

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97115359.0

[45] 授权公告日 2001 年 12 月 19 日

[11] 授权公告号 CN 1076370C

[22] 申请日 1997. 7. 30
 [21] 申请号 97115359.0
 [30] 优先权
 [32] 1996. 7. 31 [33] CH [31] 1907/1996
 [73] 专利权人 西巴特殊化学品控股有限公司
 地址 瑞士巴塞尔
 [72] 发明人 B·梅丁格 D·安德雷
 [56] 参考文献
 FR2376190A 1978. 7. 28 C09B67/00
 审查员 王守彦

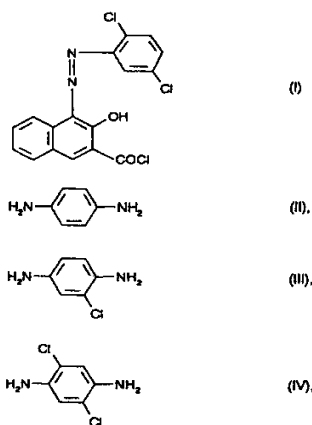
[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
 代理人 温宏艳 田舍人

权利要求书 2 页 说明书 9 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 高度着色的重氮颜料混合物的制备方法

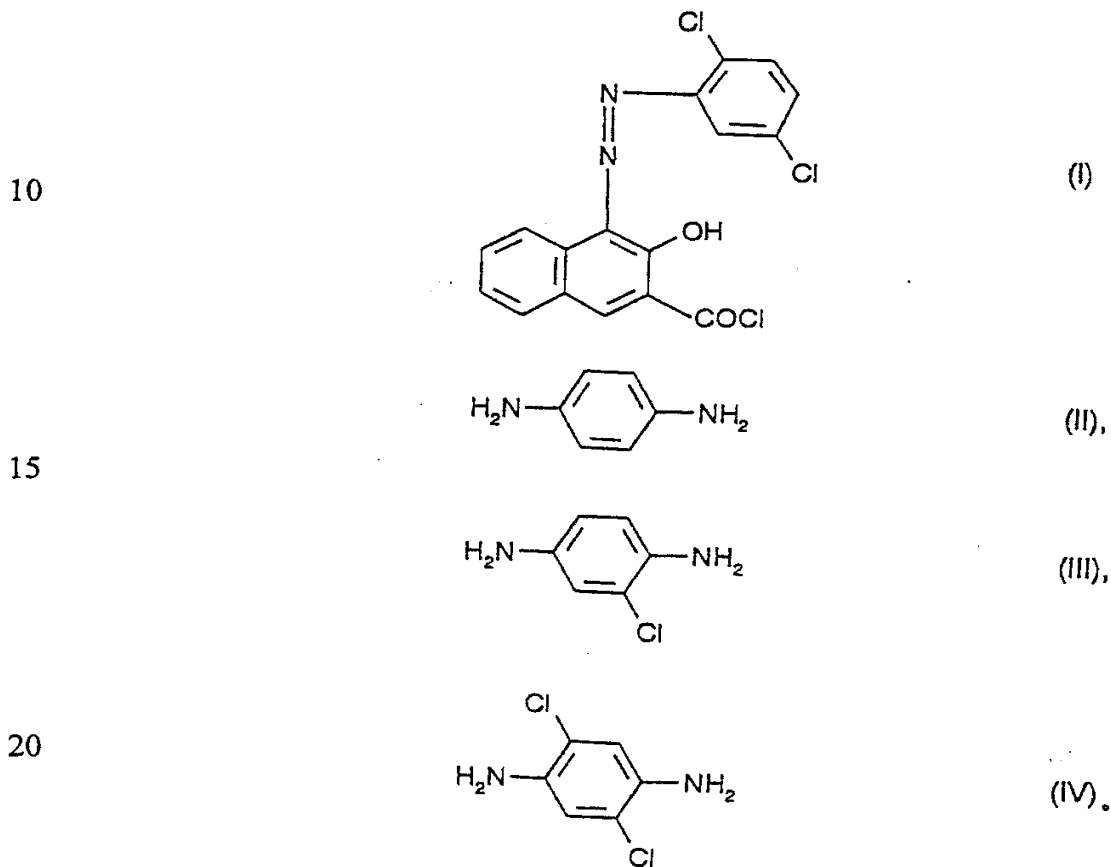
[57] 摘要

制备重氮颜料混合物的方法, 包括将 2 摩尔下式 (I) 的偶氮与 1 摩尔式 (II) - (IV) 的二胺混合物(摩尔比 II: III: IV 为 0—30: 5—60: 40—95) 缩合, 所述缩合及所得产品的分离按常规方法进行。如此获得的重氮颜料混合物由于其高的着色强度及色度而是卓越的。所述式 (I) - (IV) 如下:



权 利 要 求 书

1. 制备重氮颜料混合物的方法，包括将 2 摩尔下式(I)的偶氮酰氯与 1 摩尔式(II)-(IV)的二胺混合物缩合，其中摩尔比 II:III:IV 为 0-30:5-60:40-95，所述缩合及所得产品的分离按常规方法进行；所述式 (I)-(IV)为：

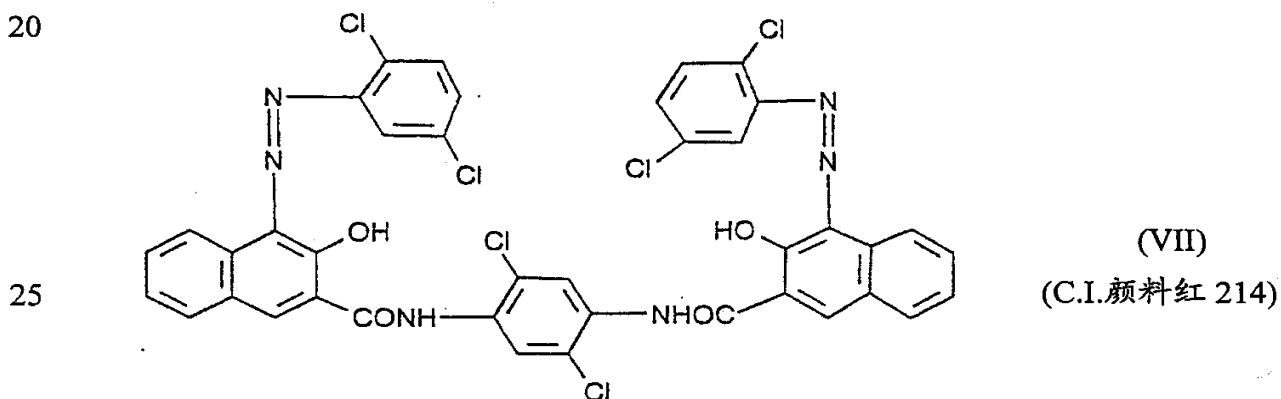
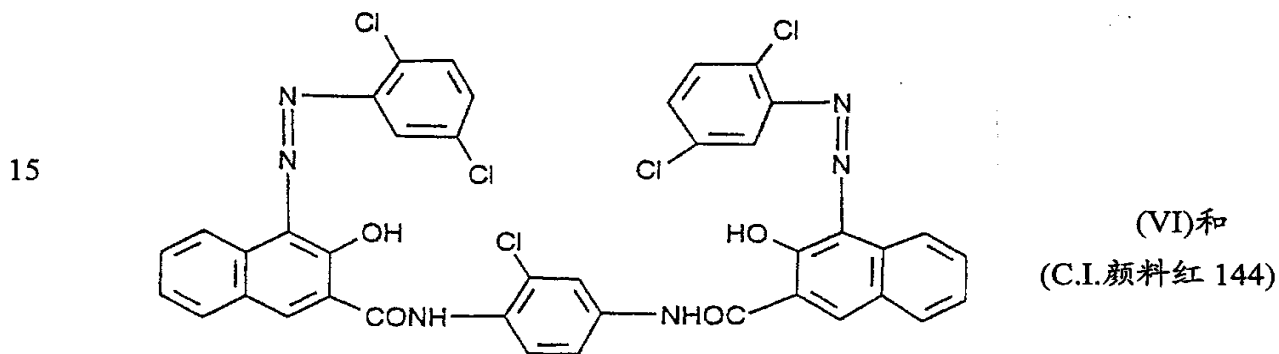
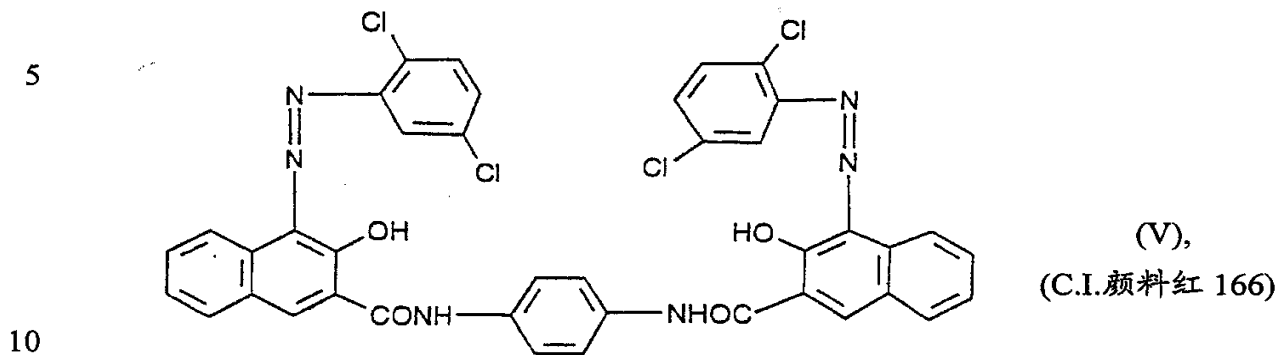


