



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I775990 B

(45)公告日：中華民國 111 (2022) 年 09 月 01 日

(21)申請案號：107141606

(22)申請日：中華民國 107 (2018) 年 11 月 22 日

(51)Int. Cl. : C09B23/04 (2006.01)

C09B67/42 (2006.01)

C08J3/22 (2006.01)

C08F2/44 (2006.01)

C08F20/14 (2006.01)

(30)優先權：2017/11/24 歐洲專利局

17203529.7

(71)申請人：德商朗盛德意志有限公司(德國) LANXESS DEUTSCHLAND GMBH (DE)
德國(72)發明人：博斯特 漢斯 烏爾里希 BORST, HANS-ULRICH (DE)；米凱利斯 斯蒂芬
MICHAELIS, STEPHAN (DE)；林可 法蘭克 LINKE, FRANK (DE)

(74)代理人：陳彥希；何愛文

(56)參考文獻：

TW I223807B

審查人員：黃凱煜

申請專利範圍項數：13 項 圖式數：0 共 27 頁

(54)名稱

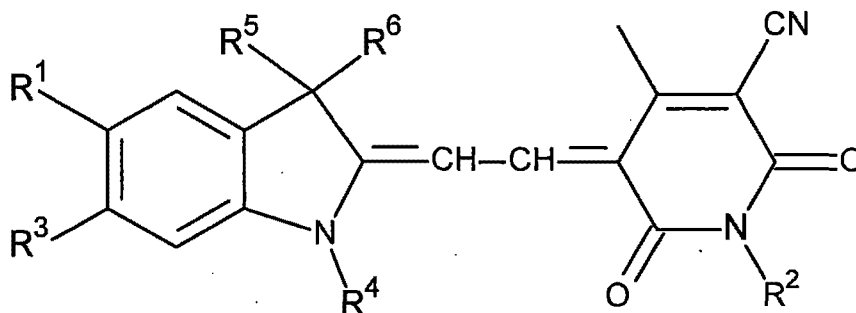
新穎次甲基染料

(57)摘要

本發明涉及新穎的紅色次甲基染料、其製備方法和其用於塑膠，尤其是乙烯基聚合物染色之用途，從而獲得具有改進色度和改進色亮度的紅色著色。

The present invention relates to novel red methine dyes, methods for the preparation thereof and use thereof for dyeing plastics, especially vinyl polymers, so as to obtain red colourings with improved colour strengths and improved colour brilliance.

特徵化學式：



公告本

I775990

發明摘要

【發明名稱】（中文/英文）

新穎次甲基染料

NOVEL METHINE DYES

【中文】

本發明涉及新穎的紅色次甲基染料、其製備方法和其用於塑膠，尤其是乙烯基聚合物染色之用途，從而獲得具有改進色度和改進色亮度的紅色著色。

【英文】

The present invention relates to novel red methine dyes, methods for the preparation thereof and use thereof for dyeing plastics, especially vinyl polymers, so as to obtain red colourings with improved colour strengths and improved colour brilliance.

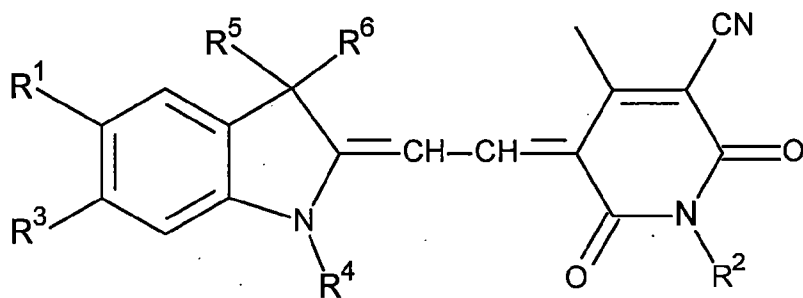
【代表圖】

【本案指定代表圖】：無

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：



發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】 (中文/英文)

新穎次甲基染料

NOVEL METHINE DYES

【技術領域】

【0001】 本發明涉及新穎的次甲基染料、其製備方法和其用於塑膠染色的用途。

【先前技術】

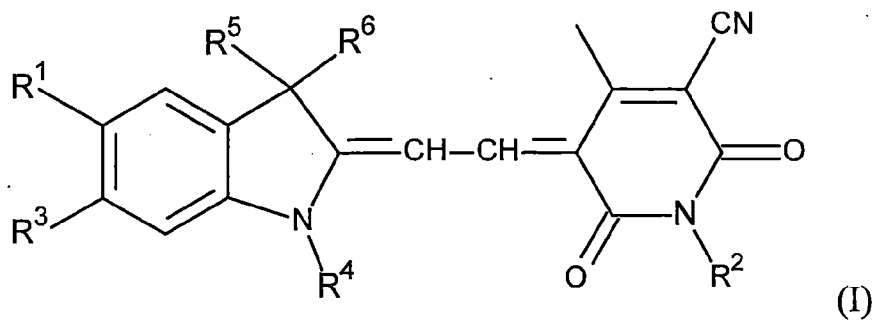
【0002】 雖然市場上已經有許多用於塑膠著色的紅色染料，但是對於具有改進特性的新穎染料仍存在需求。由先前技術已知適用於以紅色色調使塑膠著色的不同種類的染料。

【0003】 用於塑膠著色的已知可溶的紅色染料係，例如溶劑紅135 (Macrolex® Rot EG) (C.I.564120)、溶劑紅179 (Macrolex® Rot E2G) (C.I.564150)、溶劑紅52 (Macrolex® Rot 5B) (C.I. 68210) 以及溶劑紅195 (Macrolex® Rot B)。

【0004】 然而，由先前技術已知該等紅色染料的色彩特性並不總是足以滿足用於塑膠著色的平均現有技術要求。具體地，需要用於塑膠本體著色的紅色染料，其在顯色強度和亮度方面與先前技術相比得到了增強。

【發明內容】

【0005】 本發明涉及新穎的式 (I) 之次甲基染料



其中

R^1 係氫、鹵素、COOH或COOR⁷，

R^2 係氫或烷基，

R^3 係氫、鹵素、CN、COOH或COOR⁸，

R^4 為烷基或苯基，

並且

R^5 和 R^6 各自獨立地是烷基，

並且

R^7 和 R^8 各自獨立地是烷基。

【0006】 在 R^2 和 R^4 至 R^8 的定義中的烷基係指未經取代的或被相同或不同的取代基單取代或多取代的直鏈或支鏈的烷基，例如直鏈或支鏈的C₁-C₆-烷基，較佳直鏈或支鏈的C₁-C₄-烷基，尤其是甲基、乙基、正丙基和異丙基，其可以在每種情況下視需要被相同或不同的取代基單取代或多取代，例如被鹵素（如氯、溴或氟）以及被-OH、-CN、-NH₂或C₁-C₆-烷氧基取代。

