

公 告 本

申請日期	91.4.23.
案 號	91108333
類 別	C09B 67/22, C09D5/00

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

557319

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	色料組成物和添加色料之水基塗覆材料
	英 文	PIGMENT COMPOSITIONS AND PIGMENTED WATER-BASED COATING MATERIALS
二、發明 人	姓 名	(1)羅門·理茲 Roman LENZ (2)歐羅夫·沃崑斯特 Olof WALLQUIST
	國 籍	(1)瑞士 SWITZERLAND (2)瑞典 SWEDEN
	住、居所	(1)瑞士萊斯塔爾·泰葛登街40號 Tiergartenstrasse 40, 4410 Liestal, Switzerland (2)瑞士希威爾·史派希街34號 Spechtstrasse 34, 4106 Therwil, Switzerland
三、申請人	姓 名 (名稱)	瑞士商·席巴特製品化學股份有限公司 CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC.
	國 籍	瑞 士 SWITZERLAND
	住、居所 (事務所)	瑞士貝斯爾·克里貝克街141號 Klybeckstrasse 141, 4057 Basel, Switzerland
	代 表 人 姓 名	(1)尼可利·柯克 NICOLE KERKER (2)漢斯-彼得·威特林 HANS-PETER WITTLIN

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：

瑞士 國 (地區) 申請專利，申請日期： 案號： 2001,04,24 743/01
， ☒ 有 ☐ 無主張優先權

有關微生物已寄存於： 寄存日期： 寄存號碼：

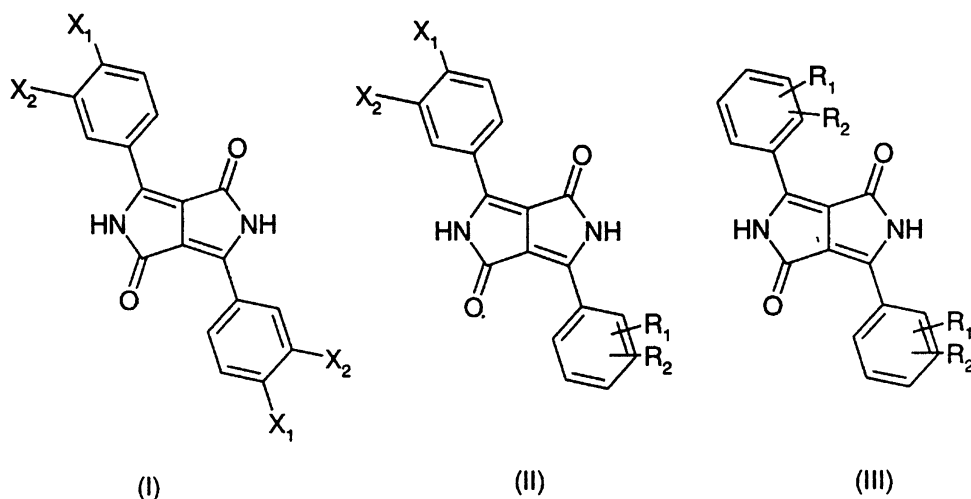
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝 訂 線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (1)

本發明係有關一種組成物，其包含水基塗覆材料及三元1,4-二酮-3,6-二苯基吡咯并[3,4-c]吡咯組成物，其包含化學式(I)、(II)及(III)之化合物



其中

X_1 及 X_2 每一者係個別為氫或氯，附帶條件係 X_1 及 X_2 不同時為氫，且

R_1 及 R_2 每一者係個別為氫、 C_1 - C_6 烷基、氯、溴、 C_1 - C_6 全氟烷基、 C_1 - C_6 烷氧基或未被取代或以 C_1 - C_6 烷基、氯、溴或以 C_1 - C_6 烷氧基取代之苯基，附帶條件係化學式(I)、(II)及(III)之化合物係不同，

且亦係有關其製備方法，及新穎之三元1,4-二酮-3,6-二苯基吡咯并[3,4-c]吡咯組成物，及其使用於高或低分子量材料之上色。

多年來，致力於表面塗覆物處理期間降低或避免溶劑流出(G. Wkiler之演講，Clariant GmbH，以水為媒介之OEM塗料之有機色料，1999年2月10至12日，於美國LA, New

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

線

五、發明說明 (2)

Orleans之“國際以水媒介之高固體及粉末塗覆物討論會”)。

EP-A-430 875揭示添加色料之水基塗覆材料，其含有磺基取代之1,4-二酮-3,6-二苯基吡咯并[3,4-c]吡咯或喹吡酮色料。以磺基衍生之1,4-二酮-3,6-二苯基吡咯并[3,4-c]吡咯具有其製備需要額外處理步驟之缺點。此外，因使用磺化試劑(諸如，發煙硫酸、硫酸、液態三氧化硫及氯磺酸)，由生態及工作保健觀點而言，磺基之引入係重要問題。

由G. Wilker之演講(參見上述之第371頁)可知1,4-二酮-3,6-二苯基吡咯并[3,4-c]吡咯(例如，三元二酮吡咯并吡咯混合物顏色指數P.R. 270及二酮吡咯并吡咯色料顏色指數P.R. 255)因其耐油劑噴射之差的牢度而對添加色料之水基塗覆材料係具很小之適合性。

某些三元1,4-二酮-3,6-二苯基吡咯并[3,4-c]吡咯組成物係已知且係描述於，例如，US 4 579 949，US 6 057 449，US 4 490 542，US 5 476 949及4 720 305。

US 4 579 949揭示一種三元1,4-二酮-3,6-二苯基吡咯并[3,4-c]吡咯組成物，其係自等莫耳量之4-氯苯并腈及3-氯苯并腈(範例34)或4-氯苯并腈及苯并腈(範例26)或4-甲基及4-氯-苯并腈(範例37)與琥珀酸二酯製備，且其後於酸存在中質子化並調節。

US 6 057 449揭示一種1,4-二酮-3,6-二苯基吡咯并[3,4-c]吡咯組成物，其係自4-氯苯并腈及3-氯苯并腈(範例42)，或4-氯苯并腈及苯并腈(範例34)，或3,4-二氯苯并腈及4-甲基苯并腈(範例47)，每一者係於等莫耳量之苯并腈

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

線

五、發明說明 (3)

內，與琥珀酸二酯且於結晶生成抑制劑存在中製得。

US 4 490 542之範例44揭示一種1,4-二酮-3,6-二苯基吡咯并[3,4-c]吡咯組成物，其係自等莫耳量之4-氯苯并腈及3,4-二氯苯并腈與溴乙酸酯且於Zn-Cu存在中製備。此1,4-二酮-3,6-二苯基吡咯并[3,4-c]吡咯組成物將聚氯乙烯染成紅色。再者，US 4 490 542之範例26揭示一種1,4-二酮-3,6-二苯基吡咯并[3,4-c]吡咯組成物，其係自等莫耳含量之4-氯苯并腈及4-甲基苯并腈與溴乙酸酯且於Zn-Cu存在中製備。

US 4 720 305之範例25, 26, 27揭示一種二元1,4-二酮-3,6-二苯基吡咯并[3,4-c]吡咯組成物，其係自等莫耳含量之4-氯苯并腈及3,4-二氯苯并腈且藉由與內醯胺反應而製得。

US 5 476 949之範例1揭示一種三元之1,4-二酮-3,6-二苯基吡咯并[3,4-c]吡咯組成物，其係自等莫耳含量之4-氯苯并腈及苯并腈且藉由與琥珀酸二酯反應製得，且其後於酸存在中質子化並調節。

本發明之目標係發現適於水基塗覆材料上色之含磺基色料之取代物。此色料較佳係被細微分割。包含此等色料之水基塗覆材料需具良好牢度性質之特徵，特別是耐油劑噴射及氣候之牢度，且較佳需展現高透明度及低螢光性。再者，此等色料可藉由一種簡單、對環境友善及經濟性之製備方法獲得，且需適於高或低分子量物料(特別是漆、印刷墨水、塑膠或纖維)上色。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

線

五、發明說明（ 4 ）

因此，於開始時界定之組成物已被發現。

本發明內容內之塗覆材料係，例如，塗料且特別是漆，例如，用於汽車工業。

水基塗覆材料含有水及聚合物。聚合物亦包含共聚物或聚合物及共聚物之混合物。例如，聚合物表示甲基丙烯酸酯、丙烯酸酯、聚氨基甲酸酯、聚酯或聚異氰酸酯或其混合物，諸如，丙烯/聚酯，亦為丙烯/膠乳及水溶性醇酸樹脂或環氧樹脂，其可與，例如，聚胺交聯，或聚乙醯乙酸酯/聚酮亞胺，且亦為聚羧酸鹽，例如，聚羧酸銨鹽或聚羧酸二烷基銨鹽，或聚羧酸單烷基銨鹽，或鹼性環氧樹脂/聚胺酸鹽，其中酸較佳係低分子量之酸，且亦為與不飽和脂肪酸酯之馬來酸酐加成物。有機塗覆物發展17,第27-29頁(1989)及US 4 489 135及US 4 558 090揭示，例如，水基塗覆材料。

水基塗覆材料一般含有60至90重量%之水及10至40重量%之聚合物或共聚物，添加之重量比例最高達100重量%。

本發明之較佳具體例係有關於一種組成物，其包含以聚酯/聚氨基甲酸酯及丙烯/膠乳為主之塗覆材料及三元1,4-二酮-3,6-二苯基吡咯并[3,4-c]吡咯組成物，其包含化學式(I)、(II)及(III)之化合物。

依據本發明之特別佳之組成物包含化學式(IV)、(V)及(VI)之三元1,4-二酮-3,6-二苯基吡咯并[3,4-c]吡咯組成物

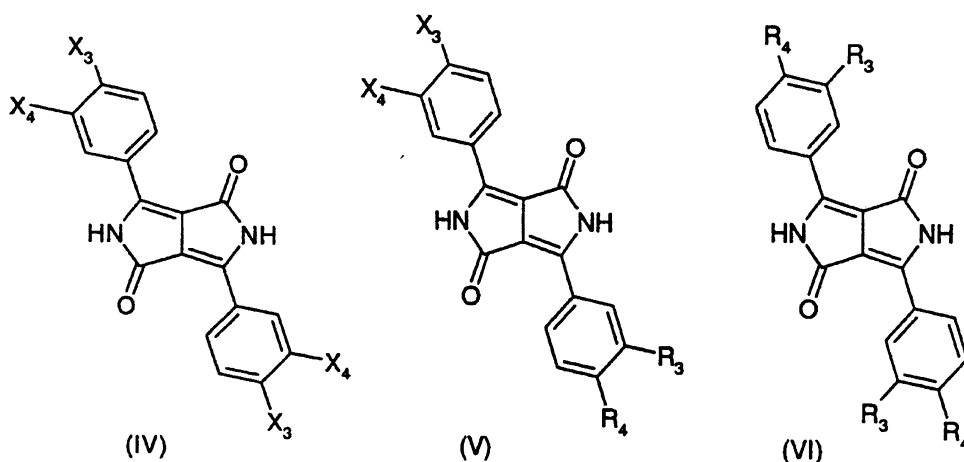
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

線

五、發明說明 (5)



其中

X₃及X₄每一者係個別為氫或氯，但X₁及X₂不同時為氫，且

R₃及R₄每一者具有如上對R₁及R₂界定之相同定義，附帶條件係化學式(IV)、(V)及(VI)之化合物係不同。

於本發明之特別佳之具體例，

X₃及X₄係氯，且

R₃及R₄每一者係個別具有與如上對R₁及R₂界定者相同之意義；R₃及R₄於每一者係個別為氫、甲基、三氟甲基、甲氧基、氯或未被取代之苯基，附帶條件係化學式(IV)、(V)及(VI)之化合物係不同。

於本發明之進一步特別佳之具體例，

X₃及X₄每一者係個別為氫或氯，X₃或X₄係氫，且

R₃及R₄於每一者係個別具有與如上對R₁及R₂界定者相同之意義；R₃及R₄於每一者係個別為氫、甲基、三氟甲基、甲氧基、氯或未被取代之苯基，附帶條件係化學式(IV)、(V)及(VI)之化合物係不同。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

線

五、發明說明 (6)

