

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C09B 67/22 (2006.01)

C09B 5/62 (2006.01)

C09B 57/12 (2006.01)



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 01819908.9

[45] 授权公告日 2007 年 1 月 31 日

[11] 授权公告号 CN 1297611C

[22] 申请日 2001.11.26 [21] 申请号 01819908.9

[30] 优先权

[32] 2000.12.1 [33] US [31] 09/729,257

[86] 国际申请 PCT/US2001/044174 2001.11.26

[87] 国际公布 WO2002/046314 英 2002.6.13

[85] 进入国家阶段日期 2003.6.2

[73] 专利权人 太阳化学公司

地址 美国新泽西州

[72] 发明人 格雷戈里·R·舒尔茨

[56] 参考文献

CN5753030A 1998.5.19 C09B48/00

US5508137A 1996.4.16 C09B5/62

US3554776A 1971.1.12 C08H17/14

US6022656A 2000.2.8 G03H15/02

审查员 戴年珍

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责  
任公司

代理人 杨青 樊卫民

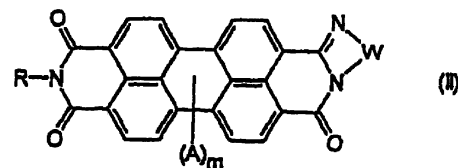
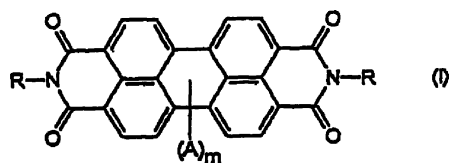
权利要求书 4 页 说明书 23 页

[54] 发明名称

二萘嵌苯颜料组合物

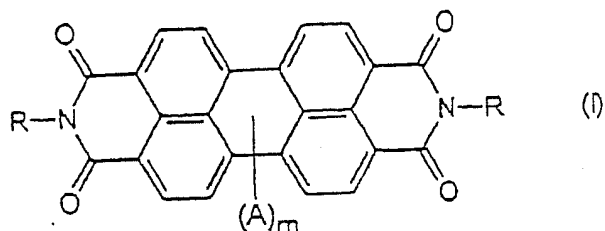
[57] 摘要

本发明涉及二萘嵌苯颜料组合物，其包含活性共沉淀的混合物，所述共沉淀的混合物包括：(1) 相对于颜料组合物，约 75 - 约 99.9mol% 的具有通式(I)的化合物：其中 R 为氢、C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub> 烷基、C<sub>5</sub> - C<sub>8</sub> 环烷基、C<sub>7</sub> - C<sub>16</sub> 芳烷基或 C<sub>6</sub> - C<sub>10</sub> 芳基，A 为 C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub> 烷基、C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub> 烷氧基、磺酰基、氨基、铵、羧基、硝基或卤素，和 m 为零或 1 - 8 的数字；以及 (2) 相对于颜料组合物，约 0.1 - 约 25mol% 的具有通式(II)的不对称的二萘嵌苯二羰基脒酰亚胺：其中 W 为任选取代或修饰的 C<sub>2</sub> - C<sub>3</sub> 亚烷基，和 R、A 和 m 如上定义。



1. 一种二萘嵌苯颜料组合物，其包含活性共沉淀的混合物，所述共沉淀的混合物包括：

5 (1)相对于颜料组合物，75-99.9mol%的具有下列通式(I)的化合物：



10

其中

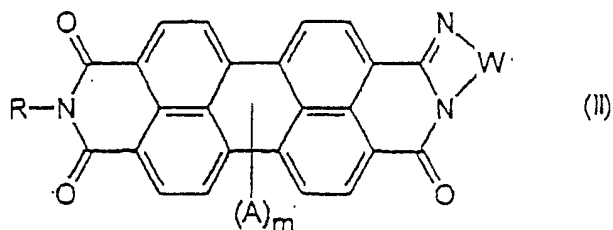
各个 R 独立地为氢、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基、C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> 环烷基、C<sub>7</sub>-C<sub>16</sub> 芳烷基或 C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> 芳基，

A 为 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷氧基、磺酰基、氨基、铵、羟基、硝基或卤素，和

15

m 为零或 1-8 的数字；以及

(2)相对于颜料组合物，0.1-25mol%的具有下列通式(II)的二萘嵌苯二羰基脒酰亚胺：



20

其中

W 为未取代或未修饰的 C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> 亚烷基，取代的 C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> 亚烷基，其中 1,2-亚乙基或 1,3-亚丙基上的一个或多个碳原子各自用一个或两个 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷氧基、C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> 环烷基、C<sub>7</sub>-C<sub>16</sub> 芳烷基或 C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> 芳基或卤素基团或用一个磺酰基、氨基、铵、羟基或硝基取代；其中 1,2-亚乙基或 1,3-亚丙基上的一个或多个碳原子用 C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub> 亚烷基偕一双取代以形成具有 4 到 8 个环碳原子的偕环体系；或其中相邻碳原子是稠合

30

环体系的一部分；

其中各个偕环或稠合环体系不被取代或被 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基、C<sub>7</sub>-C<sub>16</sub> 芳烷基、C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> 芳基、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷氧基、磺酰基、氨基、铵或卤素取代，

5 或修饰的 C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> 亚烷基，其中一个或多个碳原子用氧、硫或 NR<sup>a</sup> 替换，其中 R<sup>a</sup> 为氢或 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基，

R 为氢、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基、C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> 环烷基、C<sub>7</sub>-C<sub>16</sub> 芳烷基或 C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> 芳基，

A 为 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷氧基、磺酰基、氨基、铵、羟基、硝基或卤素，和

m 为零或 1-8 的数字。

10

2. 根据权利要求 1 所述的二萘嵌苯颜料组合物，其中 m 为零。

3. 根据权利要求 1 所述的二萘嵌苯颜料组合物，其中 W 为 1,3-亚丙基或在 2-位上用 1 个或两个 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基或一个羟基取代的 1,3-亚丙基。

15

4. 根据权利要求 1 所述的二萘嵌苯颜料组合物，其中 R 为 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基。

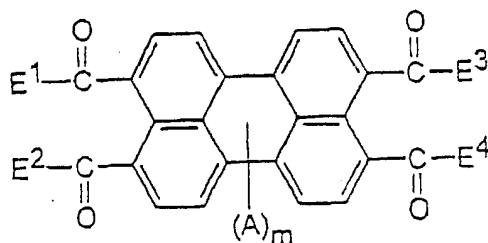
20

5. 一种根据权利要求 1 所述的二萘嵌苯颜料组合物的制备方法，所述方法包括：

(a) 将下列(i)、(ii)和任选的(iii)反应，由此形成组合物中间体；

(i) 具有通式(III)的二萘嵌苯四羧基化合物

25



式 (III)

30

其中

$E^1$  和  $E^2$  独立地是  $OR^1$  或一起是 O 或 NR,

$E^3$  和  $E^4$  独立地是  $OR^1$  或一起是 O,

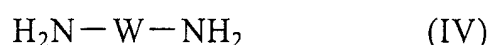
各个  $R^1$  独立地是  $C_1-C_6$  烷基、 $C_7-C_{16}$  芳烷基或  $C_6-C_{10}$  芳基,

R 为氢、 $C_1-C_6$  烷基、 $C_5-C_8$  环烷基、 $C_7-C_{16}$  芳烷基或  $C_6-C_{10}$  芳基,

5 A 为  $C_1-C_6$  烷基、 $C_1-C_6$  烷氧基、磺酰基、氨基、铵、羟基、硝基或卤素, 和

m 为零或 1-8 的整数,

(ii) 占成分(a)(i)的总量的 0.1-25mol% 的具有通式(IV)的二胺



10 W 为未取代或未修饰的  $C_2-C_3$  亚烷基, 取代的  $C_2-C_3$  亚烷基, 其中 1,2-亚乙基或 1,3-亚丙基上的一个或多个碳原子各自用一个或两个  $C_1-C_6$  烷基、 $C_1-C_6$  烷氧基、 $C_5-C_8$  环烷基、 $C_7-C_{16}$  芳烷基或  $C_6-C_{10}$  芳基或卤素基团或用一个磺酰基、氨基、铵、羟基或硝基取代; 其中 1,2-亚乙基或 1,3-亚丙基上的一个或多个碳原子用  $C_3-C_7$  亚烷基偕一双取代以形成具有 4 到 8 个环碳原子的偕环体系; 或其中相邻碳原子是稠合环体系的一部分;

