



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101490177 B

(45) 授权公告日 2013. 07. 17

(21) 申请号 200780027101. 6

(22) 申请日 2007. 07. 11

(30) 优先权数据

198025/2006 2006. 07. 20 JP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009. 01. 16

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2007/063808 2007. 07. 11

(87) PCT申请的公布数据

W02008/010443 JA 2008. 01. 24

(73) 专利权人 DIC 株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 根本宗胤 田中祥三郎 佐藤隆

(74) 专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司

公司 11243

代理人 雒纯丹

(51) Int. Cl.

C09B 57/00(2006. 01)

C09B 67/20(2006. 01)

C09B 67/10(2006. 01)

(56) 对比文件

US 5565578 A, 1996. 10. 15, 实施例 1-21.

US 4992101 A, 1991. 02. 12, 实施例 1-9.

审查员 曲在丹

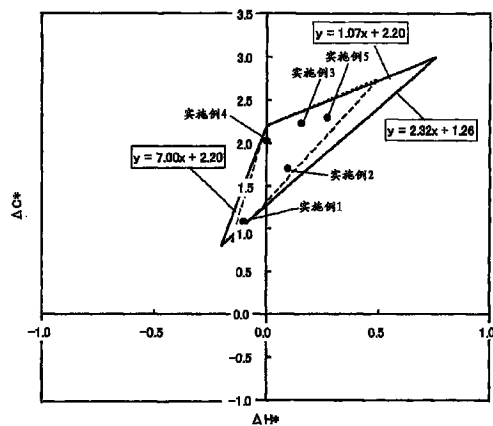
权利要求书1页 说明书10页 附图1页

(54) 发明名称

高色度 C. I. 颜料红 254 及其制造方法

(57) 摘要

本发明涉及能够比以往更高色度地着色被着色物的着色用 C. I. 颜料红 254, 以及简单制造该颜料的制造方法。为实现上述目的, 申请人提供了一种 C. I. 颜料红 254, 其特征在于丙烯酸三聚氰胺涂料试验中的着色涂膜的原色 ΔH^* 和 ΔC^* 的交点, 在以前述 ΔH^* 作为 X 轴、以 ΔC^* 作为 Y 轴所规定的 XY 坐标平面上, 处于特定 3 个式子所包围的区域中; 还提供了一种该颜料的制造方法, 其包括在强碱性的非质子性极性有机溶剂中, 在 100 ~ 130°C 下对粗颜料持续加热 2 ~ 10 小时的工序, 其中, 在前述加热工序之前, 设置预先在中性或更弱碱性的非质子性极性有机溶剂中, 在 100 ~ 130°C 下进行加热的工序, 使得最终形成比加热前大的平均粒径。



1. 一种 C. I. 颜料红 254 的制造方法,其特征在于,其包括在强碱性的非质子性极性有机溶剂中,在 $100 \sim 130^{\circ}\text{C}$ 下对平均粒径为 $0.10 \mu\text{m}$ 以上且不足 $0.20 \mu\text{m}$ 的 1,4-二酮-3,6-二(4-氯苯基)吡咯并[3,4-c]吡咯持续加热 2 ~ 10 小时的工序,其中,在前述加热工序之前,设置预先将上述平均粒径为 $0.10 \mu\text{m}$ 以上且不足 $0.20 \mu\text{m}$ 的 1,4-二酮-3,6-二(4-氯苯基)吡咯并[3,4-c]吡咯在中性或弱碱性的非质子性极性有机溶剂中,在 $100 \sim 130^{\circ}\text{C}$ 下加热 2 ~ 10 小时的工序,最终形成 $0.30 \sim 0.80 \mu\text{m}$ 的平均粒径。

2. 如权利要求 1 所述的 C. I. 颜料红 254 的制造方法,其中,预先包含在非质子性极性有机溶剂中的碱,以质量换算,相对于 100 份非质子性极性有机溶剂为 0 ~ 0.07 份,然后通过强碱性的非质子性极性有机溶剂中的加热而进行的调节,追加以质量换算计,相对于 100 份非质子性极性溶剂为 0.02 ~ 0.15 份的碱。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的 C. I. 颜料红 254 的制造方法,其中,非质子性极性有机溶剂是具有含氮杂环的亲水性的非质子性极性有机溶剂,碱是可溶于前述非质子性极性有机溶剂且水溶性的无机碱。

高色度 C. I. 颜料红 254 及其制造方法

技术领域

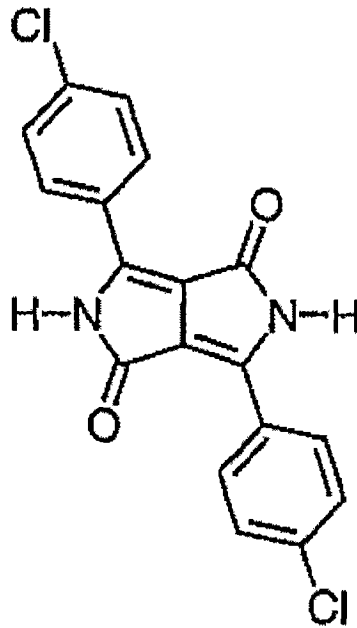
[0001] 本发明涉及例如能够比以往更高色度地着色被着色物的 C. I. 颜料红 254 及其制造方法。

背景技术

[0002] 典型的二酮吡咯并吡咯类颜料,是由下式所表示的 C. I. 颜料红 254。

[0003] [化 1]

[0004]



[0005] 在由 C. I. 颜料红 254 所得到的红色中,已知有以黄色和蓝色所表示的色相角作为指标的各种色相的颜料。近年来,在例如涂料、塑料等的着色领域中,需要蓝色更强,并且色度更高的 C. I. 颜料红 254,但以往的 C. I. 颜料红 254 并不让人满足。

