

公告本

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 96125326

※ 申請日期： 96.7.12

※IPC 分類： 09B45/22, 09B45/22

一、發明名稱：(中文/英文)

67/22 09B45/22

製備顏料之方法

PROCESS FOR PREPARING PIGMENTS

二、申請人：(共 1 人)

朗盛德意志有限公司

LANXESS DEUTSCHLAND GMBH

☐ 指定 為應受送達人

代表人：(中文/英文)(簽章)

1.左曼菲/ZOBEL, MANFRED

2.魏畢德/WICHMANN, BIRGID

住居所或營業所地址：(中文/英文)

德國利佛可生城 51369 號

D-51369 LEVERKUSEN, GERMANY

國 籍：(中文/英文)

德國/GERMANY

三、發明人：(共 3 人)

姓 名：(中文/英文)

1.費胡斯/FELDHUES, ULRICH

2.法蘭克/LINKE, FRANK

3.羅納德/GOEBEL, RONALD

國 籍：(中文/英文)

1.-3.均為德國/GERMANY

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

德國；西元 2006 年 07 月 13 日；10 2006 032 591.5

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

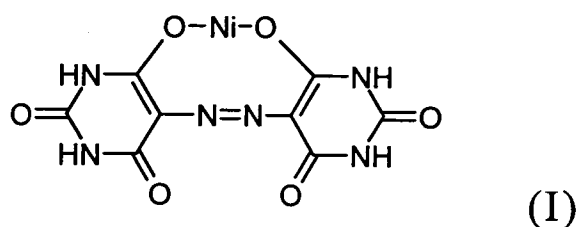
國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

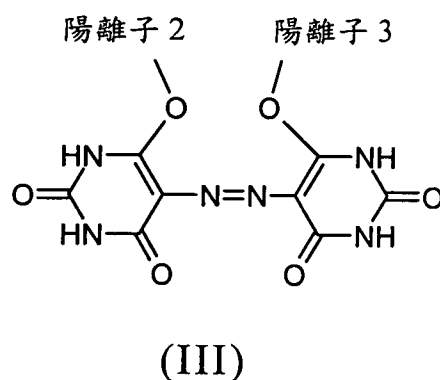
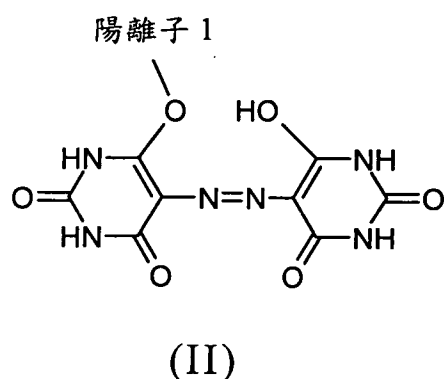
所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

五、中文發明摘要：

用於製備具有化學式(I)的顏料的方法



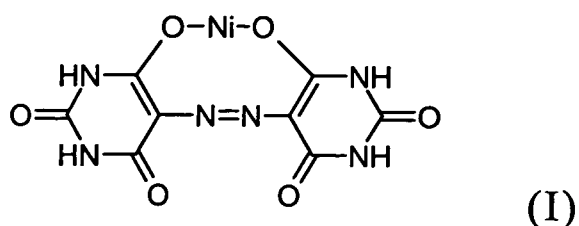
或其互變異構結構以及它們的水合物，包含三聚氰胺作為客體，其特徵在於偶氮巴比妥酸的單陽離子鹽(II)和偶氮巴比妥酸的雙陽離子鹽(III)的一個混合物與一種鎳化合物以及三聚氰胺進行反應，