其中各个偕环或稠合环体系不被取代或被  $C_1-C_6$  烷基、 $C_7-C_{16}$  芳烷基、 $C_6-C_{10}$  芳基、 $C_1-C_6$  烷氧基、磺酰基、氨基、铵或卤素取代,

20 或修饰的  $C_2-C_3$  亚烷基, 其中一个或多个碳原子用氧、硫或  $NR^a$  替换, 其中  $R^a$  为氢或  $C_1-C_6$  烷基, 以及

(iii) 一种溶剂;

(b) 将下列(i)、(ii)和任选的(iii)反应, 由此形成二萘嵌苯颜料组合物作为活性共沉淀的混合物, 所述混合物包括通式(I)的化合物和通式(II)的不对称的二萘嵌苯二羰基脘酰亚胺:

25 (i) 来自步骤(a)的组合物中间体,

(ii) 相对于组合物中间体, 摩尔过量的具有通式(V)的胺:



其中 R 为氢、 $C_1-C_6$  烷基、 $C_5-C_8$  环烷基、 $C_7-C_{16}$  芳烷基或  $C_6-C_{10}$  芳基, 和

30 (iii) 一种溶剂; 以及

(c)分离二萘嵌苯颜料组合物。

6. 根据权利要求 5 所述的方法，其中  $E^1$  和  $E^2$  一起以及  $E^3$  和  $E^4$  一起是氧原子。

5

7. 根据权利要求 5 所述的方法，其中 W 为 1,3-亚丙基或在 2-位上用 一个或两个  $C_1-C_6$  烷基或一个羟基取代的 1,3-亚丙基。

8. 根据权利要求 5 所述的方法，其中 R 为  $C_1-C_6$  烷基。

10

9. 根据权利要求 5 所述的方法，其中 m 为零。

10. 根据权利要求 5 所述的方法，其中步骤(a)和(b)是用水作溶剂而进行的。

15

## 二萘嵌苯颜料组合物

## 5 发明背景

本发明涉及二萘嵌苯颜料组合物，除了二萘嵌苯颜料成分以外，其还含有某些不对称的二萘嵌苯二羰基脒酰亚胺，所述二萘嵌苯二羰基脒酰亚胺(perylene dicarboxamidine imide)在制备色素组合物过程中作为晶体生长抑制剂。

10

二萘嵌苯，包括二萘嵌苯-3,4,9,10-四羧酸二酰亚胺能用本领域的已知方法制备。例如，W. Herbst 和 K. Hugner, *Industrial Organic Pigments*(工业有机颜料)，第二版 (New York: VCH Publishers, Inc., 1997)，第 9 页和第 476-479 页；H. Zollinger, *Color Chemistry*(VCH Verlagsgesellschaft, 1991)，第 227-228 页和第 297-298 页；和 M. A. Perkins, 发表在《*The Chemistry of Synthetic Dyes and Pigments*(合成染料和颜料化学)》，H. A. Lubs 编(Malabar, Florida: Robert E. Krieger Publishing Company, 1955),第 481-482 页的“吡啶和吡啶酮”。但是作为初步分离的二萘嵌苯，通常称为粗二萘嵌苯，一般不适于用作颜料，因此必须进行一步或多步另外的修饰步骤来修饰颗粒大小、颗粒形状和/或晶体结构，以便提供好的颜料质量。参见，例如，K. Merkle 和 H. Schäfer 发表在《*Pigment Handbook*(颜料手册)》，第 III 卷(New York: John Wiley&Sons, Inc., 1973) 第 157 页上的“有机颜料的表面处理”；R. B. Mckay, 发表在 *Rev. Prog. Coloration*(染色进展综述), 10, 25-32(1979)上的“对使用中的物理形态和随后行为具有特别参考作用的有机颜料的进展”；和 R. B. McKay 发表在 *JOCCA*, 89-93(1989)上的“经典有机颜料应用性能的控制”。

25

30

已知二萘嵌苯二酰亚胺，其中至少一个酰亚胺基团是由二胺基衍生而得，所述二胺基不再反应形成二羰基脒酰亚胺。例如，美国专利

5,958,129 和 5,248,774; 欧洲专利申请 EP 283,436; 和 T. Deligeorgiev 等发表在染料和颜料, 24, 75-81(1994)上的“荧光双季铵化的二萘嵌苯颜料的合成和性能”。

5 已报道, 对称的二萘嵌苯中的两个酰亚胺基团是二羰基脒的形式。例如, 美国专利 4,556,622 和 2,473,015。这些专利没有说明不对称的二萘嵌苯二酰亚胺中, 只有一个酰亚胺基团是二羰基脒的形式。

已报道不对称的二萘嵌苯二酰亚胺中的一个酰亚胺基团是二羰基脒的形式, 但是没有说明被用在二萘嵌苯颜料的混合物中。例如, 美国专利 5,508,137 和 4,714,666; 德国专利 DD 299,733; H. Langhals 等发表在 *Angew. Chem.*, 111, 143-144(1999)的“咪唑二萘嵌苯酰亚胺—ein starck fluoreszierender, stabiler Ersatz für Terrylen”; 在 IS&T's Tenth International Congress on Advances in Non-Impact Printing Technologies(IS&T 的第十次国际非冲击印刷技术前沿大会), 192-195(1994)上“Novel Dyes for Electrophotographic Processes with Perylene Structure Element(用于电照相工艺具有二萘嵌苯结构元件的新型染料)”。Y. Nagao 在 *Progress in Organic Coatings(有机涂层进展)*, 31, 43-49(1997)上发表的“二萘嵌苯颜料的合成和性能”; H. Quante 等在 *Chem. Mater.(化学材料)*, 9, 495-500(1997)上发表的“可溶性二萘嵌苯二脒衍生物, 新型长波长吸收和荧光颜料 (Synthesis of Soluble Perylenebisamidine Derivatives. Novel Long-Wavelength Absorbing and Fluorescent Dyes)”; H. Langhals 发表在 *Chimia*, 48, 503-505(1994)上的“新型二萘嵌苯衍生物作为强光稳定的荧光染料”; G. Tamizhmani 等在 *Chem. Mater.(化学材料)*, 3, 1046-1053(1991)上发表的“二萘嵌苯四羧酸衍生物的薄片的光电化学特征(Photoelectrochemical Characterization of Thin Films of Perylenetetracarboxylic Acid Derivatives)”; Y. Nagao 等在 *Chemistry Letters(化学通讯)*, 151-154(1979)上发表的“不对称的二萘嵌苯二(二羰基酰亚胺)衍生物的合成 (Synthesis of Unsymmetrical Perylenebis(dicarboximide) Derivatives)”; K. Venkataraman 等发表在

Chemistry of Synthetic Dyes(合成染料化学), K. Venkataraman 编, 5(New York: Academic Press, 1971), 第 233 页上的 “Anthraquinonoid Vat Dyes”。有些化合物已由不相关合成方法制备。例如, 美国专利 4,336,383。也已知衍生自二萘嵌苯二羧基化合物的二萘嵌苯二羧基脒, 5 胜于衍生自二萘嵌苯四羧基化合物, 但是没有记述用在二萘嵌苯颜料的混合物中。例如, 美国专利 5,650,513 和 L. Feiler 等, 在 Liebigs Ann., 1229-1244(1995)上发表的 “新型高度光稳定的荧光染料二萘嵌苯-3,4-二羧基酰亚胺的合成(Synthesis of Perylene-3,4-dicarboximides – Novel Highly Photostable Fluorescent Dyes)”。

10

已知二萘嵌苯二羧基酰亚胺脒脒和已记述用在二萘嵌苯颜料的混合物中。参见 PCT 申请 WO 00/40657。但是脒脒部分在结构上不同于本发明的二萘嵌苯二羧基脒酰亚胺的酰亚胺部分, 并且 PCT 申请中没有公开二萘嵌苯二酰亚胺和二萘嵌苯二羧基酰亚胺脒脒共沉淀混合物的 15 的制备方法。