[0006] 此外,虽然根据以往的技术对 C. I. 颜料红 254 以外的有机颜料互相进行调色,可以得到和 C. I. 颜料红 254 相同的色相,但通过调色所得的被着色物的色度变低,无法得到在所希望的色相中兼有优异色度的 C. I. 颜料红 254。

[0007] 一直以来,这种 C. I. 颜料红 254 是通过在有机溶剂中加热 1,4-二酮-3,6-二(4-氯苯基)吡咯并[3,4-c]吡咯而制造的,并且该 1,4-二酮-3,6-二(4-氯苯基)吡咯并[3,4-c]吡咯是通过合成所得到的粗颜料。作为这时的有机溶剂,已知有例如,二甲基甲酰胺或二甲基亚砜等非质子极性有机溶剂(专利文献 1)。

[0008] 此外,还已知有将粗颜料加入到甲醇和硫酸的混合物中并加热后,进一步在二甲基乙酰胺中加热,由此形成 C. I. 颜料红 254 的方法(专利文献 2)。

[0009] 进一步,还已知有使用粉碎介质(媒介),在醇中并且在碱的存在下,以及在 50°C 以下的温度下湿式粉碎粗颜料,由此形成不透明 C. I. 颜料红 254 的制造方法(专利文献 3)。

[0010] 这些方法,显示出通过对极大粒径的粗颜料进行粉碎,而将其微细化至着色剂的有效粒径,或者相反,通过使小粒径的粗颜料结晶生长,而控制至着色剂的有效粒径这两种情况的任一种情况。

[0011] 然而,这些制造方法都未能表现出颜料本来所具有的颜料性能,因此它们很难称作是兼具优异品质的 C. I. 颜料红 254 的制造方法。

[0012] 在通过这些制造方法得到时,C. I. 颜料红 254 的色度依然不足。

[0013] 专利文献 1:日本特开平 4-372632 号公报(第 2 页权利要求书以及段落 0010)

[0014] 专利文献 2:世界专利 W003/022847A2(第 27 页权利要求,第 13 页第 15~25 行)

[0015] 专利文献 3:日本特开平 1-306474 号公报(第 1 页权利要求书以及第 2 页右下栏最后一行~第 3 页左上栏第 12 行)

发明内容

[0016] 本发明涉及用于着色被着色物的 C. I. 颜料红 254,并且提供了即使在规定的色相范围内,也可以比以往制造方法所得到的 C. I. 颜料红 254 更高色度地着色的 C. I. 颜料红 254。

[0017] 进一步,本发明目的在于,提供一种 C. I. 颜料红 254 的制造方法,由于其无需粉碎介质,并且没有粉碎等麻烦,因此生产性优异,并且可以高色度地着色被着色物。

[0018] 本发明人等对通过非质子性极性有机溶剂中加热粗颜料而具有用作着色剂的适应性的调节方法,进行了深入研究,发现通过设计碱的进料方法,可以解决前述问题,并由此完成本发明。

[0019] 即,本发明提供了一种 C. I. 颜料红 254,其特征在于,后述的丙烯酸三聚氰胺涂料试验中的着色涂膜的原色 ΔH^* 和 ΔC^* 的交点,在以前述 ΔH^* 作为 X 轴、以 ΔC^* 作为 Y 轴所规定的 XY 坐标平面上,处于下述 3 个式子所包围的区域中:

[0020] [数 1]

[0021] $y = 7.00x + 2.20$ 式 (1),

[0022] [数 2]

[0023] $y = 1.07x + 2.20$ 式 (2),

[0024] [数 3]

[0025] $y = 2.32x + 1.26$ 式 (3)。

[0026] 此处, H^* 和 C^* ,表示色相角 H^* 和色度 C^* 。 ΔH^* 和 ΔC^* ,表示分别以丙烯酸三聚氰胺涂料试验中的标准原色的着色涂膜的测定值色相角 $H^*28.9$ 和色度 $C^*59.8$ 为基准,本发明 C. I. 颜料红 254 的着色涂膜的 H^* 和 C^* 的差值。前述各数学式,是通过分别以 ΔH^* 作为 X 轴、以 ΔC^* 作为 Y 轴的 XY 坐标平面规定时,在使 ΔH^* 处于 $-0.2 \sim 0.8$ 范围时规定了 ΔH^* 和 ΔC^* 能取的特定包围区域的算式。

[0027] 此外,本发明还提供了一种 C. I 颜料红 254 的制造方法,其包括在强碱性的非质子性极性有机溶剂中,在 $100 \sim 130^\circ\text{C}$ 下对平均粒径为 $0.10 \mu\text{m}$ 以上且不足 $0.20 \mu\text{m}$ 的 1,4-二酮-3,6-二(4-氯苯基)吡咯并 [3,4-c] 吡咯持续加热 2~10 小时的工序,其中,在所述加热工序之前,设置预先在中性或更弱碱性的非质子性极性有机溶剂中,在 $100 \sim 130^\circ\text{C}$ 下进行加热的工序,最终形成 $0.30 \sim 0.80 \mu\text{m}$ 的平均粒径。

[0028] 本发明的 C. I. 颜料红 254, 在分别以 ΔH^* 作为 X 轴、以 ΔC^* 作为 Y 轴的 XY 坐标平面中规定用来表示 H^* 和 C^* 相对于标准原色的色相角 $H^*28.9$ 和色度 $C^*59.8$ 的差值的 ΔH^* 和 ΔC^* 各值时, 可以得到在 ΔH^* 处于 $-0.2 \sim 0.8$ 范围时, ΔH^* 和 ΔC^* 处于特定包围区域的 C. I. 颜料红 254, 并由此起到了可以比以往更高色度地着色被着色物这样的特别显著的效果。

