

公告

本

附件 A: 第 86111943

號專利申請案

中文說明書修正頁

民國 90 年 1 月呈

申請日期	86 年 8 月 20 日
案 號	86111943
類 別	C09B 29/16

修正
年 月 日
90. 1. 29 補充
C4

(以上各欄由本局填註)

470764

發明專利說明書		
一、發明 名稱	中 文	偶氮紅色顏料及製備彼之方法
	英 文	Azo red pigments and process for preparing the same
二、發明 人	姓 名	(1) 米瑞特·班卓 Bindra, Amrit
	國 籍	(1) 美國
住、居所		(1) 美國俄亥俄州布萊克史威爾當霸巷 8674 號 8674 Dunbar Lane, Brecksville, OH 44141, USA
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 恩格哈特有限公司 Engelhard Corporation
	國 籍	(1) 美國
住、居所 (事務所)		(1) 美國新澤西州艾斯林第七七〇信箱木街一〇一號 101 Wood Avenue, P.O. Box 770, Iselin, NJ 08830-0770, USA
	代 表 人 姓 名	(1) 史帝芬·米勒 Miller, Stephen I.

裝

訂

線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C分類：

A6
B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ，☐有 ☐無主張優先權美國 1996 年 9 月 24 日 08/718,851 ☒有主張優先權

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

五、發明說明()

發明背景發明範圍

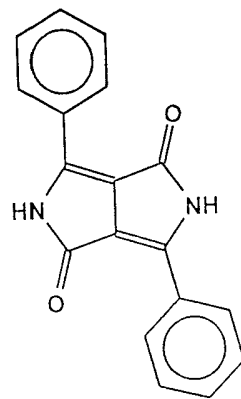
本發明係關於新穎之偶氮紅色顏料、彼之製法、及含有此類顏料之塗料、塑料及油墨組成物。

相關技藝說明

常用於塑料製品之商品化紅色顏料包括如 Colour Index (C.I.) 顏料紅 1 0 8、顏料紅 2 5 4、顏料紅 2 5 5 及顏料紅 5 3 : 1 等顏料。

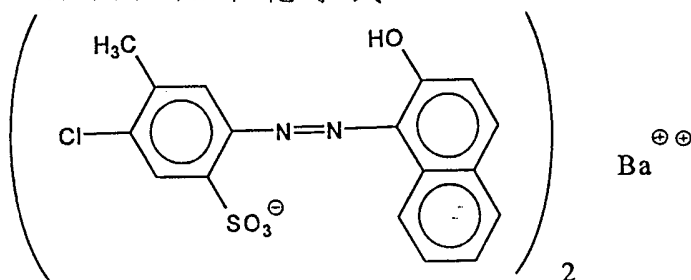
顏料紅 1 0 8 係磺基硒化鎘，當然地，由於其含有鎘之故，所以較不為人喜愛。

顏料紅 2 5 4 係表示如下化學式：



顏料紅 2 5 5 係一具有類似顏料紅 2 5 4 之化學式的有機顏料，但其正確的化學式卻未知。顏料紅 2 5 4 及 2 5 5 相當昂貴，所以較低成本的替代物則較為人喜愛。

顏料紅 5 3 : 1 係代表如下化學式：



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明()