2. 权利要求 1 的方法，包括使用摩尔比 II:III:IV 为 0-25:5-50:50-90 的二胺混合物。

3. 权利要求 1 的方法，包括使用摩尔比 II:III:IV 为 5-15:8-30:70-87 的二胺混合物。

4. 权利要求 1 的方法，包括使用摩尔比 II:III:IV 为 10:10:80 的二胺混合物。

5 由式(V)-(VII)的重氮颜料组成的固态溶液,其中摩尔比V:VI:VII
为 25:25:50; 所述式(V)-(VII)如下:



6.权利要求 5 的固态溶液着色高分子量有机材料的用途。

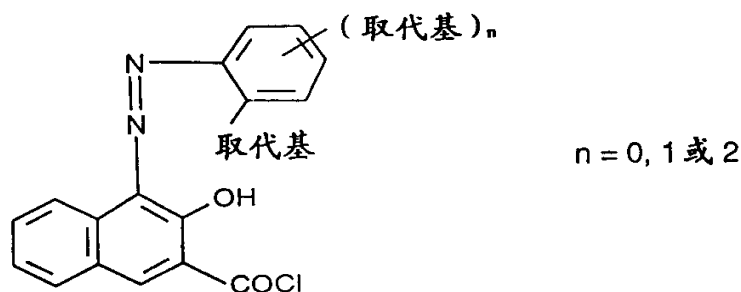
7.权利要求 6 的用途, 其中的高分子量有机材料由聚丙烯纤维组
成。

说明书

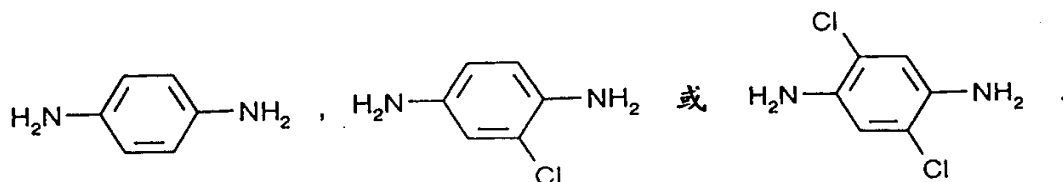
高度着色的重氮颜料混合物的制备方法

5 本发明涉及一种通过将 2 摩尔偶氮酰氯与 1 摩尔由 2 种或 3 种不同的苯二胺组成的混合物缩合来制备高度着色的重氮颜料混合物的方法。由于其优异的着色强度和/或色度，所得产品是卓越的。