[0029] 此外, 本发明 C. I. 颜料红 254 的制造方法, 由于在中性或更弱碱性下加热, 开始调节, 接着在更强碱性下进行调节, 因此起到了可以形成色度更高的颜料, 并且可以制造品质也优异的颜料这样的特别显著的效果。

附图说明

[0030] 图 1 是本发明中式 (1) ~ (3) 所规定的适当的包围区域 (实线), (4) ~ (6) 所规定的适当的包围区域 (虚线), 以及实施例 1 ~ 5 的色相角 ΔH^* 和色度 ΔC^* 的位置的示意图。

具体实施方式

[0031] 本发明的 C. I. 颜料红 254 是这样的 C. I. 颜料红 254, 即, 着色涂膜的原色 ΔH^* 和 ΔC^* 的交点, 在以前述 ΔH^* 作为 X 轴、以 ΔC^* 作为 Y 轴所规定的 XY 坐标平面上, 处于下式 (1) ~ (3) 所规定的包围区域中 (以下, 称作特定包围区域), 在本领域中, 色相角由 H 表示, 色度由 C 表示,

[0032] [数 4]

[0033] $y = 7.00x + 2.20 \dots \dots$ 式 (1),

[0034] [数 5]

[0035] $y = 1.07x + 2.20 \dots \dots$ 式 (2),

[0036] [数 6]

[0037] $y = 2.32x + 1.26 \dots \dots$ 式 (3)。

[0038] 根据以往的技术对 C. I. 颜料红 254 以外的有机颜料互相调色, 可以得到和 C. I 颜料红 254 相同的色相, 但是其色度变低。本发明首次提供了不进行调色而兼具所希望的色相和优异色度的 C. I. 颜料红 254。

[0039] 该特定包围区域, 相当于以往 C. I. 颜料红 254 中所不存在的高色度区域。由于如果 ΔH^* 变小, 则 ΔC^* 同样变小, 因此, 在以往, 难以得到该特定包围区域的色域, 但根据后述的本发明制造方法, 可以很容易地得到处于该特定包围区域的 C. I. 颜料红 254。

[0040] 然而, 作为本发明的 C. I. 颜料红 254, 更优选其处于上述的特定包围区域中, 并且处于下述的包围区域中:

[0041] [数 7]

[0042] $y = 9.00x + 2.20 \dots \dots$ 式 (4),

[0043] [数 8]

[0044] $y = 1.10x + 2.20 \dots \dots$ 式 (5),

[0045] [数 9]

[0046] $y = 2.92x + 1.29 \dots \dots$ 式 (6)。

[0047] 在本发明中,各包围区域由颜料的丙烯酸三聚氰胺涂料试验中的着色涂膜的色相角和色度进行定义。该颜料的丙烯酸三聚氰胺涂料,可以通过混合颜料、丙烯酸树脂、三聚氰胺树脂以及溶剂,并进行混合分散至均匀来制备。颜料分散的终点,是预先一边在一定条件下分散,一边经时取样,并且丙烯酸三聚氰胺涂料的色相角或色度达到饱和(变得恒定),其值不变化的点。 ΔH^* 和 ΔC^* ,例如,可以通过使用市售的分光光度计,对在纸或薄膜等被着色物上展色并干燥煅烧至规定的干燥膜厚而形成的着色涂膜进行测色,并通过将它们相对于标准进行对比,很容易地求出。

[0048] 此外,虽然原色 H^* 和 C^* 可以由着色涂膜直接求出,但本发明中,采用了对于本领域技术人员来说,更容易处理的更难受到测定误差影响的数据集(データセット)的 ΔH^* 和 ΔC^* 来进行。 ΔH^* 和 ΔC^* 的各值,都表示与标准的差值。在本发明中,为了求出测定对象颜料中的 ΔH^* 和 ΔC^* 的各值,以色相角 $H^*28.9$ 和色度 $C^*59.8$ 为标准。

[0049] 图1中表示本发明实施例1~5的 ΔH^* 和 ΔC^* 的位置。图1所示内容,是由规定本发明中的适合颜料的式(1)~(3)所规定的包围区域,并且在包围区域的内侧,存在有式(4)~(6)所规定的特定包围区域。在该坐标平面中,以原点为中心,并且涉及 ΔH^* 的X轴的负方向,是在红色中蓝色更强的方向,另一方面,涉及 ΔC^* 的Y轴的正方向,是色度更高的方向。

[0050] 用于规定特定包围区域的坐标,纵轴和横轴是等间隔刻度即可,但为了更明确地识别特定包围区域,横轴的刻度可以比纵轴的刻度更细。在以一种颜料作为对象时,涉及色相角的 ΔH^* ,由于其取值范围小于涉及色度的 ΔC^* ,因此, ΔH^* 中0.1的差值和涉及色度的 ΔC^* 中0.1的差值,在技术意义上完全不同。

[0051] ΔH^* 和 ΔC^* 处于特定包围区域的本发明的C.I. 颜料红254,只要为能够用作着色剂的粒径,则其粒径就没有特别限制,其平均粒径为 $0.30 \sim 0.80 \mu\text{m}$,并优选为 $0.40 \sim 0.70 \mu\text{m}$ 。

[0052] 该平均粒径,是使用透射型电子显微镜JEM-2010(日本电子公司制造)对视野内的粒子进行拍照,并对50个构成二维图像上的凝集体的颜料一次粒子,分别求出其长度方向的粒径(长径),并将它们进行平均所得的值。这时,作为试料的本发明颜料,将其超声波分散在溶剂中后,使用前述显微镜对粒子进行拍照。此外,也可以使用扫描型电子显微镜代替透射型电子显微镜。