非常特別地，

X_3 及 R_3 係氫，且

X_4 及 R_4 係氯，

或

X_3 及 R_3 係氫，

X_4 係氯，且

R_4 係苯基，

或

X_3 及 X_4 係氯，

R_3 係氫，且

R_4 係甲基，

或

X_3 及 X_4 係氯，

R_3 係氫，且

R_4 係氯，

或

X_3 及 X_4 係氯，

R_3 係氫，且

R_4 係苯基。

亦發現包含化學式(VII)、(VIII)及(IX)之化合物之新
穎之三元1,4-二酮-3,6-二苯基吡咯并[3,4-c]吡咯組成物

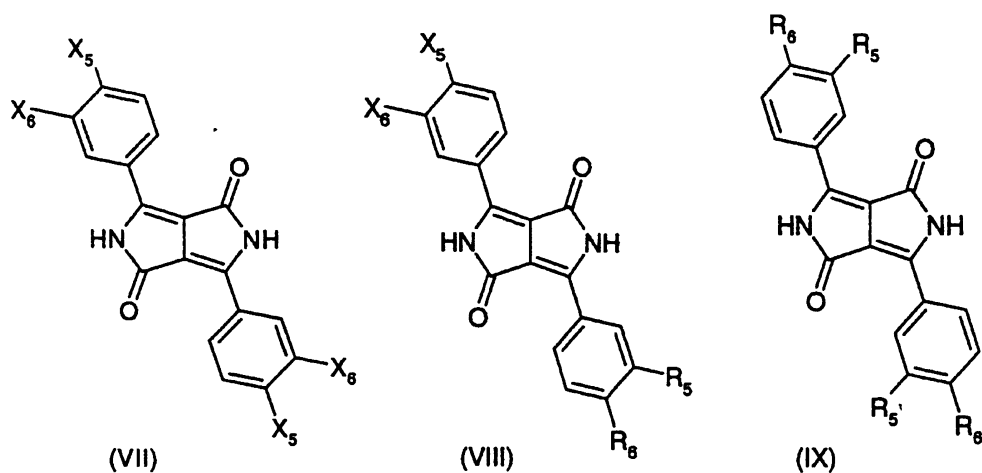
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

線

五、發明說明 (7)



其中

X_5 係氫且 X_6 係氯，且

R_5 及 R_6 每一者係個別為氫、 C_1 - C_6 烷基、氯、溴、 C_1 - C_6 全氟烷基、 C_1 - C_6 烷氧基或未被取代或以 C_1 - C_6 烷基、氯、溴或以 C_1 - C_6 烷氧基取代之苯基；特別是氫、甲基、甲氧基、第三丁基、三氟甲基、氯或未被取代之苯基，

更特別地， R_5 係氫且 R_6 係未被取代之苯基或氯，且

非常特別地， R_5 係氫且 R_6 係未被取代之苯基，附帶條件係化學式(VII)、(VIII)及(IX)之化合物係不同，或

X_5 及 X_6 係氯，且

R_5 及 R_6 每一者係個別為氫、 C_1 - C_6 烷基、氯、溴、 C_1 - C_6 全氟烷基、 C_1 - C_6 烷氧基或未被取代或以 C_1 - C_6 烷基、氯、溴或以 C_1 - C_6 烷氧基取代之苯基，附帶條件係包含其中 X_5 、 X_6 及 R_6 係氫且 R_5 係氫之化學式(VII)、(VIII)及(IX)之化合物之組成物被排除，且特別地， R_5 係氫、甲基、甲氧基、第三丁基、三氟甲基、氯或未被取代之苯基，且 R_6 係氫或未被取代之苯基或氯，更特別地， R_5 係氫且 R_6 係氯，但附帶

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (8)

條件係化學式(VII)、(VIII)及(IX)之化合物係不同，或

X_5 係氯，且

R_5 及 R_6 係氫，且

R_6 係被取代或未被取代之苯基，附帶條件係化學式(VII)、(VIII)及(IX)之化合物係不同。

再者，化學式(VII)、(VIII)及(IX)之化合物之用於高或低分子量之材料上色，及其製備方法已被發現。

亦發現一種包含化學式(VII)、(VIII)及(IX)之化合物之三元1,4-二酮-3,6-二苯基吡咯并[3,4-c]吡咯組成物，其中

X_5 及 X_6 係氯，

R_5 係氫，且

R_6 係氯，此組成物不會造成紅色染料；較佳地，具有 $h>39$ 之色角 h 之染料被獲得(色角 h 係於Commission Internationale de l'Eclairage之 L^*C^*h 系統定義， L^* 係亮度測量，且 C^* 係飽和度測量)。

染料係依據，例如，本發明之範例1h製備。

亦發現一種包含化學式(VII)、(VIII)及(IX)之化合物之三元1,4-二酮-3,6-二苯基吡咯并[3,4-c]吡咯組成物，

其中

X_5 係氯且 R_6 係甲基，且

X_6 及 R_5 係氫，此組成物造成透明染料，特別是相較於US 4 490 542之範例26而具有 >5 之相對透明度 ΔTr 。較佳地，此組成物具有 $<0.1 \mu$ (特別是小於 0.08μ)之顆粒尺寸。

五、發明說明（ 9 ）

透明染料係，例如，依據本發明之範例1h製備。

依據本發明之染料包含依據本發明之組成物及高或低分子量之材料。

C₁-C₆烷基係甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、正戊基、第二戊基、第三戊基、己基、2,2'-二甲基丁基。

C₁-C₆烷氧基係甲氧基、乙氧基、丙氧基、異丙氧基、正丁氧基、第二丁氧基、第三丁氧基、正戊氧基、第二戊氧基、第三戊氧基、己氧基、2,2'-二甲基丁氧基。

本發明亦有關於一種製備依據本發明之包含水基塗覆材料及包含化學式(I)、(II)及(III)之化合物之三元1,4-二酮-3,6-二苯基吡咯并[3,4-c]吡咯組成物之組成物之方法，其中包含化學式(I)、(II)及(III)之化合物之三元1,4-二酮-3,6-二苯基吡咯并[3,4-c]吡咯組成物與水基塗覆材料係彼此接觸。

三元1,4-二酮-3,6-二苯基吡咯并[3,4-c]吡咯組成物及水基塗覆材料一般係藉由慣用之混合方法接觸。

於較佳具體例中，三元1,4-二酮-3,6-二苯基吡咯并[3,4-c]吡咯組成物係藉由分散作用併入塗覆材料內。

若有的話，進一步之添加劑可於此分散操作之前、期間或之後添加至塗覆材料。

進一步添加劑之例子包含黏著劑、溶劑，特別是水溶性溶劑及溶解助劑，及非揮發性之組份或質地輔助劑。

作為水溶性溶劑，一般係使用二醇單醚，諸如，乙二

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

線

五、發明說明 (10)

醇單甲基、單乙基或單丁基醚，及乙二醇、二乙撐二醇、丙二醇，脂族醇，諸如，乙醇、丙醇、丁醇、異丁醇或戊醇，酮，例如，甲基乙基酮、甲基異丁基酮或二丙醇醇，及N,N'-二甲基甲醯胺或N-甲基吡咯烷酮。

非揮發性組份一般係，例如，分散劑、助劑、光安定劑、抗氧化劑及無機色料，諸如，黑色料，及金屬顆粒或粉末，諸如，鋁粉末或銅粉末或雲母。

適當之質地改質劑包含，例如，具至少12個碳原子之脂肪酸，特別是諸如，硬脂酸或山嶺酸醯胺，硬脂酸或山嶺酸之鹽類，諸如，鎂、鋅或鋁之硬脂酸鹽或山嶺酸鹽，及四級銨化合物，特別是諸如，三(C₁-C₄)烷基苯甲基銨鹽，例如，三甲基-、三乙基-、三正丙基-、三異丙基-、三正丁基-、三第二丁基-及三第三丁基-之苯甲基-銨鹽，及塑化劑，諸如，環氧化黃豆油、蠟，諸如，聚乙烯蠟，樹脂酸，諸如，松香酸、松香皂、氫化或二聚化之松香，(C₁₂-C₁₈)石蠟二磺酸、烷基酚及醇，諸如，硬脂醇。亦適合者係月桂胺及硬脂胺，及脂族1,2-二醇，諸如，1,2-十二烷二醇。

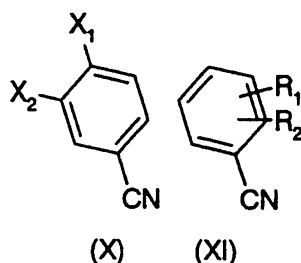
較佳之質地改良劑係月桂胺及硬脂胺、脂族1,2-二醇、硬脂酸及其醯胺、鹽及酯，環氧化黃豆油、蠟及樹脂酸。

依據本發明之1,4-二酮-3,6-二苯基吡咯并[3,4-c]吡咯組成物之製備一般係以相似於US 4 579 949或US 5 476 949所述之方法藉由使不同之被取代苯并腈與琥珀酸二酯反應而完成。

五、發明說明 (11)

因此，本發明係有關一種製備依據本發明之包含化學式(I)、(II)、(III)及(VII)、(VIII)及(IX)之色料之1,4-二酮-3,6-二苯基吡咯并[3,4-c]吡咯組成物之方法，其係藉由於升高溫度及鹼存在之有機溶劑使琥珀酸二酯與二不同之被取代之苯并腈反應以形成色料鹽懸浮液，及其後釋出三元1,4-二酮-3,6-二苯基吡咯并[3,4-c]吡咯組成物，其中

a)二不同之化學式(X)及(XI)之被取代之苯并腈



其中

X_1 及 X_2 與 R_1 及 R_2 係如上對化學式(I)、(II)及(III)之化合物所界定，以99.9至0.1莫耳%之化學式(X)之苯并腈對0.1至99.9莫耳%之化學式(XI)之苯并腈之範圍之莫耳比例反應，以形成色料鹽，及

b)然後，處理步驟a)之色料鹽被質子化，且依據本發明方法之較佳具體例中，

c)其後被調節。

有機溶劑內之腈之總濃度一般係自5莫耳/升至0.5莫耳/升之範圍選擇。

鹼對琥珀酸二酯之莫耳比例一般係0.1至10莫耳之鹼對1莫耳琥珀酸二酯之範圍。

所選壓力較佳係大氣壓力。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

製

訂

線

五、發明說明 (12)

處理步驟a)之反應溫度一般係60至140℃之範圍，較佳係80至120℃之範圍。

處理步驟a)之反應期一般係依所選溫度而選擇。其一般係30分鐘至20小時之範圍。

若有的話，0.1至10.0重量%(特別是0.2至5.0重量%，以腈之總量計算)之含量之額外之化學式(X)之結構不同之腈可被添加。有機溶劑可為，例如，極性、非極性、質子或非質子之有機溶劑。詳言之，可作為溶劑係，例如，醚，諸如，四氫呋喃，二噁烷或二醇醚，諸如，乙二醇甲基醚，乙二醇乙基醚，二乙撐二醇單甲基醚或二乙撐二醇單乙基醚，或芳香族烴，諸如，苯或烷基-，烷氧基-或鹵基-取代之苯，諸如，甲苯，二甲苯，苯甲醚或氯苯，二氯-或三氯-苯，N,N'-二甲基乙醯胺，N-甲基吡咯烷酮，或芳香族N-雜環，諸如，吡啶，皮考啉或喹啉，或醇，諸如，一級，二級及三級之醇，諸如，甲醇，乙醇，丙醇，異丙醇，第三丁醇，戊醇，第二戊醇或第三戊醇，及乙二醇或丙二醇。此溶劑亦可以混合物之形式使用。

可被使用作為鹼係，例如，鹼金屬，諸如，鋰，鈉或鉀，及其氫氧化物，諸如，鋰，鈉或鉀之氫氧化物，或其鹼金屬醯胺，諸如，鋰，鈉或鉀之醯胺，或其鹼金屬氫化物，諸如，鋰，鈉或鉀之氫化物，或其鹼金屬醇，特別是C₄-C₁₀烷之醇，例如，鈣，鎂，鋰，鈉或鉀之第三丁醇，第三戊醇，2-甲基-2-戊醇，3-甲基-3-戊醇及3-乙基-3-戊醇。

琥珀酸二酯係對稱或未對稱之二酯，較佳係對稱二

五、發明說明 (13)

酯。較佳係使用琥珀酸二烷基酯，諸如，琥珀酸二(C₁-C₁₂烷基)酯，較佳係琥珀酸二(C₁-C₈烷基)酯，且特別是琥珀酸二(C₁-C₅烷基)酯，及琥珀酸二芳基酯及琥珀酸單芳基單烷基酯，其中芳基可為未被取代或藉由，例如，一或二個鹵素基、C₁-C₆烷基或C₁-C₆烷氧基取代。芳基較佳係苯基。