GB1595489 公开了通过将 2 摩尔下列通式的各种不同的偶氮酰氯混合物



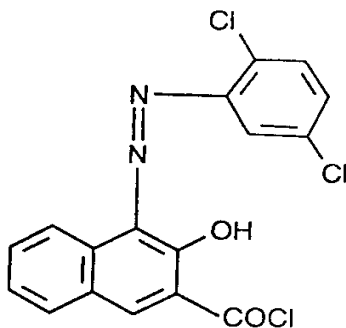
与 1 摩尔下式的二胺缩合获得具有优异配色性的重氮颜料混合物。



该文献在第 8 页第 8 和 9 行提出也可以使用不同种二胺的混合物代替均一的二胺而不会导致令人惊讶的结果。

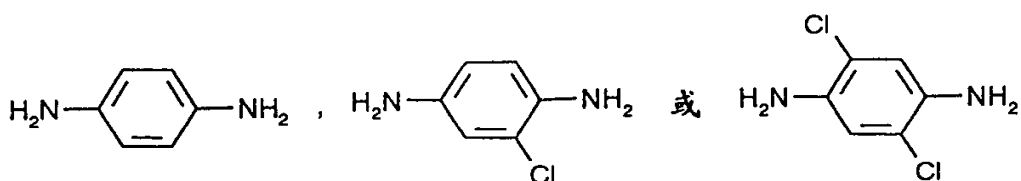
25 与该说法相反并且令人惊讶的是，现已发现，以特定的混合比率将相同的偶氮酰氯：

5



与 2 种或 3 种下式二胺的混合物

10

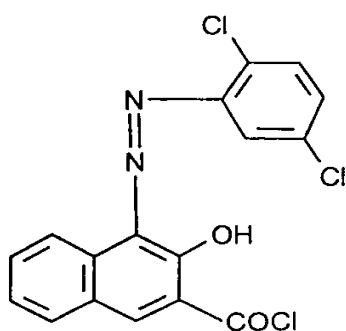


15

混合，就能够获得与相应的单一化合物或单一化合物的物理混合物相比具有出人意料的增强的着色强度和/或色度的优异的重氮颜料混合物。

因此，本发明涉及一种制备重氮颜料混合物的主法，该方法包括将 2 摩尔式(I)的偶氮酰氯

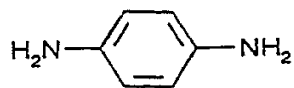
20



(I)

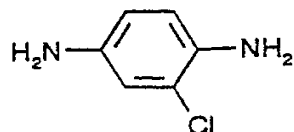
25

与 1 摩尔式(II)-(IV)的二胺



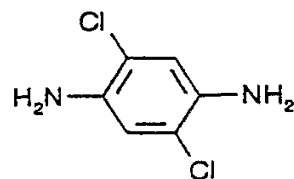
(II),

5



(III),

10



(IV),

的摩尔比 II: III: IV 为 0-30:5-60:40-95 的混合物缩合, 所述缩合及所得产品的分离按常规方法进行。

15

通过使用摩尔比 II: III: IV 为 0-25:5-50:50-90 的二胺混合物、优选摩尔比 II: III: IV 为 5-15:8-30:70-87 的二胺混合物、更优选摩尔比 II: III: IV 为 10:10:80 的二胺混合物可获得特别令人感兴趣的产品。