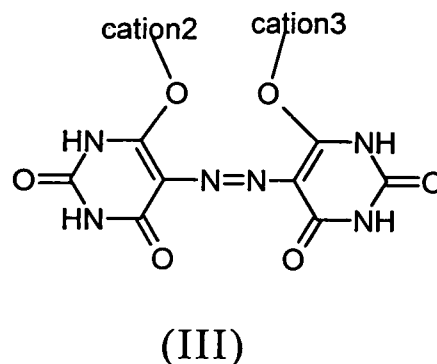
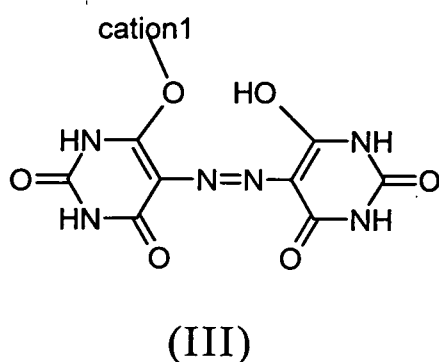
其中陽離子 1，陽離子 2 和陽離子 3 相互獨立地是任何所希望的一價陽離子或對應一個正電荷的任何所希望的多價陽離子之部分。

六、英文發明摘要：

Process for preparing pigments of the formula (I)



or tautomeric structures thereof and their hydrates, containing melamine as guest, characterized in that a mixture of the azobarbituric mono-cation salt (II) and the azobarbituric di-cation salt (III) is reacted with a nickel compound and melamine,



in which cation1, cation2 and cation3 independently of one another are any desired univalent cations or the fraction of any desired multivalent cation that corresponds to a positive charge of one.

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（ 無 ）圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明涉及一種含三聚氰胺主體的顏料的製備方法、它們的水合物、以及本方法的這些產品的應用。

5

【先前技術】

眾所周知，在製備包含三聚氰胺作為客體的偶氮巴比妥酸鎳絡合物和它們的水合物時，產品性能存在重大的波動。尤其是在工業規模的生產條件下，特別是在批次過程中，所得材料的某些參數，如 BET 比表面積，曾經受或多或少的嚴重波動。這當然是一個缺點，這些產品的消費者需要的是質量一致的產品。

10

如 EP-A1-0994162 或 DE 10328999 A1 所描述，通過一個熱處理步驟的產品質量（再現性）的標準化是可能的。特別是在工業規模上，當然這就意味著一個額外的、耗時的步驟以及因此製造成本的增加。

15

EP-A 1612246 同樣地描述了根據已有技術在鎳絡合物的批次生產中很大的質量波動，並且提出了通過在合成階段的特殊添加物來避免這一不足。當然這就必須有額外的計算符號努力和成本，而且影響產品的組成，因為部分或全部的這些添加物都是取代了三聚氰胺而作為客體結合到鎳絡合物之中。

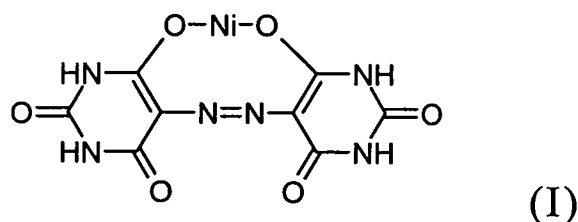
20

【發明內容】

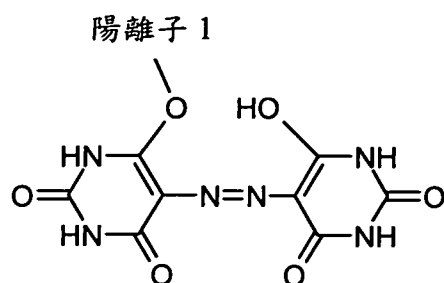
出人意料的是，現已發現，包含三聚氰胺作為客體的偶氮巴比妥酸鎳絡合物的品質和再現性可以通過將偶氮巴比妥酸的單或雙陽離子的絡合物，特別是單或雙鉀絡合物的混合物，與一種鎳化合物和三聚氰胺進行反應而得到顯著的提高。具有化學式(I)的包含三聚氰胺作為客體的化合物即使在工業上也能夠可重複地用本發明的方法製備，並具有一個可指定的表面積，一個高的色彩強度和一個非常窄的粒子大小的分佈。這對於生產低粘度的穩定的分散體特別有利。