特別佳係琥珀酸二酯，諸如，琥珀酸之二甲基酯、二乙基酯、二丙基酯、二丁基酯、二戊基酯、二庚基酯、二辛基酯、二異丙基酯、二庚基酯、二第二丁基酯、二第三丁基酯、二第三戊基酯、二[1,1-二甲基丁基]酯、二[1,1,3,3-四甲基丁基]酯、二[1,1-二甲基戊基]酯、二[1-甲基-1-丁基]酯、二[1,1-二甲基戊基]酯、二[1-甲基-1-乙基-丁基]酯、二[1,1-二乙基丙基]酯、二苯基酯、二[4-甲基苯基]酯、二[2-甲基苯基]酯、二[4-氯苯基]酯、二[2,4-氯苯基]酯或單乙基單苯基酯。

上示之琥珀酸二酯係已知化合物，其一些係可購得。處理步驟a)獲得之色料鹽一般係於水及/或醇(較佳係水/醇混合物)中質子化。

水/醇混合物可以任何所欲混合比例使用。已證明有利地係使用90-20:10-80體積%(較佳係90-30:10-70體積%，且特別是85-40:15-60體積%)之比例之水及醇之混合物。特別佳係5:1體積比例之又及甲醇之混合物。亦證明有利地使用，例如，5至20份重量之含量(以1份重量之色料鹽為基準計)之水及醇之混合物。

若有的話，色料鹽於比水或醇更強之酸存在中質子

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

線

五、發明說明 (14)

化。此相對較強之酸被添加至水/醇混合物或色料鹽及水/醇混合物之混合物。較佳係於未添加相對較強之酸時進行質子化。

依溫度及起始材料而定，酸係有利地以0.5至3當量(較佳係1至2當量，其係以鹼為基準計)之含量使用，特別是足以調節終止時獲得 $\text{pH}<7$ 之量。

處理步驟b)之質子化期間之溫度一般係 -20 至 50°C 之範圍，較佳係 0 至 50°C 之範圍，且特別是 15 至 50°C 之範圍。

質子化時間一般係依所選溫度而選擇。其一般係10分鐘至2小時。

對於質子化反應，其可將色料鹽添加至水及/或醇，且若有的話，添加至相對較強之酸，或使色料鹽及相對較強之酸同時添加至水及/或醇，或於將色料添加至水及/或醇後添加相對較強之酸。色料鹽較佳係排放至水/醇之混合物。已證明有利地係緩慢添加色料鹽。

作為本對較強之酸，可使用，例如，無機酸，例如，氫氯酸、磷酸及特別是硫酸，或特別是脂族或芳香族之有機羧酸或磺酸，例如，甲酸、丙酸、丁酸、己酸、草酸、苯甲酸、苯基乙酸、苯磺酸、對-甲苯磺酸，且特別是乙酸，或上述酸之混合物。

已證明有利地係於質子化後進行調節。

處理步驟c)之調節期間之溫度一般係 -20 至 100°C 之範圍，較佳係 0 至 100°C 之範圍，且特別是 15 至 80°C 之範圍。

調節之時間一般係依所選溫度而選擇。其一般係10分

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

線

五、發明說明 (15)

鐘至48小時之範圍。

於依據本發明方法之特別佳具體例中，色料鹽係於-20至50°C之溫度排放至水及/或醇，若有的話，係於相對較強之酸存在中，且於-20至100°C(較佳係0至80°C，特別是15至80°C之範圍)之溫度處理10分鐘至48小時。

依據本發明之方法之另一變化係有關於相對較強之酸存在中質子化，且進一步之變化係無酸之質子化。

依所欲用途而定，有利地係使依據本發明之1,4-二酮-3,6-二苯基吡咯并[3,4-c]吡咯組成物接受後處理。

例如，後處理可被用以影響色料顆粒之形式。細微之色料顆粒可藉由，例如，具有或未具有鹽之乾燥研磨，藉由溶劑研磨或水性研磨或藉由鹽捏合及藉由酸性或鹼性之再沈澱而製得。

後處理亦可被用以製備色料，其造成透明或不透明之染料。若不透明之色料形式係所欲，其一般證明有利地係於具有或不具有鹼之水及/或有機溶劑中進行熱後處理，選擇性係於加壓下為之。較佳係使用有機溶劑，諸如，以鹵素原子、烷基或硝基取代之苯，諸如，二甲苯、氯苯、鄰-二氯苯或硝基苯，及吡啶鹼，諸如，吡啶、甲基吡啶或喹啉，及酮，諸如，環己酮，或醇，諸如，異丙醇、丁醇或戊醇，及醚，諸如，乙二醇單甲基或單乙基醚，或醃胺，諸如，N,N'-二甲基甲醃胺或N-甲基吡咯烷酮，及二甲基硫氧化物或環丁碼。亦可能於水中(選擇性於加壓下)，於有機溶劑存在中及/或添加表面活性物質進行後處理。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

線

五、發明說明（ 16 ）

若透明色料形式係所欲的，色料懸浮液可於質子化後調節，例如，如US 5 476 949所述。

依據本發明之方法之特別具體例係有關於包含製備化學式(VII)、(VIII)及(IX)之化合物之三元1,4-二酮-3,6-二苯基吡咯并[3,4-c]吡咯組成物，其中

X₅及X₆係氯，

R₅係氫，且

R₆係氯，此組成物造成非紅色之染料，及

包含化學式(VII)、(VIII)及(IX)之化合物之三元1,4-二酮-3,6-二苯基吡咯并[3,4-c]吡咯組成物，其中

X₅係氯且R₆係甲基，且

X₆及R₅係氫，此組成物造成透明染料，特別是相較於US 4 490 542之範例26或US 4 579 949之範例37而言係具有 $\Delta Tr > 5$ 之相對透明度。

依據本發明之方法之較佳具體例係有關於3,4-二氯苯并腈及4-氯苯并腈之反應，

或

3-氯苯并腈及4-氯苯并腈之反應，

或

3-氯苯并腈及4-苯基苯并腈之反應，

或

3,4-二氯苯并腈及4-甲基腈之反應，

或

3,4-二氯苯并腈及3-甲基苯并腈之反應，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

線

五、發明說明 (17)

或

4-氯苯并腈及4-甲基苯并腈之反應，

於每一情況中，係99.9至0.1:0.1至99.9莫耳%之莫耳比例。

依據本發明之方法之特別佳之具體例係有關於3,4-二氯苯并腈及4-氯苯并腈之反應，

或

3-氯苯并腈及4-氯苯并腈之反應，

或

3-氯苯并腈及4-苯基苯并腈之反應，

或

3,4-二氯苯并腈及4-甲基苯并腈之反應，

或

3,4-二氯苯并腈及3-甲基苯并腈之反應，

或

4-氯苯并腈及4-甲基苯并腈之反應，

於每一情況中，係80至20:20至80莫耳%之莫耳比例。

依據本發明之方法之特別佳之具體例係有關於45至55莫耳%之3,4-二氯苯并腈與45至55莫耳%4-氯苯并腈之反應，

或

45至75莫耳%之3-氯苯并腈與25至55莫耳%4-氯苯并腈之反應，

或

五、發明說明 (18)

45至55莫耳%之3-氯苯并腈與45至55莫耳%4-苯基苯并腈之反應，

或

45至55莫耳%之3,4-二氯苯并腈與45至55莫耳%4-甲基苯并腈之反應，

或

45至55莫耳%之3,4-二氯苯并腈與45至55莫耳%3-甲基苯并腈之反應，

或

75至65莫耳%之4-氯苯并腈與25至35莫耳%4-甲基苯并腈之反應。

本發明之進一步變化係有關於一種製備1,4-二酮-3,6-二苯基吡咯并[3,4-c]吡咯組成物之方法，其中：

個別之化學式(I)、(II)、(III)或(VII)、(VIII)及(IX)之1,4-二酮-3,6-二苯基吡咯并[3,4-c]吡咯

-係於極性有機溶劑內接觸，較佳係藉由於其沸點攪拌，或

-係於鹼金屬醇化物、鹼金屬氫氧化物或四級銨化合物存在中於極性有機溶劑中再沈澱，或

-係以酸處理及藉由以水稀釋而沈澱，或

-接受密集之研磨或捏合及選擇性地同時或於其後於水及/或有機溶劑中再結晶。

個別之1,4-二酮-3,6-二苯基吡咯并[3,4-c]吡咯可藉由慣用方法製備，例如，US 4 579 949所述。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (19)

若有的話，如上界定之質地改良劑可被添加至依據本發明之1,4-二酮-3,6-二苯基吡咯并[3,4-c]吡咯組成物。

此等添加劑可於其製備之前、期間或之後以0.05至20重量%(較佳係1至10重量%，其係以依據本發明之組成物為基準計)之量添加。

於本發明之較佳具體例中，依據本發明之1,4-二酮-3,6-二苯基吡咯并[3,4-c]吡咯組成物可藉由依據上述之依據本發明之方法之一者製備而獲得。

非常特別佳係化學式(VII)、(VIII)及(IX)之1,4-二酮-3,6-二苯基吡咯并[3,4-c]吡咯組成物，其中

X_5 及 R_5 係氫，

R_5 及 X_6 係氫，

或

X_5 及 X_6 係氯，

R_5 係氫，且

R_6 係氯，

或

X_6 係氯，

R_6 係苯基，且

X_5 及 R_5 係氫，

其係藉由依據上述之依據本發明之方法製備及選擇性地依據上述之依據本發明之方法之一者調節而獲得。

包含水基塗覆材料及包含化學式(I)、(II)及(III)之化合物之三元1,4-二酮-3,6-二苯基吡咯并[3,4-c]吡咯組成物之

五、發明說明 (20)

依據本發明之組成物係特別用於製備於所謂之底塗覆物/光面塗覆物系統(例如，二層金屬塗料)中之底塗覆物(例如，金屬塗料)。

若有的話，底塗覆物/光面塗覆物系統另外包含以溶劑為主之黏著劑系統，例如，丙烯、醇酸、聚氨基甲酸酯、環氧、酚醛、蜜胺、尿素、聚酯及纖維素之酯樹脂或其混合物。

作為光面塗覆物之較佳黏著劑係可熱固化之丙烯/蜜胺、醇酸/蜜胺或丙烯/氨基甲酸酯之樹脂混合物。本發明係有關於使用包含水基塗覆材料及三元1,4-二酮-3,6-二苯基吡咯并[3,4-c]吡咯組成物之依據本發明之組成物製備底塗覆物，特別是水性底塗覆物。

塗覆物之厚度可依所欲變化，且係依應用而定；塗覆物可具有，例如，3至60 μm 之厚度。

本發明亦係有關包含依據本發明之水基塗覆材料及依據本發明之三元1,4-二酮-3,6-二苯基吡咯并[3,4-c]吡咯組成物之底塗覆物，特別是金屬塗料。

底塗覆物一般係30至60 μm 厚。

塗覆物可具有二或更多層，例如，當用於汽車工業時。於此情況，底塗覆物係以一或多層光面塗覆物覆蓋。

所有層且特別是光面塗覆物可含有添加劑，諸如，光安定劑、紫外線安定劑及抗氧化劑。

本發明亦係有關一種製備底塗覆物之方法，其包含對基材施用包含依據本發明之水基塗覆材料及包含化學式

五、發明說明 (21)

(I)、(II)及(III)之化合物之依據本發明之三元1,4-二酮-3,6-二苯基吡咯并[3,4-c]吡咯組成物之依據本發明之組成物(特別是依據本發明之均質化組成物)。

包含水基塗覆材料及包含化學式(I)、(II)及(III)之化合物之三元1,4-二酮-3,6-二苯基吡咯并[3,4-c]吡咯組成物之依據本發明之組成物可藉由，例如，上漿、滾筒塗敷、噴灑、浸漬或盤旋塗覆施用至基材，及完全固化。

基材有利地係，例如，木材、塑膠、礦物撐體，且特別是金屬表面。

包含水基塗覆材料及包含化學式(I)、(II)及(III)之化合物之三元1,4-二酮-3,6-二苯基吡咯并[3,4-c]吡咯組成物之依據本發明之組成物能以透明或不透明之染料獲得。透明染料係較佳。