【0007】 在 R^1 和 R^3 的定義中的鹵素例如係指氟、氯或溴。

【0008】 在替代的具體實例中，本發明涉及式 (I) 之次甲基染料，

其中

R^1 係氫、鹵素、COOH或COOR⁷，

R^2 係氫或烷基，

R^3 係氫、鹵素、CN、COOH或COOR⁸，

R^4 為烷基或苯基，

並且

R^5 和 R^6 各自獨立地是烷基，

並且

R^7 和 R^8 各自獨立地是烷基，

其中條件係 R^1 和 R^3 不同時為氫。

【0009】 較佳的是式 (I) 之染料，

其中

R^1 係氫、鹵素、COOH或COOR⁷，

R^2 係氫或係C₁-C₄-烷基，其視需要被鹵素和/或羥基相同或不同地單取代至三取代，

R^3 係氫、鹵素、CN、COOH或COOR⁸，

R^4 係C₁-C₄-烷基或苯基，

R^5 和 R^6 各自獨立地是C₁-C₄-烷基，

並且

R^7 和 R^8 各自獨立地是C₁-C₄-烷基。

【0010】 在替代的具體實例中，還較佳的是式 (I) 之染料，

其中

R^1 係氫、鹵素、COOH或COOR⁷，

R^2 係氫、或C₁-C₄-烷基，其視需要被鹵素和/或羥基相同或不同地單取代至三取代，

R^3 係氫、鹵素、CN、COOH或COOR⁸，

R^4 係C₁-C₄-烷基或苯基，

R^5 和 R^6 各自獨立地是C₁-C₄-烷基，

並且

R^7 和 R^8 各自獨立地是C₁-C₄-烷基，

其中條件係 R^1 和 R^3 不同時為氫。

【0011】 特別較佳的是式 (I) 之染料，

其中

R^1 係氫、氟、氯、COOH或COOR⁷，

R^2 係氫、甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基或三級丁基、
羥甲基、羥乙基或CF₃，

R^3 係氫、氟、氯、CN或COOR⁸，

R^4 係甲基或苯基，

R^5 和 R^6 各自獨立地是甲基或乙基，

並且

R^7 和 R^8 各自獨立地是甲基或乙基。

【0012】 可替代地，還給予特別較佳的是式 (I) 之染料，

其中

R^1 係氫、氟、氯、COOH或COOR⁷，

R^2 係氫、甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基或三級丁基、
羥甲基、羥乙基或CF₃，

R^3 係氫、氟、氯、CN或COOR⁸，

R^4 係甲基或苯基，

R^5 和 R^6 各自獨立地是甲基或乙基，

並且

R^7 和 R^8 各自獨立地是甲基或乙基，

其中條件係 R^1 和 R^3 不同時為氫。

【0013】 非常特別較佳的是式 (I) 之染料，

其中

R^1 係氫、氟、氯或COOCH₃，

R^2 係正丁基、異丁基、三級丁基或羥乙基，

R^3 係氫、氟或氯，

並且

R^4 、 R^5 和 R^6 各自係甲基。

【0014】 還非常特別較佳的是式 (I) 之染料，

其中

R^1 係氫、氟、氯或 COOCH_3 ，

R^2 係正丁基、異丁基、三級丁基或羥乙基，

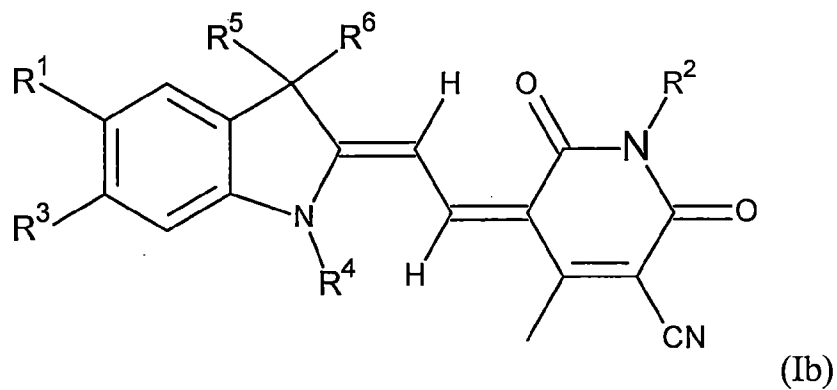
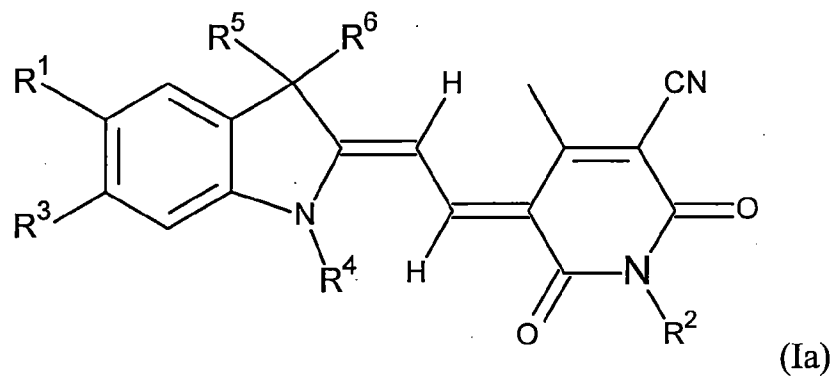
R^3 係氫、氟或氯，