【實施方式】

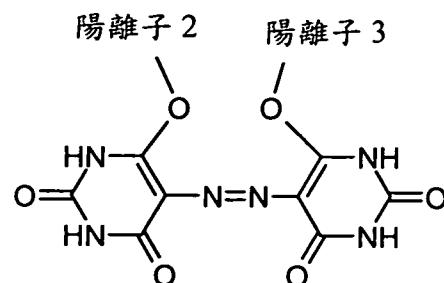
因此本發明提供了一種製備具有化學式(I)的顏料的方法。



或它的互變異構結構和它們的包含三聚氰胺作為客體的水合物，其特徵在於具有化學式(II)的單鹽和具有化學式(III)的雙鹽的一個混合物與一種鎳化合物以及三聚氰胺進行反應，



(II)



(III)

其中陽離子 1，陽離子 2 和陽離子 3 彼此獨立是任何希望的一價陽離子（除 H 外）或是任何對應於一個正電荷的部分之所欲的多價陽離子。

該化合物(I)可以包含不僅是三聚氰胺，適當時，還有另外的客體化合物，例如在 EP 0994162 (其中的第 5 頁，第 40 行至第 7 頁，第 58 行) 所描述的類型。該化合物(I)優選具有兩個客體三聚氰胺單元。

作為該化學式(II)的單鹽，優選使用鋰、鈉、鉀、鎂、鈣、鋁或銨鹽，特別是偶氮巴比妥酸單鉀鹽，並且作為該化學式(III)中的雙鹽，優選使用鋰、鈉、鉀、鎂、鈣、鋁或銨鹽，或在適當時是它們的一種混合鹽，特別是偶氮巴比妥酸雙鉀鹽。

由 EP-A 1 086 992 已知具有該化學式(II)的偶氮巴比妥酸單鉀鹽，其中的陽離子 1 代表 K^+ ，和具有該化學式(III)的偶氮巴比妥酸雙鉀鹽，其中的陽離子 2 和陽離子 3 各自代表 K^+ 。EP-A 1 086 992 也描述了該化合物(I)的製備方法，但是從單或雙鹽通過與鎳化合物和三聚氰胺進行反應。用 EP 1086992 中所公開的方法製備的該化學式(I)的

顏料已經是有用的顏料。

在化學式 II 和 III 中的陽離子 1, 陽離子 2 和陽離子 3 特別優選是彼此獨立的一種鹼金屬陽離子, 尤其是鋰, 鈉或鉀陽離子; 1/2 鹼土金屬陽離子, 尤其是 1/2 鎂, 1/2 鈣陽離子, 1/3 鋁陽離子, 或未取代的或由任何所希望的基團取代的銨陽離子, 特別是未取代的銨陽離子。

優選地該混合物包含, 基於這些化學式 II 和 III 的單鹽和雙鹽總數, 5 - 80 mol% 的該化學式 III 的雙鹽, 特別優選 10 - 60mol%, 非常優選 10 - 40 mol%。

特別優選陽離子 1, 陽離子 2 和陽離子 3 各自是 $K^{\oplus}$ 。

單和雙鹽 II 和 III 的混合物優選是直接從偶氮巴比妥酸的單陽離子絡合物製得, 這是從單鹽 II 起始, 通過例如以一種溶液或固體形式加入一種陽離子化合物, 例如一種氧化物、氫氧化物、碳酸鹽、磷酸鹽、磷酸氫鹽、乙酸鹽, 特別是通過加入鹼金屬的氫氧化物、三鹼金屬磷酸鹽或二鹼金屬磷酸氫鹽。特別優選例如以一種溶液或另外作為一種固體的形式通過加入一種鹼性的鉀化合物而發生反應, 特別是通過加入氫氧化鉀, 磷酸三鉀, 或磷酸氫二鉀。