於某些情況，可證明有利地係使1,4-二酮-3,6-二苯基吡咯并[3,4-c]吡咯組成物與其它有機及/或無機之色料或染料混合。

亦有利地係使閃爍之色料與依據本發明之二酮吡咯并吡咯組成物混合。一般使用之閃爍色料之例子係所謂之“珍珠素”二氧化鈦/雲母色料，其亦可含有其它具顏色之金屬氧化物，諸如，鐵、鈷、錳或鉻之氧化物，及鋁粉末或銅粉末及雲母。

三元1,4-二酮-3,6-二苯基吡咯并[3,4-c]吡咯組成物有利地係以0.1至20重量%(較佳係0.5至10重量%，其係以乾燥塗覆物層為基準計)之濃度存在於依據本發明之組成物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

線

五、發明說明 (22)

本發明亦係有關包含水基塗覆材料及三元1,4-二酮-3,6-二苯基吡咯并[3,4-c]吡咯組成物之底塗覆物。

本發明亦係有關二層金屬塗料，其係由依據本發明之底塗覆物及光面塗覆物所組成。

包含依據本發明之三元1,4-二酮-3,6-二苯基吡咯并[3,4-c]吡咯組成物之表面塗覆物之特性係耐油劑噴射及/或氣候之優異牢度。

為決定耐油劑噴射之牢度，含有依據本發明之三元1,4-二酮-3,6-二苯基吡咯并[3,4-c]吡咯組成物之測試層(如範例3a及4d所述)係以比色法相對於參考層而測量，及顏色偏差值係以 ΔE 表示。

ΔE 係 Commission Internationale de l'Eclairage 之 L^*C^*h 顏色系統界定之色差測量。

依據本發明之表面塗覆物較佳係具有少於6之 ΔE (特別是少於4之 ΔE ，且更特別係少於3之 ΔE ，特別係少於1.5之 ΔE)之耐油劑噴射之牢度。

為決定耐氣候之牢度，風化樣品係以比色法相對於未風化之參考樣品測量，如範例3b及4e所述，且顏色偏差值係以 ΔE 表示。耐氣候牢度性質係於4000小時後決定。

本發明之進一步較佳具體例係有關於依據本發明之表面塗覆物，其於4000小時後之耐氣候牢度係少於5之 ΔE ，特別是少於3之 ΔE ，且更特別係少於2之 ΔE 。

本發明之特別佳具體例係有關於依據本發明之表面塗覆物，其具有 ΔE 少於4之耐油劑噴射牢度及 ΔE 少於3之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (23)

於4000小時後之耐氣候牢度。

再者，本發明係有關於使用包含化學式(I)、(II)、(III)及(VII)、(VIII)與(IX)之化合物之依據本發明之三元1,4-二酮-3,6-二苯基吡咯并[3,4-c]吡咯組成物使低或高分子量之有機材料上色，特別是將其用於製備塗料、印刷墨水、礦物油、潤滑油脂或蠟之墨水或著色劑，或著色或上色之塑膠、非衝擊印刷材料、濾色器、化妝品、調色劑。

本發明之進一步較佳具體例係有關於使用包含化學式(VII)、(VIII)與(IX)之化合物之三元1,4-二酮-3,6-二苯基吡咯并[3,4-c]吡咯組成物，其中

X_5 及 X_6 係氯，

R_5 係氫，且

R_6 係氯，此組成物不會造成紅色染料，及

包含化學式(VII)、(VIII)與(IX)之化合物之三元1,4-二酮-3,6-二苯基吡咯并[3,4-c]吡咯組成物，其中

X_5 係氯且 R_6 係甲基，且

X_6 及 R_5 係氫，此組成物造成透明染料，特別是相較於US 4 490 542之範例26或US 4 579 949之範例37具有 >5 之相對透明度 ΔTr ，

使低或高分子量之有機材料上色。

若有的話，此合成獲得之產物可被轉化成分散物形式。此可以本身係已知之方式達成。依化合物及所欲用途而定，被證明有利地係使用著色劑作為調色劑或以配製品使用。低分子量有機材料可為，例如，礦物油、潤滑油脂

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

線

五、發明說明 (24)

或蠟。

具有 10^4 至 10^8 克/莫耳之分子量(Mw)之高分子量材料可為，例如，合成及/或天然之物質，例如，天然樹脂或乾燥油、橡膠或乾酪素，或改質之天然物質，諸如，氯化橡膠、油改質之醇酸樹脂、纖維素黏液，或纖維素醚或酯，諸如，乙基纖維素、纖維素之乙酯、丙酯或丁酯，纖維素乙醯丁酯及硝基纖維素，但特別是完全合成之有機聚合物(熱固性塑膠及熱塑性材料)，其可藉由聚合反應(例如，藉由聚縮合反應或聚加成反應)獲得。

此類聚合物包含，例如，聚烯烴(諸如，聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯)，及被取代之聚烯烴(諸如，如氯乙烯、乙酸乙烯酯、苯乙烯、丙烯腈、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯之單體之聚合反應產物)，氟化聚合反應產物(諸如，聚氟乙烯或聚三氟一氯乙烯或四氟乙烯/六氟丙烯混合之聚合反應產物)，及該單體之共聚合反應產物。聚丙烯係較佳。

由聚加成及聚縮合之樹脂之範圍，其可使用，例如，甲醛與酚之縮合產物，所謂之酚醛塑料，及甲醛及尿素或硫代尿素之縮合產物；及蜜胺，所謂之胺基塑料；及作為表面塗覆樹脂之聚酯，其可飽和(諸如，醇酸樹脂)，或不飽和(諸如，馬來樹脂)；及線性聚酯、聚碳酸酯、聚苯撐氧化物或矽酮，及矽酮樹脂。

高分子量有機材料亦可為部分結晶或非結晶之塑料，諸如，LLDPE(線性低密度聚乙烯)。“部份結晶塑料”被瞭解係指固化時形成小結晶核或聚結物(例如，球粒或四

五、發明說明 (25)

尖體)之塑料，包含僅於成核劑(例如，有機色料)存在時如此之材料。

塑料可為具 10^4 至 10^8 克/莫耳(較佳係 10^5 至 10^7 克/莫耳)之分子量(Mw)之熱塑性高分子量有機材料。若塑膠係部份結晶，其一般具有10至99.9%(特別是40至99%，更特別係80至99%)之結晶度(Xc)。較佳之部份結晶塑料係乙烯、丙烯、丁烯、苯乙烯及/或二乙烯基苯(特別是 α -烯烴)之同聚物、嵌段或無規之共聚物及三元聚合物，諸如，HDPE(高密度聚乙烯)、LDPE(低密度聚乙烯)、聚丙烯及聚苯乙烯，及聚酯，諸如，聚對苯二甲酸乙二酯(PET)及熱塑性離聚物。特別較佳之部份結晶塑料係聚烯烴，特別是高密度聚乙烯及聚丙烯。部份結晶塑料亦可選擇性包含慣用含量之添加劑，例如，安定劑、光學增艷劑、填料及/或潤滑劑。

該高分子量化合物可個別或混合地以塑膠塊體、熔融物或紡絲溶液形式存在。其亦可為其單體之形式或溶解形式之聚合態，作為表面塗覆物或印刷墨水之膜形成劑或黏著劑，例如，沸騰之亞麻籽油、硝基纖維素、醇酸樹脂、蜜胺樹脂及尿素-甲醛樹脂或丙烯樹脂。本發明亦係使用依據本發明之化學式(VII)、(VIII)、(IX)之1,4-二酮-3,6-二苯基吡咯并[3,4-c]吡咯組成物製備層合印刷、墨水，用於印刷方法之印刷墨水，用於橡皮版印刷，篩網印刷，包裝印刷，安全彩色印刷，凹雕印刷或膠版印刷，用於印刷初步階段及織物印刷，用於辦公室或家用或製圖應用，例如，紙製物件，白紙板，原子筆，毛氈筆，纖維尖筆，卡紙，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (26)

木材，木材染料，金屬，印台或擊打式印刷方法(使用擊打式印刷之墨水帶)之墨水，表面塗覆物之製備，工業或商業用途，織物裝飾及工業標示，盤旋塗覆或粉末塗覆或汽車塗飾，高固體(低溶劑)水可稀釋及/或金屬性之塗料或水性塗料之上色配方物，較佳之透明底漆；礦物油之製造，潤滑油脂或蠟，塗覆物、纖維或成形基材之著色塑膠之製備，用於數位印刷之非擊打式印刷材料之製造，熱蠟轉移印刷，噴墨印刷或熱轉移印刷，及聚合物彩色顆粒、調色劑、乾式影印調色劑、液態影印調色劑或電子照相調色劑之製備。

本發明亦係有關包含高分子量有機材料及著色有效量之依據本發明之組成物之墨水。

製備墨水之方法(特別是噴墨印刷)一般係已知且係描述於，例如，US 5 106 412。墨水可藉由，例如，使依據本發明之1,4-二酮-3,6-二苯基吡咯并[3,4-c]吡咯組成物與聚合分散劑摻合而製備。依據本發明之1,4-二酮-3,6-二苯基吡咯并[3,4-c]吡咯組成物與聚合分散劑之摻合較佳係依據一般已知之摻合方法完成，諸如，攪拌或混合，使用摻合裝置(諸如，Skandex, Dispermat or Rollbock)，且例，商品名Ultra-Turrax®之強化混合器係特別被推薦。

當依據本發明之1,4-二酮-3,6-二苯基吡咯并[3,4-c]吡咯組成物與聚合分散劑摻合時，有利地係使用有機溶劑，特別是水可互溶之有機之極性、質子或非質子之溶劑，例如，醇或酮。

五、發明說明 (27)

依據本發明之1,4-二酮-3,6-二苯基吡咯并[3,4-c]吡咯組成物相對於墨水之重量比例係於0.0001至75重量%(特別是0.001至50重量%,以墨水之總重量為基準計)之範圍有利地選擇。

因此,本發明亦係有關於一種製備墨水之方法,其包含使高分子量有機材料與著色有效量之依據本發明之1,4-二酮-3,6-二苯基吡咯并[3,4-c]吡咯組成物摻合在一起。

本發明亦係有關於著色劑(特別是塗料),包含高分子量有機材料及/或水可稀釋之黏著劑系統及著色有效量之依據本發明之1,4-二酮-3,6-二苯基吡咯并[3,4-c]吡咯組成物。

本發明亦係有關於一種製備著色劑(特別是塗料)之方法,包含高分子量有機材料及/或水可稀釋之黏著劑系統及著色有效量之依據本發明之1,4-二酮-3,6-二苯基吡咯并[3,4-c]吡咯組成物。

本發明亦係有關於著色之塑料或聚合物彩色顆粒,包含高分子量有機材料及著色有效量之依據本發明之1,4-二酮-3,6-二苯基吡咯并[3,4-c]吡咯組成物。

本發明亦係有關於一種製備著色塑料或聚合物彩色顆粒之方法,特別是製備本體著色塑料,包含使高分子量有機材料及著色有效量之依據本發明之組成物混合在一起。

使用依據本發明之1,4-二酮-3,6-二苯基吡咯并[3,4-c]吡咯組成物使高分子量有機物質著色係藉由,例如,使此

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

線

五、發明說明 (28)

一著色劑(選擇性地係濃色體形式)與此等基材使用軋式製粉機或混合或研磨之裝置進行，結果係著色劑被溶解或細微分散於高分子量材料內。依據本發明之組成物一般可與塑膠顆粒或粉末混合及/或擠塑。若有的話，混合物可於擠塑器內處理形成纖維、薄膜或顆粒。

然後，具混合著色劑之高分子量有機材料依據本身已知之方法處理，例如，壓延、壓縮模製、擠塑、塗覆、紡製、鑄製或射出成型，藉此，著色材料獲得其最後形狀。著色劑之混合亦可於實際處理步驟前立即進行，例如，藉由使依據本發明之粉狀著色劑及同時之顆粒狀高分子量有機材料及選擇性之額外組份連續地直接饋至擠塑器之輸入區域內，其間混合作用係於處理前立即發生。但是，一般較佳係事先使著色劑混入高分子量有機材料，因為更均勻之結果可被達成。

因此，本發明之進一步變化係有關於一種製備塑料(較佳係本體著色塑料，更特別係部分結晶塑料)之方法，其係於射出成型方法中使依據本發明之1,4-二酮-3,6-二苯基吡咯并[3,4-c]吡咯組成物與塑料模製。

射出成型配方物之組份可於被饋入射出成型機前預先混合，或另外地，其可同時被個別饋入。其亦可預先混合二或更多之組份(及，若有的話，添加劑)，然後使混合物與其它組份(其可被個別使用或相似地預先混合)一起被饋入射出成型機內。

