



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116265469 A

(43) 申请公布日 2023. 06. 20

(21) 申请号 202111549696.X

(22) 申请日 2021.12.17

(71) 申请人 沈阳化工研究院有限公司

地址 110021 辽宁省沈阳市铁西区沈辽东
路8号

(72) 发明人 杜晓文 李学敏 李冠群 尹慧伊
白雪松 王小林 王晓英 宋志承
徐艺玮 赵容慧 唐立强 修迪

(74) 专利代理机构 沈阳科苑专利商标代理有限
公司 21002

专利代理师 高笑 何薇

(51) Int. Cl.

C07D 487/22 (2006.01)

C09B 47/24 (2006.01)

C09D 17/00 (2006.01)

权利要求书3页 说明书16页

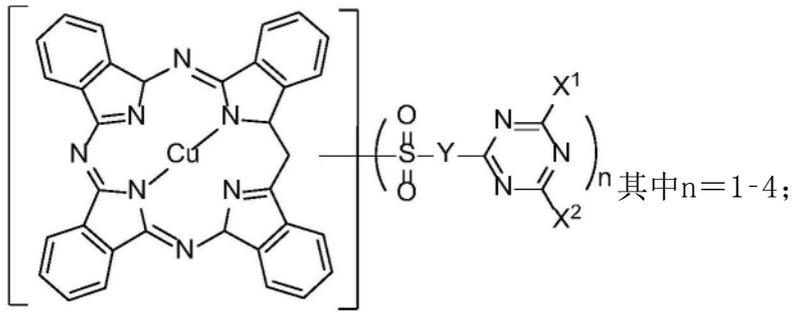
(54) 发明名称

一种纳米铜酞菁衍生物及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明涉及有机颜料技术领域,特别是涉及一种纳米铜酞菁衍生物及其制备方法和应用。纳米铜酞菁衍生物为三聚氯氰键合铜酞菁衍生物如下述式一所示,本发明所得到的铜酞菁颜料水性色浆粒径110nm左右,粘度3cps,表面张力68-69mN/m,且可通过热储冷储等稳定性测试,达到水性色浆的应用需求。

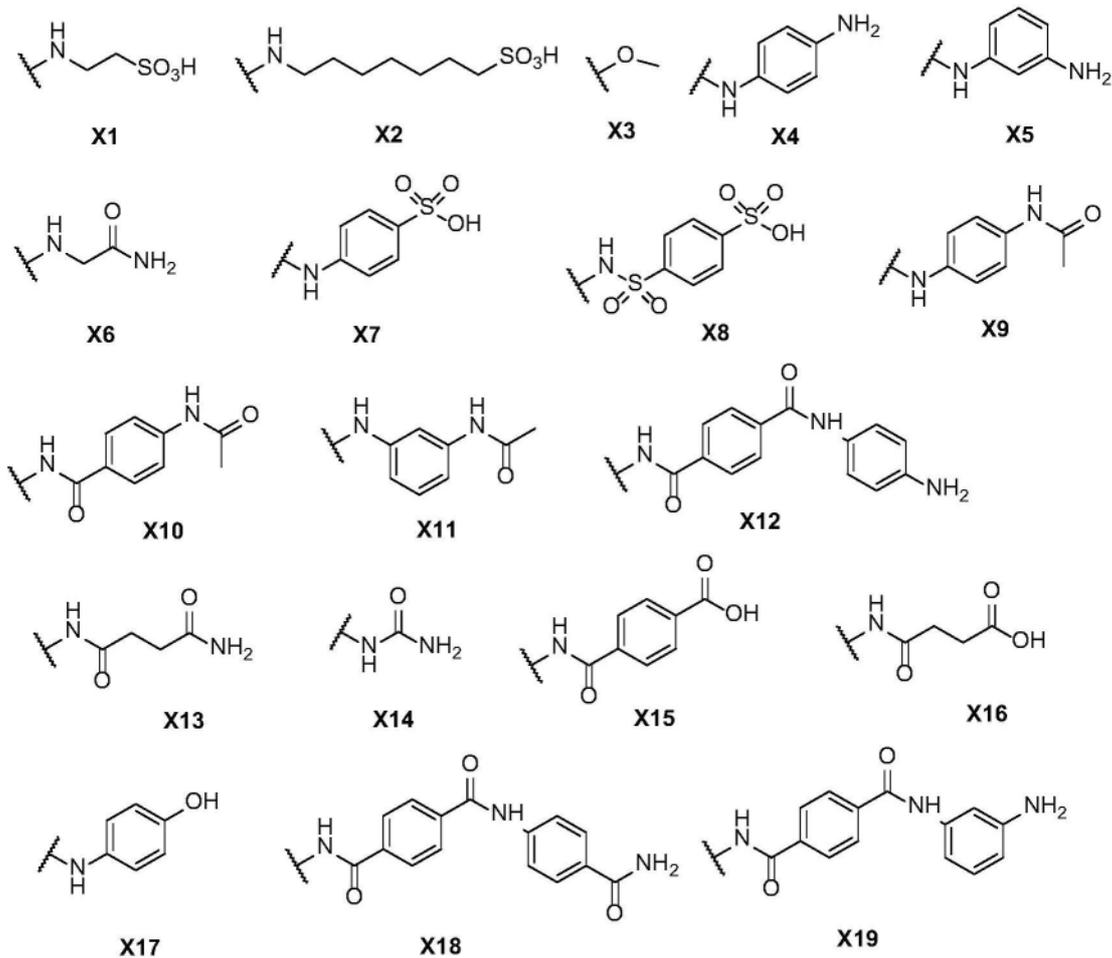
1. 一种纳米铜酞菁衍生物, 其特征在于: 纳米铜酞菁衍生物为三聚氯磺键合铜酞菁衍生物如下述式一所示,