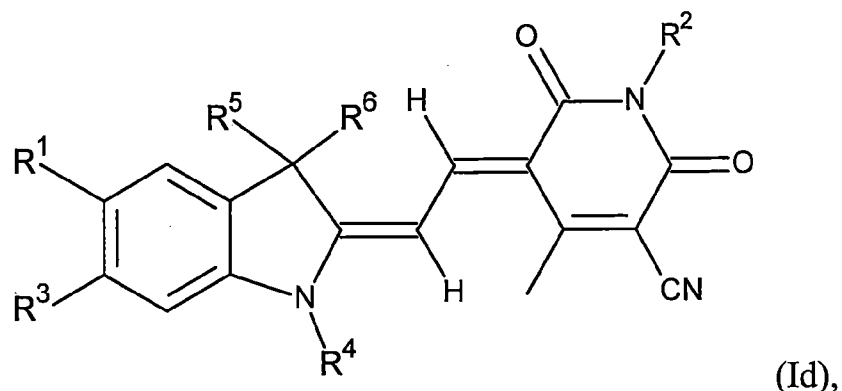
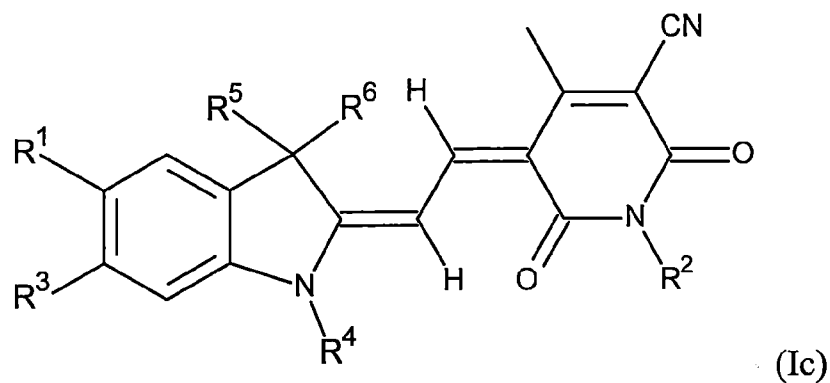
並且，

R^4 、 R^5 和 R^6 各自係甲基，

其中條件係 R^1 和 R^3 不同時為氫。

【0015】 式 (I) 之染料可以作為立體異構物存在。式 (I) 特別包括以下四種式 (Ia) 至 (Id) 之 E 至 Z 異構物：





其中，取代基 R^1 至 R^6 具有對於式 (I) 指定的一般和較佳的定義。

【0016】 在另一個替代的具體實例中，本發明涉及式 (Ia) 之次甲基染料，其中取代基 R^1 至 R^6 具有對於式 (I) 指定的一般和較佳的定義。

【0017】 使用根據本發明的式 (I) 之染料可以實現塑膠的紅色著色，出人意料地，其特徵在於與用已知顏料可獲得的著色相比更大的色度和同時更大的色亮度兩者。

【0018】 有可能使用根據本發明的染料顯著勝過迄今已知的用於塑膠著色的紅色染料所獲得的特性特徵曲線。

【0019】 本發明還涉及根據本發明的式 (I) 之染料用於塑膠的本體著色的用途。根據本發明的染料可以在此單獨使用或以任何希望的彼此的混合物使用。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

【0020】 在這種情況下本體著色應理解為係指在具體的方法中，其中將染料併入到熔融塑膠材料中，例如，在擠出機的幫助下，或其中已經將染料加入到用於製備塑膠的起始組分中，例如，到聚合之前的單體中。

【0021】 特別較佳的塑膠係熱塑性塑膠，例如乙烯基聚合物、聚酯和聚碳酸酯。非常特別較佳的是乙烯基聚合物，尤其是聚苯乙烯和聚酯，尤其是聚對苯二甲酸乙二酯和聚碳酸酯。

【0022】 合適的乙烯基聚合物尤其是聚苯乙烯、苯乙烯-丙烯腈共聚物、苯乙烯-丁二烯共聚物、苯乙烯-丁二烯-丙烯腈三元共聚物、聚甲基丙烯酸酯和聚氯乙烯等等。

【0023】 合適的聚酯係，例如，聚對苯二甲酸乙二酯、聚對苯二甲酸丁二酯、聚碳酸酯和纖維素酯。

【0024】 待著色的塑膠可以單獨地或作為彼此的混合物作為塑膠材料或熔體存在。

【0025】 當用於塑膠的本體著色時，根據本發明的染料 (I) 較佳的是以供施用的精細分散的形式施用，其中分散劑可以但不一定必須同時使用。

【0026】 當用於塑膠的本體著色時，根據本發明的染料 (I) 可以例如直接用於聚合完成後的塑膠製備過程中。在這種情況下，至少一種根據本發明的染料 (I) 較佳以乾燥形式與塑膠顆粒混合或與塑膠顆粒一起研磨，並將該混合物例如在混合輥或螺桿上塑化並均勻化。然而，根據本發明的染料 (I) 也可以加入到熔融液體材料中並藉由攪拌均勻分佈。以這種方式預先著色的材料然後可以像往常一樣進一步處理，例如，藉由紡絲以產生鬚絲、線等，或藉由擠出或注射模製製程以得到模製品。

【0027】 本發明還涉及用於塑膠本體著色之方法，其特徵在於將至少一種式 (I) 之染料與至少一種熔融塑膠混合並且隨後將該混合物均勻化。

【0028】 由於染料 (I) 對聚合催化劑、特別是過氧化物具有耐受性，所以還有可能將根據本發明的染料 (I) 添加到用於塑膠製備的單體起始材料中，例如，聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA)，並且然後在聚合催化劑存在下進行聚合。出於此目的，該染料較佳的是溶解在單體組分中或與其緊密混合。

【0029】 本發明還涉及用於聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 本體著色之方法，其特徵在於將至少一種式 (I) 之染料與至少一種甲基丙烯酸甲酯單體混合或溶解在其中，並且然後將該混合物或溶液在至少一種聚合催化劑的存在下聚合。

【0030】 用於著色所提及的塑膠、尤其是聚醯胺的根據本發明的式 (I) 之染料，基於聚合物的量計，較佳以0.0001重量%至1重量%，尤其是0.01重量%至0.5重量%的量使用。

【0031】 藉由添加不溶於聚合物的顏料，例如二氧化鈦，有可能獲得相應的有用的覆蓋著色。

【0032】 基於聚合物的量計，二氧化鈦可以0.01重量%至10重量%，較佳以0.1重量%至5重量%的量使用。

【0033】 本發明還涉及一種用於塑膠的本體著色之方法，其中將至少一種式 (I) 之染料以乾燥形式與至少一種較佳呈顆粒形式的塑膠混合或與該塑膠一起研磨，並且將該混合物例如在混合輥或螺桿上塑化並均勻化。

【0034】 然而，根據本發明的染料 (I) 也可以加入到熔融液體材料中並藉由攪拌均勻分佈。同樣有可能將根據本發明的染料 (I) 添加到塑膠製備中的單體起始組分並且然後進行聚合。

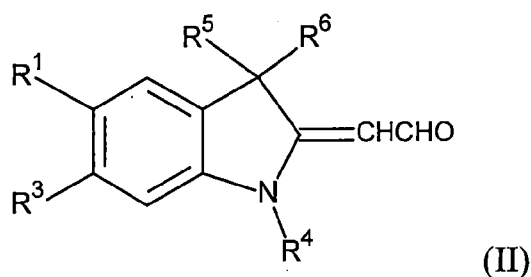
【0035】 以這種方式預先著色的材料然後可以像往常一樣進一步處理，例如，藉由紡絲以產生鬚絲、線等，或藉由擠出或注射模製製程以得到模製品。