於依據本發明之方法之特殊變化中，此方法係以濃色

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

線

五、發明說明 (29)

體完成。

濃色體內之依據本發明之1,4-二酮-3,6-二苯基吡咯并[3,4-c]吡咯組成物之濃度較佳係5至70重量%，其係以依據本發明之組成物及塑料之總重量為基準計。

為製備非剛性模製物或降低其脆性，一般係欲於成形前使所謂之塑化劑併入高分子量化合物內。可作為塑化劑者係，例如，磷酸、酞酸或癸二酸之酯。於依據本發明之方法中，塑化劑可於併入著色劑前或之後被併入聚合物內。為達成不同色澤，除依據本發明之1,4-二酮-3,6-二苯基吡咯并[3,4-c]吡咯組成物外，亦可於高分子量有機材料添加任何所欲含量之諸如白色、彩色或黑色色料之組份。

為使表面塗覆物及印刷墨水著色，高分子量有機材料及依據本發明之1,4-二酮-3,6-二苯基吡咯并[3,4-c]吡咯組成物(選擇性地與添加劑(諸如，填料、染料、色料、催乾劑或塑化劑)一起)被細微分散或溶解於一般有機溶劑或溶劑混合物內。亦可使用一種其間個別組份被個別分散或溶解或其數個被一起分散或溶解之程序，只要所有組份被混合。此處理係依據慣用方法作用，例如，噴灑、薄膜塗覆或主要印刷方法之一，若適當，事先於乾燥後，表面塗覆物或印刷墨水可有利地熱固化或藉由輻射固化。

當欲被著色之高分子量材料係表面塗覆物時，其可為慣用之表面塗覆物或專門之表面塗覆物，例如，汽車塗飾，較佳係含，例如，金屬或雲母顆粒之金屬塗料。

較佳係熱塑性塑料(特別是纖維形式)及印刷墨水之著

五、發明說明 (30)

色。可依據本發明著色之較佳高分子量有機材料一般係具 ≥ 2.5 之介電常數之聚合物，特別是聚酯、聚碳酸酯(PC)、聚苯乙烯(PS)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚醯胺、聚乙烯、聚丙烯、苯乙烯/丙烯腈(SAN)及丙烯腈/丁二烯/苯乙烯(ABS)。特別者係聚酯、聚丙烯、聚碳酸酯、聚苯乙烯及PMMA及其混合物。更特別佳係聚酯、聚碳酸酯及PMMA，特別是芳香族聚酯，其可藉由對苯二甲酸之聚縮合反應獲得，例如，聚對苯二甲酸乙二酯(PET)或聚對苯二甲酸丁二酯及聚丙烯。

特別佳亦係使用依據本發明之化合物使低分子量有機材料(諸如，礦物油、潤滑性油脂及蠟)著色。

本發明亦係有關於包含高分子量有機材料及著色有效量之依據本發明之組成物之非衝擊印刷材料。

本發明亦係有關於一種製備非衝擊印刷材料之方法，其包含使高分子量有機材料與著色有效量之依據本發明之組成物摻合在一起。

本發明亦係有關於一種包含高分子量有機材料及著色有效量之依據本發明之1,4-二酮-3,6-二苯基吡咯并[3,4-c]吡咯組成物之調色劑。

本發明亦係有關於製備調色劑之方法，其包含使高分子量有機材料及著色有效量之依據本發明之1,4-二酮-3,6-二苯基吡咯并[3,4-c]吡咯組成物摻合在一起。

於依據本發明之方法之特殊具體例，調色劑、塗料、墨水或著色塑料係藉由於軋式製粉機或混合或研磨裝置內

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (31)

處理調色劑、塗料、墨水或著色塑料之濃色體而製備。

於本發明中，“著色有效量”之依據本發明之1,4-二酮-3,6-二苯基吡咯并[3,4-c]吡咯組成物一般係指0.0001至99.99重量%(特別是0.001至50重量%，且更特別是0.01至50重量%，其係以其內之上色或著色之材料之總重量為基準計)。

於本發明中，已可能製備不含磺基之用於水基塗覆材料之色料。此等色料展現優異之與應用有關之性質及牢度性質，且以其製得之染料具有特別好之耐油劑噴射及耐氣候之牢度，及高透明度及低螢光性，因此，其顯著地適用於汽車工業。

再者，新穎之三元1,4-二酮-3,6-二苯基吡咯并[3,4-c]吡咯組成物已被發現，例如，於熱塑性或熱固性之塑料，特別是聚丙烯，及纖維、塗料、印刷墨水及於層合物印刷，之特性係純色澤、高顏色強度、高飽和度及細微顆粒尺寸及高透明度、良好之耐油劑噴射、耐泳移、耐摩擦、耐光及耐氣候之牢度，及良好之光澤及低螢光性。特別有利地，依據本發明之1,4-二酮-3,6-二苯基吡咯并[3,4-c]吡咯組成物之使用使高分子量或低分子量之材料之非常耐風化、透明及著色力強之染料被獲得。

範例1：PVC之染色

65克之安定化聚氯乙烯、35克之二辛基酞酸酯及1克之下述範例1a-I之一之色料組成物被一起混合，然後依據下列三步驟於2軋磨具(Collin型，D-85560 Ebersberg)內之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

線

五、發明說明 (32)

165°C 軋溫度(每一軋)軋製：

a) 熱軋製： 8分鐘(軋製膜於每分鐘後翻轉)

軋間隙： 0.4 mm

b) 於增加之剪切力軋製：75°C 時20回

c) 熱軋製： 3分鐘

軋間隙： 0.4 mm

形成之壓製膜(PVC內之染色)被測量以使用 Datacolor3890®光譜分析計(d/8幾何，受光澤影響，D65之光型式，觀察者10°)且依據DIN 54234決定色角 h 及透明度。

範例 1a：23.0克(1.0莫耳)之鈉及400毫升之第三戊醇之混合物於110-115°C及於迴流下加熱隔夜。44.8克(0.25莫耳)之4-聯苯腈及34.4克(0.25莫耳)之3-氯苯并腈被添加至形成之澄清溶液。反應混合物於105-110°C攪拌，67.1毫升(0.325莫耳)之琥珀酸二丙基酯係於4小時期間滴入。當添加完成時，形成之暗紅色懸浮液於110-105°C保持另外2小時，然後冷卻至50°C。形成之反應混合物於30分鐘期間添加至400毫升之水及400毫升之甲醇之混合物，且於迴流(78°C)下攪拌6小時。所獲得之色料組成物被過濾且以甲醇及水清洗。於80°C之真空乾燥隔夜產生70.6克(理論值之71%)之暗紅色粉末，其於PVC內形成透明之紅色染色。

範例 1b：範例 1a所述之相同程序(但26.9克(0.15莫耳)之4-苯基腈及48.2克(0.35莫耳)之3-氯苯并腈被反應)產生72.6克(理論值之76%)之紅色粉末，其於PVC中形成透明之橙紅

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (33)

色染色。

範例 1c：32.2 克(1.4 莫耳)之鈉及 435 毫升之第三戊醇之混合物於 110-115℃ 及於迴流下加熱隔夜。形成之澄清溶液於 105℃ 攪拌，且 48.1 克(0.35 莫耳)4-氯苯并腈、60.2 克(0.35 莫耳)之 3,4-二氯苯并腈及 95 毫升(0.46 莫耳)之琥珀酸二異丙基酯(其係溶於 175 毫升之第三戊醇)之混合物係於 2.5 小時期間滴入，溫度被逐漸降至 90℃，且形成之異丙醇與小量之第三戊醇一起被蒸餾出。當添加完成時，形成之懸浮液於 110-105℃ 保持另外 2 小時，然後冷卻至 50℃。形成之反應混合物於 45 分鐘期間添加至 900 毫升之水、900 毫升之甲醇及 107 克(1.75 莫耳)之乙酸之混合物，且於室溫攪拌隔夜。所獲得之色料被過濾且以甲醇及水清洗。於 80℃ 之真空乾燥隔夜產生 115.6(理論值之 84%)之紅色粉末，其於 PVC 內形成透明之橙色染色。

範例 1d：範例 1c 所述之相同程序(但 67.3 克(0.49 莫耳)之 4-氯苯并腈及 36.1 克(0.21 莫耳)之 3,4-二氯苯并腈被反應)產生 113.1 克(理論值之 86%)之紅色粉末，其於 PVC 中形成透明之橙色染色。

範例 1e：18.4 克(0.8 莫耳)之鈉及 250 毫升之第三戊醇之混合物於 110-115℃ 及於迴流下加熱隔夜。形成之澄清溶液於 105℃ 攪拌，且 38.5 克(0.28 莫耳)之 3-氯苯并腈、16.5 克(0.12 莫耳)之 4-氯苯并腈及 53.7 毫升(0.26 莫耳)之琥珀酸二異丙基酯(其係溶於 100 毫升之第三戊醇)之混合物係於 3 小時期間滴入，溫度被逐漸降至 85℃，且形成之異丙醇與小量之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (34)

第三戊醇一起被蒸餾出。當添加完成時，形成之暗紅色懸浮液於85℃保持另外1小時，然後冷卻至室溫。形成之反應混合物於30分鐘期間添加至500毫升之水及51(0.5莫耳)之濃縮硫酸之混合物，且於40℃攪拌隔夜。所獲得之色料組成物被過濾且以甲醇及水清洗。於80℃之真空乾燥隔夜產生59.8克(理論值之84%)之紅色粉末，其於PVC內形成透明之橙色染色。

範例 1f：範例 1e 所述之相同程序(但 16.5 克(0.12 莫耳)之 3-氯苯并腈及 38.5 克(0.281 莫耳)之 4-氯苯并腈被反應)產生 60.8 克(理論值之 85%)之紅色粉末，其於 PVC 中形成透明之橙色染色。

範例 1g：9.2 克(0.4 莫耳)之鈉及 90 毫升之第三戊醇之混合物於 110-115℃ 及於迴流下加熱隔夜。7.0 克(0.06 莫耳)之 4-甲苯腈及 19.3 克(0.14 莫耳)之 4-氯苯并腈被添加至形成之澄清溶液。反應混合物於 105℃ 攪拌，26.8 毫升(0.13 莫耳)之琥珀酸二丙基酯係於 2 小時期間滴入。同時，溫度被逐漸降至 90℃ 且形成之異丙醇與小量之第三戊醇一起蒸餾出。當添加完成時，形成之暗紅色懸浮液於 105℃ 保持另外 2 小時，然後冷卻至室溫。形成之反應混合物於 15 分鐘期間添加至 250 毫升之水、250 毫升之甲醇及 25.5 克(0.25 莫耳)之濃縮硫酸之混合物，且於 40℃ 攪拌隔夜。所獲得之色料組成物被過濾且以甲醇及水清洗。於 80℃ 之真空乾燥隔夜產生 25.0 克(理論值之 74%)之暗紅色粉末，其於 PVC 內形成透明之紅色染色。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (35)

範例 1h：65克之安定化之聚氯乙烯、35克之二辛基酞酸酯及0.2克之範例 1i或US 4 579 949之範例 37及US 4 490 542之範例 26之色料組成物被一起混合。然後形成之混合物依據下列三步驟於2軋磨具(Collin型，D-85560 Ebersberg)內之165℃軋溫度(每一軋)軋製：

a) 熱軋製： 8分鐘(軋製膜於每分鐘後翻轉)

軋間隙： 0.4 mm

b) 於增加之剪切力軋製：75℃時20回

c) 熱軋製： 3分鐘

軋間隙： 0.4 mm

形成之壓製膜(PVC內之染色)比較其透明度。

為決定透明度之差異，US 4 490 542之範例 26之色料組成物被作為標準參考物。透明度之差異係相對於此標準參考物而決定(使用 Datacolor 3890®光譜分析計(d/8幾何，受光澤影響，D65之光型式，觀察者10°)，依據DIN 54234決定。

	與US 4 490 542範例25相較之透明度差異， ΔTr
US 4 490 542， (範例26)	<u>參考</u>
US 4 579 949， (範例37)	<u>-1.0(更不透明)</u>
範例 1i	<u>7.9(更透明)</u>

比較測試係對範例 1g之三元1,4-二酮-3,6-二苯基吡咯并[3,4-c]吡咯組成物與US 4 579 949之範例 37之三元1,4-二酮-3,6-二苯基吡咯并[3,4-c]吡咯組成物(其具有相同之化學結構)及與US 4 490 542之範例 26之二元1,4-二酮-3,6-二