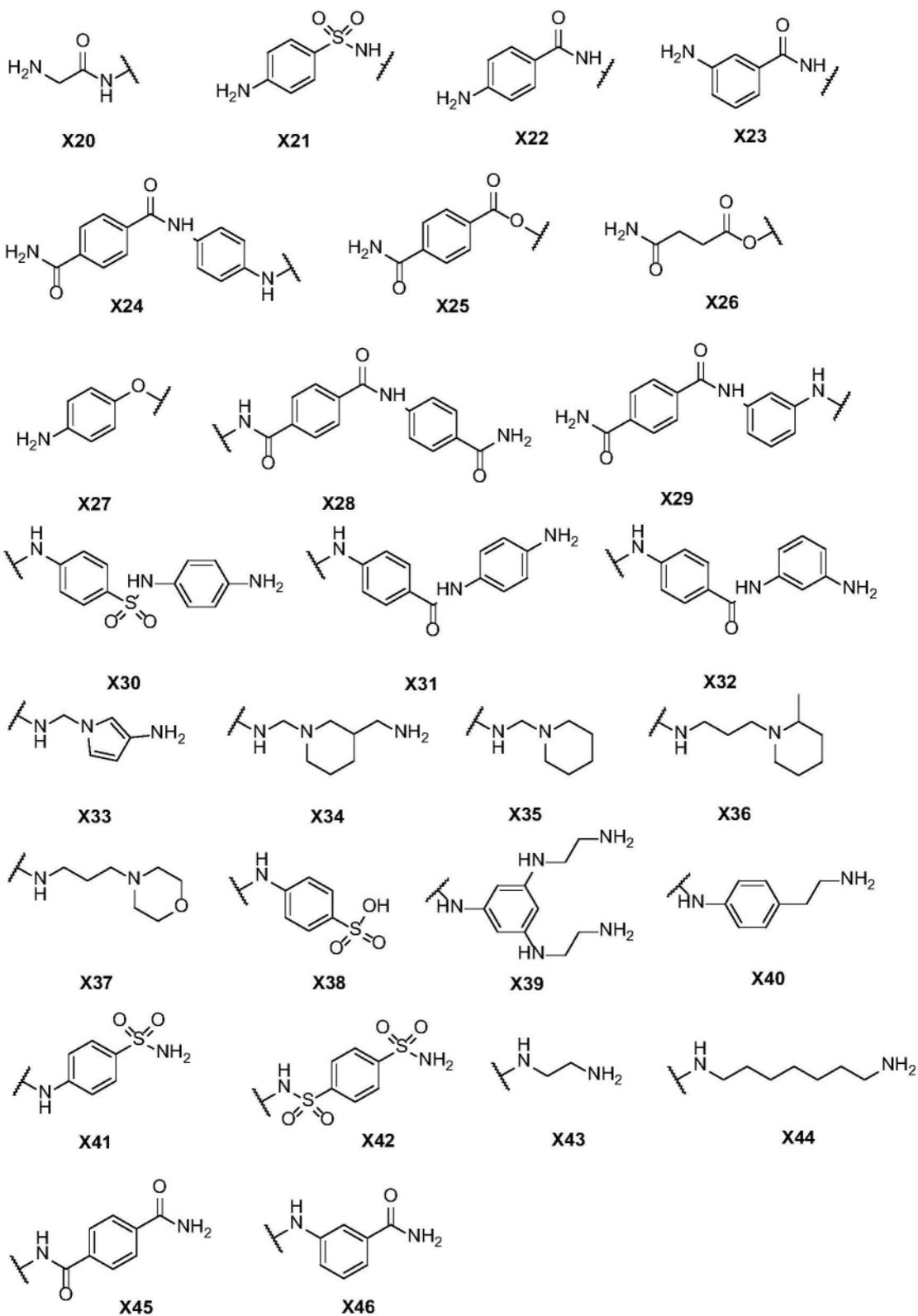


式一

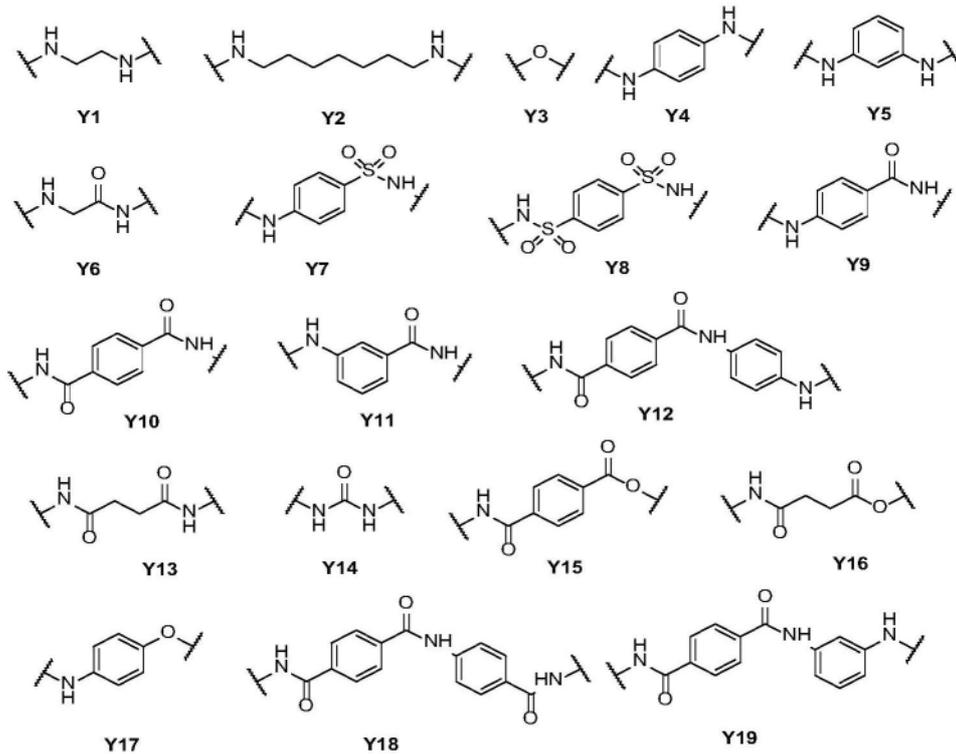
式中, X^1 与 X^2 可相同或不同的选自亲水极性基团, Y 为与铜酞菁分子上的磺酰氯发生酰胺化反应键合的连接基团。

2. 按权利要求1所述的纳米铜酞菁衍生物, 其特征在于: 所述 X^1 、 X^2 可相同或不同的选自下述 $X1$ - $X46$ 中任意取代基;





Y选自Y1-Y14中任意取代基



3. 按权利要求2所述的纳米铜酞菁衍生物,其特征在于:所述 X^1 、 X^2 可相同或不同的选自下述 X_1 - X_{15} 中任意取代基;Y选自Y1-Y11中任意取代基。

4. 一种权利要求1所述的纳米铜酞菁衍生物的制备方法,其特征在于:向铜酞菁分子中引入磺酸基,经酰氯化、酰胺化反应后得磺酸基铜酞菁,其再与三聚氯氰类化合物键合,制备成式一所示三聚氯氰键合铜酞菁衍生物;经酰氯化、酰胺化反应制备成三聚氯氰类铜酞菁颜料衍生物。