【0036】 藉由根據本發明的方法，獲得具有非常好的耐熱性和耐光度的透明或覆蓋的亮紅色著色。

【0037】 為了進行根據本發明之方法，還有可能使用根據本發明的式 (I) 之染料與其他染料和/或無機和/或有機顏料的混合物。

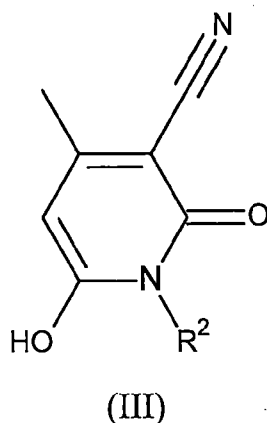
【0038】 本發明還涉及一種製備根據本發明的式 (I) 之染料的方法。

【0039】 根據本發明的式 (I) 之染料可以藉由以下製備：使至少一種式 (II) 之醛



其中

R^1 、 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 具有對於式 (I) 指定的一般和較佳的定義，與至少一種式 (III) 之吡啶酮衍生物反應



其中

R^2 具有對於式 (I) 指定的一般和較佳的定義。

【0040】 式(II)之醛可以作為立體異構物存在。式(II)包括有可能的E型和Z型二者。

【0041】 藉由使式(II)之醛與式(III)之吡啶酮衍生物反應的根據本發明的用於製備染料(I)之方法可以以本身已知的方式進行。

【0042】 根據本發明的用於製備染料(I)之方法通常在 -10°C 至 180°C 、較佳在 0°C 至 100°C 並且特別較佳在 10°C 至 90°C 的範圍內的溫度下進行。

【0043】 根據本發明的用於製備染料(I)之方法通常在900 hPa至1100 hPa的壓力下、較佳在環境壓力下進行。環境壓力理解為係指在約925 hPa至1070 hPa的範圍內的空氣壓力。

【0044】 根據本發明的用於製備染料(I)之方法可以在至少一種溶劑的存在下進行。合適的溶劑係來自例如醇和甲醯胺的系列的那些。根據本發明的用於製備染料(I)之方法較佳的是在至少一種來自甲醇、乙醇、丙醇的系列的醇，和/或至少一種來自二甲基甲醯胺和二乙基甲醯胺的系列的甲醯胺的存在下，特別較佳的是在甲醇和/或二甲基甲醯胺的存在下進行。

【0045】 根據本發明的用於製備染料(I)之方法在至少一種鹼的存在下進行。合適的鹼係，例如鹼金屬氫氧化物和鹼金屬醇鹽。較佳的是使用氫氧化鋰、氫氧化鈉、氫氧化鉀和/或三級丁醇鉀，特別較佳的是氫氧化鈉和/或三級丁醇鉀。

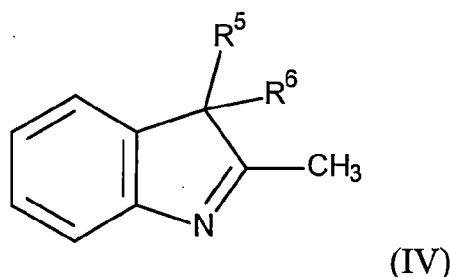
【0046】 通常，根據本發明的用於製備染料(I)之方法這樣進行，首先使醛(II)最初進料並加入吡啶酮衍生物(III)，並且反應完成後，分離式(I)之化合物。分離可以藉由常規方法進行，較佳藉由過濾進行。獲得的反應產物可以視需要藉由另外的方法步驟如洗滌和乾燥來後處理。

【0047】 為了進行該方法，通常每莫耳醛(II)使用0.8 mol至1.5 mol的吡啶酮衍生物(III)。較佳地，每莫耳醛(II)使用0.9 mol至1.1 mol的

吡啶酮衍生物 (III)，並且特別較佳地，每莫耳醛 (II) 使用1 mol的吡啶酮衍生物 (III)。

【0048】 式 (III) 之吡啶酮衍生物係已知的，並且可以例如從Alfa Acer公司作為商業產品購買。

【0049】 式 (II) 之醛也可以是已知的並且可以例如以熟悉該項技術者已知的方式在兩階段合成中製備。此處，在第一階段 a) 中，至少一種式 (IV) 之吲哚衍生物



其中

R^5 和 R^6 具有對於式 (I) 指定的一般和較佳的定義，

與至少一種烷基化試劑反應，並且隨後，在第二階段 b) 中，第一階段的中間體與至少一種甲醯化試劑反應。

【0050】 階段 b) 中所述類型的反應在文獻中以Vilsmeier反應的名稱已知。

【0051】 通常，在階段 a) 中的反應以使得通式 (IV) 之吲哚衍生物最初進料並且視需要在溶劑存在下加入烷基化試劑來進行。

【0052】 反應的第一階段 a) 通常在 10°C 至 80°C 、較佳在 20°C 至 70°C 並且特別較佳的在 30°C 至 60°C 的範圍內的溫度下進行。

【0053】 階段 a) 中的反應通常在900 hPa至1100 hPa的壓力下、較佳在環境壓力下進行。環境壓力理解為係指在約925 hPa至1070 hPa的範圍內的空氣壓力。

【0054】 階段 a) 中的反應可以在至少一種溶劑的存在下進行。合適的溶劑係來自例如醇和水的系列的那些。階段 a) 中的反應較佳的是在作為溶劑的水存在下進行。

【0055】 原則上，所有已知的烷基化試劑適合用作烷基化試劑（參見例如 B. K. Schwetlick, *Organikum*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, 柏林，第15版，1977年，第260、253、674頁），例如硫酸二甲酯、甲基碘或重氮甲烷。較佳使用硫酸二甲酯。

【0056】 通常，每莫耳吡啶衍生物使用至少一莫耳的烷基化試劑。根據吡啶衍生物的結構，對應於上述化學計量，可以使用甚至更高的莫耳量。每莫耳吡啶衍生物 (IV) 較佳使用0.9至1.1 mol、特別較佳1 mol的烷基化試劑。

