

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C09B 63/00

C09B 69/04

C09B 29/36

[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 95197385.1

[45]授权公告日 2002 年 9 月 11 日

[11]授权公告号 CN 1090656C

[22]申请日 1995.12.5

[21]申请号 95197385.1

[30]优先权

[32]1995.1.20 [33]US [31]95010880

[86]国际申请 PCT/GB95/02832 1995.12.5

[87]国际公布 WO96/22333 英 1996.7.25

[85]进入国家阶段日期 1997.7.18

[73]专利权人 艾夫西亚有限公司

地址 英国曼彻斯特

[72]发明人 A·P·乔顿 J·梅森

[56]参考文献

EP0397190A 1990.11.14 C09B69/04

审查员 王守彦

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 邵 红 谭明胜

权利要求书 2 页 说明书 6 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 单偶氮颜料

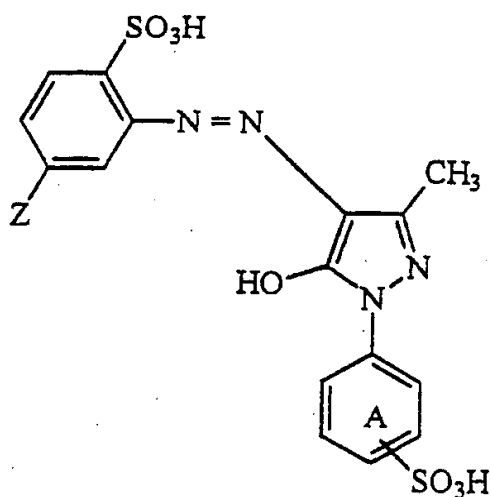
[57]摘要

一种式(I)的偶氮吡唑啉酮化合物,其中 Z 表示选自 Cl, Br, F, NO₂, SO₂R, CO₂R, NHSO₂R¹ 和 NH-COR¹ 的取代基,其中 R 和 R¹ 是烃基和环 A 的磺酸基是在相对于吡唑基的 3-或 4-位,所述的化合物是以盐形式,该化合物用作颜料。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权 利 要 求 书

1. 一种下式的偶氮吡唑啉酮化合物:



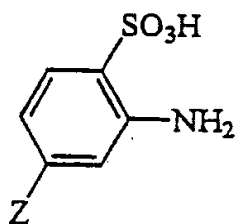
其中 Z 表示选自 NO_2 、 SO_2R 、 CO_2R 、 NHSO_2R^1 和 NHCOR^1 的取代基, 其中 R 是 C_{1-6} 烷基和 R^1 是苯基或甲苯基; 和环 A 上的磺酸基是在相对于吡唑基的 3-位; 所述的化合物是盐形式。

2. 根据权利要求 1 的化合物, 其中所述的盐是金属盐或含氮碱盐。

3. 根据权利要求 2 的化合物, 其中所述的盐是钙盐。

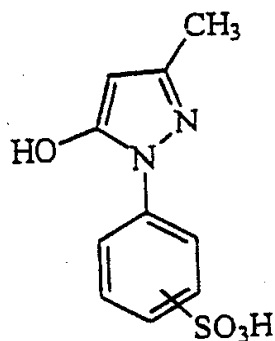
4. 根据权利要求 1-3 中任一权利要求的化合物, 其中 Z 是 NHCOR^1 , R^1 的定义同权利要求 1。

5. 一种制备权利要求 1 定义的偶氮吡唑啉酮的方法, 该方法包括将下式的取代的磺化苯胺重氮化:



其中 Z 的定义同权利要求 1 中定义;

将得到的重氮化合物与下式的磺化 3-甲基-1-苯基吡唑啉-5-酮偶合:



其中磺酸基是在相对于吡唑基的 3-位;和

将得到的单偶氮化合物转化成所需的盐形式。

6. 根据权利要求 5 的方法, 其中取代的磺化苯胺选自 2-氨基-4-(甲苯-4-磺酰氨基)-苯磺酸、2-氨基-4-苯甲酰氨基苯磺酸和 2-氨基-4-硝基苯磺酸。