5. 按权利要求4所述的纳米铜酞菁衍生物的制备方法,其特征在于:所述磺酸基铜酞菁的合成方法选用苯酐-尿素法,将邻苯二甲酸、4-磺基邻苯二甲酸、氯化亚铜、尿素、催化剂钼酸铵和溶剂环丁砜混合后缓慢加热至180-200℃,并保温反应4-8h,即得到磺酸基铜酞菁,化学式为 $CuPc(SO_3H)_n$,其中 $n=1-4$ 。

6. 一种权利要求1所述的纳米铜酞菁衍生物的应用,其特征在于:所述纳米铜酞菁衍生物在制备纳米酞菁颜料水性色浆中的应用。

7. 按权利要求6所述的纳米铜酞菁衍生物的应用,其特征在于:所述制备纳米酞菁颜料水性色浆的颜料化处理过程中添加权利要求1所述衍生物。

8. 按权利要求7所述的纳米铜酞菁衍生物的应用,其特征在于:将权利要求1所述衍生物加入至颜料化处理过程中,采用酸析、研磨及衍生物表面改性共同作用,铜酞菁颜料水性色浆;其中,以粗铜酞菁质量份数计,衍生物添加量为粗铜酞菁质量的5%-7%。

9. 按权利要求8所述的纳米铜酞菁衍生物的应用,其特征在于:所述酸析所选溶剂为多聚磷酸或浓硫酸;酸析过程颜料溶解温度为120-150℃;酸析过程所选不良溶剂可为甲醇、乙醇、异丙醇、乙二醇的一种或几种;所述研磨温度为20-50℃;研磨时间为6-12h。