【0057】 在階段 a) 中製備的中間體可以藉由常規方法，例如過濾，進行分離。在階段 a) 中製備的中間體較佳的是在後續階段 b) 中直接進一步反應而不分離。

【0058】 一般來說，階段 b) 中的反應以這樣的方式進行：最初進料所獲得的呈反應溶液形式的來自第一階段 a) 之烷基化化合物，並且，視需要在至少一種溶劑存在下，添加甲醯化試劑，並且隨後，視需要藉由加入合適量的合適的沈澱劑，將如此製備的式 (II) 之醛沈澱，並且然後藉由常規方法，例如藉由過濾，分離式 (II) 之醛。

【0059】 階段 b) 中的反應通常在10°C至80°C、較佳在20°C至70°C並且特別較佳在30°C至60°C的範圍內的溫度下進行。

【0060】 階段 b) 中的反應通常在900 hPa至1100 hPa的壓力下、較佳在環境壓力下進行。環境壓力理解為係指在約925 hPa至1070 hPa的範圍內的空氣壓力。

【0061】 階段 b) 中的反應可以在至少一種溶劑的存在下進行。合適的溶劑係例如甲醯胺。較佳的是二甲基甲醯胺和二乙基甲醯胺、特別

較佳使用二甲基甲醯胺。當使用二甲基甲醯胺時，特別較佳的是將其過量使用，其中該二甲基甲醯胺然後同時用作甲醯化試劑和溶劑。

【0062】 階段 b) 中使用的甲醯化試劑通常是至少一種甲醯胺和至少一種磷酸氯化物的混合物。

【0063】 較佳的甲醯胺係二甲基甲醯胺、二乙基甲醯胺和二丁基甲醯胺。

【0064】 較佳的磷酸氯化物係磷醯氯。

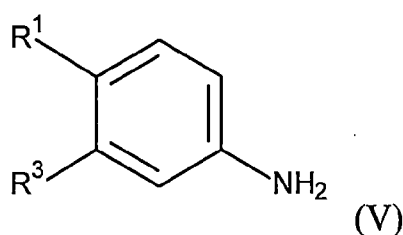
【0065】 所用的甲醯化試劑特別較佳的是二甲基甲醯胺和磷醯氯的混合物。

【0066】 通常，每莫耳來自階段1的烷基化化合物使用至少一莫耳、較佳的是1.1 mol至1.5 mol並且特別較佳的是1.1 mol至1 mol的甲醯化試劑。

【0067】 合適的沈澱劑係例如醇諸如甲醇和/或乙醇。

【0068】 所用的沈澱劑較佳的是甲醇和/或乙醇，尤其是甲醇。

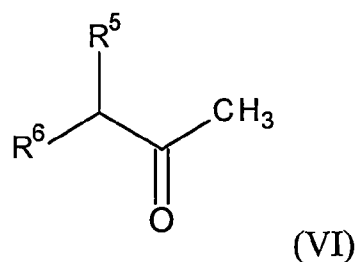
【0069】 式 (IV) 之吡啶衍生物係熟悉該項技術者已知的。它們可以以本身已知的方式在兩階段合成中藉由以下製備：使式 (V) 之苯胺衍生物



其中

R^1 和 R^3 具有對於式 (I) 指定的一般和較佳的定義，

與重氮化試劑反應並隨後與式 (VI) 之酮進行閉環反應，



其中

R^5 和 R^6 具有對於式 (I) 指定的一般和較佳的定義。

【0070】 重氮化反應通常藉由在水性介質中在標準壓力下在 0°C 至 10°C 的溫度下最初進料苯胺衍生物並加入重氮化試劑來進行。

【0071】 原則上，任何合適的重氮化試劑係作為重氮化試劑的選擇。較佳的是使用亞硝酸鈉水溶液。

【0072】 通常，基於苯胺衍生物 (V)，重氮化試劑以至少兩莫耳的量使用。

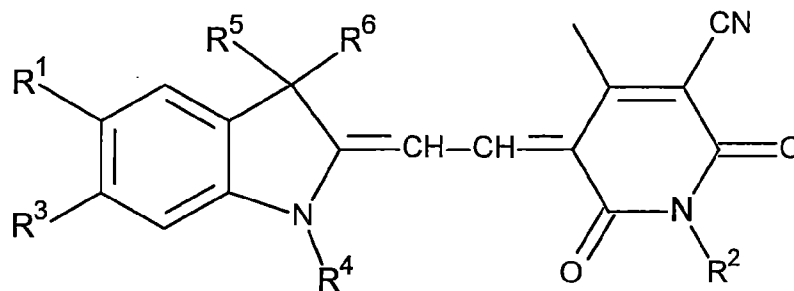
【0073】 與式 (VI) 之酮的閉環反應以本身已知的方式在一鍋法反應中藉由將苯胺衍生物 (V) 之重氮鹽還原成脞並藉由使脞與通式 (VI) 之酮反應而進行，較佳的是在 40°C 至 100°C 範圍內的溫度下，較佳的是在水溶液中，並且隨後藉由常規方法（較佳的是過濾）分離和洗滌式 (IV) 之吲哚衍生物。

【0074】 式 (V) 之苯胺衍生物和式 (VI) 之酮係已知的，並且可以從 Alfa Acer 或西格瑪-奧德里奇公司 (Sigma-Aldrich) 作為商業產品購買。

【0075】 本發明進行說明但不限於以下實施例，其中份係按重量計的並且百分比的值係重量百分比（重量%）。

實施例1

【0076】 式 (I) 之本發明化合物的製備



其中 $R^1 = \text{COOCH}_3$ ； $R^2 = \text{C}_4\text{H}_9$ ； $R^3 = \text{H}$ 並且 R^4 、 R^5 和 $R^6 = \text{CH}_3$

在160 ml的乙酸酐中引入25.9 g (0.1 mol) 的式 (II) 之醛 (其中 $R^1 = \text{COOCH}_3$ ； $R^3 = \text{H}$ 並且 R^4 、 R^5 和 $R^6 = \text{CH}_3$)，以及20.6 g (0.1 mol) 的正丁基-6-羥基-3-氰基-4-甲基-2-吡啶酮和5 g的氯化銨。隨後，將該反應混合物加熱至 105°C 的溫度並攪拌約6小時。然後將該混合物冷卻至 25°C 並加入200 ml的甲醇，並在Nutsche過濾器上分離該反應產物。將濾餅用約600 ml的甲醇和約4000 ml的水在 90°C 的溫度下洗滌。將經洗滌的產物在真空乾燥箱中在 80°C 的溫度以及200 hPa的壓力下進行乾燥。

【0077】 產量：38.2 g (對應於理論值的85%)，熔點 261°C 。

實施例2至4

【0078】 本發明的式 (I) 之化合物的製備，其中取代基 R^1 至 R^6 具有表1中列出的定義。

[表1]