7. 权利要求 1 中定义的偶氮吡唑啉酮化合物作为颜料的用途。

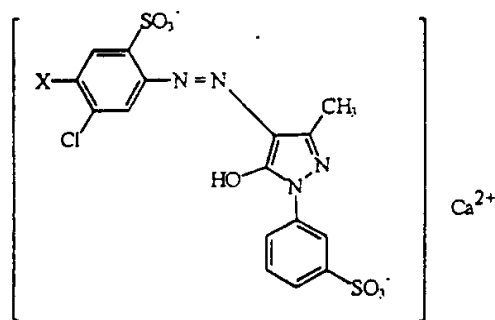
说明书

单偶氮颜料

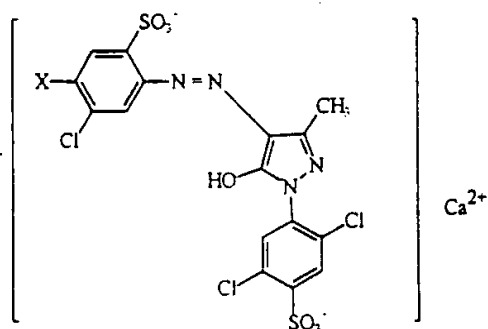
本发明涉及单偶氮颜料，具体而言，本发明涉及偶氮吡唑啉酮系列的绿-黄色颜料。

塑料材料着色颜料的用途是公知的。为了得到黄颜色，人们传统使用无机颜料如镉和铅铬，但是现在由于环境压力，它们逐渐被停止使用。

人们已经建议用有机颜料作为这些无机颜料的替代物，它们包括：



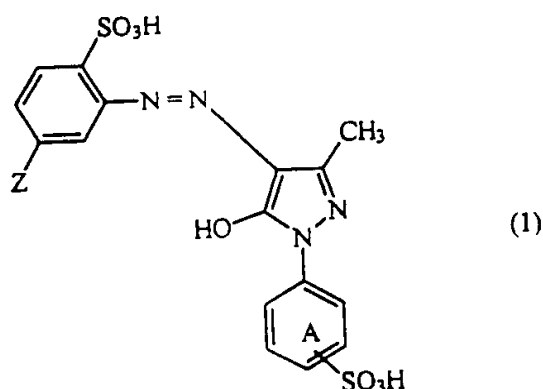
其中 X 是 Cl (DE - OS2616981) 或 CH_3 (US5047517) 。
其他描述在 DE - OS3318073 中的黄色颜料包括下式化合物：



其中 X 还是 Cl 或 CH_3 。

上面提到的有机颜料通常适合于得到红-黄色，但是我们发现，由下面定义的化合物可以得到具有很好的光稳定性以及很好的热稳定性和褪色坚牢度的绿-黄色。

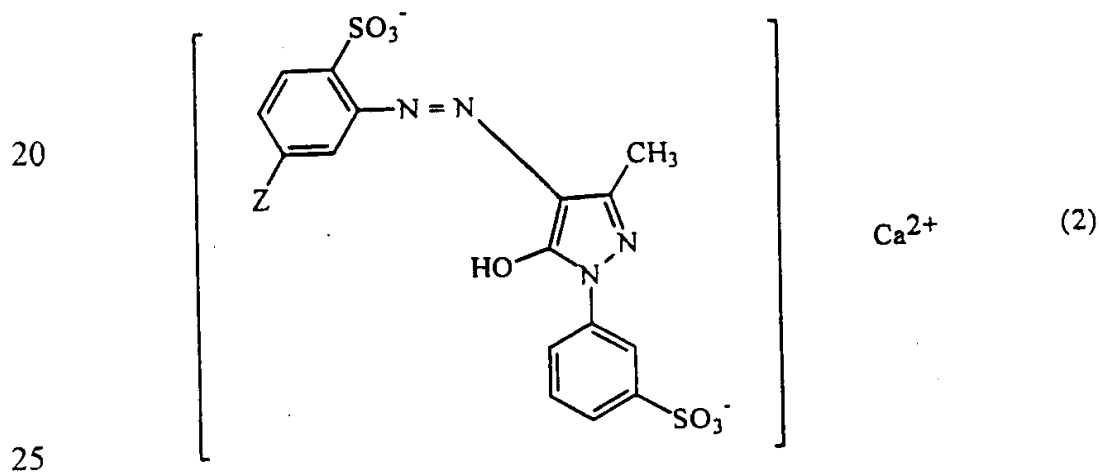
因此，本发明提供了下式的偶氮吡唑啉酮化合物：



10 其中 Z 表示选自 Cl, Br, F, NO₂, SO₂R, CO₂R, NHSO₂R¹ 和 NHCOR¹ 的取代基, 其中 R 和 R¹ 是烃基和环 A 的磺酸基是在相对于吡唑基的 3 - 或 4 - 位, 所述的化合物是盐形式。

15 式 1 的偶氮吡唑啉酮化合物的盐形式可以是金属盐, 例如碱金属, 碱土金属或重金属盐, 或者是含氮碱盐, 例如伯、仲或叔胺或季铵盐, 特别有用的颜料是钡, 锶, 锰, 镁, 钠和, 尤其是钙盐。

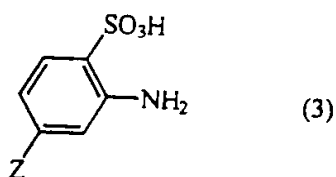
本发明优选的化合物具有下式:



其中 Z 如上面定义, R 优选是烷基, 例如 C₁ - 6 烷基, 和 R¹ 优选是芳基, 例如苯基或甲苯基。

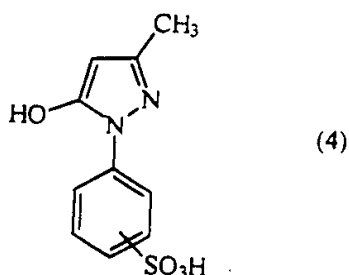
30 本发明偶氮吡唑啉酮化合物可以通过将下式的取代的磺化苯胺重氮化:

5



其中 Z 如上面定义, 和将得到的重氮化合物与下式的磺化 3 - 甲基 - 1 - 苯基吡唑啉 - 5 - 酮偶合:

10



15 其中磺酸基是在相对于吡唑基的 3 - 或 4 - 位, 和将得到的单偶氮化合物转化成所需的盐形式。

重氮化和偶合反应可以以适合于所使用的化合物类型的常规方式进行。

20 用于制备本发明化合物的优选的取代的磺化苯胺是 2 - 氨基 - 4 - 氯苯磺酸, 而优选的偶合成分是 3 - 甲基 - 1 - (3' - 磺基苯基) 吡唑啉 - 5 - 酮。

通常以钠盐形式制备式 1 化合物, 然后通常以水溶液形式加入所需数量的水溶性碱土金属或重金属盐将钠盐转化成, 例如, 碱土金属或重金属沉淀色料。

25 在合成式 1 化合物和/或沉淀颜料过程中, 可以选择性地使用表面活性剂和/或有机溶剂。

30 本发明化合物可以经过常规的研磨操作和/或热处理以便得到所需颗粒度和/或结晶结构的产物, 它们是可以以常规方式使用的黄色颜料。具体地说, 它们可以单独使用或与其他染料结合使用, 用于塑料, 例如聚氯乙烯, 聚烯烃, 聚苯乙烯和 ABS 的着色, 并且它们具有良好的性能。本发明化合物还具有表面涂覆颜料的價值。

下面的实施例用于说明本发明, 但不是限制本发明。

实施例 1

在置于冰浴中的容器中将 2 - 氨基 - 4 - 氯苯磺酸 (4.15 克) ,
去离子水 (50 毫升) 和盐酸 (5.1 毫升) 一起搅拌, 接着加入足够的
5 48 % 氢氧化钠溶液以形成相对于亮黄试纸呈碱性的溶液。然后将溶液
冷却至 0 - 5 °C, 再加入 5.1 毫升盐酸。一次性加入在去离子水 (5 毫
升) 中的亚硝酸钠 (1.56 克) 溶液, 将混合物在 0 - 5 °C 搅拌 30 分钟。
然后通过加入几毫升 10 % 氨基磺酸溶液除去过量的亚硝酸盐。

将 3 - 甲基 - 1 - (3' - 磺基苯基) 吡唑啉 - 5 - 酮 (5.4 克) 加
10 入去离子水 (50 毫升) 中, 通过加入 48 % 氢氧化钠溶液调节 pH 至 6.5。
然后将溶液在 0 - 5 °C 搅拌, 用 10 分钟加入如上面描述得到的重氮悬
浮液, 同时通过加入 48 % 氢氧化钠溶液保持 pH 在 6.5。然后在室温下
将偶合混合物搅拌过夜。

然后将反应混合物加热至 90 °C, 一次性加入氯化钙溶液 (32 克氯
15 化钙在 40 毫升水中), 将混合物在 90 °C 再搅拌 3 小时。然后将混合物
热过滤, 产物用去离子水 (1000 毫升) 洗涤以除去氯化物, 干燥得到
9.1 克绿 - 黄色固体。

实施例 2

20 在置于冰浴中的容器中将 2 - 氨基 - 4 - (甲苯 - 4 - 磺酰基氨
基) - 苯磺酸 (6.85 克), 去离子水 (50 毫升) 和盐酸 (5.1 毫升)
一起搅拌, 接着加入足够的 48 % 氢氧化钠溶液以形成相对于亮黄试纸
呈碱性的溶液。然后将溶液冷却至 0 - 5 °C, 再加入 5.1 毫升盐酸。一
次性加入在去离子水 (5 毫升) 中的亚硝酸钠 (1.56 克) 溶液, 将混
25 合物在 0 - 5 °C 搅拌 30 分钟。然后通过加入几毫升 10 % 氨基磺酸溶液
除去过量的亚硝酸盐。

将 3 - 甲基 - 1 - (3' - 磺基苯基) 吡唑啉 - 5 - 酮 (6.58 克)
加入去离子水 (50 毫升) 中, 通过加入 48 % 氢氧化钠溶液调节 pH 至
6.5。然后将溶液在 0 - 5 °C 搅拌, 用 10 分钟加入如上面描述得到的重
30 氮悬浮液, 同时通过加入 48 % 氢氧化钠溶液保持 pH 在 6.5。然后在室
温下将偶合混合物搅拌过夜。