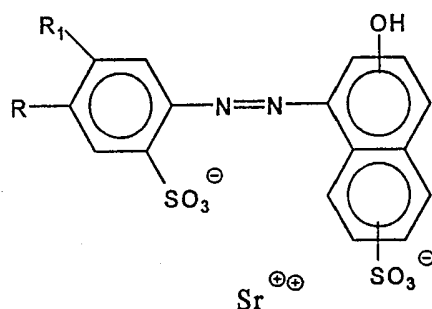
由於其含有鋇，所以較不為人喜愛。

因此，對沒有這些缺失且顯現顏色強度，抗極性溶劑性、耐光性及／或熱安定性等性能特色之紅色顏料仍有需求。

發明摘述

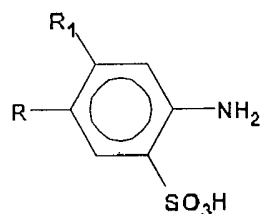
本發明係關於適用做為著色劑之紅色顏料、及彼等之製法。

在其中一個具體實施例中，本發明係關於一種含有一或多個如下式之化合物的組成物：



其中 R 及 R₁ 係獨立地表示氫、氯基、甲基或乙基。

在另一具體實施例中，本發明係關於一種供製備偶氮顏料之方法，其包括 1) 藉由一包括令 (I) 至少一個具有一或多個如下化學式之芳族胺的重氮組合：



(其中 R 及 R₁ 係獨立地表示氫、氯基、甲基或乙基) 與 (ii) 至少一個羥基萘磺酸偶合組份偶合的方法來製備偶氮染料組成物；

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明書)

2) 用一或多個鋁金屬鹽使至少一部份該偶氮染料金屬化以形成偶氮顏料淤漿；以及

3) 回收至少一部份該顏料。

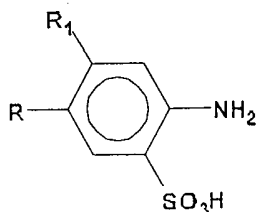
在尚有另一具體實施例中，本發明係關於藉由前述方法所製備之紅色顏料組成物。

在另一個具體實施例中，本發明係關於含有如本發明之偶氮顏料組成物的塗料塑料及油墨組成物。

較佳具體實施例之說明

如早先所述，本發明係提供偶氮顏料及彼等之製法。本發明之偶氮顏料係先藉令一或多個適用於本發明之芳族胺重氮化，其後再令此重氮組合與適用於本發明之偶合組合份偶合以生成所需之染料。

適用於本發明目的之芳族胺係那些以下式為特徵者：



其中 R 及 R₁ 係獨立地表示氫、氯基、甲基或乙基。

芳族胺之實例有 2-胺基-4-氯基-5-甲基苯磺酸、2-胺基-5-氯基-4-甲基苯磺酸、2-胺基-5-氯基-4-乙基苯磺酸、及 2-胺基-5-甲基苯磺酸。

具有二或多個芳族胺之混合物亦在本發明之範圍內。

芳族胺之重氮化反應可依熟諳此藝者已知之方法經由

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

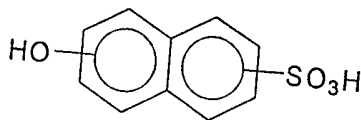
訂

線

五、發明說明4)

使用鹼金屬亞硝酸鹽或低碳烷基亞硝酸酯及適當之強酸如無機酸而進行。有效用之無機酸實例包括氫氯酸及硫酸。同時也可使用亞硝酸鹽硫酸。重氮化反應係在約 -20 至 $+30^{\circ}\text{C}$ 範圍內溫度，較佳地在 0 至 15°C 下進行。雖然，在某些重氮化反應（及隨後的偶合反應）中是不需要界面活性劑如非離子性、陰離子性或陽離子性界面活性劑，及可選擇性之適當的有機溶劑如冰醋酸、低碳烷醇、二噁烷、甲醯胺、二甲基甲醯胺、二甲基亞砷、吡啶、或 N -甲基吡咯烷酮，但較有利的是涵蓋這些界面活性劑及溶劑。

可用於本發明之用途的羥基萘磺酸偶合劑乃如下式所表示：



用於本發明目的之羥基萘磺酸實例包括 1-萘酚-4-磺酸、1-羥基萘-4-磺酸、1-羥基萘-5-磺酸、1-羥基萘-8-磺酸、2-羥基萘-6-磺酸、等。

具有二或多個羥基萘磺酸偶合劑之混合物也符合本發明之範圍。

適用於本發明目的之偶合反應較佳地可藉由將重氮組份加入於偶合組份中而完成，但也可將偶合組份加入於重氮組合中。一般而言，偶合反應係在約 -20 至約 80°C 之溫度，較佳地約 0 至約 60°C 下，及有 pH 4 至 12，較佳地約 5 至 11 下進行。當在重氮化反應中，偶合反應