實施例	R^1	R^2	R^3	R^4	R^5	R^6
2	H	C_4H_9	H	CH_3	CH_3	CH_3
3	Cl	C_4H_9	H	CH_3	CH_3	CH_3
4	H	C_4H_9	F	CH_3	CH_3	CH_3

【0079】 實施例2至4的化合物的製備和處理各自類似於實施例1地進行，但是具有以下差異：

實施例2

【0080】 最初進料90 ml的乙酸和160 ml的乙酸酐。代替實施例1中使用的醛，使用20.1 g (0.1 mol) 的式(II)之醛（其中 R^1 和 $R^3 = H$ 並且 R^4 、 R^5 和 $R^6 = CH_3$ ）以及4 g的氯化銨。在冷卻至25°C以後，加入170 ml的甲醇，在Nutsche過濾器上分離該反應產物並用100 ml的甲醇和約400 ml的水在90°C的溫度下洗滌濾餅。

【0081】 產量：35.2 g（對應於理論值的90%），熔點254°C

實施例3

【0082】 最初進料190 ml的乙酸。代替實施例1中使用的醛，使用23.6 g (0.1 mol) 的式(II)之醛（其中 $R^1 = Cl$ ； $R^3 = H$ 並且 R^4 、 R^5 和 $R^6 = CH_3$ ）以及6 g的氯化銨。在冷卻至25°C以後，加入250 ml的甲醇，在Nutsche過濾器上分離該反應產物並用150 ml的甲醇和約600 ml的水在90°C的溫度下洗滌濾餅。

【0083】 產量：33.2 g（對應於理論值的78%），熔點273°C

實施例4

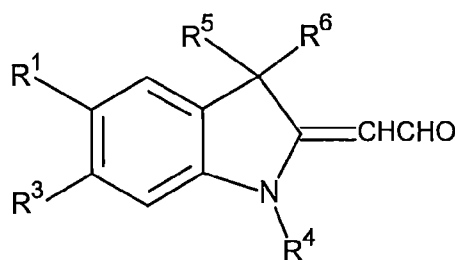
【0084】 最初進料190 ml的乙酸。代替實施例1中使用的醛，使用21.9 g (0.1 mol) 的式(II)之醛（其中 $R^1 = H$ ； $R^3 = F$ 並且 R^4 、 R^5 和 $R^6 = CH_3$ ）以及2.5 g的氯化銨。在冷卻至25°C以後，加入200 ml的甲醇，在Nutsche過濾器上分離該反應產物並用150 ml的甲醇和約600 ml的水在90°C的溫度下洗滌濾餅。

【0085】 產量：33.8 g（對應於理論值的86%），熔點253°C

先質的製備

實施例5

【0086】 式(II)之醛的製備



其中 $R^1 = \text{COOCH}_3$ ； $R^3 = \text{H}$ 並且 R^4 、 R^5 和 $R^6 = \text{CH}_3$

a)重氮化：

【0087】 將139.9 g的對氨基苯甲酸引入270 g的30%鹽酸中，並且藉由外部冷卻將該混合物冷卻至 0°C 。隨後，加入174 g的40%亞硝酸鈉水溶液。將該混合物攪拌30分鐘，並且然後用約0.5 g的胺基磺酸去除過量的亞硝酸鹽。

b)脞的製備和閉環作用：

【0088】 用80 g的40%氫氧化鈉水溶液將呈39%水溶液形式的250 g的水和660 g的亞硫酸氫鈉的混合物調節至6.5的pH。在約30分鐘的過程內，加入階段a)中製備的重氮化溶液，同時藉由添加約100 g的40%氫氧化鈉水溶液保持pH約6.5。隨後，將該反應混合物在 40°C 的溫度下攪拌約1小時。隨後，滴加560 g的96%硫酸並且然後滴加86.1 g的甲基異丙酮。將該反應混合物加熱至 70°C 並攪拌約4小時。隨後將該反應混合物加熱至 80°C ，並且然後再攪拌約4小時。然後將該反應混合物冷卻至 25°C ，並用約800 g的40%氫氧化鈉水溶液將pH調節至6.5。將該反應混合物攪拌30分鐘，並且然後將該反應產物在Nutsche過濾器上分離，並用2升水洗滌。

c)醛的製備：

【0089】 將來自階段b)之閉環產物的潮濕壓濾餅引入1200 g的水中。然後用約70 g的40%氫氧化鈉水溶液將pH調節至10。在1小時的過程內，滴加325 g硫酸二甲酯，藉由添加200 g的40%氫氧化鈉水溶液保持在此pH約8.5。將該反應混合物加熱至 40°C 並攪拌約5小時。隨後將該反應混合物加熱至 60°C ，並且然後再攪拌另外1小時。然後將該反應混合物靜置，從而在1小時內發生相分離。然後去除水相。在 80°C 和20 hPa的減壓下從有機相中去除殘留的水。然後將310 g的二甲基甲醯胺滴加到有機相中。隨後，在 40°C 下在3小時的過程中加入263 g的磷醯氯，並且將該反應混合物攪拌5小時。然後將該混合物冷卻至 20°C 並且

加入160 g的甲醇。然後用約200 g的40%氫氧化鈉水溶液將pH調節至11。隨後，將該反應混合物攪拌60分鐘，並且然後將該反應產物在Nutsche過濾器上分離，並用160 g的甲醇和2000 g的水洗滌。將經洗滌的產物在真空乾燥箱中在80°C的溫度以及200 hPa的壓力下進行乾燥。

【0090】 產量：176.3 g（對應於理論值的68%）

實施例6

【0091】 式(II)之醛的製備，其中 $R^1=Cl$ ， $R^3=H$ 並且 R^4 、 R^5 和 $R^6=CH_3$ 。

a)重氮化：

【0092】 重氮化溶液的製備如在實施例5 a)中指定的進行，但是使用268 g的30%的鹽酸和127.6 g的4-氯苯胺代替對氨基苯甲酸。

b)脞的製備和閉環作用：

【0093】 脞的製備與實施例5 a)類似地進行，但是使用來自實施例6 a)之重氮化溶液。

c)醛的製備：

【0094】 將來自階段b)之閉環產物的潮濕壓濾餅引入1200 g的水中。然後用約5 g的40%氫氧化鈉水溶液將pH調節至10。在1小時的過程內，滴加153 g硫酸二甲酯，藉由添加90 g的40%氫氧化鈉水溶液保持在此pH約8.5。將該反應混合物加熱至40°C並攪拌約5小時。隨後將該反應混合物加熱至60°C，並且然後再攪拌另外1小時。然後將該反應混合物靜置，從而在1小時內發生相分離。然後去除水相。在80°C和20 hPa的減壓下從有機相中去除殘留的水。然後將275 g的二甲基甲醯胺滴加到有機相中。隨後，在40°C下在3小時的過程中加入116 g的磷醯氯，並且將該反應混合物攪拌5小時。然後將該混合物冷卻至20°C並且加入160 g的甲醇。然後用約180 g的40%氫氧化鈉水溶液將pH調節至11。隨後，將該反應混合物攪拌60分鐘，並且然後將該反應產物在Nutsche過濾器上分離，並用160 g的甲醇和2000 g的水洗滌。將經洗滌的產物在真空乾燥箱中在80°C的溫度以及200 hPa的壓力下進行乾燥。