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (36)

苯基吡咯并[3,4-c]吡咯組成物(其係自相等莫耳量之4-氯苯并腈及4-甲基苯并腈且藉由與內醯胺(4-乙氧基羰基-5-苯基-4-吡咯啉-2-酮製備)相比較之而完成，顯示與已知之色料組成物相反，範例1g之依據本發明之三元1,4-二酮-3,6-二苯基吡咯并[3,4-c]吡咯組成物於PVC內產生更透明之染色。

範例1i：範例1g所述之相同程序(但11.7克(0.1莫耳)之4-甲基苯并腈及13.75克(0.1莫耳)之4-氯苯并腈被反應)產生22.2克(理論值之66%)之紅色粉末，其於PVC中形成透明之紅色染色。

範例1j：9.2克(0.4莫耳)之鈉及125毫升之第三戊醇之混合物於110-115°C及於迴流下加熱隔夜。形成之澄清溶液被冷卻至105°C，且17.2克(0.10莫耳)之3,4-二氯苯并腈、17.9克(0.10莫耳)之4-聯苯并腈及26.8毫升(0.13莫耳)之琥珀酸二異丙基酯(其係溶於50毫升之第三戊醇)之混合物係於3小時期間滴入。同時，溫度被逐漸降至85°C，且形成之異丙醇與小量之第三戊醇一起被蒸餾出。當添加完成時，形成之暗紅色懸浮液以20毫升之第三戊醇稀釋，且冷卻至50°C。形成之反應混合物於15分鐘期間添加至200毫升之水及200毫升之甲醇之混合物，且於迴流(78°C)攪拌隔夜。所獲得之色料組成物被過濾且以甲醇及水清洗。於80°C之真空乾燥隔夜產生30.0克(理論值之69%)之紅色粉末，其於PVC內形成透明之紅色染色。

範例1k：9.2克(0.4莫耳)之鈉及90毫升之第三戊醇之混合物

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (37)

於110-115℃及於迴流下加熱隔夜。形成之澄清溶液於105℃攪拌，且11.7克(0.10莫耳)之4-甲苯腈被添加。然後，17.2克(0.10莫耳)之3,4-二氯苯并腈及26.8毫升(0.13莫耳)之琥珀酸二異丙基酯(其係溶於50毫升之第三戊醇)之混合物係於2小時期間滴入。同時，溫度被逐漸降至95℃，且形成之異丙醇與小量之第三戊醇一起被蒸餾出。當添加完成時，形成之暗紅色懸浮液於95℃進一步攪拌1小時，然後冷卻至30℃。形成之反應混合物於15分鐘期間添加至250毫升之水及250毫升之甲醇之混合物，且於40℃攪拌8小時。所獲得之色料組成物被過濾且以甲醇及水清洗。於80℃之真空乾燥隔夜產生27.10克(理論值之73%)之紅色粉末，其於PVC內形成透明之橙色染色。

範例 11：與範例 1k 所述之相同程序，但 3-甲苯腈被使用以替代 4-甲苯腈。當添加完成時，形成之暗紅色懸浮液於 95℃進一步攪拌 1 小時，然後冷卻至 30℃。形成之反應混合物於 15 分鐘期間添加至 250 毫升之水及 250 毫升之甲醇之混合物，且於迴流(78℃)攪拌 8 小時。所獲得之色料組成物被過濾且以甲醇及水清洗。於 80℃之真空乾燥隔夜產生 23.4 克(理論值之 63%)之紅色粉末，其於 PVC 內形成透明之橙色染色。

範例 1m：51.7 克(2.25 莫耳)之鈉及 500 毫升之第三戊醇之混合物於 110-115℃及於迴流下加熱隔夜。形成之澄清溶液被冷卻至 105℃，且 86.0 克(0.5 莫耳)之 3,4-二氯苯并腈、58.6 克(0.5 莫耳)之 4-甲苯腈及 123.9 毫升(0.6 莫耳)之琥珀酸二

五、發明說明 (38)

異丙基酯(其係溶於300毫升之第三戊醇)之已預熱至70℃之混合物係於3小時期間滴入。然後，進一步之20.7毫升(0.1莫耳)之琥珀酸二異丙基酯於105℃時於2小時期間滴入。當添加完成時，形成之暗紅色懸浮液冷卻至室溫。然後反應混合物添加至2250毫升之水及450毫升之甲醇之混合物，溫度不上升高於30℃，然後於60℃攪拌4小時。所獲得之色料組成物被過濾且以甲醇及水清洗。於80℃之真空乾燥隔夜產生125.1克(理論值之67%)之橙紅色粉末，其於PVC內形成透明之橙色染色。

範例 1n：10.4克(0.45莫耳)之鈉及100毫升之第三戊醇之混合物於110-115℃及於迴流下加熱隔夜。形成之澄清溶液被冷卻至110℃，且19.3克(0.14莫耳)之4-氯苯并腈、7.0克(0.06莫耳)之4-甲苯腈、1.0克(0.008莫耳)之異酞酸二腈及24.8毫升(0.12莫耳)之琥珀酸二異丙基酯(其係溶於300毫升之第三戊醇)之已預熱至70℃之混合物係於3小時期間滴入。同時，反應溫度被降至100℃。進一步之4.1毫升(0.02莫耳)之琥珀酸二異丙基酯於100℃時於2小時期間滴入。當添加完成時，形成之暗紅色懸浮液冷卻至室溫。然後反應混合物添加至500毫升之水及100毫升之甲醇之混合物，溫度不上升高於30℃，然後於室溫攪拌隔夜。所獲得之色料組成物被過濾且以甲醇及水清洗。於80℃之真空乾燥隔夜產生28.6克(理論值之83%)之紅色粉末，其於PVC內形成透明之紅色染色。

範例 1o：10.4克(0.45莫耳)之鈉及100毫升之第三戊醇之混

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (39)

合物於110-115℃及於迴流下加熱隔夜。形成之澄清溶液被冷卻至105℃，且24.1克(0.14莫耳)之3,4-二氯苯并腈、10.7克(0.06莫耳)之4-甲苯腈及24.78毫升(0.12莫耳)之琥珀酸二異丙基酯(其係溶於60毫升之第三戊醇)之已預熱至70℃之混合物係於3小時期間滴入。然後，進一步之4.1毫升(0.02莫耳)之琥珀酸二異丙基酯於105℃時於2小時期間滴入。當添加完成時，形成之暗紅色懸浮液冷卻至室溫。然後反應混合物添加至500毫升之水及100毫升之甲醇之混合物，溫度不上升高於30℃，然後於迴流(83℃)攪拌4小時。所獲得之色料組成物被過濾且以甲醇及水清洗。於100℃之真空乾燥隔夜產生34.1克(理論值之79%)之橙紅色粉末，其於PVC內形成透明之橙色染色。

範例 1p：10.4克(0.45莫耳)之鈉及100毫升之第三戊醇之混合物於110-115℃及於迴流下加熱隔夜。形成之澄清溶液被冷卻至105℃，且19.3克(0.14莫耳)之4-氯苯并腈、10.3克(0.06莫耳)之3-三氟甲基苯并腈及24.8毫升(0.12莫耳)之琥珀酸二異丙基酯(其係溶於60毫升之第三戊醇)之已預熱至70℃之混合物係於3小時期間滴入，同時反應溫度被降至85℃。然後，進一步之4.1毫升(0.02莫耳)之琥珀酸二異丙基酯於85℃時於1小時期間滴入。當添加完成時，形成之紅色懸浮液冷卻至室溫。然後反應混合物添加至500毫升之水及100毫升之甲醇之混合物，溫度不上升高於35℃，然後於40℃攪拌4 1/2小時。所獲得之色料組成物被過濾且以甲醇及水清洗。於100℃之真空乾燥隔夜產生32.7克(理論值之87%)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明（ 40 ）

之橙紅色粉末，其於PVC內形成透明之黃橙色染色。

範例2：

包含水基塗覆材料及包含化學式(I)、(II)、(III)之化合物之1,4-二酮-3,6-二苯基吡咯并[3,4-c]吡咯組成物之組成物之製備方法：

範例2a：色漿之製備

於去離子水(23克)內之1,4-二酮吡咯并[3,4-c]吡咯組成物(15克，依據範例1a-1製備)、研磨介質(46克，依據US 4 891 401(範例1)製備)及抗發泡劑(0.4克，Henkel之®Foamaster TCX)之混合物於振盪機(Skandex)內與1-1.6mm直徑之鋸球料(310克)分散約240分鐘(藉由顯微鏡分散監測)。然後，膠乳(15.6克，依據EP 38 127(範例3A)製備)被添加至分散液，且混合係於Skandex內進行15分鐘(總量100克，色漿內之色料濃度=15%)。

範例2b：主色塗覆物之製備(減低(let-down))

色漿(30.0克，依據範例2a製備)與減低介質(59.1克，依據EP 38 127(範例3B製備，但不同於範例3B，此係無鋁糊料)及2%之強度增稠劑(Ciba SC之®Viscalex HV30，0.90克)一起於Skandex內混合2分鐘。含有3.33%重量%之色料之90克主色塗覆物被獲得。

範例2c：二層金屬塗料之製備

為製備底塗覆物，主色塗覆物(30.27克，依據範例2b製備)與鋁原料溶液(19.73克，由5.133份傳統之65%強度鋁糊料及15.193份之2-丁氧基乙醇組成)混合，且藉由噴灑塗

五、發明說明 (41)

敷於鋁片材(約 $20\mu\text{m}$ 之濕膜)。於室溫閃蒸30分鐘後，藉由噴灑塗敷(透明塗覆物(clearcoat))熱固性丙烯酸清漆，其係由29.6克之丙烯酸樹脂(®URACRON 2263XB，於二甲苯/丁醇50%強度(Chem. Fabrik Schweizerhalle)、5.8克之蜜胺樹脂®CYMEL 327(於異丁醇內90%強度)、2.75克之丁基二醇乙酯、5.70克之二甲苯、1.65克之正丁醇、0.50克之矽酮油(於二甲苯內之1%強度)、3.00克之光安定劑®TINUVIN 900(於二甲苯內之10%強度，Ciba SC)、1.00克之光安定劑®TINUVIN 292(於二甲苯內之10%強度，Ciba SC)所組成，約 $50\mu\text{m}$ 之濕膜。然後，塗覆物於室溫進一步閃蒸30分鐘，然後，於 130°C 烘烤30分鐘。以透明塗覆物油劑噴射之金屬塗料被獲得，底塗覆物內之著色色料對鋁色料之重量比例係65:35。

範例2d：水基白灰罩面(whitecoat)之製備

於去離子水(20克)內之二氧化鈦(18克)、研磨介質(46克，依據US 4 891 401(範例1)製備)及抗發泡劑(0.4克，Henkel之®Foamaster TCX)之混合物於振盪機(Skandex)內與1-1.6mm直徑之鋸球料(310克)分散約240分鐘(藉由顯微鏡分散監測)。然後，膠乳(15.6克，依據EP 38 127(範例3A)製備)被添加至分散液，且混合係於Skandex內進行15分鐘。

範例3a：測試耐油劑噴射之耐度

含有5重量%之範例1a-l之一之三元1,4-二酮吡咯并[3,4-c]吡咯組成物之主色塗覆物(依據範例2b製備)使用噴槍塗敷於鋁片材3/4表面(乾膜厚度約 $40\mu\text{m}$)且於室溫閃蒸

五、發明說明 (42)

30分鐘，然後於130℃進一步烘烤30分鐘。3/4之形成烘烤層(底塗覆物)及3/4先前未被塗覆之鋁片材表面再次使用噴槍以白灰罩面(依據範例2d製備)噴灑，產生不透明塗覆物(乾膜厚度 $>100\mu\text{m}$)，且於室溫閃蒸30分鐘，然後於130℃進一步烘烤30分鐘。最後，可購得之以溶劑為主之熱固性丙烯酸漆之透明塗覆物使用噴槍塗敷於鋁片材之一半以白灰罩面處理之表面(乾膜厚度約 $40\mu\text{m}$)，於室溫閃蒸30分鐘，然後於130℃進一步烘烤30分鐘。產生乾燥塗料膜樣品，其具有以上色塗覆物/白灰罩面/透明塗覆物(測試層)塗覆之含其它物料之區域及僅以白灰罩面/透明塗覆物(參考層)塗覆之區域。