20

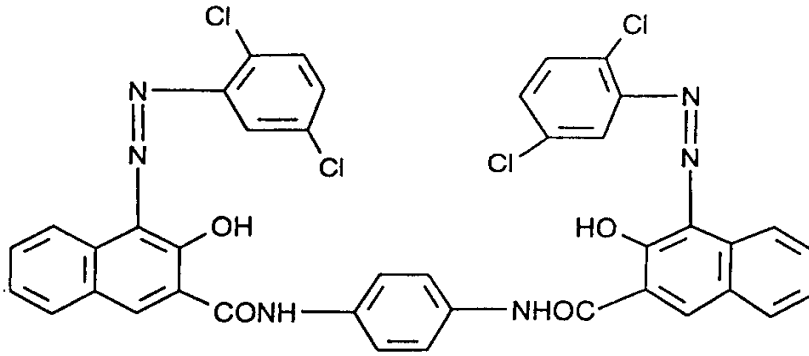
式 I 的偶氮酰氯以及式 II、III 和 IV 的二胺是公知的物质(例如可从 GB1595489 中获知)。

如上所述, 可以按常规方法(如那些特别描述于 GB1595489 中的方法)来进行所述缩合。

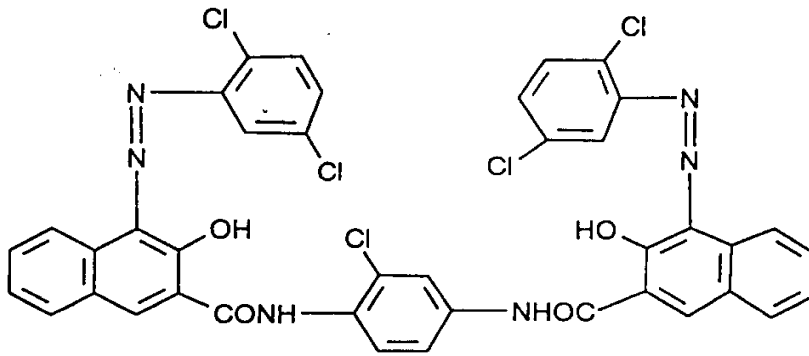
25

使用摩尔比 II: III: IV 为 25:25:50 的式 II、III 和 IV 的三种二胺得到由摩尔比 V: VI: VII 为 25:25:50 的式 V-VII 重氮颜料组成的固态溶液。

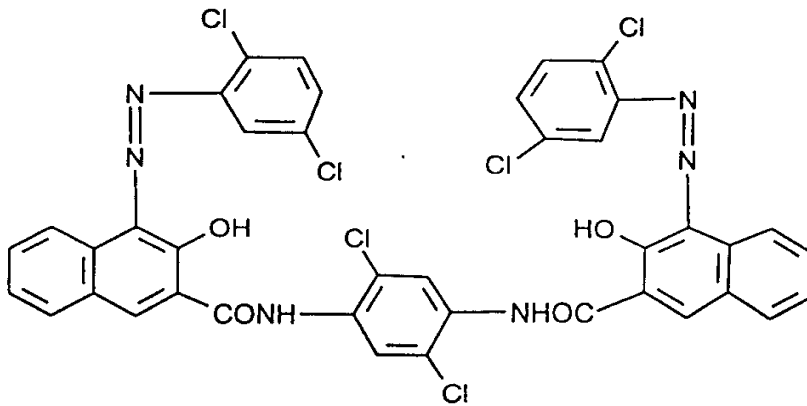
5



(V),
(C.L. 顏料紅 166)



(VI) 和
(C.L. 顏料紅 144)



(VII)
(C.L. 顏料紅 214)

该固态溶液是新颖的，并且是本发明的又一目标。

将固态溶液通过其 X-射线衍射图案来表征，本固态溶液的 X 射线衍射图案不同于单一化合物以及这些单一化合物的物理混合物的 X 射线衍射图案。

5 通过本发明方法获得的混合缩合物，也包括将所述新颖的固态溶液用于高分子量有机材料着色的有价值的颜料。

可被通过本发明获得的颜料所着色的高分子量有机材料一般为以下物质的单独或其掺合形式：纤维素醚和纤维素酯，如乙基纤维基、硝基纤维素、乙酸纤维素、丁酸纤维素，天然或合成树脂，如聚合或
10 缩合树脂如氨基塑料，特别是尿素/甲醛树脂和密胺/甲醛树脂，醇酸树脂、酚醛塑料、聚碳酸酯、聚烯烃、聚苯乙烯、聚氯乙烯、聚酰胺、聚氨酯、聚酯、ABS、聚苯醚、橡胶、酪蛋白、聚硅氧烷和硅氧烷树脂。