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明⁵)

也可在適當之界面活性劑或有機溶劑（例如所有那些供用於重氮化反應之相同者）存在下進行。

在其中一個具體實施例中，偶合組份係溶解於鹼性溶液，如鹼金屬氫氧化物水溶液，然後用一稀釋酸如醋酸再沈澱。

在另一具體實施例中，通常重氮組合係與化學計量上微過量之偶合組份偶合。也就是說，一當量之重氮組份係與微大於一當量之偶合組份偶合。

在本發明之尚有另一具體實施例中，本發明之顏料的分散性可藉由在偶合反應完成之前、期間或之後，或者藉在如下文所討論金屬化之後加添似鹼溶液樹脂產品而增進。關於此一目的，可加入多種似樹脂物質，舉例之，其包括松香樹脂、聚合松香、樹脂皂、經化學改質之松香樹脂如松香、馬來樹脂、醇酸樹脂、及其他具有高酸值之合成烴樹脂。這些樹脂可以具有自由態羧基（能形成鹽）之產品存在，或者是部份或全部為具有鹼金屬離子之鹽形態。同時，亦有利的是，可在磨碎之不溶物質存在下，例如鹼土金屬硫酸鹽及碳酸鹽、二氧化鈦或黏土物質或者非常細碎之有機塑料物質存在下進行偶合反應。

藉由上述偶合反應所製備之組成物可用一或多個能形成磺酸鹽之鋇鹽金屬化。此舉也稱之為色澱，並將形成偶氮顏料。對此一目的而言， SrCl_2 及 SrNO_3 係特別有用的。較佳地可藉由在所有重氮組合之偶合反應已完成後才將鋇鹽加入於染料內以達成金屬化反應；或者是藉由

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明()

將鋁鹽放入重氮組合中，藉此當染料形成時金屬化反應便發生了。

在大部份之應用中，爲了達成完全的亮度及著色力，最好具加熱該偶氮顏料。舉例之，金屬化之產物可加熱至回流溫度約 1 至 3 小時，或在上述樹脂皂或其他可溶性樹脂存在下並在壓力下加熱至 100℃ 以上之溫度。

待金屬化完成後，偶氮顏料可藉由過濾從水基之反應淤漿中回收而形成濾餅顏料，再用水清洗之以便除去偶合反應中所形成之過量酸、鹼及鹽。典型地，此濾餅係用與其體積相同之水清洗約 10 至 20 次。通常，濾餅將清洗到濾出液的氯離子試驗只呈輕微陽性爲止。此洗過之濾餅可經乾燥、研磨並以粗糙或細碎粉末之形態使用。除此之外，本發明之偶氮顏料也可分散於油脂展色劑中以製備變紅之基底，或者可分散於水性展色劑中以製備水性分散液。

本發明之顏料組成物可提供增進之顏色強度、抗極性溶劑性，耐光性及／或熱安定性，並可用做爲塑料、塗料及油墨之著色劑。

所以，本發明也係關於包含大量塗料展色劑，油墨展色劑或塑料，及小量本發明之組成物的塗料、油墨及塑料組成物。

使用如本發明之組成物的塗料、油墨及塑料組成物乃爲熟諳此藝者所熟知。實例包括印刷油墨、清漆、熱塑性及熱固性材料、天然樹脂及合成樹脂、聚苯乙烯及其混合

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明()

型聚合物、聚烯烴（特別是聚乙烯及聚丙烯）、聚丙烯酸系化合物、聚乙烯基化合物（如聚氯乙烯及聚醋酸乙烯酯）聚酯以及橡膠；同時也包括由黏膠及纖維素醚、纖維素酯、聚醯胺、聚胺基甲酸酯、聚酯（如聚對苯二甲酸乙二酯）、以及聚丙烯腈所製得之纖維絲。