已知组合物含有二萘嵌苯二酰亚胺和二萘嵌苯二羧基脒酰亚胺。例如, 美国专利 6,022,656、5,019,473 和 4,968,571 描述在聚合物的粘合剂中混合单独制备的成分用于电照相元件, 以及美国专利 4,762,569 20 描述分散单独制备的成分的非水性涂料或墨水。这些专利都没有描述二萘嵌苯二酰亚胺和二萘嵌苯二羧基酰亚胺脒脒共沉淀混合物的制备, 所述共沉淀混合物具有均衡颗粒大小分布的小颗粒。

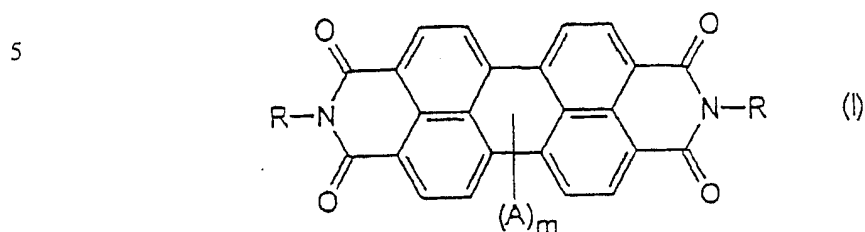
现在令人惊讶地已发现, 二萘嵌苯颜料与某些不对称的二萘嵌苯 25 二羧基脒酰亚胺反应的共沉淀提供具有小颗粒晶体的颜料组合物, 所述颜料组合物即使是在未修饰的状态, 即初步分离而没有进行进一步的物理操作以修饰晶体大小时, 就显示出改良了其透明度和色彩性能。

### 发明概述

30 本发明涉及二萘嵌苯颜料组合物, 其包含活性共沉淀的混合物,

所述共沉淀的混合物包括：

(1) 相对于颜料组合物，约 75—约 99.9mol% (优选约 90—约 99.5mol%) 的具有通式(I)的化合物：



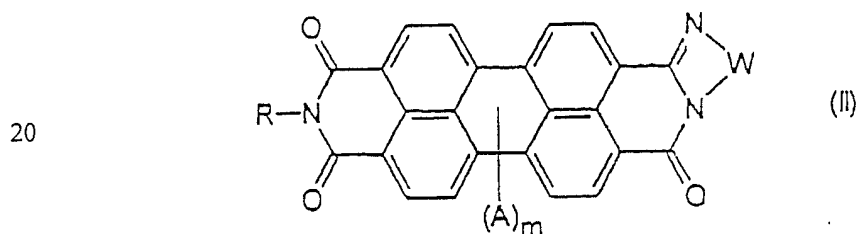
其中

10 各个 R 独立地为氢、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基、C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> 环烷基、C<sub>7</sub>-C<sub>16</sub> 芳烷基或 C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> 芳基(优选其中两个 R 相同)。

A 为 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷氧基、磺酰基、氨基、铵、羟基、硝基或卤素，和

15 m 为零或 1-8 的数字；以及

(2) 相对于颜料组合物，约 0.1-约 25mol% (优选约 0.5—约 10mol%) 的具有通式(II)的不对称的二萘嵌苯二羰基脒酰亚胺：



其中

W 为任选取代或修饰的 C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> 亚烷基，

25 R 为氢、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基、C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> 环烷基、C<sub>7</sub>-C<sub>16</sub> 芳烷基或 C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> 芳基，

A 为 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷氧基、磺酰基、氨基、铵、羟基、硝基或卤素，和

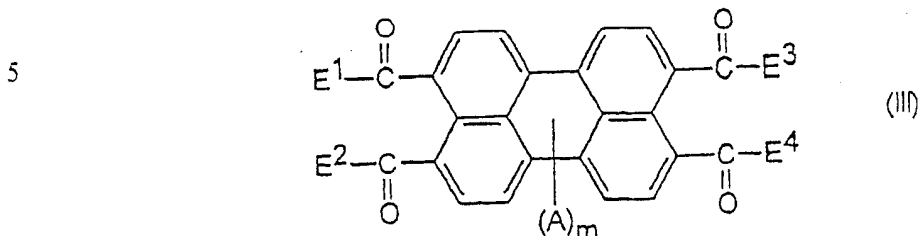
m 为零或 1-8 的数字。

30 本发明更进一步涉及制备这种二萘嵌苯颜料组合物的方法，所述

方法包括

(a)将下列(i)、(ii)和任选的(iii)反应,由此形成组合物中间体;

(i)具有通式(III)的二萘嵌苯四羧基化合物



其中

10  $E^1$  和  $E^2$  独立地是  $OR^1$  或一起是 O 或  $NR$ ,

$E^3$  和  $E^4$  独立地是  $OR^1$  或一起是 O,

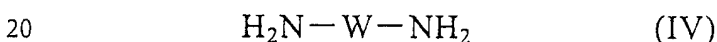
各个  $R^1$  独立地是  $C_1-C_6$  烷基(即烷基酯)、 $C_7-C_{16}$  芳烷基(即芳烷基酯)或  $C_6-C_{10}$  芳基(即芳基酯),

R 为氢、 $C_1-C_6$  烷基、 $C_5-C_8$  环烷基、 $C_7-C_{16}$  芳烷基或  $C_6-C_{10}$  芳基,

15 A 为  $C_1-C_6$  烷基、 $C_1-C_6$  烷氧基、磺酰基、氨基、铵、羟基、硝基或卤素, 和

m 为零或 1-8 的整数,

(ii)占成分(a)(i)的总量的约 0.1—约 25mol%(优选 0.5-10mol%)的具有通式(IV)的二胺



其中 W 是任选取代或修饰的  $C_2-C_3$  亚烷基,

(iii)一种溶剂;

(b)将下列(i)、(ii)和任选的(iii)反应,由此形成二萘嵌苯颜料组合物作为活性共沉淀的混合物,所述混合物包括通式(I)的化合物和通式(II)的不对称的二萘嵌苯二羧基脒酰亚胺:

25

(i)来自步骤(a)的组合物中间体,

(ii)相对于组合物中间体,摩尔过量(优选每 mol 的组合物中间体约 2.1—约 5mol)的具有通式(V)的胺:



30 其中 R 为氢(即氨)、 $C_1-C_6$  烷基、 $C_5-C_8$  环烷基、 $C_7-C_{16}$  芳烷基或

$C_6-C_{10}$  芳基(任选其中通式(V)中的 R 不同于通式(III)中的 R), 和  
(iii)一种溶剂; 以及  
(c)分离二萘嵌苯颜料组合物。

## 5 发明详述

根据本发明, 可使用的二萘嵌苯四羧基化合物, 有些是粗的或调节的二萘嵌苯颜料, 以及有些是二萘嵌苯颜料的前体, 能用本领域中已知的各种方法的任一种进行制备。例如, W. Herbst 和 K. Hugner 发表在 Industrial Organic Pigments(工业有机颜料), 第二版 (New York: VCH Publishers, Inc., 1997), 第 9 页和第 476-479 页; H. Zollinger, Color Chemistry(染色化学)(VCH Verlagsgesellschaft, 1991), 第 227-228 页和第 297-298 页; M. A. Perkins 发表在 “The Chemistry of Synthetic Dyes and Pigments (合成染料和颜料化学)”, H. A. Lubs 编(Malabar, Florida: Robert E. Krieger Publishing Company, 1955), 第 481-482 页的“吡啶和吡啶酮”, 和 F. Graser 发表在 Pigment Handbook(颜料手册), 第 2 版, 第 III 卷(New York: John Wiley&Sons, Inc., 1988) 第 653-658 页上的“二萘嵌苯”。

在此所用的术语“ $C_2-C_3$  亚烷基”是指任选取代或修饰的 1,2-亚乙基或 1,3-亚丙基, 当指通式(II)的二萘嵌苯二羧基脒酰亚胺时, 就与两个氮原子连接形成所显示的杂环, 以及当指通式(IV)的二胺反应物时, 就与两个  $NH_2$  基连接。