[0053] 这种 ΔH^* 和 ΔC^* 处于特定包围区域的本发明的C.I. 颜料红254,例如,可以通过将平均粒径为 $0.10 \mu\text{m}$ 以上且不足 $0.20 \mu\text{m}$ 的1,4-二酮-3,6-二(4-氯苯基)吡咯并[3,4-c]吡咯(所谓的粗颜料),在规定条件下调节而得到。

[0054] 一直以来,在强碱性的非质子性极性有机溶剂中,在规定温度和规定时间下对前述粗颜料进行加热,而形成能够用作前述着色剂的粒径的方法,是众所周知的。然而,通过仅将粗颜料立刻在强碱性的非质子性极性有机溶剂中加热,在规定色相角 H^* 的范围中的色度 C^* 无法达到本发明的效果。因此,这种着色剂用的粗颜料的粒径、粒子形状、粒度分布的偏差较大。因此,本发明者等,为了充分控制结晶生长,并使所得的C.I. 颜料红254为高色度,发现了不立刻将粗颜料在强碱性的非质子性极性有机溶剂中加热,而是预先将粗颜料在中性或弱碱性的溶剂中加热,从而尽可能地使粗颜料本身的粒径、粒子形状、粒度分布等一致,然后形成强碱性进行加热的调节方法。通过这样进行消除由立刻将粗颜料在强碱性

的非质子性极性有机溶剂中加热所产生的以色度为代表的生成颜料的缺陷。

[0055] 本发明的 C. I. 颜料红 254 的制造方法,包括在强碱性的非质子性极性有机溶剂中,在 100 ~ 130℃ 下对 1,4-二酮-3,6-二(4-氯苯基)吡咯并[3,4-c]吡咯持续加热 2 ~ 10 小时的工序,其特征在于,在前述加热工序之前,设置预先在中性或更弱碱性的非质子性极性有机溶剂中,在 100 ~ 130℃ 下进行加热的工序,并且最终形成比加热前大的平均粒径。

[0056] 本发明中,1,4-二酮-3,6-二(4-氯苯基)吡咯并[3,4-c]吡咯,可以任意使用公知使用的物质,并且是比前述颜料平均粒径小的粒子,例如,是平均粒径为 0.10 μm 以上且不足 0.20 μm 的 1,4-二酮-3,6-二(4-氯苯基)吡咯并[3,4-c]吡咯(粗颜料)。这种粗颜料,例如,可以通过使 1 摩尔的丁二酸二酯和 2 摩尔的苯甲腈类在金属醇化物这样的强碱存在下在有机溶剂中反应,并通过水或酸对该反应生成物进行水解而制造。粗颜料和颜料,在化学结构上没有差异,都用上述化学式 1 表示。

[0057] 该粗颜料,其状态没有限制,例如,能够以干燥粉末、干燥颗粒等干燥形式,湿滤饼、水性浆料等湿润形式的各种形式使用。对于干燥形式的粗颜料而言浸渍其的水的 pH 值,以及对于湿润形式的粗颜料而言含有其的液体介质,是中性~弱碱性,但是为了使加热中所需要的非质子性极性有机溶剂达到和目标相同的碱性度,可以进一步减少后述碱金属氢氧化物的使用量,因而优选。

[0058] 粗颜料,优选为不经过干燥过程的湿滤饼或水性浆料状的湿润形式。如果以水作为湿润粗颜料的液体介质,则可以求出 pH,并且可以把握下述调节开始时的体系碱性度。粗颜料经过湿润状态,形成干燥状态。如果经过干燥,则粗颜料容易产生强力的凝集,并且即使进行调节,颜料粒子也难以解开,而即使解开,也需要更多的能量,因此,不但从色度观点考虑不优选,从生产性观点考虑也不优选。

[0059] 本发明中,在非质子性极性有机溶剂中加热粗颜料。作为该非质子性极性有机溶剂,例如,可以列举 N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮、N-甲基甲酰胺、N,N'-二甲基-1,3-咪唑烷、二甲基亚砷、乙腈等。非质子性极性有机溶剂可以单独使用,也可以 2 种以上混合使用。从安全性更高,和水具有适当亲和性的观点考虑,优选的溶剂是 N,N-二甲基甲酰胺、N-甲基吡咯烷酮这种亲水性含氮有机溶剂,并且从可以更容易地生长为所希望尺寸的结晶的观点考虑,最优选为 N-甲基吡咯烷酮这种具有亲水性的含氮杂环的有机溶剂。

[0060] 本发明中,非质子性极性有机溶剂的使用量,没有特别限制,例如,以质量换算,相对于 100 份粗颜料为 100 ~ 5000 份,其中,从粗颜料、非质子性极性有机溶剂和下述碱的混合物粘度较低,可以通过弱剪切力进行搅拌,并且粗颜料未粉碎,可以很容易地均匀加热这些角度来看,优选为 500 ~ 2000 份。

[0061] 此外,含有碱金属氢氧化物的非质子性极性有机溶剂,优选为无水状态,但在不得已的情况下,也可以含有少量水。水的含有量,以质量换算,相对于 100 份非质子性极性有机溶剂,优选为大于 0 至 50 份的范围内尽可能地少。

[0062] 本发明中,通过使非质子性极性有机溶剂的液体性质碱性度变为中性~强碱性,同时加热,而进行调节。在该液体性质的调整中,可以使用各种碱。作为该碱,优选为可溶于上述非质子性极性有机溶剂且水溶性的无机碱。本发明中的优选碱为碱金属氢氧化物,

例如,可以列举氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化锂等。该碱金属氢氧化物,可以以例如单体或水溶液等任意形式使用。具有潮解性的碱金属氢氧化物,通常含有少量的水。