由於該顏料之優異耐熱性，其可特別適用於物料中之塑料的著色，舉例之有聚苯乙烯及其混合型聚合物、聚烯烴（特別是聚乙烯及聚丙烯以及相對應之混合型聚合物）、聚氯乙烯以及聚酯（尤其是聚對苯二甲酸乙二酯及聚對苯二甲酸丁二酯和相對應之以聚酯為基的混合型縮合產物）。

舉例說明之，關於油墨可參閱：R.H. Leach編著之 The Printing Ink. Manual.，第四版，Van Nostrand Reinhold(International)Co. Ltd.，倫敦(1988年)，特別是第282-591頁；關於塗料：C.H. Hare之 Protective Coatings，Technology Publishing Co.，匹茲堡(1994年)，特別是第63-288頁；以及關於塑料：T.G. Webber之 Coloring of Plastics，John Wiley & Sons，公司，紐約（1979年），特別是第79-204頁。由於前述之參閱文係揭示可使用如本發明之組成物的油墨、塗料及塑料組成物、調合物及展色劑，且涵蓋了著色劑的量，所以將併入本文供參考。舉例之，在平版石印油墨中該顏料之使用量係10至15%量，而剩餘者係含有膠凝及未膠凝之烴樹脂、醇酸樹脂、蠟化合物及脂肪族溶劑之展色劑

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明()

，另外地，該顏料也可以 1 至 10 % 量並與包含二氧化鈦、丙烯酸系乳酸、聚結劑、水或溶劑之其他顏料一起而用於室內塗料調合物中。同時，該顏料也可以 20 至 30 % 量使用於聚乙烯中之塑料顏色濃提物內。

下列之實施例係解說本發明之組成物及其製法。除非別方面有所指示，否則在下列實施例及專利說明書以及申請專利範圍中之所有份數及百分比係表示重量比，溫度則以攝氏度數表示，而壓力是在大氣壓下或接近大氣壓力。

實施例 1

將 8.1 份 2-胺基-4-氨基-5-甲基苯磺酸溶解於 250 份水及 3.3 份 50 % 氫氧化鈉溶液中以製備重氮基淤漿。添加冰使溶液冷卻至 0 °C，藉由加入

10.5 份之 25 % 亞硝酸鈉溶液及 11 份 20°波美之氫氨酸並在 0-10 °C 下攪拌該淤漿 30 分鐘以進行重氮化反應。以胺基磺酸來壓制過剩的亞硝酸鹽，並使用少量的防泡劑以控制泡沫。

經由加熱將 10 份 2-羥基-萘-6-磺酸之鉀鹽（

Schaeffer's 鹽）溶解於 200 份水及 3 份 50 % 氫氧化鈉，並用冰冷卻至 20 °C 以製備偶合劑淤漿。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明()

經過 10 - 15 分鐘期間使重氮基淤漿與偶合劑淤漿偶合。藉由添加 10 百分比之氫氧化鈉溶液使該淤漿之 pH 升高至 9 . 8 與 10 之間。攪拌此混合物 40 分鐘，並以約 1 °C / 分鐘之速率加熱。經過約 30 分鐘時間加入 40 份之 30 % 硝酸鋇溶液，同時使該批次之溫度維持在 45 至 50 °C。然後，將該淤漿加熱至沸騰並煮沸 25 分鐘。接著，使之冷卻至 45 °C 以下，並過濾之，用水清洗濾餅，在 70 °C 下乾燥至過夜，再磨成粉末，即可獲得紅色顏料粉狀物。

實施例 2

重複實施例 1 之步驟，但除外的是，使用 2 - 胺基 - 5 - 氯基 - 4 - 甲基苯磺酸取代 2 - 胺基 - 4 - 氯基 - 5 - 甲基苯磺酸，即可獲得橘色顏料。