所述高分子量有机化合物可以单体或以塑料、熔体或纺丝溶液、
15 清漆、涂料或印刷油墨形式的混合物来获得。根据最终用途的要求，使用作为有机调色剂或以制剂的形式所述新颜料是有利的。

使用根据本发明制备的颜料使所述高分子量有机物着色通常通过使用辊磨机、混合设备或磨辗设备将这些颜料本身或以母料的形式掺入到这些底物中来实现。然后通过本身已知的方法，一般通过压延、
20 模塑、挤压、涂覆、流延或注模法将所述已着色的物质做成最终所需的形式。为了生产出来非脆性模塑品或减少其脆性，通常需要在加工前将增塑剂掺入到高分子量化合物中。适宜的增塑剂一般为磷酸、邻苯二甲酸或癸二酸的酯。在将颜料加入聚合物的之前或之后，可将增塑剂掺入到根据本发明制备的颜料中。为了获得不同的色调，除了加入
25 根据本发明制备的颜料外，还可向高分子量有机物中加入任何量的体质颜料或其它发色组分如白色、彩色或黑色颜料。

为使涂料、涂覆材料和印刷油墨着色，可将高分子量有机材料和根据本发明制备的颜料以及可选的添加剂如体质颜料、其它颜料、催

干剂或增塑剂细分散或溶解于普通有机溶剂或溶剂混合物中。操作程序可以是将单组分本身或也可能是几种单组分组合在一起分散或溶解于溶液中，然后将所有组分混合。

5 根据本发明制备的颜料特别适用于塑料、优选聚烯烃、特别优选聚丙烯纤维的着色。

当用于例如聚氯乙烯或聚烯烃的着色时，根据本发明制备的颜料可通过优良的全面颜料性能如优良的分散性、对色移、热、光和老化良好的坚牢度以及优良的不透明性，特别是很高的着色强度和纯度来辨别。

10 以下实施例用于说明本发明。

实施例 1:

15 a)将 72.2 克通过 1-氨基-2,5-二氯苯与 2,3-羟基萘甲酸的偶合重氮化的常规方法获得的细分散偶氮染料与 520 克邻二氯苯混合，搅拌加热至 85 °C，然后在 80-90 °C 下 10 分钟内滴加完 32.7 克亚硫酸二氯，再将该反应混合物进一步加热至 115-120 °C 并保持 1 小时。冷却至 20 °C 后，通过过滤将沉淀的晶状偶氮酰氯染料分离，用少量冷的邻二氯苯洗涤，然后用石油醚洗涤，再于 70 °C 的真空干燥烘箱中干燥。

20 b)将 7.6 克根据 a)获得的偶氮酰氯与 60 克邻二氯苯于搅拌下加热至 110 °C。然后用 2-3 分钟加入加热到 110 °C、包含 0.11 克对苯二胺、0.11 克 2-氯-对苯二胺以及 1.42 克 1,4-二氨基-2,5-二氯苯在 25 克邻二氯苯中的二胺溶液。沉淀的颜料在 140-145 °C 下搅拌 2 个小时。将颜料悬液搅拌下冷却至室温然后加入 200 克甲醇，加热至 60 °C。所述混合物加热至 60 °C 然后于该温度下过滤。残余物用温热的甲醇、再用水
25 洗涤。在 60 °C 的真空干燥箱干燥后，获得 8.1 克由 10 % (摩尔)C. I. 颜料红 166、10 % (摩尔)C. I. 颜料红 144 以及 80 % (摩尔)颜料红 214 组成、与单一组分或相应的物理混合物相比具有令人惊讶高的着色强度和色度的重氮颜料混合物。