取代的  $C_2-C_3$  亚烷基是那些基团, 其中 1,2-亚乙基或 1,3-亚丙基上的一个或多个碳原子各自用一个或两个  $C_1-C_6$  烷基(优选甲基)、 $C_1-C_6$  烷氧基、 $C_5-C_8$  环烷基、 $C_7-C_{16}$  芳烷基或  $C_6-C_{10}$  芳基(优选苯基)或卤素基团或用一个磺酰基、氨基、铵、羟基或硝基取代; 其中 1,2-亚乙基或 1,3-亚丙基上的一个或多个碳原子用  $C_3-C_7$  亚烷基偕一双取代以形成具有 4 到 8 个环碳原子的偕环体系; 或其中相邻碳原子是稠合环体系的一部分。术语“稠合环体系”是指 1,2-亚乙基或 1,3-亚丙基, 其中相邻

两个碳原子被一起形成稠合烃环的基团所取代, 所述稠合烃环包括环  
烷环或, 更优选芳香环如苯基或 1,2-或 2,3-萘基, 或者是指 1,3-亚丙基,  
其中所有三个碳原子被一起形成稠合多烃环的基团(更优选聚芳香环体  
系如 1,8-萘)所取代。各个偕环或稠合环体系能被环所取代, 例如, 如  
5 上所述的 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基、C<sub>7</sub>-C<sub>16</sub> 芳烷基、C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> 芳基、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷氧基、磺酰  
基、氨基、铵或卤素。

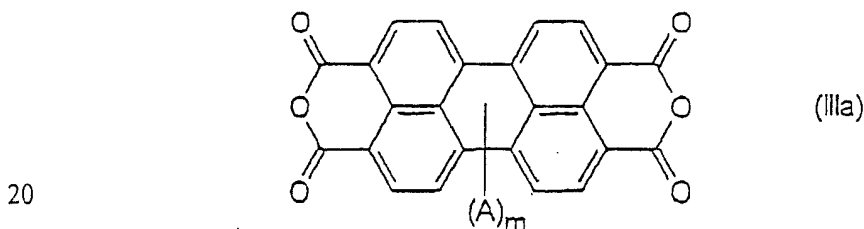
修饰的 C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> 亚烷基是那些其中一个或多个碳原子用氧、硫或 NR<sup>3</sup>  
替换(其中 R<sup>3</sup> 为氢或 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基)的基团。基于这类修饰的亚烷基的二胺  
10 的例子是二氨基胍。

优选的 C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> 亚烷基包括未取代和未修饰的 1,3-亚丙基或其中一  
个或多个碳原子各自被一个或两个 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基取代的 1,3-亚丙基。

15 术语“C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基”是指含有 1 到 6 个碳原子的脂族烃基。C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>  
烷基的例子有甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基及其异构体。术  
语“C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> 环烷基”是指含有 5 到 8 个碳原子的脂族环烃基。C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> 环  
烷基的例子有环戊烷基、环己烷基、环庚烷基和环辛烷基。术语“C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>  
芳基”是指苯基和 1-或 2-萘基。术语“C<sub>7</sub>-C<sub>16</sub> 芳烷基”是指 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基  
20 被 C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> 芳基所取代, 这样总的碳原子数为 7 到 16 个。C<sub>7</sub>-C<sub>16</sub> 芳烷基  
的例子有苄基、苯乙基和萘甲基。这些烷基、环烷基、芳基和芳烷基  
上的一个或多个碳原子能被下列基团所取代: C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基(如果主要基团  
为烷基, 就能产生支链和长链烷基)、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷氧基、C<sub>7</sub>-C<sub>16</sub> 芳烷基、C<sub>7</sub>-C<sub>16</sub>  
芳烷氧基、C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> 芳基、C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> 芳氧基、氨基(如氨基被一个或多个 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>  
25 烷基、C<sub>7</sub>-C<sub>16</sub> 芳烷基和/或 C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> 芳基取代)、卤素、羟基(包括含氧互变  
异构体)、烷氧基羰基、芳氧基羰基、腈基和硝基。芳基和芳烷基的芳  
族环也能被基团取代, 如芳基-N=N-基, 它们与脂族碳相连时通常不  
稳定。术语“C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷氧基”是指含有 1 到 6 个碳原子的直链或支链烷  
氧基。C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷氧基的例子有甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、戊氧  
30 基、己氧基及其异构体。术语“C<sub>7</sub>-C<sub>16</sub> 芳烷氧基”是指 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷氧基被

$C_6-C_{10}$  芳基所取代, 这样总的碳原子数为 7 到 16 个。 $C_7-C_{16}$  芳烷氧基的例子有苄氧基。术语“ $C_6-C_{10}$  芳氧基”是指苯氧基和 1-或 2-萘氧基, 其中的芳族部分可任选由上述的芳基取代。术语“磺酰基”是指 $-SO^2R^i$ 基团, 如烷基磺酰基(其中  $R^i$  为烷基; 例如, 甲基磺酰基或乙基磺酰基)、  
 5 芳基磺酰基(其中  $R^i$  为芳基; 例如, 苯基磺酰基、1-或 2-萘基磺酰基及其取代形式如甲苯基磺酰基)、次硫酸基和相应的酯(其中  $R^i$  为羟基、烷氧基、环烷氧基、芳烷氧基、芳氧基)和磺酰胺基(其中  $R^i$  为 $-NR^{ii}R^{iii}$ , 而  $R^{ii}$  和  $R^{iii}$  独立地为氢、烷基、环烷基、芳烷基或芳基)。术语“氨基”和“铵”分别指 $-NR^{iv}R^v$ 和 $-NR^{iv}R^vR^{vi}$ , 其中  $R^{iv}$ 、 $R^v$  和  $R^{vi}$  独立地是氢、  
 10  $C_1-C_6$  烷基或  $C_7-C_{16}$  芳烷基, 以及各个铵基与化学计量的阴离子是电平衡的。术语“卤素”包括氟、氯、溴和碘。

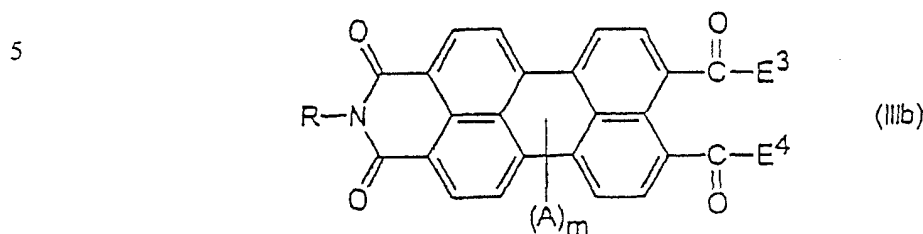
二萘嵌苯四羧基化合物能用作起始材料(a)(i)来制备本发明的二萘嵌苯颜料组合物, 包括通式(III)的不同的羧基酯或环酐。优选的二萘嵌苯四羧基化合物是通式(III)的二酐, 其中  $E^1$  和  $E^2$  一起和  $E^3$  和  $E^4$  一起都是氧原子, 相当于具有通式(III a)的化合物,



其中 A 和 m 如上通式(III)所定义。特别优选的二萘嵌苯二酐是没有芳族环取代基(即 m 为零), 但是取代的二萘嵌苯二酐也是合适的, 其中二萘嵌苯部分的 8 个可取代芳族环碳原子中的至少一个具有至少一个 A 基团(即 m 不为零)。可适合的但一般较少优选的二萘嵌苯四羧基化合物, 包括酯, 其中  $E^1$ 、 $E^2$ 、 $E^3$  和  $E^4$  基团独立地为  $C_1-C_6$  烷氧基、 $C_7-C_{16}$  芳烷基或  $C_6-C_{10}$  芳氧基(优选四羧基酯, 其中  $E^1$ 、 $E^2$ 、 $E^3$  和  $E^4$  是相同的烷氧基), 特别是那些没有芳族环取代基 A(即 m 为零)。当然也可以用酯酐, 其中例如  $E^1$  和  $E^2$  一起是氧原子,  $E^3$  和  $E^4$  独立地为  $C_1-C_6$  烷氧基。

30

其他可适合的但一般较少优选的二萘嵌苯四羧基化合物是通式(III)的酰亚胺二酯或酐, 其中  $E^1$  和  $E^2$  一起是 NR, 以及  $E^3$  和  $E^4$  一起是  $OR^1$  或(某种程度上更优选)氧原子, 这相当于具有通式(III b)的化合物:



其中 R、 $R^1$ 、A 和 m 如上述通式(III)所定义。

10

一些二萘嵌苯四羧基化合物用作成分(a)(i), 它们自身是颜料, 但是只要最终二萘嵌苯颜料组合物为颜料, 这些化合物不必作颜料。

15

在步骤(a)中, 通式为(III)的二萘嵌苯四羧基化合物允许以一定量与具有通式(IV)的二胺反应, 以致在本发明的最终颜料组合物中有大约 0.1 到约 25mol%(优选为 0.5 到 10mol%)的通式(II)的不对称二萘嵌苯二羧基脒酰亚胺。实际上, 通过使用相当于步骤(a)中所用二萘嵌苯四羧基化合物和二胺的总量的 0.1 到约 25mol%的二胺就能得到。

20

适当的二胺是通式(IV)的二胺:



25

其中 W 代表任选取代或修饰的 1,2-亚乙基或 1,3-亚丙基。如果步骤(a)中使用 1,2-二氨基乙烷或其衍生物用, 最终形成的通式(II)的不对称二萘嵌苯二羧基脒酰亚胺将得到一个五元杂环基团, 或者, 如果使用 1,3-二氨基丙烷或其衍生物, 得到一个六元杂环基团。特别优选的二胺是未取代和未修饰的 1,3-二氨基丙烷或在 2 位用一个或两个  $C_1-C_6$  烷基(优选甲基)或羟基取代的 1,3-二氨基丙烷。适合的二氨基丙烷的例子包括 1,3-二氨基丙烷、2-甲基-1,3-二氨基丙烷、2,2-二甲基-1,3-二氨基丙烷、1,3-二氨基-2-羟基丙烷等。适合的二氨基乙烷的例子包括 1,2-二氨基乙

30

烷、1,2-二氨基丙烷、1,2-二氨基丁烷等。尽管通常不优选，但选择二胺是可能的，其中 W 基团上的取代基在步骤(b)或任何随后步骤进行的过程中或之后能被转化为其他取代基。

5            步骤(a)通常尽管不是必需地，在溶剂中进行。合适的溶剂(a)(iii)是液体，它能够溶解或悬浮反应混合物的成分，而在反应过程中没有显著分解或发生另外的反应。合适溶剂的例子包括水；单官能团的醇，特别是低级烷醇，如甲醇、乙醇、丁醇、戊醇、己醇及其异构体；酰胺如二甲基甲酰胺和二甲基乙酰胺；醚如四氢呋喃和二噁烷；烷撑二  
10 醇和硫醇如乙二醇、丙二醇、丁二醇、三乙二醇、己二醇、二乙二醇和硫代二甘醇；聚烷撑二醇，如聚乙二醇和聚丙二醇；其他多羟基化合物，如丙三醇和1,2,6-己烷三醇；多羟基醇的低级烷基醚，如2-甲氧基乙醇、2-(2-甲氧基-乙氧基)乙醇、2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]乙醇和2-[2-(2-乙氧基乙氧基)乙氧基]乙醇；芳族或杂芳族液体，如苯、吡  
15 啶和喹啉；和其他本领域已知的有机液体。水是特别优选的溶剂。当然，其他溶剂也可常常使用，但是通常应避免用能与活性成分起反应的溶剂。溶剂的量通常不是关键的，但是应该足以溶解或悬浮反应混合物的成分，但也不必太多以致于在反应完毕，仍需要去掉过量的溶剂。相对于成分(a)和(b)的总量，溶剂量范围按重量计一般为约0.5  
20 到100份(优选按重量计为1到10份)。

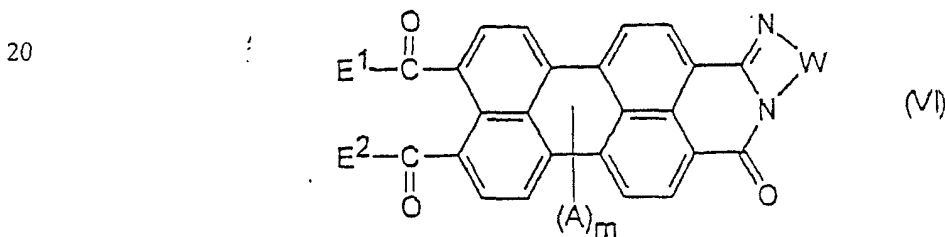
如果成分(a)(i)或(a)(ii)是液体，或如果成分的混合物能被熔化而没有显著分解成不想要的副产物，溶剂(a)(iii)就不是必需的。

25            在反应步骤(a)之前或反应过程中，用于二萘嵌苯颜料的传统添加剂也能加入。合适的添加剂包括，例如，表面活性剂、分散剂、润湿剂、去泡剂、助磨剂、乳胶、有机颜料衍生物、无机化合物(如金属盐)或其混合物。这种任选组分的例子包括磺酸、磺酰胺、酰胺、烷基胺或有机颜料的酞酰亚胺基烷基衍生物(特别是二萘嵌苯、酞花青或二羟基  
30 喹啉并吡啶)；丙烯酸共聚物；具有至少12个碳原子的脂肪酸(如硬

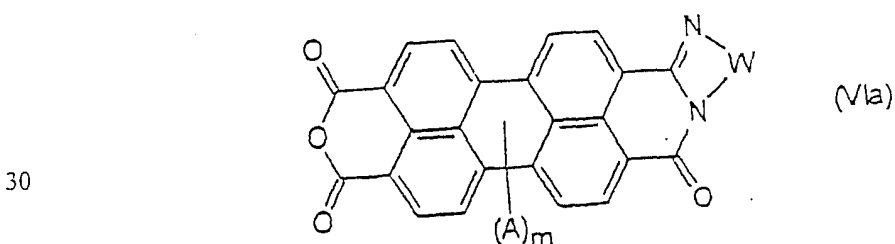
脂肪酸或山俞酸)和相应的酰胺、醚或盐(如硬脂肪酸镁、硬脂肪酸锌、硬脂肪酸铝或山俞酸镁);季铵盐化合物,如三[(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基)苄基]铵盐;可塑剂,如环氧化的大豆油;蜡(如聚乙烯蜡);树脂酸(如松香酸、松香皂或氢化或二聚的松香);C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-石蜡二磺酸;磺化二羧酸及其相应的醚或酰胺(如磺基琥珀酸、磺基琥珀酰胺酸及其衍生物);磷酸烷酯和磷酸酯;长链的脂肪胺(如十二烷胺或硬脂胺);聚胺(如聚乙烯亚胺);季铵盐类化合物(如三[(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基)苄基]铵盐);烷基苯酚;醇和二醇(如硬脂醇和十二烷-1,2-二醇);烷氧基脂肪酸和酰胺、烷氧基醇、烷氧基烷基苯酚和乙二醇酯;聚氨酯;或其组合。这种任选成分,根据通式(III)的起始材料四羧基二萘嵌苯的量,按重量计可以范围多达约20%的量(优选按重量计为0.05到20%,更优选1到10%)掺入。

步骤(a)通常是在温度大约为50°C到150°C进行,优选为大约2到约15小时,更优选约4到约7小时。

在步骤(a)中形成的组合物中间体含有没有反应的通式(III)的二萘嵌苯四羧基化合物,和相对于组合物中间体的总量,大约0.1到约25mol%的认为主要为通式(VI)的不对称二羰基脒的二萘嵌苯中间体:

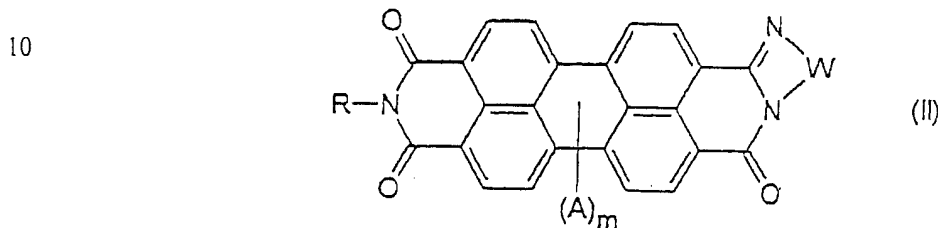


其中E<sup>1</sup>、E<sup>2</sup>、W、A和m如上述定义。当用优选的通式(III a)的二萘嵌苯二酐作为二萘嵌苯的起始材料时,二萘嵌苯中间体认为主要为通式(VI a)的不对称二羰基脒酐:



其中 W、A 和 m 如上所定义。少量相应的对称双-二羰基脒的存在，随着通式(IV)的二胺的量增加，其统计学上是更可能的，对最终产物的特性没有副作用。

当把通式(III b)的二萘嵌苯酰亚胺酞用作二萘嵌苯的起始材料时，二萘嵌苯中间体认为是具有通式(II)的不对称二萘嵌苯二羰基脒酰亚胺：



其中 R、W、A 和 m 如上所定义。当然通式(II)的化合物是本发明的二萘嵌苯颜料组合物的不对称二萘嵌苯二羰基脒酰亚胺成分，因此不必进行进一步的反应。但是没有反应的酰亚胺酞必须在步骤(b)转化为二萘嵌苯酰二酰亚胺组分。因为通式(II)的二萘嵌苯脒酰亚胺在形成后基本上是不溶的，在步骤(b)过程中，分离形成的二萘嵌苯二酰亚胺不产生如用优选的通式(III a)的二萘嵌苯二酞所形成的相同的共沉淀物。

20

虽然一般更少优选，特别鉴于所需的其他步骤，将单独制备的批量的通式(III)的二萘嵌苯四羧基成分和通式(VI a)的不对称二萘嵌苯二羰基脒酞混合也是可能的，只要在步骤(b)中所得混合物接下来能与通式(V)的单胺进行反应。通过混合已经完全形成的通式(I)的二萘嵌苯二酰亚胺和通式(II)的不对称二萘嵌苯二羰基脒酰亚胺所制得的组合物，没有显示出根据本发明制备的组合物有利的物理和色彩特性。

25

在步骤(b)中，由步骤(a)得到的组合物中间体能允许与足够过量的通式(V)的单胺反应，以便将通式(III)的所有没有反应的酞和/或二萘嵌苯四羧基化合物的酯基以及二萘嵌苯中间体(据认为是具有通式(VI)

30

的不对称二羰基脒)转化为酰亚胺基。

成分(b)(ii)包括氨和具有通式 R-NH<sub>2</sub> 的伯胺,其中 R 为 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基(优选为甲基)、C<sub>7</sub>-C<sub>16</sub> 芳烷基或 C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> 芳基。适当的伯胺的例子包括  
5 烷基胺如甲胺、乙胺、丙胺、丁胺、戊胺、己胺及其异构体;芳烷基胺如苄基胺和苯乙基胺;和芳族胺如苯胺、甲氧基苯胺、氨基苯乙醚、甲基苯胺和各种二甲代苯胺异构体。例如,用甲胺与没有 A 基团的二萘嵌苯四羧基化合物结合,就产生二萘嵌苯颜料组合物,所述组合物含有主要成分 N,N'-二甲基二萘嵌苯四羧基二酰亚胺(颜料红 179)。

10

通过恰当地选择通式 R-NH<sub>2</sub> 的胺,就可能制备颜料组合物,其中通式(I)的化合物具有两个不同的 R 基团(即不对称的二萘嵌苯)。例如,如果通式(III)的二萘嵌苯四羧基化合物是酰亚胺,其中 E<sup>1</sup> 和 E<sup>2</sup> 一起是 NR 基团,使用通式 R-NH<sub>2</sub> 的胺,其中 R 不同于已经形成的酰亚胺,  
15 进行步骤(b)。

相对于组合物中间体的酞和/或酯基,必须使用至少稍微过量的氨或伯胺。理论上,需要完成所需反应的单胺的量可经计算后来说明混合物中剩余的没有反应的酞和/或酯基。但是一般优选每摩尔组合物中  
20 中间体用大约 2.1 摩尔到约 5 摩尔的氨或伯胺。尽管通常不优选,如果在反应条件下液态氨或伯胺也能作为溶剂或共溶剂,则使用大量的氨或伯胺是可能的。

步骤(b)任选地在溶剂中进行。适当的溶剂(b)(iii)是液体,其能溶解或悬浮反应混合物的成分,而在反应过程中没有显著分解或发生其他的反应,可以为步骤(a)相同或不同的溶剂。  
25

在反应步骤(b)之前或反应过程中,用于二萘嵌苯颜料的传统添加剂也能加入。这种添加剂的实例包括与上述提及的步骤(a)的添加剂。也可能包括与通式(V)的单胺反应形成颜料添加剂的化合物。这种适当  
30

的活性化合物的实例包括非颜料的环状酞和酞亚胺，如在美国专利 6,015,458 和 6,039,769 中描述的那些化合物。

5 步骤(b)通常是在温度大约为 50°C 到 150°C 进行，优选为大约 2 到约 15 小时，更优选为约 4 到约 7 小时。

10 在步骤(b)过程中，二萘嵌苯四羧基化合物和二萘嵌苯中间体或过渡中间体是在它们分别转化为通式(I)和(II)的化合物的过程中形成的，据认为在反应介质中至少是短暂可溶的。步骤(b)中形成的不对称的二萘嵌苯二羧基脒酞亚胺成分，在中间体混合物转化为本发明的二萘嵌苯颜料组合物过程中，能作为晶体生长抑制剂。不管过程发生的精确性质如何，在步骤(b)中形成的通式(I)和(II)的化合物的共沉淀混合物，在这里称为“活性共沉淀物”。所得的活性共沉淀的二萘嵌苯颜料组合物具有小颗粒晶体，此颗粒具有相对窄的颗粒大小分布，能用来  
15 制备涂料，具有改良色彩性能。

20 尽管通常不必须，最终的颜料颗粒大小能通过后处理的不同方法来进一步控制。例如，通过减小颗粒的大小能使颜料更透明，或通过增加颗粒的大小使它更不透明。例如，如果需要，利用本领域已知的方法可对二萘嵌苯颜料组合物进行调节处理如研磨或较不优选地进行溶剂处理或与溶剂处理结合研磨。适当的研磨方法包括干磨方法，如喷射研磨、球磨等等，用或不用添加剂，或在水或有机溶剂中湿研磨法，如盐揉捏、沙磨、珠磨等，用或不用添加剂。

25 在任选调节步骤过程中或之后，使用其他各种任选成分，尽管通常不必须，能进一步改进本发明的二萘嵌苯颜料组合物的特性。适当的任选成分包括表面活性剂、分散剂、润湿剂、去泡剂、助磨剂、乳胶、有机颜料衍生物、无机化合物(如金属盐)或其混合物，如上述步骤(a)中使用的那些成分。这种任选成分根据有机颜料组合物的量，能够  
30 以范围多达大约 20%重量(优选 0.05 到 20%重量，更优选 1-10%重量)

的量掺入。

由于它们有利的特性，根据本发明的二萘嵌苯颜料组合物适于许多不同的颜料应用。例如，根据本发明的颜料组合物能用作着色剂(或作为两个或多个着色剂的一种)，以得到不褪色的颜料体系。实例包括与其他材料混合的颜料混合物、颜料制剂、涂料、印刷油墨、彩纸或彩色大分子材料。术语“与其他材料的混合物”理解为包括，例如，与无机白色颜料的混合物，如二氧化钛(金红石)或水泥或其他无机颜料。颜料制剂的实例包括带有有机液体的挤水色浆、或带有水、分散剂以及如果合适，带有防腐剂的色浆和分散体。其中本发明的颜料能用于涂料的实例包括，例如自然或氧化的干漆、炉制珐琅、活性涂料、两组分的涂料、溶剂基或水基涂料、用于抗风化的涂层的乳化涂料和水浆涂料。印刷油墨包括那些已知用于纸、纺织品和马口铁印刷的油墨。适当的大分子物质包括那些天然起源，如橡胶；那些通过化学修饰所得到的物质，如乙酰纤维素、纤维素丁酸酯或纤维胶；或那些合成产品，如聚合物、聚加成物和聚缩聚物。合成的大分子物质产品包括塑料材料，如聚氯乙烯、聚乙烯乙酸酯和聚乙烯丙酸酯；聚烯烃如聚乙烯和聚丙烯；高分子量聚酰胺；丙烯酸脂、甲基丙烯酸脂、丙烯腈、丙烯酰胺、丁二烯或苯乙烯的聚合物和共聚物；聚亚安酯；和聚碳酸酯。用本发明的二萘嵌苯色素组合物染色的材料可以做成任何想要的形状和形式。根据本发明的颜料组合物具有高度的抗水、抗油、抗酸、抗石灰、抗碱、抗溶剂、快速用漆过涂、快速喷射、快速升华、抗热和抗硫化，还产生很高的着色效果和具有容易分散的性能(例如，在塑料材料中)。