一种纳米铜酞菁衍生物及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及有机颜料技术领域,特别是涉及一种纳米铜酞菁衍生物及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 酞菁及金属酞菁在早期的研究中,因其结构的平面性、对称性及电子共轭特性,使其作为重要的功能材料在许多领域中有所应用,其中以颜料色浆领域尤甚。酞菁具有高着色力、高热稳定性、高化学稳定性,被广泛应用于颜料色浆领域。目前,酞菁及金属酞菁于颜料色浆中的应用性能受到了各界科学家的重视和关注。

[0003] 合成的粗酞菁存在粒径大、分布不均匀及晶型不确定等缺点,无法具备最佳颜料的特性。因此,必须对其进行颜料化表面改性处理,即根据颜料分子的晶型结构类型、应用介质的特性(油性、有机溶剂或水性),选择不同的颜料化方法,从而调整铜酞菁颜料的晶型、粒径、着色力及透明度等各种特性,以满足不同方面应用的需求。

[0004] 酞菁颜料的粒度及粒度分布是衡量颜料性能的重要指标,不同的粒径对光的散射能力不同,当粒径大小为光线波长的一半 $1/2\lambda$ 时,即颜料颗粒直径为 $0.3-0.55\mu\text{m}$ (即 $300-550\text{nm}$)时,散射能力最强,可导致高遮盖力,即非透明性;当平均粒径 $<1/2\lambda$ 时,比如颗粒粒径为 $0.05-0.1\mu\text{m}$ ($50-100\text{nm}$)则呈现高透明性。

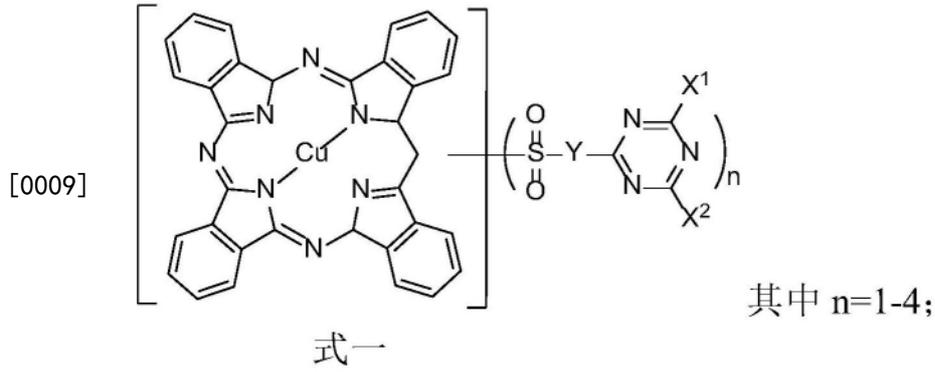
[0005] 目前已公布的铜酞菁纳米水性颜料色浆相关专利,其色浆性能无法满足应用需求。东洋油墨US5928419A直接在铜酞菁分子上键合烷基叔胺基团,有效提高分散性,但其稳定性较差,应用受限制;CN113583510A介绍了用于凹版印刷的水性墨水,但其配方需要添加树脂及助溶剂,组分复杂不易配伍,且其粒径难以达到 110nm 量级;JP2021172739A提及了用于印刷的水性墨水,其应用过程需要添加固化剂来保证着色能力,其粘度较大,色浆稳定性不能满足应用需求;CN113502089A向颜料分子上引入磺酸基,提高了色浆存储稳定性,但其需要添加45-60份的颜料,用量较大造价成本过高,且较高颜料的用量使得色浆配伍适应性变差,应用范围有局限性。