實施例 3

重複實施例 1 之步驟，但除外的是，使用 6 . 8 份 2 - 胺基 - 5 - 甲基苯磺酸以取代 8 . 1 份 2 - 胺基 - 4 - 氯基 - 5 - 甲基苯磺酸。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(10)

實施例 4

重複實施例 1 之步驟，但除外的是，使用 8 . 6 份 2 - 胺基 - 5 - 氯基 - 4 - 乙基苯磺酸以取代 8 . 1 份 2 - 胺基 - 4 - 氯基 - 5 - 甲基苯磺酸，以便得到紅色顏料。

實施例 5

重複實施例 1 之步驟，但除外的是，使用 4 . 0 5 份 2 - 胺基 - 4 - 氯基 - 5 - 甲基苯磺酸與 4 . 0 5 份 2 - 胺基 - 5 - 氯基 - 4 - 甲基苯磺酸之混合物以取代 8 . 1 份 2 - 胺基 - 4 - 氯基 - 5 - 甲基苯磺酸，以便獲得紅色顏料。

實施例 6

重複實施例 1 之步驟，但除外的是，使用 4 . 0 5 份 2 - 胺基 - 4 - 氯基 - 5 - 甲基苯磺酸與 4 . 3 份 2 - 胺基 - 5 - 氯基 - 4 - 乙基苯磺酸之混合物以取代 8 . 1 份 2 - 胺基 - 4 - 氯基 - 5 - 甲基苯磺酸，以便得到紅色顏料。

實施例 7

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(1)

重複實施例 1 之步驟，但除外的是，使用 4 . 0 5 份 2 - 胺基 - 5 - 氯基 - 4 - 甲基苯磺酸與 4 . 3 份 2 - 胺基 - 5 - 氯基 - 4 - 乙基苯磺酸之混合物以取代 8 . 1 份 2 - 胺基 - 4 - 氯基 - 5 - 甲基苯磺酸，以得到一紅色顏料。

實施例 8

重複實施例 1 之步驟，但除外的是，使用 4 . 3 份 2 - 胺基 - 5 - 氯基 - 4 - 乙基苯磺酸與 3 . 4 份 2 - 胺基 - 5 - 甲基苯磺酸之混合物以取代 8 . 1 份 2 - 胺基 - 4 - 氯基 - 5 - 甲基苯磺酸，以獲得紅色顏料。

試驗方法

在一塗料搖動器上振盪一含有 0 . 5 份顏料、0 . 5 份二氧化鈦 (Dupont Ti-pure® R-960) 及 5 0 0 份高密度聚乙烯 (Solvay FORTIFLEX® T 5 0 - 2 0 0 0 - G) 之混合物，使之均勻，然後於 3 0 噸 Battenfield 機器內並在 2 3 2 °C 下注模式型。用一 Macbeth Color-Eye (涵蓋大面積之鏡狀組件) 測量分光測定值，即可得到在 Illuminant D₁₀ 下之表觀強度及色調強度，結果乃如下表所顯示：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明¹²)表

<u>顏料</u>	<u>表觀強度 (K / s)</u>	<u>色調角度</u>
實施例 1	33.6	26.9
實施例 2	30.8	31.7
實施例 3	27.4	22.2
實施例 4	37.6	23.3
實施例 5	33.0	21.8
實施例 6	33.4	26.0
實施例 7	40.8	25.8
實施例 8	38.9	24.6
P R 2 5 4	51.1	25.1
P 2 5 5	45.6	31.0