25

下面的实施例进一步详细说明本发明的组合物的制备和应用。在前述公开内容中所阐述的本发明不是通过实施例来限制其实质和范围。本领域的那些技术人员会容易了解到，下面制备方法的条件和工艺的已知变化能用来制备这些组合物。除非另有说明，所有温度都是摄氏温度，所有百分比都是重量百分比。

30

## 实施例

### 实施例 1-5

5 实施例 1-5 描述的是二萘嵌苯颜料组合物的制备以及对组合物颗粒大小的特征进行分析。

对比例 1 描述了在没有本发明的二萘嵌苯二羰基脒酰亚胺存在下, N,N'-二甲基二萘嵌苯四羧基二酰亚胺(颜料红 179)的制备。实施例 2-4 描述了在有本发明的二萘嵌苯二羰基脒酰亚胺存在下, N,N'-二甲

10 基二萘嵌苯四羧基二酰亚胺的制备。

### 颗粒大小测试方法

下面实施例制备的组合物的颗粒大小是用 QLS 激光散射、DSC 圆盘离心和 X-射线粉末衍射方法来测定的。对于激光散射和圆盘离心分

15 离检测, 将各个颜料组合物的样品稀释在水中, 用超声波分散(600W, 2 分钟), 然后进一步稀释。对于 X-射线检测, 用粉末样品。

激光散射的结果用 Brooknaven Instruments 的激光散射颗粒大小分析仪检测得到, 此分析仪装配有 BI-9000 相关器探测仪, 其光电倍增管的电压为 1.75kV, 激光波长为 632.8nm, 光束宽为 1mm(非电极化),

20 检测角度为 90°, 池子长度为 12 mm, 所报道的为有效直径( $D_{eff}$ ), 它与平均值或中值是相似的。

圆盘离心的结果用 Brooknaven Instruments BI-DCP 1000 颗粒大小分析仪检测得到, 操作转速为 10,000rpm, 所报道的为表面平均直径 ( $D_s$ ), 重量平均直径( $D_w$ ), 重量分布中的 95%聚积值( $D_{w.95}$ ), 和多分散性(分布的散射范围定义为  $D_w/D_n$ , 其中  $D_n$  是平均直径数)。

X-射线粉末衍射的结果用 Siemens D5000 X-射线衍射仪检测得到, 所报道的半最大量的全宽度(“FWHM”)为在衍射角  $2\theta$  为 8.2°时

30

的单线。

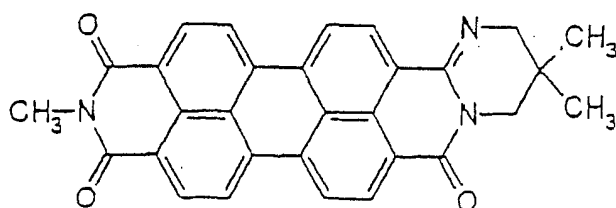
### 实施例 1(对比)

将 120 g (0.31mol)二萘嵌苯二羰基四羧酸二酐(“PTCA)的 1600 g 水的悬浮液搅拌加热到 90°C, 并在 90°C 保持 4 小时。然后使悬浮液冷却至 23°C, 随后滴加 120 g (1.55 mol)的 40%单甲胺水溶液, 历时 15 分钟。一旦加料完毕, 反应混合物在 25°C 下再搅拌 45 分钟, 加热到 80°C, 并在 80°C 下维持 4 小时。冷至室温后, 通过真空过滤, 收集颜料, 洗涤至不含胺, 干燥得到大约 120 g 的产物。

测试结果示于表 1 中。

### 实施例 2

将 450 g (1.15mol)的 PTCA、6000 g 水和 6 g (58.7 mmol)的 2,2 二甲基-1,3-二氨基丙烷的混合物在 25°C 下搅拌 1 小时, 加热到 90°C, 并在 90°C 保持 4 小时。然后使此悬浮液冷却至 25°C, 随后滴加 450 g (5.81mol)的 40%单甲胺水溶液, 历时 15 分钟。一旦加料完毕, 反应混合物在室温下再搅拌 45 分钟, 加热到 80°C, 并在 80°C 下加热 4 小时。冷却至室温后, 真空过滤, 收集颜料, 洗涤至不含胺, 干燥得到大约 450 g 的产物, 其含有约 5mol%的具有下列通式的不对称二萘嵌苯二羰基脒酰亚胺:

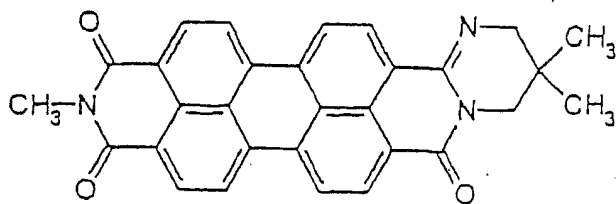


测试结果示于表 1。

### 实施例 3

将 450 g (1.15mol)的 PTCA、6000 g 的 50°C 水和 6 g (58.7 mmol)

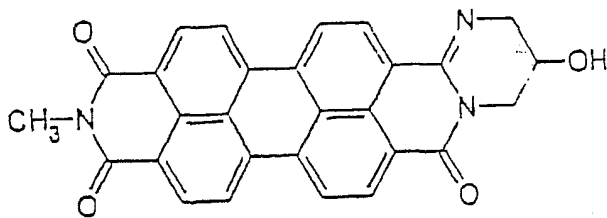
的 2,2-二甲基-1,3-二氨基丙烷的混合物搅拌加热至 90°C，并在 90°C 保持 4 小时。然后使此悬浮液冷却至 25°C，随后滴加 450 g (5.81mol) 的 40%单甲胺水溶液，历时 15 分钟。一旦加料完毕，反应混合物在室温下再搅拌 45 分钟，加热到 80°C，并在 80°C 下保持 4 小时。冷却至室温后，真空过滤，收集颜料，洗涤至无胺，干燥得到大约 450 g 的产物，所述产物含有约 5mol% 具有下列通式的不对称二萘嵌苯二羰基脒酰亚胺：



测试结果示于表 1。

#### 实施例 4

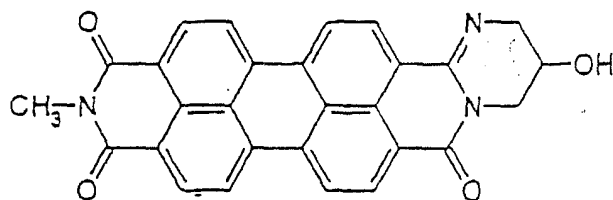
将 450 g (1.15mol) 的 PTCA、6000 g 的水和 4.68 g (51.9 mmol) 的 1,3-二氨基-2-羟基丙烷的混合物在 25°C 下搅拌 1 小时，加热到 90°C，并在 90°C 保持 4 小时。然后使此悬浮液冷却至 25°C，随后滴加 450 g (5.81mol) 的 40%单甲胺水溶液，历时 15 分钟。一旦加料完毕，反应混合物在室温下再搅拌 45 分钟，加热到 80°C，并在 80°C 下保持 4 小时。冷却至室温后，真空过滤，收集颜料，洗涤至无胺，干燥得到大约 450 g 的产物，所述产物含有约 4mol% 具有下列通式的不对称二萘嵌苯二羰基脒酰亚胺：



测试结果示于表 1。

### 实施例 5

将 450 g (1.15mol)的 PTCA、6000 g 的 50°C 水和 4.68 g (51.9mmol) 的 1,3-二氨基-2-羟基丙烷的混合物搅拌下加热到 90°C，并在 90°C 保持 4 小时。然后使此悬浮液冷却至 25°C，随后滴加 450 g (5.81mol)的 40%单甲胺水溶液，历时 15 分钟。一旦加料完毕，反应混合物在室温下再搅拌 45 分钟，加热到 80°C，并在 80°C 下保持 4 小时。冷却至室温后，真空过滤，收集颜料，洗涤至无胺，干燥得到大约 450 g 的产物，所述产物含有约 4mol%具有下列通式的不对称二萘嵌苯二羰基脒酰亚胺：