為決定耐油劑噴射牢度，測試層以比色法相對於參考層測量，且色差係依據CIELAB單元以 ΔE 得之。顏色測量係使用Minolta CM-508i®光譜分析計(d/8幾何，受光澤影響，D65之光型式，觀察者 10°)進行。

範例3b：測試耐氣候牢度

含有2.5重量%之範例1a-k之一之三元1,4-二酮吡咯并[3,4-c]吡咯組成物之二層金屬塗料(依據範例2c製備)使用噴槍或自動噴灑裝置塗敷於鋁片材表面(乾膜厚度約 $20\mu\text{m}$)且於室溫閃蒸30分鐘。於形成之金屬塗料(底塗覆物)係為潮濕時，使用噴槍或自動噴灑裝置於其上塗敷可購得之以溶劑為主之熱固性丙烯酸漆之透明塗覆物(乾膜厚度約 $40\mu\text{m}$)，然後，塗覆物於室溫閃蒸30分鐘，然後於130℃進一步烘烤30分鐘。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (43)

被塗覆之片材接受Atlas Weather-O-Meter內之加速風化條件(4000小時，Xe 6500W，周期7：102分鐘之光-18分鐘之光及以去離子水噴灑)。

為決定耐氣候牢度，被風化之樣品以比色法相對於未被風化之參考樣品測量，且色差係依據CIELAB單元以 ΔE 得之。

顏色測量係使用Minolta CM-508i®光譜分析計(d/8幾何，受光澤影響，D65之光型式，觀察者10°)進行。

包含依據下述製備之色料之色料組成物	依據範例3a之以 ΔE 計之耐油劑噴射之牢度	依據範例3b之以 ΔE 計之於4000小時後之耐氣候之牢度
範例1a	1.6	2.0
範例1b	0.8	3.9
範例1c	2.6	1.9
範例1e	2.7	1.3
範例1g	3.0	1.3
範例1i	3.3	2.0
範例1j	1.7	1.8
範例1k	2.8	1.7
範例1l	5.3	3.4

範例4a：精製之主色塗覆物之製備

依據範例1a-k之一製備之1,4-二酮吡咯并[3,4-c]吡咯組成物(10克)、66.65克之Setal 6407 SQ-26(AKZO NOBEL，水可稀釋之飽和聚酯多元醇，具2.7%之OH)、67.92克之Setalux 6802 AQ-24(AKZO NOBEL，丙烯共聚物分散液)、6.65克Setamin MS 155 AQ-80(AKZO NOBEL，水可稀釋之蜜胺樹脂)、0.25克之Drewplus T-4500(Drew Ameroid

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (44)

Deutschland，抗發泡劑)、0.58克之Disperbyk 184(Byk Chemie，水可稀釋之濕化及分散之添加劑)、41.95克之去離子水、5.8克之丁基二醇及0.20克之DMEA 100%(2-二甲基-胺基-乙醇)之混合物與400克之2mm直徑之玻璃珠一起使用高速率混合器(Dispermat CV)以3000轉/分鐘分散6小時，產生200克之精製之主色塗覆物，其係含有5重量%之依據範例1a-1之一之1,4-二酮吡咯并[3,4-c]吡咯組成物。

範例4b：金屬塗料之製備

-鋁原料溶液之製備

37.50克之STAPA Hydrolac WHH 8154 (Eckart, Alu-Paste)、33克之丁基二醇、31.50克之Setal 6306 SS-60(AKZO NOBEL，水可稀釋之飽和聚酯多元醇，具2.7%之OH)及1克之DMEA 100%使用螺旋槳攪拌裝置以800轉/分鐘攪拌1小時。103.00克之含有24重量%之鋁之混合物被獲得。25.75克之混合物與120克之Setalux 6802 AQ-24(AKZO NOBEL)、11.75克之Setamin MS 155 AQ-80(AKZO NOBEL)、16.00克之Setal 6407 SQ-26 (AKZO NOBEL)、10.25克之丁基醇、68.75克之去離子水及2.50克之二甲基乙基胺(DMEA，10%)之混合物使用螺旋槳攪拌裝置以800轉/分鐘攪拌1小時。255.00克之含有2.4重量%之鋁之混合物被獲得。

然後，16.22克之精製主色塗覆物(依據範例4a製備)之混合物與33.78克之鋁原料溶液(2.4%之鋁)使用螺旋槳攪拌裝置以800轉/分鐘攪拌1小時。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明（ 45 ）

混合物藉由噴灑塗敷於鋁片材(濕膜約20mm)。於室溫閃蒸30分鐘後，藉由噴灑以透明塗覆物塗敷熱固性丙烯酸清漆，其係由29.6克之丙烯酸樹脂®URACRON 2263XB(DSM)(於二甲苯/丁醇內之50%強度，Chem. Fabrik Schweizerhalle)、5.8克之蜜胺樹脂®CYMEL 327(Dyno-Cytek，於異丁醇內90%強度)、2.75克之丁基二醇乙酯、5.70克之二甲苯、1.65克之正丁醇、0.50克之矽酮油(於二甲苯內之1%強度)、3.00克之光安定劑®TINUVIN 900(於二甲苯內之10%強度，Ciba SC)、1.00克之光安定劑®TINUVIN 292(於二甲苯內之10%強度，Ciba SC)所組成，約50 μ m之濕膜。於另外30分鐘後，塗覆物於室溫閃蒸，然後，於130°C烘烤30分鐘，產生以透明透明塗覆物油劑噴射之底塗覆物，著色之色料(依據範例1a-k之任一者之1,4-二酮吡咯并[3,4-c]吡咯組成物)對底塗覆物之重量比例係50:50。

範例4c：白灰罩面之製備

80克之白色色料、TiO₂ Kronos 2310、129.34克之Setal 6407 SQ-26 (AKZO NOBEL)、131.72克之Setalux 6802 AQ-24 (AKZO NOBEL)、31.90克之Setamin MS 155 AQ-80(AKZO NOBEL)、2.00克之Viskalex HV 30(增稠劑)、0.20克之Drewplus T-4500(Drew Ameroid Deutschland)、21.71克之去離子、2.98克之丁基二醇及0.15克之DMEA之混合物於滾筒架上與800克之塊滑石球一起以90轉/分鐘分散48小時。

五、發明說明 (46)

400克之精製主色塗覆物被獲得，其含有20重量%之白色色料。

範例4d：凹雕/橡皮版印刷墨水之製備

15.0克之範例1a之色料，

20.0克之透明漆，其含有

20.0克之硝基纖維素A型，

4.0克之二辛基酞酸酯，

56.0克之乙醇，及

20.0克之乙酸乙酯，

及

25.0克之乙醇

係使用高速率攪拌裝置(15公尺/秒之分散器)分散30分鐘。然後，此批次物以40.0克之上述透明漆補充，且使用分散器進一步分散5分鐘。形成之磨批次物藉由具粗過濾之泵引入珍珠磨內，並於其內細微分散。精製之印刷墨水於凹雕/橡皮版印刷及膠版印刷形成特別之透明/光澤性質。

範例4e：

400.0克之聚丙烯顆粒(@DAPLEN PT-55, Chemie LINZ)及4.9克之依據範例1a獲得之色料於混合滾筒內強化混合。如此處理之顆粒依據熔紡處理於260至285°C紡製，產生黃紅色透明色之纖維，其具有非常良好之織物性質，特別是耐光及耐濕之牢度。

範例5：測試對油劑噴射之安定性

五、發明說明 (47)

精製之主色塗覆物(依據範例4a製備)使用噴槍塗敷於3/4之玻璃板表面(乾膜厚度約 $40\mu\text{m}$)，於室溫閃蒸20分鐘，然後於 100°C 烘烤另外之30分鐘。3/4之形成之烘烤層(底塗覆物)再次使用噴槍以依據範例4c製備之白灰罩面噴灑，產生不透明覆蓋物(乾膜厚度 $>100\mu\text{m}$)，然後，於室溫閃蒸20分鐘，其後於 120°C 烘烤另外之30分鐘。可購得之以溶劑為主之熱固性丙烯酸清漆之透明塗覆物使用噴槍塗敷於以白灰罩面處理之玻璃板之一半表面上(乾膜厚度約 $40\mu\text{m}$)，且於室溫閃蒸30分鐘，然後於 140°C 進一步烘烤30分鐘，產生乾燥塗料膜樣品，其具有以著色塗覆物/白灰罩面/透明塗覆物塗覆之包含其它者之區域(測試層)及僅以白灰罩面/透明塗覆物塗覆之區域。

為決定耐油劑噴射牢度，測試層以比色法相對於參考層測量，且色差係依據CIELAB單元以 ΔE 得之。顏色測量係使用Minolta CM-508i®光譜分析計(d/8幾何，受光澤影響，D65之光型式，觀察者 10°)進行。

範例6：測試耐氣候牢度

含有2.5重量%之範例1a-k之一之三元1,4-二酮吡咯并[3,4-c]吡咯組成物之金屬塗料(依據範例4b製備)使用噴槍塗敷於鋁片材表面(乾膜厚度約 $20\mu\text{m}$)且於室溫閃蒸20分鐘。於形成之底塗覆物係為潮濕時，使用噴槍於其上塗敷可購得之以溶劑為主之熱固性丙烯酸清漆之透明塗覆物(乾膜厚度約 $40\mu\text{m}$)，然後，塗覆物於室溫閃蒸30分鐘，然後於 130°C 進一步烘烤30分鐘。

五、發明說明 (48)

被塗覆之片材接受Atlas Weather-O-Meter內之加速風化條件(4000小時，Xe 6500W，周期7：102分鐘之光-18分鐘之光及以去離子水噴灑)。

為決定耐氣候牢度，被風化之樣品以比色法相對於未被風化之參考樣品測量，且色差係依據CIELAB單元以 ΔE 得之。

包含依據下述製備之色料之色料組成物	依據範例5之以 ΔE 計之耐油劑噴射之牢度	依據範例6之以 ΔE 計之於4000小時後之耐氣候之牢度
範例1a	0.6	0.1
範例1c	0.9	1.1
範例1e	0.9	0.5
範例1g	1.2	1.2
範例1j	0.9	2.1
範例1k	0.6	1.6
範例1l	2.1	2.7
範例1o	0.3	1.0
範例1p	2.6	1.9

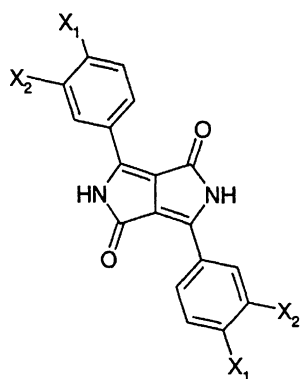
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

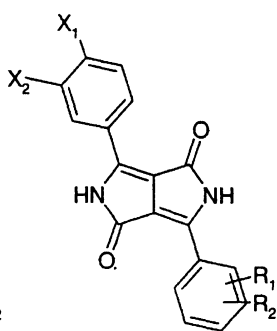
線

四、中文發明摘要 (發明之名稱： 色料組成物和添加色料之水基塗覆材料)

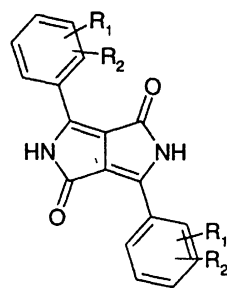
一種組成物，其包含水基塗覆材料及三元1,4-二酮-3,6-二苯基吡咯并[3,4-c]吡咯組成物，其包含化學式(I)、(II)及(III)之化合物



(I)



(II)

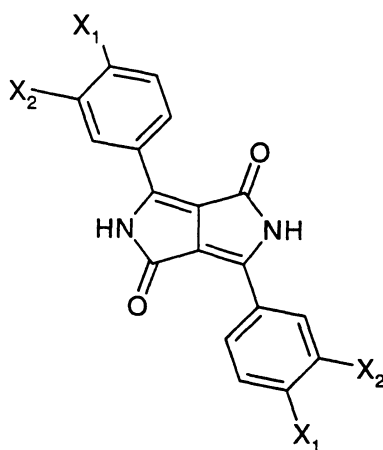


(III)

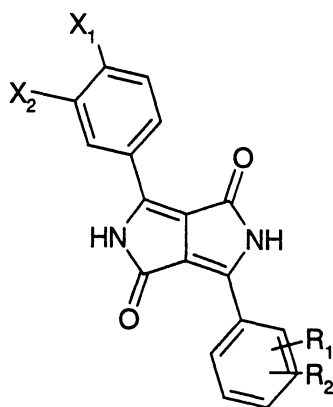
(接下頁)