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

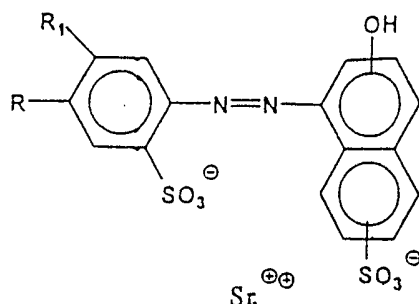
裝

訂

線

90. 1. 29 修正
年 月 日A5
B5

四、中文發明摘要(發明之名稱：偶氮紅色顏料及製備彼之方法)
本發明係揭示含有一或多個如下式之化合物的組成物；



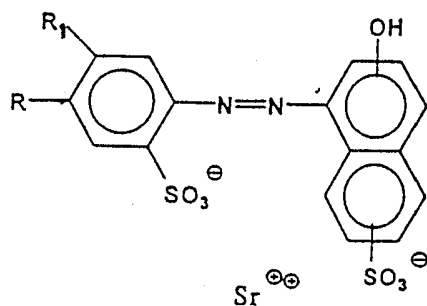
其中 R 及 R₁，係獨立地表示氫、氯基、甲基或乙基。

同時，本發明也係揭示一種供製備偶氮顏料組成物之方法。

再者，本發明亦揭示含有前述顏料組成物之塗料、油墨及塑料組成物。

英文發明摘要(發明之名稱：Azo red pigments and process for preparing the same)

Disclosed are compositions comprising one or more compounds characterized by the formula:



wherein R and R₁ are independently hydrogen, chloro, methyl or ethyl groups.

A process for preparing azo pigment compositions is also disclosed.

Paint, ink and plastic compositions containing the foregoing pigments compositions are disclosed.

六、申請專利範圍

公告本

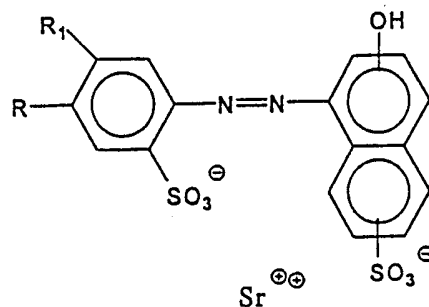
附件一 (A) :

第 86111943 號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國 88 年 1 月修正

1. 一種如下式所示之偶氮紅色顏料，



其中 R 及 R₁ 係獨立地表示氫、氯基、甲基或乙基。

2. 如申請專利範圍第 1 項之顏料，其中 R 表示甲基，且 R₁ 表示氫。

3. 如申請專利範圍第 1 項之顏料，其中 R 表示甲基，且 R₁ 表示氯基。

4. 如申請專利範圍第 1 項之顏料，其中 R 表示氯基，且 R₁ 表示甲基。

5. 如申請專利範圍第 1 項之顏料，其中 R 表示氯基，且 R₁ 表示乙基。

6. 一種製備如申請專利範圍第 1 項之偶氮紅色顏料的方法，其包含

1) 令 (i) 至少一個具有一或多個如下式所示之芳族胺的重氮組份

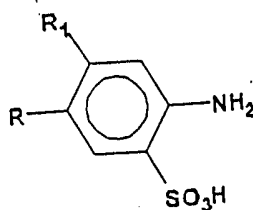
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍



(其中 R 及 R₁ 獨立地表示氫、氯基、甲基或乙基) 與 (i i) 至少一個羥基萘磺酸偶合組份相偶合;