发明内容

[0006] 为了克服上述专利中提到的二次分散粒径过大、色浆稳定性不足的问题,本发明提供衍生物及其制备方法和在纳米铜酞菁颜料水性色浆中的应用。

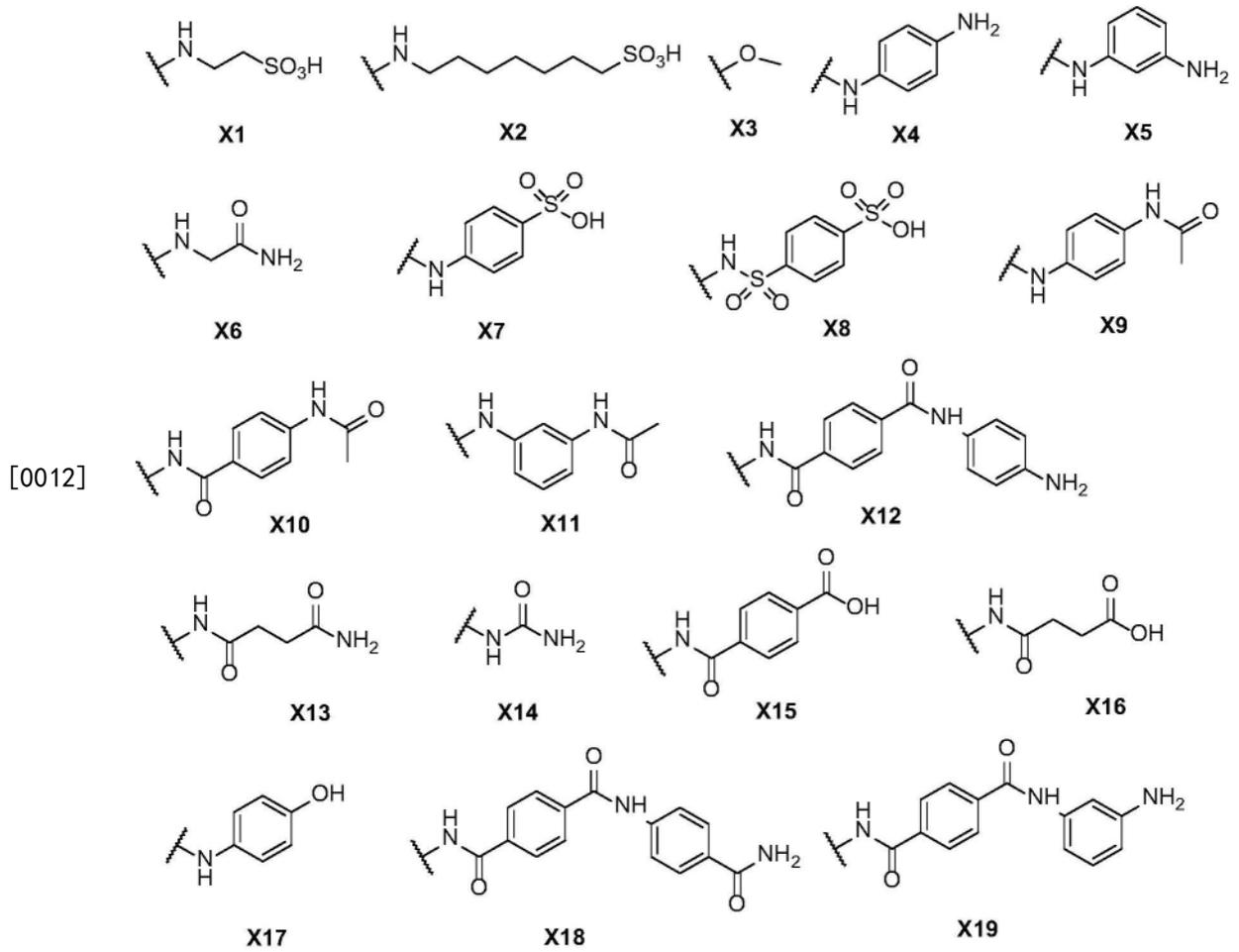
[0007] 为实现上述目的,本发明采用技术方案为:

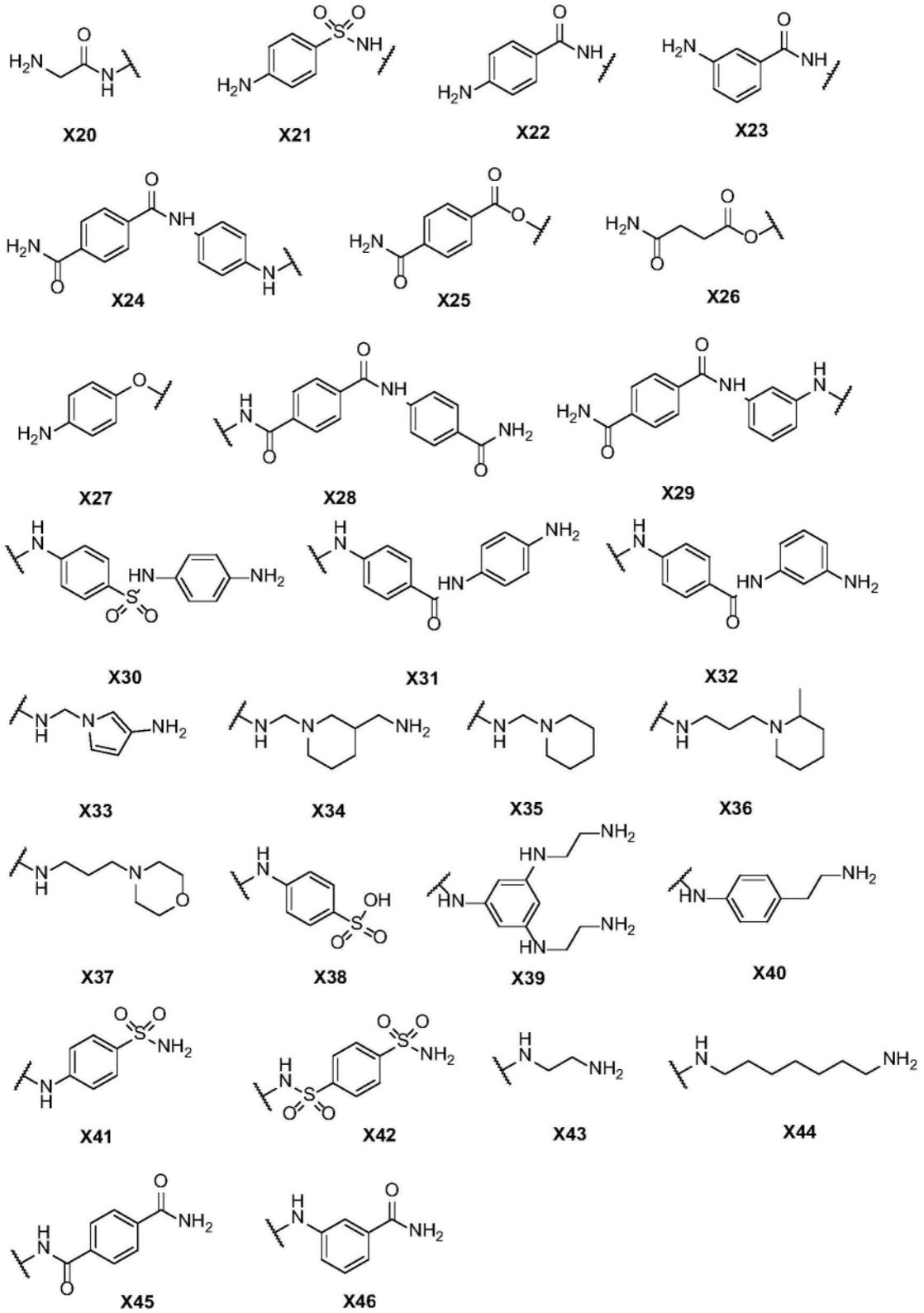
[0008] 一种纳米铜酞菁衍生物,纳米铜酞菁衍生物为三聚氯氰键合铜酞菁衍生物如下述式一所示,