实施例 2

5 重复实施例 b) 的一般程序, 唯一不同的是用由 0.14 克 2-氯-对苯二胺和 1.59 克 1,4-二氨基-2,5-二氯苯组成的二胺混合物代替由 0.11 克对苯二胺、0.11 克 2-氯-对苯二胺和 1.42 克 1,4-二氨基-2,5-二氯苯组成的二胺混合物。得到 6.8 克由 10 % (摩尔) C. I. 颜料红 144 和 90 % (摩尔) C. I. 颜料红 214 组成的重氮颜料混合物, 与单组分和相应的物理混合物相比, 所得重氮颜料混合物具有令人惊讶的较高的着色强度和色度。

实施例 3:

15 重复实施例 b) 的一般程序, 唯一不同的是用由 0.36 克 2-氯-对苯二胺和 1.32 克 1,4-二氨基-2,5-二氯苯组成的二胺混合物代替由 0.11 克对苯二胺、0.11 克 2-氯-对苯二胺和 1.42 克 1,4-二氨基-2,5-二氯苯组成的二胺混合物。得到 7.6 克由 25 % (摩尔) C. I. 颜料红 144 和 75 % (摩尔) C. I. 颜料红 214 组成的重氮颜料混合物, 与单一组分及相应的物理混合物相比, 所得重氮颜料混合物具有令人惊讶的较高的着色强度和色度。

实施例 4:

20 重复实施例 b) 的一般程序, 唯一不同的是用由 0.27 克对苯二胺和 0.36 克 2-氯-对苯二胺以及 0.89 克 1,4-二氨基-2,5-二氯苯组成的二胺混合物代替由 0.11 克对苯二胺、0.11 克 2-氯-对苯二胺和 1.42 克 1,4-二氨基-2,5-二氯苯组成的二胺混合物。得到 7.8 克由 25 % (摩尔) C. I. 颜料红 166、25 % (摩尔) C. I. 颜料红 144 及 50 % (摩尔) C. I. 颜料红 214 组成的重氮颜料混合物, 与单一组分及相应的物理混合物相比, 所得重氮颜料混合物具有令人惊讶的较高的着色强度和色度。该产品为固态溶液, 其 X 射线衍射色谱不同于单一组分以及各单一组分相应的物

理混合物的 X 射线衍射色谱。

实施例 5:

5 重复实施例 b) 的一般程序, 唯一不同的是用 0.72 克 2-氯-对苯二胺和 0.89 克 1,4-二氨基-2,5-二氯苯组胺混合物代替由 0.11 克对苯二胺、0.11 克 2-氯-对苯二胺和 1.42 克 1,4-二基-2,5-二氯苯组成的二胺混合物。得到 8.1 克由 50 % (摩尔) C. I. 颜料红 144 和 50 % (摩尔) C. I. 颜料红 214 组成的重氮颜料混合物, 与单一组分及相应的物理状态混合物相比, 所得重氮颜料混合物具有令人惊讶的较高的着色强度和色度。
10

实施例 6:

15 将 0.04 克根据实施例 1 的重氮颜料混合物与 13.3 克聚氯乙烯 (PVC EVI POL[®] SH 7020, EVC GmbH, Frankfurt a. M.)、1 克 TiO₂ 以及 7.3 毫升由下列成分组成的原料混合:

92.21 % (重量)	邻苯二甲酸二异癸酯 (VESTI NOL [®] , Huls Chemie)
4.19 % (重量)	环氧化豆油 (RHEOPLAST [®] 39, CIBA-GEIGY AG), 和
3.60 % (重量)	基于钡/锌羧酸盐的热稳定剂 (IR GA-STAB [®] BZ 561, CIBA-GEIGY AG)

经过 30 分钟的润湿时间后, 在辊磨温度为 165 °C 的辊磨机上将该混合物处理 8 分钟成为一薄的高色度的红色薄片。

20 实施例 7:

将 400 克聚丙烯颗粒 (DAPLEN[®] PT-55, Chemie LINZ) 和 4 克根据实施例 4 获得的颜料在一混合鼓中充分混合。通过熔纺法在 260-

285 ℃下将以这种混合方式处理过的颗粒纺丝，得到具有优异纺织性能如光处理和湿处理的坚牢度以及优异着色强度和色度的红色纤维。