該單和雙鹽 II 和 III 的混合物優選在一個水溶液體系中在 70 到 100°C 的溫度下與鎳鹽和三聚氰胺進行反應得到化合物(I)。

在這一與鎳鹽的反應中, pH 優選低於 pH 3, 特別優選為一個 pH 1 到 pH 2 的水平。

化合物(I)的反應優選通過後續攪拌 1 到 3 小時來完

成，特別是在溫度 90°C 到 100°C 之間。

特別優選該單和雙鹽 II 和 III 的混合物中陽離子 1，陽離子 2 和陽離子 3 在各自是鉀的情況下首先與一種鎳鹽進行反應，然後與三聚氰胺進行反應。

5 用本發明的方法所得到的顏料當然可以通過一個熱處理步驟進行後處理，其類型如 EP A1-0994162 或 DE 10328999 A1 中所描述。然而，有利的是，這一後處理也可完全省略。

10 在製備中得到的懸浮液優選進行過濾，並且生成的壓濾餅可進行乾燥，適當時是在用水洗滌之後。

在這種背景下所適用的一方面是諸如槳式乾燥等典型的乾燥方法。利用這種類型的乾燥法並利用隨後的常規顏料研磨，就得到了粉狀的顏料。

15 該壓濾餅最好作為一個含水糊漿進行噴霧乾燥。用於噴霧過程的糊漿具有的固體成份按重量計優選從 10% 到 40%，特別是按重量計從 15% 到 30%。

20 由本發明方法所製備的優選的顏料具有一個大於 $>100\text{m}^2/\text{g}$ 的 BET 表面積，優選大於 $110\text{m}^2/\text{g}$ ，特別是從 115 到 $150\text{m}^2/\text{g}$ ，這是根據 DIN 66131 來確定。

本發明額外提供了一種顏料配製物的製備方法，其中至少有一種由本發明製備的顏料和至少一種分散劑相混合。這些顏料製品也具有創造性。這些顏料配製物優選用於結合到水性體系之中。

關於合適的分散劑，可參見先前技術，特別是

EP-A1-0994164，第 8 頁，第 56 行到第 11 頁，第 23 行，其公開的內容是本申請的一部分。

5 本發明另外還提供了一種光阻劑，它包含至少一種可光固化的單體和至少一種光敏引發劑和至少一種用本發明的方法製備的顏料。本發明還進一步提供了彩色濾光片以及由它們生產的液晶顯示器，其中包含至少一種由本發明的方法所製備的顏料。

10 在生產用於液晶顯示器的濾光片的情況下，將由本發明所製備的顏料，優選在一種有機溶劑中，適當時加入一種粘合樹脂和/或分散劑，進行研磨；然後加入光固化的單體、光反應引發劑和，適當時，另外的粘合劑和/或溶劑而處理成一種光阻劑，並且這一光阻劑隨後通過適當的塗覆技術諸如輥、噴霧、旋轉、浸漬或氣刀塗覆被施加到一個適當的基材上，通常是一個玻璃板，並且該塗覆的板
15 用一個光罩進行曝光，然後經過固化和顯像來產生完成的彩色濾光片。

● 優選地，本發明額外提供了由發明所製備的顏料作為液晶顯示器中彩色濾光片顏料的應用。

20 此外，由本發明所製備的、包含三聚氰胺作為客體的化合物(I)，或是它的顏料配製物出色地適合於所有的顏料應用。

例如它們適用於各種類型清漆的顏料，用於生產印刷顏色、色膠顏色、或粘合劑顏色，用於合成的、半合成的或天然的大分子化合物，例如聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚醯

胺聚乙烯或聚丙烯大量著色。它們也可以用於天然的、再生的或人造纖維，諸如纖維素、聚酯、聚碳酸酯、聚丙烯腈、聚醯胺纖維的紡織染色，並且還可以用於紡織品和紙張的印刷。這些顏料提供了精細分散的、穩定的、乳劑和塗料顏色的水性著色，它們可在非離子、陰離子或陽離子表面活性劑的存在下通過研磨或搓揉而用於進行紙張著色、紡織品的顏料印染、疊層印刷或黏膠纖維的紡織染色。由本發明方法製備的顏料出色地適用於那些噴墨應用以及用於液晶顯示器的彩色濾光片。

實例

單鉀鹽

本發明方法的起始物料是 EP-A 1 086 992 的實例 1，即， α -形式的偶氮巴比妥酸單鉀鹽 $\times 1 \text{ H}_2\text{O}$ ，其描述如下。

將 136 g 的胺基胍碳酸氫鹽引入 810 g 的蒸餾水中並與 280 g 的鹽酸(30% 濃度)一起溶解。然後用 780 g 的冰將該溶液冷卻至 -10°C 隨後與 232 g 濃度為 37% 的亞硝酸鉀的水溶液混合到約 15°C 。隨後在 15°C 下攪拌 15 分鐘，此後加入 2.0 g 的胺基硫酸。然後加入 269 g 的巴比妥酸，並將該混合物隨後加熱到 55°C 並攪拌 2 小時。然後用氫氧化鉀水溶液將此混合物的 pH 值調節為 2.5 並攪拌 30 分鐘。此後，用氫氧化鉀水溶液將 pH 值調節到為 4.8 並繼續攪拌 30 分鐘。隨後將該批物料加熱到 80°C 並且隨後在 pH 值為 4.8 時攪拌 3 小時。此後，產品用一個吸濾器分離

並洗滌直至不含電解質。

非發明的對比實例

根據 EP-A 1 086 992 的實例 1 製備的固體含量為 40% 的 425 g 水濕的 α -形式的偶氮巴比妥酸單鉀鹽 $\times 1 \text{ H}_2\text{O}$ 糊漿（對應於 170 g 乾物質（0.5mol））在 5000 ml 的蒸餾水中用實驗用攪拌器攪拌並加熱到 95°C。在 30 分鐘的過程中加入 1060 g 濃度為 6.5% 的氯化鎳水溶液。此後加入 126 g 的三聚氰胺（1 mol）並在 95°C 下繼續攪拌 1.5 小時。然後用氫氧化鉀溶液將 pH 值調節到 5.5。隨後在一個吸濾器上將產品分離出來，洗滌至不含電解質，在一個真空乾燥箱中兩 80°C 下烘乾並研磨。

根據 DIN 66131 確定比表面積：固體的比表面積通過氣體吸附用 Brunauer, Emmett 和 Teller (B.E.T.) 方法來確定。

該產品的 BET 表面積為 83 m^2/g 。

重複的合成表明相當的變化 (57 m^2/g – 92 m^2/g)。

發明實例 1

根據 EP-A 1 086 992 的實例 1 所製備的固體含量為 40% 的 425 g 水濕的 α -形式的偶氮巴比妥酸單鉀鹽 $\times 1 \text{ H}_2\text{O}$ 糊漿（對應於 170 g 乾物質（0.5mol））在 5000 ml 的蒸餾水中用實驗用攪拌器攪拌並加熱到 95°C。

滴加 42 g 濃度為 10% 的氫氧化鉀溶液（0.075mol；基

於所用的偶氮巴比妥酸單鉀鹽的 15%) 並將該混合物攪拌 30 分鐘。這就給出摩爾比例為 85 份單鉀鹽和 15 份雙鉀鹽的一個混合物。在 30 分鐘的過程中加入 1060 g 濃度為 6.5% 的氯化鎳水溶液。此後加入 126 g 的三聚氰胺(1 mol) 並繼續在 95°C 下攪拌 1.5 小時。然後用氫氧化鉀溶液將 pH 值調節到 5.5。隨後在一個吸濾器上將該產品分離出來，洗滌至不含電解質，並在一個真空乾燥箱中於 80°C 下烘乾並研磨。