[0010] 式中, X^1 与 X^2 可相同或不同的选自亲水极性基团, Y 为与铜酞菁分子上的磺酰氯发生酰胺化反应键合的连接基团。

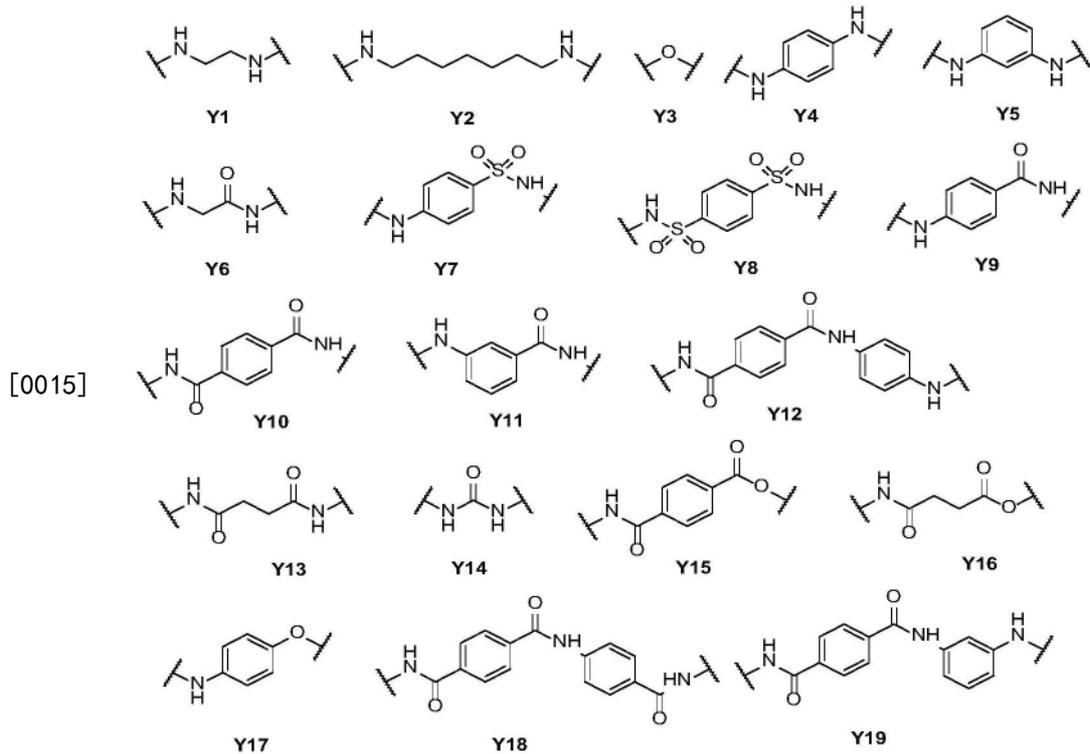
[0011] 所述 X^1 、 X^2 可相同或不同的选自下述 $X1-X46$ 中任意取代基;





[0013]

[0014] Y选自Y1-Y14中任意取代基



[0016] 所述 X^1 、 X^2 可相同或不同的选自下述 $X1$ - $X15$ 中任意取代基； Y 选自 $Y1$ - $Y11$ 中任意取代基。

[0017] 一种纳米铜酞菁衍生物的制备方法，向铜酞菁分子中引入磺酸基，经酰氯化、酰胺化反应后得磺酸基铜酞菁，其再与三聚氯氰类化合物键合，制备成式一所示三聚氯氰键合铜酞菁衍生物。经酰氯化、酰胺化反应制备成三聚氯氰类铜酞菁颜料衍生物。