[0063] 由于非质子性极性有机溶剂不是水,因此其液体性质无法用 pH 值表示。因此,例如,如果预先用水对粗颜料进行湿润,则可以以其 pH 值为调节的起始点,并通过所加的碱量,将非质子性极性有机溶剂的液体性质控制为中性~弱碱性~强碱性。也就是说,可以对非质子性极性有机溶剂加入碱,以使要加热的对象物的碱性度,比加入碱之前高。N-甲基吡咯烷酮,本身为弱碱性,其在不含碱状态下加热起始时为弱碱性,并且随着碱的追加,其碱性度提高,并达到强碱性。碱的使用量,可以结合最终用途、粗颜料的质量、溶剂种类等条件,并根据需要进行调整。

[0064] 对于这种情况,本发明者研究了碱的进料方法,发现在非质子性极性有机溶剂中加热粗颜料,可以得到适合于对被着色介质进行着色的高色度的 C. I. 颜料红 254。

[0065] 在本发明的 C. I. 颜料红 254 的制造方法中,由于在更弱碱性下加热,开始调节,接着在体系内追加碱,并在更强碱性下进行调节,因此可以形成色度高的颜料,并且可以制造品质优异的颜料。

[0066] 本发明中,在强碱性的非质子性极性有机溶剂中进行加热之前预先进行的调节,可以在含有碱金属氢氧化物的非质子性极性有机溶剂中进行,所述碱金属氢氧化物的含量,以质量换算,相对于 100 份非质子性极性溶剂为 0.00 ~ 0.20 份,并优选为 0.00 ~ 0.07 份。然后,通过在强碱性的非质子性极性有机溶剂中的加热而进行的调节,可以追加以质量换算计,相对于 100 份非质子性极性溶剂为 0.01 ~ 0.20 份,并优选为 0.02 ~ 0.15 份的碱金属氢氧化物。在预先调节后的碱追加,可以一并加入预先调节后要加入的碱总量,也可以分成几次间歇加入,并且还可以连续添加。

[0067] 含有粗颜料、非质子性极性有机溶剂和碱的混合物的加热,可以一边搅拌一边进行,以便更均匀地加热该混合物。前述预先调节和之后通过在强碱性的非质子性极性有机溶剂中的加热而进行的调节,这两种调节在含有碱的非质子性极性有机溶剂中对粗颜料的加热,可以根据需要选择加压或不加压,并在例如 70 ~ 140°C,优选 100 ~ 130°C 下实施。此外,加热时间例如为 1 ~ 15 小时,并优选为 3 ~ 7 小时。

[0068] 为了最大限度地发挥追加碱的效果,追加碱的时期,希望为从加热开始起 1 小时以后并且在加热结束前 1 小时之前。在 100 ~ 130°C 下在 2 ~ 10 小时的范围内进行前述预先调节,接着,在之后通过在强碱性的非质子性极性有机溶剂中的加热而进行调节,作为整体,最优选在 100 ~ 130°C 并且 3 ~ 7 小时的范围内进行。

[0069] 调节中的加热,例如,经时进行取样,并对所得的颜料,测定前述的粒径或色度,预先求出在一定条件下的加热时间和粒径或色度的关系,并以得到所需特性的点为终点结束即可。如此所得的颜料的特性,可以通过加热时间进行控制。当然,该加热,希望根据非质子性极性有机溶剂中所含的碱金属氢氧化物的含量,每次设定符合实际的最合适加热温度和时间。

[0070] 该加热,通常进行至和进行前述加热前的粗颜料相比,粒子相对变大。如此,通过前述加热,可以得到,例如,平均粒径为 0.30 ~ 0.80 μm ,并优选为 0.40 ~ 0.70 μm 的颜料。

[0071] 含有如此得到的 C. I. 颜料红 254 的非质子性极性有机溶剂,例如,可以通过冷却,过滤,用有机溶剂或水洗涤所得的湿滤饼,而形成 C. I. 颜料红 254 的湿滤饼。此外,进一

步干燥该湿滤饼,并根据需要进行粉碎分级,可以形成颗粒状或粉末状的干燥 C. I. 颜料红 254。

[0072] 这种详细描述的本发明的制造方法,制造出相对于以往标准的 C. I. 颜料红 254,在红色中蓝色也更强,并且色度更高,换句话说,在由 ΔH^* 和 ΔC^* 所规定的 XY 坐标平面上,位于第 2 象限左上方的 C. I. 颜料红 254,因此是优选的制造方法。本发明的制造方法,制造出位于前述特定包围区域中的 C. I. 颜料红 254,因此是优选的制造方法,其中,制造出位于特定包围区域并且位于式 (4) ~ (6) 所规定的包围区域中的 C. I. 颜料红 254 的方法,因此是最适合的制造方法。然而,本发明的制造方法,也可适用于制造脱离出特定包围区域的 C. I. 颜料红 254。

[0073] 通过本发明制造方法所得的颜料,其着色力优异,例如可以以着色塑料成型品、着色清漆、油性或水性涂料、印刷油墨、漆等形式使用。隐蔽力是用于涂料或油墨中着色力大小评价的尺度之一。通过本发明制造方法所得的颜料,由于其高色度以及可以高隐蔽力地显红色,因此特别适合汽车用涂料的制备。该涂料可以通过将本发明制造方法所得的颜料、下述树脂、填充剂、各种添加剂混合以及根据需要混合溶剂而制备。

[0074] 通过本发明制造方法所得的颜料,适合用作作为被着色介质的各种树脂的着色剂。作为此时可用的树脂,例如,可以列举天然或合成树脂,如聚合树脂或缩合树脂,特别是脲醛树脂 / 甲醛树脂和三聚氰胺 / 甲醛树脂、醇酸树脂、酚树脂、聚酯树脂、聚酰胺树脂、聚氯乙烯、聚氨酯、丙烯酸 / 三聚氰胺、聚苯乙烯、纤维素醚、硝基纤维素、聚丙烯酸酯、聚丙烯腈、聚烯烃等。它们可以单独使用,或作为混合物使用。在本发明中,如前所述,在方便的色度评价中,采用丙烯酸 / 三聚氰胺树脂系。