根據 DIN 66131 確定比表面積：固體的比表面積通過氣體吸附用 Brunauer, Emmett 和 Teller (B.E.T.) 方法來確定。

該產品的 BET 表面積為 $129 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

重複的合成表明較小的變化($121 \text{ m}^2/\text{g} - 134 \text{ m}^2/\text{g}$)。

發明實例 2

反應如同實例 1，但是滴加 28 g 濃度為 10% 的氫氧化鉀溶液 (0.05 mol；基於所用的偶氮巴比妥酸單鉀鹽的 10%)。這就給出摩爾比例為 90 份單鉀鹽和 10 份雙鉀鹽的一個混合物。

該產品的 BET 表面積為 $126 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

重複的合成表明較小的變化 ($120 \text{ m}^2/\text{g} - 135 \text{ m}^2/\text{g}$)。

發明實例 3

反應如同實例 1，但是滴加 56 g 濃度為 10% 的氫氧化

鉀溶液 (0.1mol; 基於所用的偶氮巴比妥酸單鉀鹽的 20%)。這就給出摩爾比例為 80 份單鉀鹽和 20 份雙鉀鹽的一個混合物。

該產品的 BET 表面積為 $131 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

重複的合成表明較小的變化($126 \text{ m}^2/\text{g} - 135 \text{ m}^2/\text{g}$)。

發明實例 4

反應如同實例 1，但是滴加 84 g 濃度為 10% 的氫氧化鉀溶液 (0.15mol; 基於所用的偶氮巴比妥酸單鉀鹽的 30%)。這就給出摩爾比例為 70 份單鉀鹽和 30 份雙鉀鹽的一個混合物。

該產品的 BET 表面積為 $131 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

重複的合成表明較小的變化($131 \text{ m}^2/\text{g} - 144 \text{ m}^2/\text{g}$)。

發明實例 5

反應如同實例 1，但是加入 21.2 g 磷酸三鉀 (0.10 mol; 基於所用的偶氮巴比妥酸單鉀鹽的 20%)。磷酸三鉀將兩個單元的巴比妥酸單鉀鹽轉化成為偶氮巴比妥酸雙鉀鹽並且在此過程中變為磷酸二氫鹽。

這就給出摩爾比例為 60 份單鉀鹽和 40 份雙鉀鹽的一個混合物。

該產品的 BET 表面積為 $143 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

發明實例 6

反應如同實例 1，但是加入 17.4 g 磷酸氫二鉀 (0.10

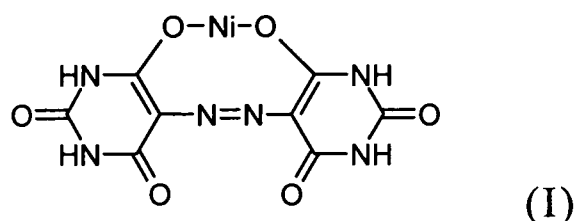
mol；基於所用的偶氮巴比妥酸單鉀鹽的 20%)。磷酸氫二鉀將一個單元的巴比妥酸單鉀鹽轉化成為偶氮巴比妥酸二鉀鹽並且在此過程中變為磷酸二氫鹽。

這就給出摩爾比例為 80 份單鉀鹽和 20 份雙鉀鹽的一個混合物。

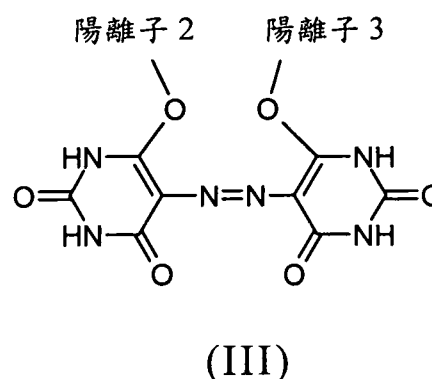
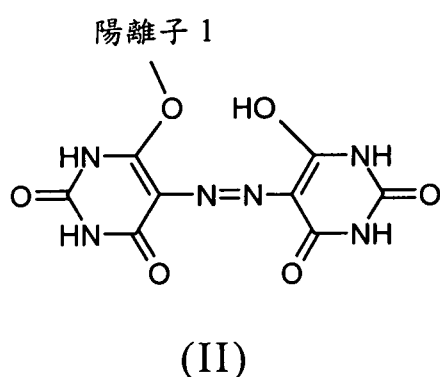
該產品的 BET 表面積為 $124 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