2) 利用一或多個鋇金屬鹽令至少一部份之該偶氮染料金屬化以形成偶氮顏料之淤漿; 以及

3) 回收至少一部份之該顏料。

7. 如申請專利範圍第 6 項之方法, 其中至少一個該羥基萘磺酸偶合組份係 2-羥基萘-6-磺酸。

8. 如申請專利範圍第 6 項之方法, 其中 R 表示甲基, 且 R₁ 表示氫。

9. 如申請專利範圍第 6 項之方法, 其中 R 表示甲基, 且 R₁ 表示氯基。

10. 如申請專利範圍第 6 項之方法, 其中 R 表示氯基, 且 R₁ 表示甲基。

11. 如申請專利範圍第 6 項之方法, 其中 R 表示氯基, 且 R₁ 表示乙基。

12. 如申請專利範圍第 6 項之方法, 其中該重氮組份係為 2-胺基-4-氯基-5-甲基苯磺酸與 2-胺基-5-氯基-4-甲基苯磺酸之混合物。

13. 如申請專利範圍第 6 項之方法, 其中該重氮組份係為 2-胺基-4-氯基-5-甲基苯磺酸與 2-胺基-5-氯基-4-乙基苯磺酸之混合物。

14. 如申請專利範圍第 6 項之方法, 其中該重氮組

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

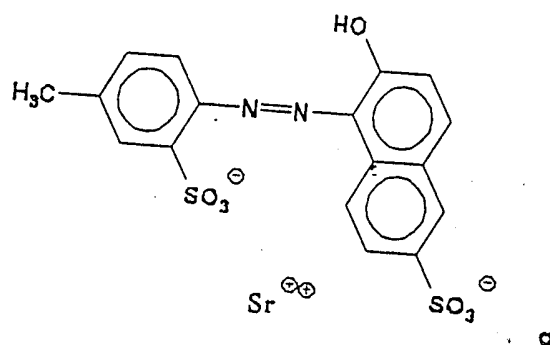
線

六、申請專利範圍

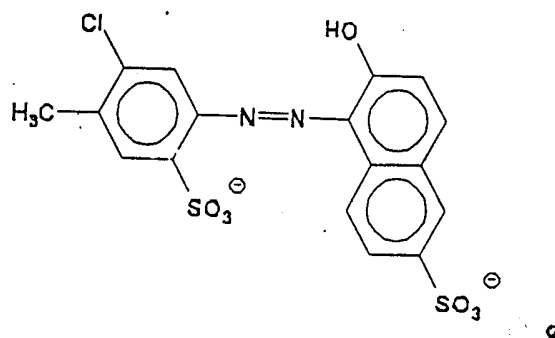
份係為 2 - 胺基 - 5 - 氯基 - 4 - 甲基苯磺酸與 2 - 胺基 - 5 - 氯基 - 4 - 乙基苯磺酸之混合物。

1 5 . 如申請專利範圍第 6 項之方法，其中該重氮組份係為 2 - 胺基 - 5 - 氯基 - 4 - 乙基苯磺酸與 2 - 胺基 - 4 - 甲基苯磺酸之混合物。

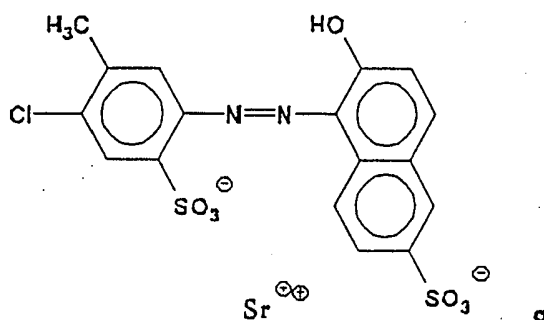
1 6 . 一種如下式所示之偶氮紅色顏料，



1 7 . 一種如下式所示之偶氮紅色顏料，



1 8 . 一種如下式所示之偶氮紅色顏料，



1 9 . 一種如下式所示之偶氮紅色顏料，

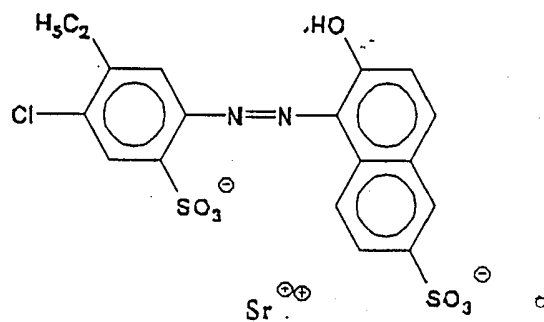
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

綫

六、申請專利範圍



20. 如申請專利範圍第1項之顏料，其係用於製造塗料，塑料及油墨。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線