【0095】 產量：141.4 g（對應於理論值的60%）

實施例7

【0096】 式(II)之醛的製備，其中 $R^1=H$ ， $R^3=F$ 並且 R^4 、 R^5 和 $R^6=CH_3$ 。

a)重氮化：

【0097】 重氮化的製備如在實施例5 a)中指定的進行，但是使用375 g的30%的鹽酸和155.5 g的3-氟苯胺代替對胺基苯甲酸。

b)脞的製備和閉環作用：

【0098】 用120 g的40%氫氧化鈉水溶液將呈39%水溶液形式的250 g的水和918 g的亞硫酸氫鈉的混合物調節至6.5的pH。在約30分鐘的過程內，加入階段a)中製備的重氮化溶液，同時藉由添加約140 g的40%氫氧化鈉水溶液保持pH約6.5。隨後，將該反應混合物在40°C的溫度下攪拌約1小時。隨後，滴加776 g的96%硫酸並且然後滴加120.4 g的甲基異丙酮。將該反應混合物加熱至70°C並攪拌約4小時。隨後將該反應混合物加熱至80°C，並且然後再攪拌約4小時。然後將該反應混合物冷卻至25°C，並用約1150 g的40%氫氧化鈉水溶液將pH調節至約6.5。將該反應混合物攪拌30分鐘，並且然後將該反應產物在Nutsche過濾器上分離，並用2升水洗滌。

c)醛的製備：

【0099】 將來自階段b)之閉環產物的潮濕壓濾餅引入1200 g的水中。然後用約10 g的40%氫氧化鈉水溶液將pH調節至10。在1小時的過程內，滴加194 g硫酸二甲酯，藉由添加120 g的40%氫氧化鈉水溶液保持在此pH約8.5。將該反應混合物加熱至40°C並攪拌約5小時。隨後將該反應混合物加熱至60°C，並且然後再攪拌另外1小時。然後將該反應混合物靜置，從而在1小時內發生相分離。然後去除水相。在80°C和20 hPa的減壓下從有機相中去除殘留的水。然後將350 g的二甲基甲醯胺滴加到有機相中。隨後，在40°C下在3小時的過程中加入147 g的磷醯氯，並且將該反應混合物攪拌5小時。然後將該混合物冷卻至20°C並且

加入160 g的甲醇。然後用約200 g的40%氫氧化鈉水溶液將pH調節至11。隨後，將該反應混合物攪拌60分鐘，並且然後將該反應產物在Nutsche過濾器上分離，並用160 g的甲醇和2000 g的水洗滌。將經洗滌的產物在真空乾燥箱中在80°C的溫度以及200 hPa的壓力下進行乾燥。

【0100】 產量：169.1 g（對應於理論值的55%）

所購買物質清單：

名稱	分子量	Cas.編號	含量	製造商
對氨基苯甲酸	137.2	150-13-0	98	西格瑪-奧德里奇
甲基異丙基酮	86.1	563-80-4	99	西格瑪-奧德里奇
異丙基甲基酮				
4-氯苯胺	127.6	106-47-8	98	西格瑪-奧德里奇
3-氟苯胺	111.1	372-19-0	99	Alfa Acer
2-(1,3,3-三甲基吡啶-2-亞基)-乙醛	201.3	84-83-3	97	西格瑪-奧德里奇

分光測定

【0101】 實施例1至4的本發明化合物和非本發明的對比化合物的UV/VIS測量和吸收值的結果列於表2中。

【0102】 本發明和非本發明化合物的UV/VIS吸收光譜均在1-甲氧基-2-丙基乙酸酯溶劑（CAS編號 108-65-6）中測定。

[表2]

實施例/ 對比	本發明的	吸收最大值 UV/VIS 光譜 ¹⁾	E 1/1 值 ²⁾
實施例1	是	526 nm	2672
實施例2	是	524 nm	2890
實施例3	是	521 nm	3173
實施例4	是	520 nm	2874
Macrolex® Rot	否	496 nm	160

EG			
Macrolex® Rot E2G	否	473 nm	290
Macrolex® Rot B	否	528 nm	900
Macrolex® Rot 5 B	否	539 nm	350

²⁾所指出的E1/1值係假定吸收值。最初測量的是各自的樣品在1 cm路徑長度的透光管中1-甲氧基-2-丙基乙酸酯中的溶液的吸光度，其中選擇該溶液的濃度以使得在最大吸收下所觀察的吸收值係約1。然後將所確定的值轉換成1重量百分比的濃度，由此獲得E1/1值。

【0103】 具有色度和高色亮度兩者的染料的特徵在於，它們在具有低的半峰峰寬的可見光譜範圍內具有吸收帶，並且同時存在在最大吸收波長處的高消光係數。

【0104】 本發明和非本發明化合物計算的半峰峰寬（WHM）和在最大吸收處的莫耳消光係數（ ϵ 最大值）在表3中列出。

[表3]

實施例/ 對比	本發明的	WHM* [nm]	ϵ 最大值 [l/mol*cm]
1	是	47	124000
2	是	46	127000
3	是	40	128000
4	是	46	121000
Macrolex® Rot EG	否	126	6700
Macrolex® Rot E2G	否	117	9600
Macrolex® Rot B	否	84	38000

*半峰峰寬在這種情況下指定在分佈最大值的一半處的分佈寬度。通常在半峰全寬（FWHM）和半峰半寬（HWHM）之間進行區分。在表3中指定的半峰峰寬對應於半峰全寬（FWHM）。

色度和亮度的測定

【0105】 為了測定實施例1至4的本發明樣品和非本發明的對比實施例的色度和亮度，根據下面指定的程序對每個樣品進行顏色測量。

【0106】 藉由在密封塑膠袋中搖動，使500 g的聚苯乙烯和按重量計2%的二氧化鈦與按重量計0.10%的染料粉末混合。在注塑機上在240°C的質量溫度、20巴的動態壓力和60°C的模塑溫度下，由均勻的粒狀染料混合物製備4 cm x 6 cm x 0.2 cm的樣品板。