[0075] 此外,作为填充剂,例如,可以使用各种金属箔、氧化钛、二氧化硅等。作为各种添加剂,例如,可以使用表面活性剂、防腐剂等,作为溶剂,除了水外,可以使用不会使颜料结晶状态变化的各种有机溶剂。

[0076] 以下,通过实施例对本发明作更详细的说明。以下,份和%在没有特别限定的情况下,都为质量基准。

[0077] 实施例 1

[0078] 准备由公知方法制造的 3,6-二(4-氯苯基)-1,4-二酮吡咯并[3,4-C]吡咯的粗颜料湿滤饼。该湿滤饼的含水率为 68.4%,由未经过干燥过程,平均粒径为 0.10 μm 以上且不足 0.20 μm 范围的粗颜料形成。

[0079] 在 1L 广口可拆式烧瓶中,将 158.23 份该粗颜料湿滤饼(以固体成分换算为 50 份,水分为 108.23 份),搅拌悬浮在 41.77 份水和 600 份 N-甲基吡咯烷酮中,并在不含碱状态的弱碱性下,升温至 110 $^{\circ}\text{C}$,在 110 $^{\circ}\text{C}$ 下搅拌 4 小时。4 小时后,加入 8.4 份 10% 氢氧化钠,形成强碱性,并进一步在 110 $^{\circ}\text{C}$ 下加热搅拌 3 小时。冷却至 60 $^{\circ}\text{C}$,在同温度下进行过滤,用 N-甲基吡咯烷酮和水洗涤湿滤饼,并干燥,得到 45.7 份 C. I. 颜料红 254。该颜料的平均粒径在 0.40 ~ 0.70 μm 的范围内。

[0080] 实施例 2

[0081] 在 1L 广口可拆式烧瓶中,将 158.23 份和实施例 1 中所用相同的粗颜料湿滤饼,搅拌悬浮在 41.77 份水、3.0 份氢氧化钠的 10% 水溶液和 600 份 N-甲基吡咯烷酮中,并在含有碱的碱性下,升温至 110 $^{\circ}\text{C}$,在 110 $^{\circ}\text{C}$ 下搅拌 4 小时。4 小时后,加入 3.0 份 10% 氢氧化钠,

形成强碱性,并进一步在 110℃下加热搅拌 3 小时。冷却至 60℃,在同温度下进行过滤,用 N-甲基吡咯烷酮和水洗涤湿滤饼,并干燥,得到 46.0 份 C. I. 颜料红 254。该颜料的平均粒径在 0.40 ~ 0.70 μm 的范围内。

[0082] 实施例 3

[0083] 在 1L 广口可拆式烧瓶中,将 158.23 份和实施例 1 中所用相同的粗颜料湿滤饼(以固体成分换算为 50 份,水分为 108.23 份),搅拌悬浮在 41.77 份水和 600 份 N-甲基吡咯烷酮中,并在不含碱状态的弱碱性下,升温至 110℃,在 110℃下搅拌 4 小时。4 小时后,加入 6.0 份 10%氢氧化钠,形成强碱性,并进一步在 110℃下加热搅拌 3 小时。冷却至 60℃,在同温度下进行过滤,用 N-甲基吡咯烷酮和水洗涤湿滤饼,并干燥,得到 45.7 份 C. I. 颜料红 254。该颜料的平均粒径在 0.40 ~ 0.70 μm 的范围内。

[0084] 实施例 4

[0085] 在 1L 广口可拆式烧瓶中,将 158.23 份和实施例 1 中所用相同的粗颜料湿滤饼(以固体成分换算为 50 份,水分为 108.23 份),搅拌悬浮在 41.77 份水和 600 份 N-甲基吡咯烷酮中,并在不含碱状态的弱碱性下,升温至 110℃,在 110℃下搅拌 4 小时。4 小时后,加入 7.2 份 10%氢氧化钠,形成强碱性,并进一步在 110℃下加热搅拌 3 小时。冷却至 60℃,在同温度下进行过滤,用 N-甲基吡咯烷酮和水洗涤湿滤饼,并干燥,得到 45.9 份 C. I. 颜料红 254。该颜料的平均粒径在 0.40 ~ 0.70 μm 的范围内。

[0086] 实施例 5

[0087] 在 1L 广口可拆式烧瓶中,将 158.23 份和实施例 1 中所用相同的粗颜料湿滤饼(以固体成分换算为 50 份,水分为 108.23 份),搅拌悬浮在 41.77 份水和 600 份 N-甲基吡咯烷酮中,并在加入了 1.2 份 10%氢氧化钠的弱碱性下,升温至 110℃,在 110℃下搅拌 4 小时。4 小时后,加入 5.1 份 10%氢氧化钠,形成强碱性,并进一步在 110℃下加热搅拌 3 小时。冷却至 60℃,在同温度下进行过滤,用 N-甲基吡咯烷酮和水洗涤湿滤饼,并干燥,得到 46.0 份 C. I. 颜料红 254。该颜料的平均粒径在 0.40 ~ 0.70 μm 的范围内。

[0088] [比较例 1]

[0089] 在 1L 广口可拆式烧瓶中,将 50 份和实施例 1 中所用相同的粗颜料干燥所得的粉体,搅拌悬浮在 250 份 N,N-二甲基甲酰胺中,升温至 140℃,在 140℃下搅拌 6 小时。6 小时后,冷却至 120℃,在同温度下进行过滤,用 N,N-二甲基甲酰胺和水洗涤湿滤饼,并干燥,得到 46.3 份 C. I. 颜料红 254。该颜料的平均粒径在 0.40 ~ 0.70 μm 的范围内。

