表面，例如涂料或熟石膏表面的无机基材的改性；

30 (j) 在光学光收集系统、荧光太阳能收集器（见 Nachr. Chem. Tech. Lab. 1980, 28, 716）、荧光活化显示器（见 Elektronik 1977, 26, 6）、光诱发聚合制备塑料的冷光源中，用作测试材料，例如用于半导体电路的制造，用于分析集成半导体元件的微观结构；在光导体中，在照相处理中，在显示、照明或图像转换系统中，其中通过电子、离子或紫外线照射激发，例如在荧光显示器、布劳恩管或荧光灯中，

作为含有这种染料的集成电路的一部分或与其它半导体结合，例如呈取向生长 (epitaxy) 形式；在化学发光体系中，例如在化学发光闪光灯、发光免疫测定法或其它发光检测方法中，作为信号涂料；优选的用于书写和绘画或其他图解产品的视觉重点冲击；用于标记符号和实现特定视觉色彩印象的其他物体；在染色激光中，优选的作为产生激光束的荧光染料，作为光学记录介质以及作为 Q 开关；

(k) 用于光的频率转换，例如将短波长光转换成长波长可见光，或在非线性光学中将激光频率变成双倍或三倍；

(l) 在例如生物化学、医学、工程技术和自然科学中用于示踪用途，这种新颖的着色剂可以共价键或通过副化合价，例如氢键或疏水相互作用 (吸附) 与底物联系；和

(m) 在高灵敏度检测方法 (见 Z. Analyt. Chem. 1985, 320, 361) 中，尤其是作为闪烁器中的荧光着色剂。

本发明将通过以下实施例进一步说明。

15 实施例

实施例 1: 将 4.5 份乙酸 (100%) 和 13.3 份盐酸 (36%) 在 60 份水中得到的溶液在快速搅拌下加入由 23.4 份 2,2-二甲基-1,3-二噁烷-4,6-二酮溶解在 14.5 份氢氧化钠 (50%) 在 270 份水中的溶液得到的溶液。通过加水将所得浆料调节到 750 份，通过加入氢氧化钠 (15%) 调节到 pH 6.0。然后将该浆料与 19.5 份的事先以常用方式用亚硝酸钠和盐酸双偶氮化的 3,3'-二氯联苯胺反应，同时加入氢氧化钠 (15%) 以保持 pH 4.8。然后将偶合的颜料浆加热到 93°C，并在加水冷却到 70°C 前保持该温度 30 分钟。然后过滤高不溶性黄色产物，用水冲洗除去可溶性盐，干燥并研磨成粉。

25

实施例 2: 将 40.8 份 2,2-二甲基-1,3-二噁烷-4,6-二酮和 24 份氢氧化钠 (50%) 在 300 份水中的溶液加入到 25 份甲酸钠在 420 份水中的溶液中。在快速搅拌下向该溶液中加入乙酸 (100%) 至 pH 6.0。通过加入水和冰在 15°C 下将所得浆料调节到 1500 份。然后将该浆料与 32.8 份的事先以常用方式用亚硝酸钠和盐酸双偶氮化的邻联茴香胺反应。反应期间加入冰，以防止温度升高超过 20°C。然后将偶合的颜料浆加热到 90°C，并在加水冷却到 70°C 前保持该温度 60 分钟。然后过滤高不溶性红

色产物，用水冲洗除去可溶性盐，干燥并研磨成粉。

5 实施例 3: 将 4.5 份乙酸 (100%) 和 13.3 份盐酸 (36%) 在 60 份水中得到的溶液在快速搅拌下加入由 22.7 份 5,5-二甲基-1,3-环己烷二酮溶解在 14.5 份氢氧化钠 (50%) 在 270 份水中的溶液得到的溶液中。通过加水将所得浆料调节到 750 份，通过加入氢氧化钠 (15%) 调节到 pH 6.0。然后将该浆料与 19.5 份的事先以常用方式用亚硝酸钠和盐酸双偶氮化的 3,3'-二氯联苯胺反应，同时加入氢氧化钠 (15%) 以保持 pH 4.8。然后将偶合的颜料浆加热到 93℃，并在加水冷却到 70℃ 前保持该温度 30 分钟。然后过滤高不溶性黄色产物，用水冲洗除去可溶性盐，干燥并研磨成粉。

15 实施例 4: 将 39.5 份 5,5-二甲基-1,3-环己烷二酮和 24 份氢氧化钠 (50%) 在 300 份水中的溶液加入到 25 份甲酸钠在 420 份水中的溶液中。在快速搅拌下，向该溶液中加入乙酸 (100%) 至 pH 6.0。通过加入水和冰在 15℃ 下将所得浆料调节到 1500 份。然后将该浆料与 32.8 份的事先以常用方式用亚硝酸钠和盐酸双偶氮化的邻联茴香胺反应。反应期间加入冰，以防止温度升高超过 20℃。然后将偶合的颜料浆加热到 90℃，并在加水冷却到 70℃ 前保持该温度 60 分钟。然后过滤高不溶性红色产物，用水冲洗除去可溶性盐，干燥并研磨成粉。

25 实施例 5: 将 4.5 份乙酸 (100%) 和 13.3 份盐酸 (36%) 在 60 份水中得到的溶液在快速搅拌下加入由 18.2 份 1,3-环己烷二酮溶解在 14.5 份氢氧化钠 (50%) 在 270 份水中的溶液所得到的溶液中。通过加水将所得浆料调节到 750 份，通过加入氢氧化钠 (15%) 调节到 pH 6.0。然后将该浆料与 19.5 份的事先以常用方式用亚硝酸钠和盐酸双偶氮化的 3,3'-二氯联苯胺反应，同时加入氢氧化钠 (15%) 以保持 pH 4.8。然后将偶合的颜料浆加热到 93℃，并在加水冷却到 70℃ 前保持该温度 30 分钟。然后过滤高不溶性黄色产物，用水冲洗除去可溶性盐，干燥并研磨成粉。