然后将反应混合物加热至 90 °C, 一次性加入氯化钙溶液 (30 克氯

化钙在 40 毫升水中)，将混合物在 90℃再搅拌 3 小时。然后将混合物热过滤，产物用去离子水（1000 毫升）洗涤以除去氯化物，干燥得到 12 克橙 - 黄色固体。

5 实施例 3

在置于冰浴中的容器中将 2 - 氨基 - 4 - 苯甲酰基氨基苯磺酸（5.85 克），去离子水（50 毫升）和盐酸（5.1 毫升）一起搅拌，接着加入足够的 48 % 氢氧化钠溶液以形成对于亮黄试纸呈碱性的溶液。然后将溶液冷却至 0 - 5℃，再加入 5.1 毫升盐酸。一次性加入在去离子水（5 毫升）中的亚硝酸钠（1.56 克）溶液，将混合物在 0 - 5℃搅拌 30 分钟。然后通过加入几毫升 10 % 氨基磺酸溶液除去过量的亚硝酸盐。

将 3 - 甲基 - 1 - (3' - 磺基苯基) 吡唑啉 - 5 - 酮（6.58 克）加入去离子水（50 毫升）中，通过加入 48 % 氢氧化钠溶液调节 pH 至 6.5。然后将溶液在 0 - 5℃搅拌，用 10 分钟加入如上面描述得到的重氮悬浮液，同时通过加入 48 % 氢氧化钠溶液保持 pH 在 6.5。然后在室温下将偶合混合物搅拌过夜。

然后将反应混合物加热至 90℃，一次性加入氯化钙溶液（30 克氯化钙在 40 毫升水中），将混合物在 90℃再搅拌 3 小时。然后将混合物热过滤，产物用去离子水（1000 毫升）洗涤以除去氯化物，干燥得到 2.7 克绿 - 黄色固体。

实施例 4

在置于冰浴中的容器中将 2 - 氨基 - 4 - 硝基苯磺酸（5.18 克），去离子水（50 毫升）和盐酸一起搅拌。一次性加入在去离子水（5 毫升）中的亚硝酸钠（1.56 克）溶液，将混合物在 0 - 5℃搅拌 30 分钟。然后通过加入几毫升 10 % 氨基磺酸溶液除去过量的亚硝酸盐。

将 3 - 甲基 - 1 - (3' - 磺基苯基) 吡唑啉 - 5 - 酮（6.58 克）加入去离子水（50 毫升）中，通过加入 48 % 氢氧化钠溶液调节 pH 至 6.5。然后将溶液在 0 - 5℃搅拌，用 10 分钟加入如上面描述得到的重氮悬浮液，同时通过加入 48 % 氢氧化钠溶液保持 pH 在 6.5。然后在室温下将偶合混合物搅拌过夜。

然后将反应混合物加热至 90 ℃，一次性加入氯化钙溶液（30 克氯化钙在 40 毫升水中），将混合物在 90 ℃再搅拌 3 小时。然后将混合物热过滤，产物用去离子水（1000 毫升）洗涤以除去氯化物，干燥得到 6.0 克橙 - 黄色固体。

5

实施例 5

在置于冰浴中的容器中将 2 - 氨基 - 4 - 氯苯磺酸（4.14 克），去离子水（50 毫升）和盐酸（5.1 毫升）一起搅拌，接着加入足够的 48 % 氢氧化钠溶液以形成对于亮黄试纸呈碱性的溶液。然后将溶液冷却至 0 - 5 ℃，再加入 5.1 毫升盐酸。一次性加入在去离子水（5 毫升）中的亚硝酸钠（1.56 克）溶液，将混合物在 0 - 5 ℃搅拌 30 分钟。然后通过加入几毫升 10 % 氨基磺酸溶液除去过量的亚硝酸盐。

10 将 3 - 甲基 - 1 - (4' - 磺基苯基) 吡唑啉 - 5 - 酮（5.6 克）加入去离子水（50 毫升）中，通过加入 48 % 氢氧化钠溶液调节 pH 至 6.5。然后将溶液在 0 - 5 ℃搅拌，用 10 分钟加入如上面描述得到的重氮悬浮液，同时通过加入 48 % 氢氧化钠溶液保持 pH 在 6.5。然后在室温下将偶合混合物搅拌过夜。

20 然后将反应混合物加热至 90 ℃，一次性加入氯化钙溶液（32 克氯化钙在 40 毫升水中），将混合物在 90 ℃再搅拌 3 小时。然后将混合物热过滤，产物用去离子水（1000 毫升）洗涤以除去氯化物，干燥得到 4.2 克黄色固体。