[0090] [比较例 2]

[0091] 在安装了玻璃制搅拌叶、温度计、氮气注入管、回流冷却器和滴入漏斗的 1L 广口可拆式烧瓶中,装入 450.0 份叔戊醇和 15.45 份固体钠。在油温为 130℃的油浴中加热该混合物,并加入少量的三氯化铁(III)。当金属钠完全消失后,在 2 小时内加入 45.51 份 4-氯苯腈、1.50 份 3-甲氧基苯腈、50.76 份二异丙基丁二酰亚胺和 90.0 份叔戊醇的混合物。使反应液温度下降至 85℃,进一步搅拌反应混合物 2 小时。

[0092] 使温度下降至 40℃,并在 30 分钟内将反应混合物转移至含有 900 份离子交换水、900 份甲醇和 360 份硫酸的混合物的下一个反应器中。在 40℃下调节颜料 18 小时。

[0093] 过滤和干燥后,得到 45.6 份红色的 3,6-二(4-氯苯基)-1,4-二酮吡咯并[3,4-C]吡咯(由上述式表示,并且具有和 C. I. 颜料红 254 相同的化学结构)的粗颜料粉末。

[0094] 在 1L 广口可拆式烧瓶中,将 40.0 份该粗颜料粉末,搅拌悬浮在 800 份二甲基乙酰胺中,并进一步在 140℃下加热搅拌 5 小时。然后过滤,洗涤,并干燥后,得到 37.9 份红色颜料。该颜料的平均粒径在 0.40 ~ 0.70 μm 的范围内。

[0095] [比较例 3]

[0096] 在 2L 陶器制容器中,在 20-25℃下使用台式滚筒设备(ロールギアテーブル),将 50 份和实施例 1 中所用相同的粗颜料干燥所得的粉体、53.6 份 30%氢氧化钠、643 份甲醇,和直径为 2.5mm 的氧化锆珠一起旋转 48 小时,使得氧化锆珠由于离心力大于重力而留在烧瓶壁上。

[0097] 然后,分离氧化锆珠,并过滤颜料悬浊液。用甲醇洗涤滤饼至碱成分不存在,并在真空干燥机中在 80℃下进行干燥,在形成微粉时得到 48.6 份红色颜料。该颜料的平均粒径不到 0.40 μm。

[0098] 对于实施例和比较例中所得的各个 C. I. 颜料红 254,如下所示,通过丙烯酸三聚氰胺涂料进行色相角和色度的评价。此外,为了求出着色涂膜的原色 ΔH^* 和 ΔC^* ,作为比较标准物,在下述的丙烯酸三聚氰胺涂料试验中,使用显示色相角 $H^*28.9$ 和色度 $C^*59.8$ 的 C. I. 颜料红 254。

[0099] (丙烯酸三聚氰胺涂料试验)

[0100] 在 100ml 的带盖塑料容器中,称量加入压克力底库(アクリデイツク,注册商标)47-712(大日本油墨化学工业株式会社制丙烯酸树脂)12.00 份,实施例和比较例中所得的各个 C. I. 颜料红 254 6.00g,混合溶剂(二甲苯/正丁醇=3/1)24.00g,玻璃珠 60g,并使用试验用分散机(株式会社东洋精机制作所制)分散 2 小时,制成研磨基料。然后,向其中追加和前述相同的压克力底库 47-712 36.00g、斯帕贝卡敏(スーパーベツカミン,注册商标)L-117-60(大日本油墨化学工业株式会社制三聚氰胺树脂)10.00g,使用试验用分散机分散 10 分钟,得到丙烯酸三聚氰胺涂料。

[0101] 将以上所得的各个丙烯酸三聚氰胺涂料展色在美术纸上。展色,是在左边滴下使用作为比较标准物的 C. I. 颜料红 254 的标准涂料,在右边滴下使用实施例 1 ~ 3 中所得的 C. I. 颜料红 254 的涂料,并使用 6ml(约 0.15mm)的涂布器进行。静置 1 小时后,在 140℃下煅烧 20 分钟,并放冷。对于实施例 4 ~ 5 和比较例 1 ~ 3,也同样进行。

[0102] 在丙烯酸三聚氰胺涂料试验中着色涂膜的原色 ΔH^* 和 ΔC^* 的交点,在以前述 ΔH^* 作为 X 轴、以 ΔC^* 作为 Y 轴所规定的 XY 坐标平面上,预先将上述 3 个式(1) ~ 式(3)绘制在坐标纸上。

[0103] 对于如此得到的各展色物,使用美国 dator color international 公司制造的分光光度计(SPECTRA FLASH SF600 PLUS CT)进行测色,求出以比较标准物作为基准的色相角 ΔH^* 和色度 ΔC^* ,并将其绘制在已准备的前述坐标纸上(参照图 1)。

[0104] 如图 1 所示,可知仅仅采用本发明制造方法所得的实施例 1 ~ 5 的 C. I. 颜料红 254,如表 1 所示,在本发明所规定的特定包围区域中,并且还存在于式(4) ~ (6)所规定的包围区域中。各比较例的 C. I. 颜料红 254,在比较例 1 中由于色相角 ΔH^* 超过了 0.9,因此需要和其它颜色进行调色,并且调色后的色度 ΔC^* 变低。在比较例 2 和比较例 3 中,色度 ΔC^* 下降了 0.7,其相对于实施例变差。各比较例都存在于式(1) ~ (3)所规定的本发明特定包围区域外。

[0105] [表 1]

[0106]

表 1	色相角 ΔH^*	色度 ΔC^*
实施例 1	-0.1	1.1
实施例 2	0.1	1.7
实施例 3	0.2	2.2
实施例 4	0.0	2.0
实施例 5	0.3	2.3
比较例 1	0.9	2.7
比较例 2	-0.1	0.2
比较例 3	-0.1	0.7