30 实施例 6: 将 31.6 份 1,3-环己烷二酮和 24 份氢氧化钠 (50%) 在 300

份水中的溶液加入到 25 份甲酸钠在 420 份水中的溶液中。在快速搅拌下，向该溶液中加入乙酸（100%）至 pH 6.0。通过加入水和冰在 15℃ 下将所得浆料调节到 1500 份。然后将该浆料与 32.8 份的事先以常用方式用亚硝酸钠和盐酸双偶氮化的邻联茴香胺反应。反应期间加入冰，以防止温度升高超过 20℃。然后将偶合的颜料浆加热到 90℃，并在加水冷却到 70℃ 前保持该温度 60 分钟。然后过滤高不溶性红色产物，用水冲洗除去可溶性盐，干燥并研磨成粉。

实施例 7: 将 4.5 份乙酸（100%）和 13.3 份盐酸（36%）在 60 份水中得到的溶液在快速搅拌下加入由 30.0 份 5-苯基-1,3-环己烷二酮溶解在 14.5 份氢氧化钠（50%）在 270 份水中的溶液中所得到的溶液中。通过加水将所得浆料调节到 750 份，通过加入氢氧化钠（15%）调节到 pH 6.0。然后将该浆料与 19.5 份的事先以常用方式用亚硝酸钠和盐酸双偶氮化的 3,3'-二氯联苯胺反应，同时加入氢氧化钠（15%）以保持 pH 4.8。然后将偶合的颜料浆加热到 93℃，并在加水冷却到 70℃ 前保持该温度 30 分钟。然后过滤高不溶性黄色产物，用水冲洗除去可溶性盐，干燥并研磨成粉。

实施例 8: 将 53.1 份 5-苯基-1,3-环己烷二酮和 24 份氢氧化钠（50%）在 300 份水中的溶液加入到 25 份甲酸钠在 420 份水中的溶液中。在快速搅拌下，向该溶液中加入乙酸（100%）至 pH 6.0。通过加入水和冰在 15℃ 下将所得浆料调节到 1500 份。然后将该浆料与 32.8 份的事先以常用方式用亚硝酸钠和盐酸双偶氮化的邻联茴香胺反应。反应期间加入冰，以防止温度升高超过 20℃。然后将偶合的颜料浆加热到 90℃，并在加水冷却到 70℃ 前保持该温度 60 分钟。然后过滤高不溶性红色产物，用水冲洗除去可溶性盐，干燥并研磨成粉。

比较例 1: 将 4.5 份乙酸（100%）和 13.3 份盐酸（36%）在 50 份水中得到的溶液加热到 70℃，并在快速搅拌下加入由 31.0 份 N-乙酰乙酰邻甲苯胺溶解在 14.5 份氢氧化钠（50%）在 270 份水中的溶液中所得到的溶液中。通过加水将所得浆料调节到 850 份，通过加入氢氧化钠（15%）调节到 pH 6.0。然后将该浆料与 19.5 份的事先以常用方式用亚硝酸钠

和盐酸双偶氮化的 3, 3'-二氯联苯胺反应, 同时加入氢氧化钠 (15%) 以保持 pH 4.8。然后将偶合的颜料浆加热到 90℃, 并在加水冷却到 70℃ 前保持该温度 20 分钟。然后过滤产物, 用水冲洗除去不溶性盐, 干燥并研磨成粉。

5

比较例 2: 将 50 份 N-乙酰乙酰苯胺和 24 份氢氧化钠 (50%) 在 300 份水中的溶液加入到 25 份甲酸钠在 420 份水中的溶液中。在快速搅拌下, 向该溶液中加入 20.9 份乙酸 (100%)。通过加入水和冰在 17℃ 下将所得浆料调节到 1500 份。然后将该浆料与 32.8 份的事先以常用方式用亚硝酸钠和盐酸双偶氮化的邻联茴香胺反应。反应期间加入冰, 以防止温度升高超过 20℃。然后将偶合的颜料浆加热到 90℃, 并在加水冷却到 70℃ 前保持该温度 60 分钟。然后过滤产物, 用水冲洗除去可溶性盐, 干燥并研磨成粉。

10

15 实施例 9-16、比较例 3-4: 用实施例 1-8 和比较例 1 和 2 中描述的每种颜料制备油墨, 并测量它们的荧光强度。

在聚乙烯容器中加入 200g 2.0-2.5mm 玻璃珠、31g 硝基纤维素清漆、51g 乙醇和 18g 颜料来制备油墨。将混合物在商用分散器上摇动 45 分钟。滤去 18g 得到的粉末, 并另外加入 17g 硝基纤维素清漆, 以及 9g 乙醇和 2.5g 乙酸乙酯还原。然后用 K 棒将最终油墨倒在不吸收的纸上。

20

通过将倾倒入物固定在玻璃载玻片上, 并用 Perkin-Elmer LS-5B 荧光计运行荧光光谱, 测量荧光强度。

结果示于下表:

表: 应用实施例的结果

实施例	9	10	11	12	13	14	15	16	比较例 3	比较例 4
颜料来自的实施例	1	2	3	4	5	6	7	8	比较例 1	比较例 2
荧光强度	145	35	45	15	13	10	19	10	8	4

25