【0107】 在不少於10次注射循環後，取出樣品板進行顏色測量並在室溫下放置至少1小時。

【0108】 使用d/8°分光光度計在樣品板上進行反射率測量。根據DIN 55986測定色度和殘留色差，並根據DIN EN ISO 11664-4測定亮度。

【0109】 本發明和非本發明化合物的色亮度和色度的測量結果在表4中列出。

[表4]

實施例/ 對比	本發明的	色度	亮度 dC
1	是	131	8.8
2	是	135	8.9
3	是	141	10.7
4	是	132	8.8
Macrolax® Rot B	否	100	0

【符號說明】

無

【生物材料寄存】無

國內寄存資訊【請依寄存機構、日期、號碼順序註記】

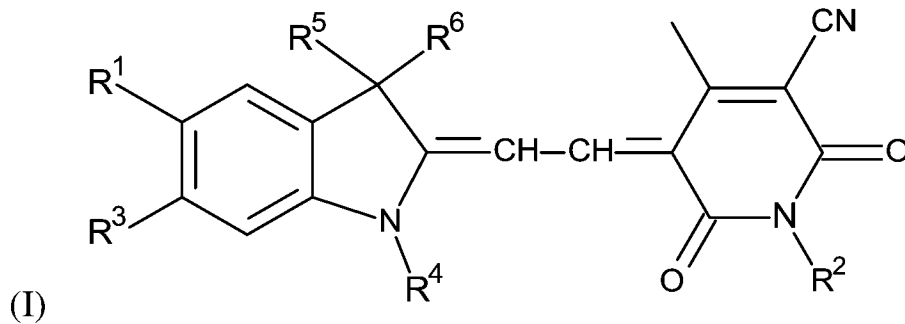
國外寄存資訊【請依寄存國家、機構、日期、號碼順序註記】

【序列表】(請換頁單獨記載)

無

申請專利範圍

1. 一種式 (I) 之染料，



R¹ 係氫、鹵素、COOH 或 COOR⁷，

R² 係氫或係 C₁-C₄-烷基，其視需要被鹵素和/或羥基相同或不同地單取代至三取代，

R³ 係氫、鹵素、CN、COOH 或 COOR⁸，

R⁴ 係 C₁-C₄-烷基或苯基，

R⁵ 和 R⁶ 各自獨立地是 C₁-C₄-烷基，

並且

R⁷ 和 R⁸ 各自獨立地是 C₁-C₄-烷基，

其中條件係 R¹ 和 R³ 不同時為氫。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之染料，其特徵在於，在式 (I) 中

R¹ 係氫、氟、氯、COOH 或 COOR⁷，

R² 係氫、甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基或三級丁基、
 羥甲基、羥乙基或 CF₃，

R³ 係氫、氟、氯、CN 或 COOR⁸，

R⁴ 係甲基或苯基，

R⁵ 和 R⁶ 各自獨立地是甲基或乙基，

並且

R⁷ 和 R⁸ 各自獨立地是甲基或乙基。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項所述之染料，其特徵在於，在式 (I) 中

R¹ 係氫、氟、氯或 COOCH₃，

R² 係正丁基、異丁基、三級丁基或羥乙基，

R³ 係氫、氟或氯，

並且

R⁴、R⁵ 和 R⁶ 各自係甲基。

4. 一種至少一種如申請專利範圍第1至3項中任一項所述之染料用於塑膠的本體著色的用途。

5. 如申請專利範圍第4項所述之用途，其特徵在於，所述塑膠係至少一種來自以下系列的塑膠：乙烯基聚合物、聚酯和聚碳酸酯。

6. 如申請專利範圍第4或5項所述之用途，其特徵在於，所述塑膠係聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）、聚對苯二甲酸乙二酯或聚碳酸酯。

7. 如申請專利範圍第4或5項所述之用途，其特徵在於，基於塑膠的量計，所述染料以0.0001至1重量百分比的量使用。

8. 一種用於塑膠的本體著色之方法，其特徵在於，將至少一種如申請專利範圍第1至3項中任一項所述之染料與至少一種塑膠混合或與所述塑膠一起研磨，並且將因此獲得的混合物熔融並均勻化。

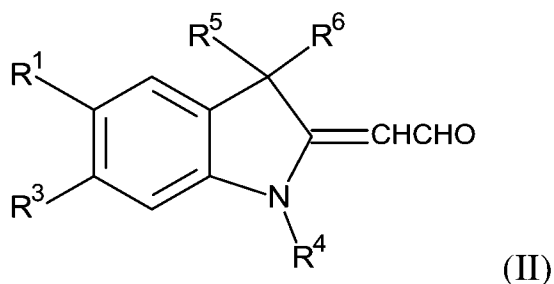
9. 一種用於塑膠的本體著色之方法，其特徵在於，將至少一種如申請專利範圍第1至3項中任一項所述之染料與至少一種熔融塑膠混合並且然後將此混合物均勻化。

10. 一種用於聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）的本體著色之方法，其特徵在於，將至少一種如申請專利範圍第1至3項中任一項所述之染料與至少一種甲基丙烯酸甲酯單體混合或溶解在其中以形成混合物，並且然後將所述混合物或溶液在至少一種聚合催化劑的存在下進行聚合。

11. 一種塑膠組成物，其特徵在於，所述組成物包含至少一種如申請專利範圍第1至3項中任一項所述之染料。

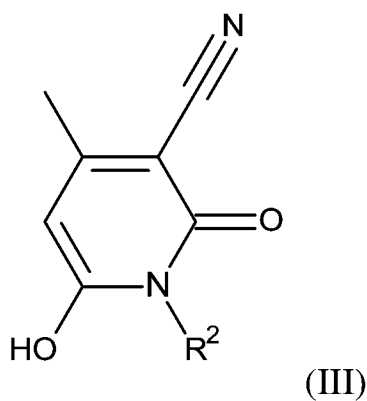
12. 一種模製品，其特徵在於，所述模製品包含至少一種如申請專利範圍第11項所述之塑膠組成物。

13. 一種用於生產如申請專利範圍第1項所述之染料之方法，其特徵在於，使至少一種式 (II) 之醛



其中

R^1 、 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 具有如申請專利範圍第1項中指定的定義，
與至少一種式 (III) 之化合物反應



其中

R^2 具有如申請專利範圍第1項中指定的定義。