[0107] 如同由色相角 ΔH^* 和色度 ΔC^* 的评价结果看出的那样,本发明的 C. I. 颜料红 254,可以得到与比较标准之差的色相角 ΔH^* 在 $-0.2 \sim 0.8$ 的范围中,并且色度 ΔC^* 为以往无法得到的高色度着色物,并且在目视观察这些展色物时,可以观察到获得了优异色度的着色涂膜。特别是在 ΔH^* 为 0.5 以下时,可以得到与比较标准相比, ΔC^* 达到 1 以上的涂膜,并且即使在与比较标准更接近的色相角下,也显示出了可以通过目视观察到充分色度差的显著效果。

[0108] 该色度的高度,是例如即使根据以往的技术对 C. I. 颜料红 254 以外的有机颜料互相进行调色而得到了和 C. I. 颜料红 254 相同的色相,也无法获得的效果。

[0109] 本发明的 C. I. 颜料红 254,可以提供未经过调色,并且在所希望的色相角范围中,兼具优异色度的 C. I. 颜料红 254,以及提供了即使进行调色,也很难如以往一样色度降低的颜料。

[0110] 通过本发明的制造方法所得的颜料,其着色力优异,例如可以以着色塑料成型品、着色清漆、油性或水性涂料、印刷油墨、漆等形式使用。

[0111] 此外,本发明的制造方法,包括在强碱性的非质子性极性有机溶剂中,在 $100 \sim 130^\circ\text{C}$ 下对 1,4-二酮-3,6-二(4-氯苯基)吡咯并[3,4-c]吡咯持续加热 $2 \sim 10$ 小时的工序,并且由于在前述加热工序之前,设置预先在中性或更弱碱性的非质子性极性有机溶剂中,在 $100 \sim 130^\circ\text{C}$ 下进行加热的工序,并且最终形成比加热前大的平均粒径,因此,不仅可以很容易地得到比以往高色度的 C. I. 颜料红 254,而且由于不需要使粗颜料用作着色剂的粉碎等麻烦以及较大能量,也不需要粉碎介质,因此可以将粉碎所导致的异物混入保持在最低限度。此外,可以得到不存在粉碎所得的颜料的粒径分布极宽,以及在制备涂料等时的保存稳定性降低等问题的优异效果。

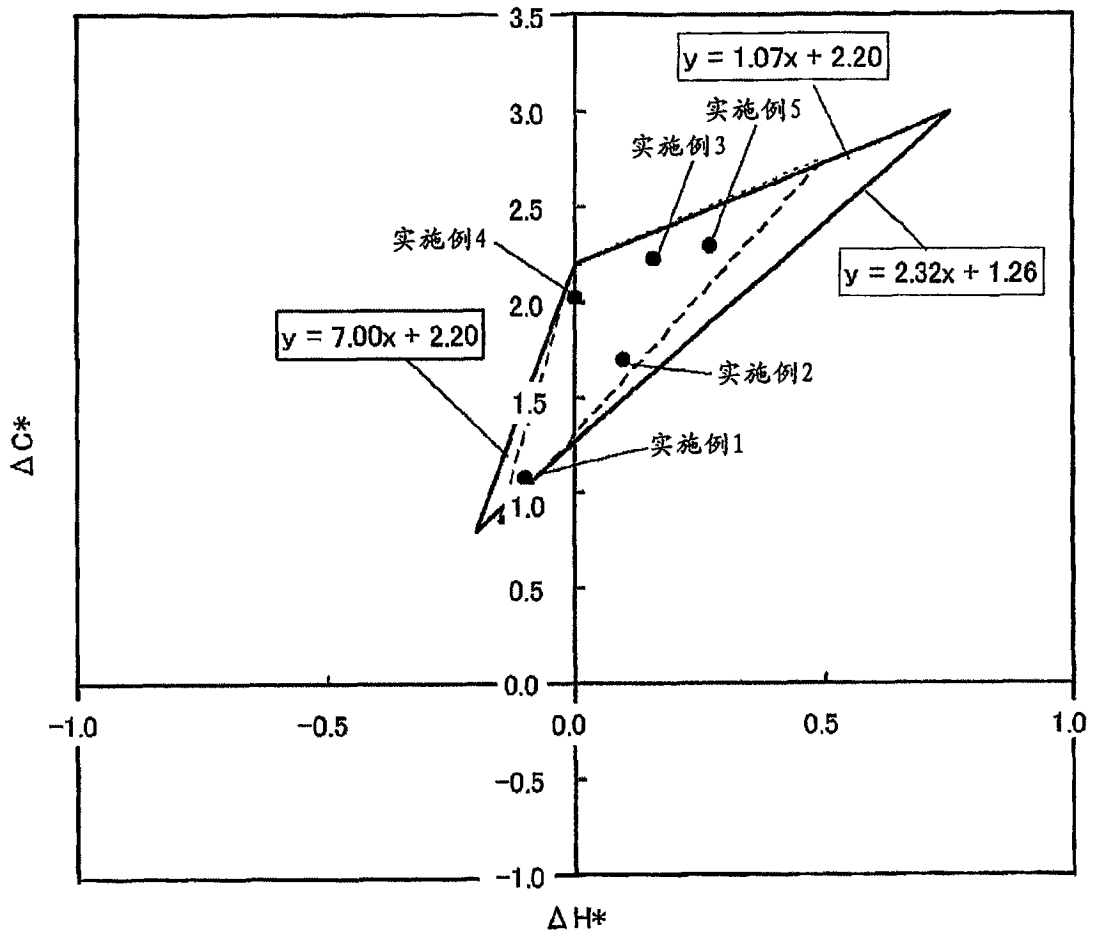


图 1