测试结果示于表 1。

表 1: 实施例 1-5 的颗粒大小测试结果

实施例	激光散射	圆盘离心				X-射线衍射
	D <sub>eff</sub> (nm)	D <sub>s</sub> (nm)	D <sub>w</sub> (nm)	D <sub>w,95</sub> (nm)	多分散性	FWHM
1(对比)	185	273	311	670	1.85	0330
2	149	133	184	431	2.00	0.402
3	145	89	115	231	1.77	0.402
4	133	70	84	155	1.47	0.402
5	145	106	162	439	2.34	0.397

表 1 列出的测试结果表明, 根据本发明制备的颜料组合物与不存在二萘嵌苯二羰基脒酰亚胺条件下制得的颜料比较, 具有较小的颗粒。

5

#### 实施例 6-8

实施例 6-8 描述制备二萘嵌苯颜料组合物, 在含水涂料体系中进一步处理和测试此组合物的色彩特性。特别地, 实施例 6 进一步描述对比例 1 的颜料的调节, 实施例 7 和实施例 8 描述对实施例 2 和实施例 4 的颜料分别进一步调节, 用于涂料测试。

10

#### 涂料测试方法

对上述调节的颜料, 进行水基涂料测试, 利用水性底漆/含溶剂清漆的涂料体系。水相分散体的制备, 用 12.4% AROLON® 559-G4-70 丙烯酸树脂(Reichhold 化学公司)、3.2% SOLSPERSE® 27000 高分散剂(Avecia 公司)、1.6%的 2-氨基-2-甲基-1-丙醇(Angus 化学公司)和 18% 调节的有机颜料, 其中颜料与粘合剂的比例为 3:2, 总固体含量为 30%。然后另加 AROLON® 559-G4-70 丙烯酸树脂(总含量为 26%)和 25%的 CYMEL® 325 三聚氰胺/甲醛树脂(Cytec 工业公司), 使颜料与粘合剂的比例降为 1:4, 其总固体含量为 50%。多色调和透明度的测试通过使用分别以 76 μm 和 38 μm 湿膜厚度应用的膜进行, 允许在室温下保存 15 分钟, 并在 100°C 下保存 5 分钟。清漆含有 80%的 AROPLAZ®

20

1453-X-50 醇酸树脂(Reichhold 化学公司)和 20%的 CYMEL® 325 三聚氰胺/甲醛树脂的混合物, 其总固体含量为 57%, 然后以 76  $\mu$  m 湿膜厚度将其应用到底漆, 并允许在室温下保持 15 分钟, 以及在 121°C 下保持 15 分钟。

5

浅色色彩涂料的制备是通过另加入 AROLON® 559-G4-70 丙烯酸树脂、CYMEL® 325 三聚氰胺/甲醛树脂和 35%的 TINT-AYD® CW5003 白色分散剂(Elementis), 从颜料与粘合剂比例为 1:4 的上述降低的水相分散体中进行的, 其给出颜料与粘合剂的比例为 1:1.1, 总固体含量为 55%, TiO<sub>2</sub> 与粘合剂的比例为 9:1。色彩的测试通过使用以 38  $\mu$  m 湿膜厚度施用的膜进行, 并允许在室温下保存 15 分钟, 以及在 100 °C 下保存 5 分钟。然后如上所述应用和烘烤清漆。

10

金属涂料的制备是使用可水相分散的铝颜料(从 Silberline Manufacturing 公司以 HYDRO PASTE® 8726 获得)、AROLON® 559-G4-70 丙烯酸树脂和 CYMEL® 325 三聚氰胺/甲醛树脂, 从颜料与粘合剂比例为 3:2 的上述分散体, 以一定的量得到颜料与粘合剂的比例为 1:2, 铝与颜料的比例为 1:4, 和总固体含量为 43%。色彩的测试使用以 38  $\mu$  m 湿膜厚度施用的膜进行, 如上述方法进行烘烤。然后用上述方法进行应用和烘焙清漆。

15

20

涂料色彩值含有调节的有机颜料涂料, 通过使用 D65 光源, 以 10 °的照射角, 在 CS-5 色度传感器分光光度计上, 从 Datacolor international 上得到。相对于根据实施例 6 制备的对比颜料, 测定所有  $\Delta L$ 、 $\Delta H$ 、 $\Delta C$  和透明度的值。 $\Delta L$ 、 $\Delta H$ 、 $\Delta C$  和透明度的正值分别相应为增光、增黄、更色彩和更透明的样品。侧视(flop)的主观定性评价由技术观察人员测定。

25

#### 实施例 6(对比)

30

向 295.53 g 实施例 1 制备的滤饼状的对比颜料样品(20 到 40%的固

体, 60.28 g 颜料)中, 加入 9.04 g 非离子的芳族乙氧基化物分散剂, 其  
从 Avecia 购买的 SOLSPERSE® 27000。将此浆液搅拌 1 小时, 以生成  
均匀的浆液, 然后加入到水平介质磨中, 该磨装有 0.3mm 到 0.4mm 的  
硅酸锆珠, 碾磨 5 小时。由于在碾磨过程中水挥发了, 碾磨结束时固  
5 体物的含量为 20.89%。碾磨完毕, 拆卸磨, 用水漂洗, 并将混合的浆  
液和洗涤水一起喷雾干燥, 得到 62.27 g 调节的颜料。

将此调节颜料用作实施例 7 和实施例 8 进行色彩测试的对照颜料,  
其结果列于表 2。

10

#### 实施例 7

向大约 895 g 由实施例 2 制得的滤饼状的二萘嵌苯二羰基脒酰亚  
胺样品(大约 25 %固体, 215 g 颜料)中, 加入 32.25 g 的 SOLSPERSE®  
27000。将此浆液搅拌 1 小时, 得到均匀的浆液, 然后加入到水平介质  
15 磨中, 此磨装有 0.3mm 到 0.4mm 的硅酸锆珠, 碾磨 5 小时。由于在把  
浆液装入磨的过程中, 加了水, 碾磨结束时, 固体物的含量为 22.95%。  
碾磨完毕, 拆卸磨, 用水漂洗, 把混合的悬浮液和洗涤水一起喷雾干  
燥, 得到 236.29 g 的调节颜料。

20 相对于实施例 6 的对比颜料的色彩特性列于表 2 中。

#### 实施例 8

向大约 884 g 的由实施例 4 制得的滤饼状的二萘嵌苯二羰基脒酰  
亚胺样品(大约 25 %固体, 221 g 颜料)中, 加入 33.15 g 的 SOLSPERSE®  
27000。将此浆液搅拌 1 小时, 得到均匀的浆液, 然后加入到水平介质  
25 磨中, 此磨装有 0.3mm 到 0.4mm 的硅酸锆珠, 碾磨 5 小时。由于在把  
浆液装入磨的过程中, 加了水, 碾磨结束时, 固体物的含量为 22.58%。  
碾磨完毕, 拆卸磨, 用水漂洗, 混合的浆液和洗涤水一起喷雾干燥,  
得到 213.36 g 的调节颜料。

30

相对于实施例 6 的对比颜料的色彩特性列于表 2 中。

表 2: 相对于实施例 6, 实施例 7 和实施例 8 的色彩特性测试结果

实 施 例	多色调			浅色				金属铝				
	$\Delta L$	$\Delta C$	透 明 度	$\Delta L$	$\Delta H$	$\Delta C$	%str.	$\Delta L$	$\Delta H$	$\Delta C$	%str.	侧 视
7	-0.74	-3.14	0.45	-1.07	0.3	0.47	98.32	0.49	0.27	1.67	104.79	深
8	-1.69	-6.23	1.58	0.30	1.82	1.96	113.70	2.13	1.97	5.25	112.05	深

- 5 列于表 2 的测试结果表明, 利用本发明制备的颜料组合物制成的水基涂料, 当与用实施例 1 的对比颜料制成的涂料相比较, 显示出较深的和更透明的多色调、更黄和更清纯浅色(色彩)以及更坚固、更整洁和更黄的金屬。