十、申請專利範圍：

1. 一種製備式(I)顏料或是其互變異構結構和其水合物的方法，



包含三聚氰胺作為客體，其特徵在於偶氮巴比妥酸的單陽離子鹽(II)和偶氮巴比妥酸的雙陽離子鹽(III)的混合物與一種鎳的化合物以及三聚氰胺進行反應，



其中陽離子 1，陽離子 2 和陽離子 3 不是 H^+ 並且其中陽離子 1，陽離子 2 和陽離子 3 彼此獨立地是任何希望的一價陽離子或是任何所希望之對應於一個正電荷的多價的陽離子的部分。

2. 根據申請專利範圍第 1 項的方法，其特徵在於該化學式(II)和(III)中陽離子 1，陽離子 2 和陽離子 3 是彼此獨立

的一個鹼金屬陽離子， $1/2$ 的鹼土金屬陽離子， $1/3$ 鋁陽離子或是未取代的或取代的銨陽離子。

3. 根據申請專利範圍第 2 項的方法，其特徵在於陽離子 1，陽離子 2 和陽離子 3 是彼此獨立的鋰、鈉或鉀陽離子。

5 4. 根據申請專利範圍第 2 項的方法，其特徵在於陽離子 1，陽離子 2 和陽離子 3 是彼此獨立的 $1/2$ 鎂或 $1/2$ 鈣。

5. 根據申請專利範圍第 2 項的方法，其特徵在於陽離子 1，陽離子 2 和陽離子 3 各自是未取代的銨陽離子。

6. 根據申請專利範圍第 1 項的方法，其特徵在於陽離子 1，陽離子 2 和陽離子 3 各自是一鉀陽離子。

10 7. 根據申請專利範圍第 1 項的方法，其特徵在於基於鹽 II 和 III 二者之和，所使用的該混合物包含按重量計 5% – 80% 的式 III 的雙鹽。

8. 根據申請專利範圍第 7 項的方法，其特徵在於基於鹽 II 和 III 二者之和，所使用的該混合物包含按重量計 10 – 60 莫耳%的式 III 的雙鹽。

9. 根據申請專利範圍第 8 項的方法，其特徵在於基於鹽 II 和 III 二者之和，所使用的該混合物包含按重量計 10 – 40 莫耳%的式 III 的雙鹽。

20 10. 根據申請專利範圍第 1 項的方法，其特徵在於該兩種鹽 II 和 III 的混合物是由該單鹽 II 起始通過加入一種陽離子化合物而生成。

11. 根據申請專利範圍第 10 項的方法，其特徵在於該陽離子化合物係選自陽離子氧化物、陽離子氫氧化物、陽離子

磷酸鹽或陽離子磷酸氫鹽。

12. 根據申請專利範圍第 1 項的方法，其特徵在於 II 和 III 的兩鹽的混合物先與鎳鹽進行反應然後再與三聚氰胺反應。

5 13. 根據申請專利範圍第 1 項的方法，其特徵在於所製備的該顏料具有一個根據 DIN 66131 所確定的、大於 100 的 BET 表面積。

14. 根據申請專利範圍第 13 項的方法，其特徵在於該 BET 表面積係大於 $110 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

10 15. 根據申請專利範圍第 1 項的方法，其特徵在於該兩種鹽 II 和 III 的混合物在 $\text{pH} < 7$ 時與一種鎳鹽和三聚氰胺進行反應。