[0018] 所述磺酸基铜酞菁的合成方法选用苯酐-尿素法，将邻苯二甲酸、4-磺基邻苯二甲酸、氯化亚铜、尿素、催化剂钼酸铵和溶剂环丁砜混合后缓慢加热至 180 - 200°C ，并保温反应 4 - 8h ，即得到磺酸基铜酞菁，化学式为 $\text{CuPc}(\text{SO}_3\text{H})_n$ ，其中 $n=1$ - 4 。

[0019] 上述合成过程中，邻苯二甲酸和4-磺基邻苯二甲酸 45 - 55 份、尿素 50 - 60 份、氯化亚铜 4.5 - 5.0 份、钼酸铵 0.8 - 1.1 份、环丁砜 120 - 150 份；

[0020] 其中邻苯二甲酸与4-磺基邻苯二甲酸化学计量数比分别为 $3:1$ 、 $2:2$ 、 $1:3$ 以及 $0:4$ ，精准对应制备含 1 个、 2 个、 3 个、 4 个磺酸基的磺酸基铜酞菁。

[0021] 一种纳米铜酞菁衍生物的应用，所述纳米铜酞菁衍生物在制备纳米酞菁颜料水性色浆中的应用。

[0022] 所述制备纳米酞菁颜料水性色浆的颜料化处理过程中添加所述衍生物。

[0023] 将所述衍生物加入至颜料化处理过程中，采用酸析、研磨及衍生物表面改性共同作用，铜酞菁颜料水性色浆；其中，以粗铜酞菁质量份数计，衍生物添加量为粗铜酞菁质量的 5% - 7% ，优选为 5 - 5.5% 。

[0024] 所述酸析所选溶剂为多聚磷酸或浓硫酸；酸析过程颜料溶解温度为 120 - 150°C ；酸析过程所选不良溶剂可为甲醇、乙醇、异丙醇、乙二醇的一种或几种；所述研磨温度为 20 - 50°C ；研磨时间为 6 - 12h 。

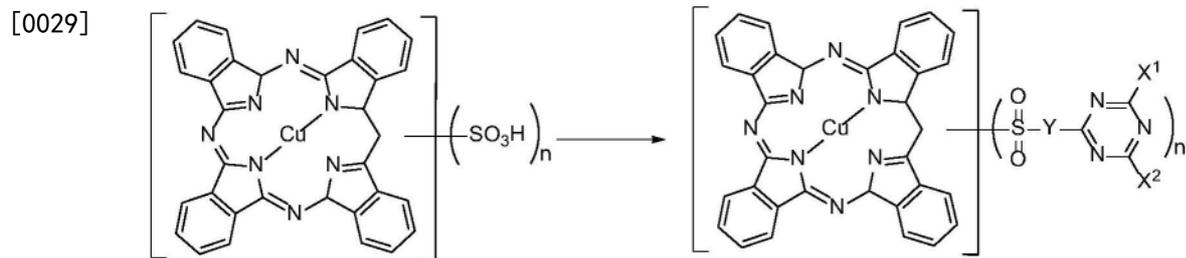
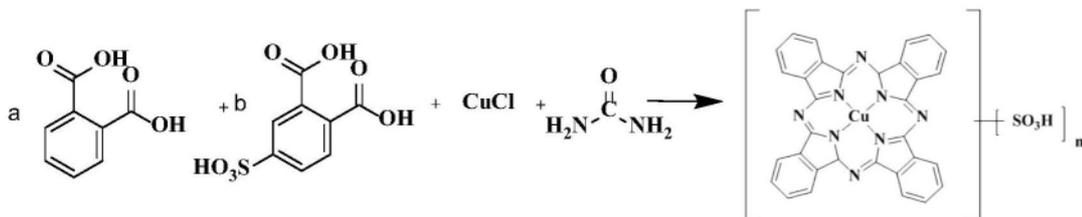
[0025] 一种纳米酞菁颜料水性色浆的制备方法，在颜料化处理过程中添加所述铜酞菁衍

生物。

[0026] 本发明所具有的优点：

[0027] 传统的铜酞菁衍生物合成方法是将铜酞菁加入到氯磺酸中进行氯磺化，由于氯磺酸反应活性高无法控制选择性，产物中磺酸取代基的个数无法精准控制，导致合成过程中批次之间重现性差，在后续的色浆加工过程中批次之间性能差别较大，不能满足墨水色浆应用要求；同时铜酞菁分子化学性质稳定，无法对其分子进行直接修饰改性。此外在合成过程中氯磺酸副产物为氯化氢和二氧化硫，对环境污染较大，在环保日益严控的今天，该工艺已不适合国家碧水蓝天的环保政策。