英文發明摘要 (發明之名稱： PIGMENT COMPOSITIONS AND PIGMENTED WATER-BASED COATING MATERIALS)

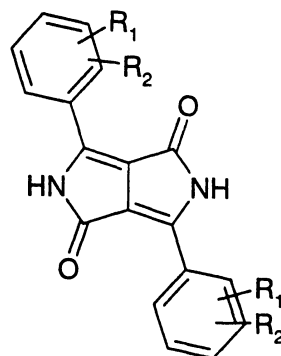
Compositions comprising water-based coating materials and a ternary 1,4-diketone-3,6-diphenylpyrrolo[3,4-c]pyrrole composition comprising compounds of formulae (I), (II) and (III),



(I)



(II)



(III)

四、中文發明摘要（發明之名稱：

）

（承上頁）

其中

X_1 及 X_2 每一者係個別為氫或氯，附帶條件係 X_1 及 X_2 不同時為氫，且

R_1 及 R_2 每一者係個別為氫、 C_1 - C_6 烷基、氯、溴、 C_1 - C_6 三氟烷基、 C_1 - C_6 烷氧基或未被取代或以 C_1 - C_6 烷基、氯、溴或以 C_1 - C_6 烷氧基取代之苯基，

附帶條件係化學式(I)、(II)及(III)之化合物係不同，及其製備方法，及新穎之三元1,4-二酮-3,6-二苯基吡咯并[3,4-c]吡咯組成物，及其使用於高或低分子量材料之上色

英文發明摘要（發明之名稱：

）

wherein

X_1 and X_2 are each independently of the other hydrogen or chlorine, with the proviso that X_1 and X_2 are not simultaneously hydrogen, and

R_1 and R_2 are each independently of the other hydrogen, C_1 - C_6 alkyl, chlorine, bromine, C_1 - C_6 trifluoroalkyl, C_1 - C_6 alkoxy or a phenyl radical unsubstituted or substituted by C_1 - C_6 alkyl, chlorine, bromine or by C_1 - C_6 alkoxy,

with the proviso that compounds of formulae (I), (II) and (III) are different,

and also a process for the preparation thereof, and novel ternary 1,4-diketo-3,6-diphenyl-pyrrolo[3,4-c]pyrrole compositions, and the use thereof in the pigmenting of high or low molecular weight material.

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）

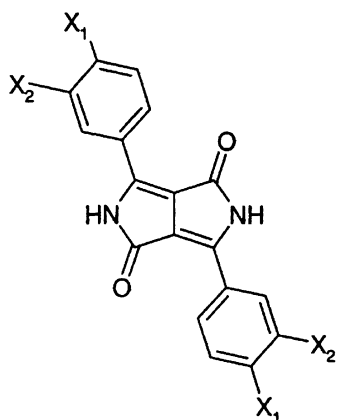
裝

訂

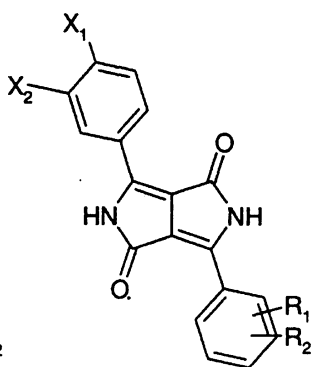
線

六、申請專利範圍

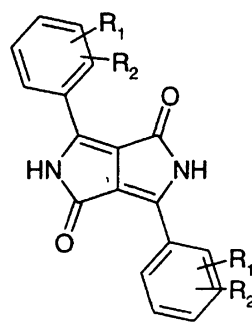
1. 一種組成物，包含水基塗覆材料及三元1,4-二酮-3,6-二苯基吡咯并[3,4-c]吡咯組成物，該吡咯組成物包含化學式(I)、(II)及(III)之化合物



(I)



(II)



(III)

其中

X_1 及 X_2 每一者係個別為氫或氯，附帶條件係 X_1 及 X_2 不同時為氫，且

R_1 及 R_2 每一者係個別為氫、 C_1 - C_6 烷基、氯、溴、 C_1 - C_6 全氟烷基、 C_1 - C_6 烷氧基或未被取代或以 C_1 - C_6 烷基、氯、溴或以 C_1 - C_6 烷氧基取代之苯基，

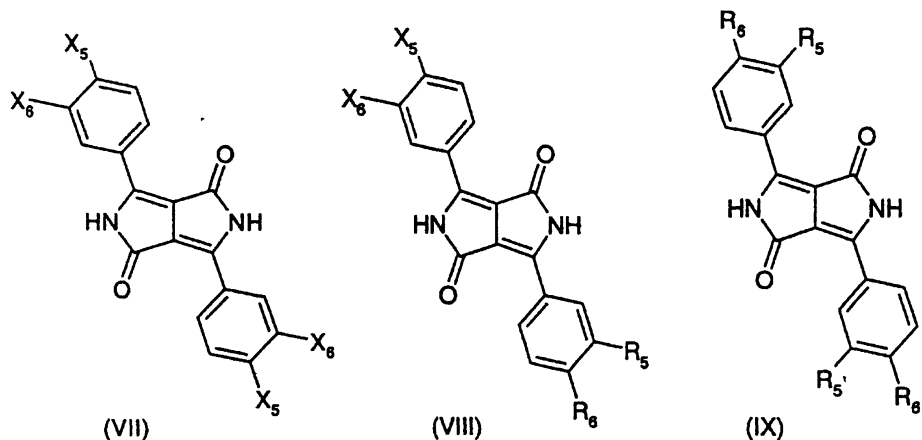
附帶條件係化學式(I)、(II)及(III)之化合物係不同。

2. 一種三元1,4-二酮-3,6-二苯基吡咯并[3,4-c]吡咯組成物，包含化學式(VII)、(VIII)及(IX)之化合物，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

六、申請專利範圍



其中

X₅係氫且X₆係氯，且

R₅及R₆每一者係個別為氫、C₁-C₆烷基、氯、溴、C₁-C₆全氟烷基、C₁-C₆烷氧基或未被取代或以C₁-C₆烷基、氯、溴或以C₁-C₆烷氧基取代之苯基，

或

X₅及X₆係氯，且

R₅及R₆每一者係個別為氫、C₁-C₆烷基、氯、溴、C₁-C₆全氟烷基、C₁-C₆烷氧基或未被取代或以C₁-C₆烷基、氯、溴或以C₁-C₆烷氧基取代之苯基，附帶條件係當R₆係氯時，R₅不是氫，或

X₅係氯，且

R₅及R₆係氫，且

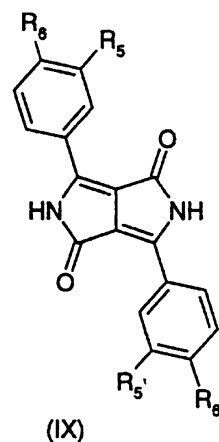
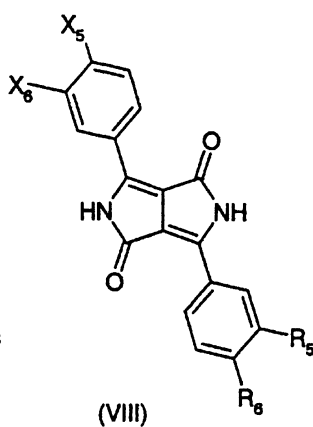
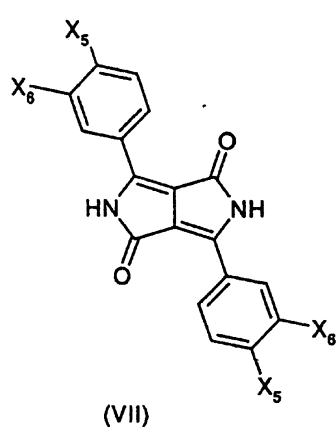
R₆係被取代或未被取代之苯基，附帶條件係化學式(VII)、(VIII)及(IX)之化合物係不同。

3. 一種三元1,4-二酮-3,6-二苯基吡咯并[3,4-c]吡咯組合物，包含化學式(VII)、(VIII)及(IX)之化合物，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

六、申請專利範圍



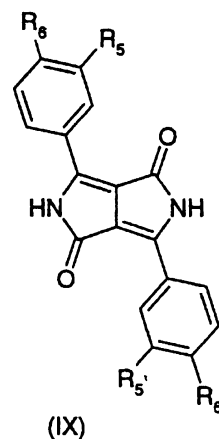
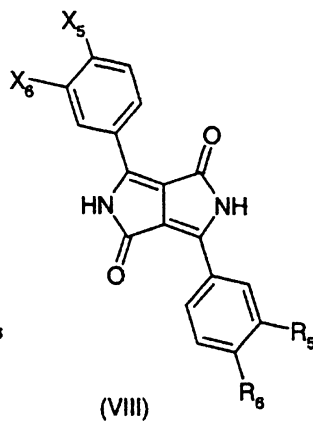
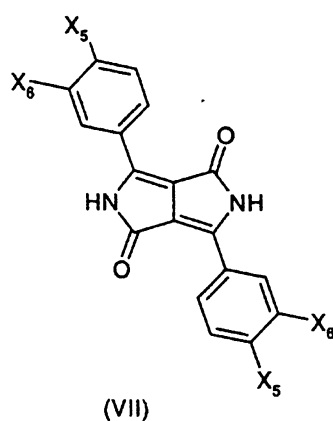
其中

X_5 及 X_6 係氯，

R_5 係氫，且

R_6 係氯，該組成物不會造成紅色染料。

4. 一種三元 1,4-二酮-3,6-二苯基吡咯并[3,4-c]吡咯組成物，包含化學式(VII)、(VIII)及(IX)之化合物，



其中

X_5 係氯且 R_6 係甲基，且

X_6 及 R_5 係氫，該組成物造成透明染料。

5. 一種製備如申請專利範圍第 1、2、3 及 4 項之任一項之

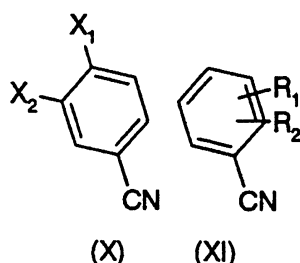
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

六、申請專利範圍

1,4-二酮-3,6-二苯基吡咯并[3,4-c]吡咯組成物之方法，其係藉由於升高溫度時且於鹼存在之有機溶劑中使琥珀酸二酯與二不同取代之苯并腈反應形成鹽懸浮液，其後釋放該三級1,4-二酮-3,6-二苯基吡咯并[3,4-c]吡咯組成物，其中

a) 二不同之化學式(X)及(XI)之取代苯并腈



其中

X_1 、 X_2 、 R_1 及 R_2 係如申請專利範圍第1項所界定，

係以99.9至0.1莫耳%之化學式(X)之苯并腈對0.1至99.9莫耳%之化學式(XI)之苯并腈之範圍之莫耳比例反應，形成色料鹽，及

b) 處理步驟a)之該色料鹽被質子化。

6. 如申請專利範圍第5項之用以製備如申請專利範圍第1、2、3及4項之任一項之1,4-二酮-3,6-二苯基吡咯并[3,4-c]吡咯組成物之方法，其中於如申請專利範圍第5項之該質子化處理步驟b之後，

c) 調節係於無酸下進行。

7. 一種底塗覆物，包含水基塗覆材料及如申請專利範圍第1項之三元1,4-二酮-3,6-二苯基吡咯并[3,4-c]吡咯組成物或如申請專利範圍第1、3及4項之任一項或依據申請

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

六、申請專利範圍

專利範圍第5或6項之任一項製備之三元1,4-二酮-3,6-二苯基吡咯并[3,4-c]吡咯組成物。

8. 一種二層金屬塗料，其係由如申請專利範圍第7項之底塗覆物及透明塗覆物所組成。
9. 一種使用一種組成物製備底塗覆物之方法，該組成物包含水基塗覆材料及如申請專利範圍第1項之三元1,4-二酮-3,6-二苯基吡咯并[3,4-c]吡咯組成物或三元1,4-二酮-3,6-二苯基吡咯并[3,4-c]吡咯組成物。
10. 一種使用一種組成物使低或高分子量有機材料上色之方法，該組成物包含水基塗覆材料及如申請專利範圍第1項之三元1,4-二酮-3,6-二苯基吡咯并[3,4-c]吡咯組成物或如申請專利範圍第2、3及4項之任一項或如申請專利範圍第5或6項之任一項製備之三元1,4-二酮-3,6-二苯基吡咯并[3,4-c]吡咯組成物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