[0028] 鉴于以上所述，本发明创新性的提出如下合成路线，即采用苯酞尿素法，以邻苯二甲酸和4-磺基邻苯二甲酸为原料制备磺酸基铜酞菁分子。所得磺酸基铜酞菁经氯磺化后，与三聚氰胺衍生化结构的氨基发生酰胺化反应，从而制得三聚氰胺键合铜酞菁衍生物，在投料过程中改变原料邻苯二甲酸和4-磺基邻苯二甲酸的比例(a:b)精准控制磺酸基的个数，也即n 的数值进准控制，提高配方的稳定性能，数据具有良好的重现性能；如下述反应式进行

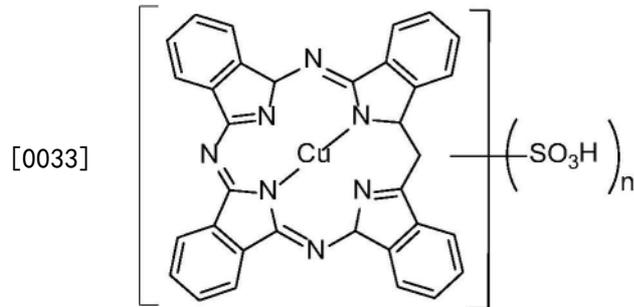


[0030] 将所得衍生物在颜料化处理过程采用衍生物研磨进行颜料化改性，本发明在铜酞菁分子合成过程中，从原料入手，引入不同个数的磺酸基，经酰氯化、酰胺化反应后与三聚氰胺类化合物键合，制备成三聚氰胺类铜酞菁颜料衍生物；所得衍生物表面改性是颜料化改性的关键方法，衍生物的结构与粗铜酞菁颜料的结构相似，含有特定的极性或非极性取代基，依据分子之间平面性，范德华力，偶极力，离子键等作用力作用，在颜料分子表面结合，对其粒子表面改性使其具有亲油性或水性更易与分散介质相匹配，更易被润湿分散，改进流变特性，从而提高分散体系的稳定性。有机颜料的衍生物既具有颜料的特性，又具有被表面处理过改性的特性，并将两者相互结合起来。颜料衍生物的锚式基团与颜料表面结合，其极性基团与极性溶液结合，使颜料分子分散开，降低絮凝性，提高分散体系的稳定性。在合成颜料时，本发明衍生物可作为晶体成长抑制剂添加，使颜料粒子向期望方向(大小、表面极性、形状、晶型)生长满足特性；在挤水转相技术中，可与助剂存在下一起捏合制备满足特性的颜料粒子；在冷冻真空蒸发干燥工艺中，对表面高能量的一次粒子进行改性，降低其聚集性，提高着色强度、光泽度和透明度等。根据不同的应用场合，可选择添加不同的颜料衍生物。

具体实施方式

[0031] 以下结合实例对本发明的具体实施方式做进一步说明,应当指出的是,此处所描述的具体实施方式只是为了说明和解释本发明,并不局限于本发明。

[0032] 本发明在铜酞菁分子合成过程中,从原料入手,引入不同个数的磺酸基,经酰氯化、酰胺化反应后与三聚氯氰类化合物物键合,制备成三聚氯氰类铜酞菁颜料衍生物。引入磺酸基的铜酞菁结构式如下所示,该反应原材料易得且价廉,反应步骤简单。



[0034] 其中, $n=1-4$,为单个铜酞菁分子上键合磺酸基的个数。

[0035] 而后进一步反应获得本发明铜酞菁衍生物,而后将其应用在制备纳米酞菁颜料水性色浆中;在颜料化过程中添加改性衍生物,使得其色浆的二次分散粒径、表面张力、固含量、粘度、稳定性满足应用需求。

[0036] 本发明采用苯酞-尿素法,通过改变原料比例,精准控制铜酞菁衍生物上取代基的数目,从而合成了含有不同数目磺酸基的磺酸类铜酞菁衍生物,化学式为 $\text{CuPc}(\text{SO}_3\text{H})_n$ ($n=1,2,3,4$),并将合成的磺酸类酞菁衍生物进一步氯磺化反应,然后与含有氨基的三聚氯氰类化合物反应得到亚氨基类酞菁衍生物。通过酸析与研磨对粗铜酞菁进行颜料化处理,所得到的铜酞菁颜料水性色浆粒径110nm左右,粘度3cps,表面张力68-69mN/m,且可通过热储冷储等稳定性测试,达到水性色浆的应用需求。

[0037] 本发明在制备纳米酞菁颜料水性色浆时,酸析出法是铜酞菁分子颜料化过程的常用方法,铜酞菁颜料在浓酸中的溶解度大,在低温时颜料可与其形成盐而增大溶解度,在水中稀释溶解调整粒子的分布与大小;在析出的同时加入本发明所得衍生物提高其分散性能。本发明衍生物可以与颜料粒子发生表面吸附降低其表面自由能,从而将新生成的颜料粒子之间分隔开,提高分散性与稳定性。酸溶的时间、温度以及浓酸的浓度等,都对粗酞菁颜料化的程度有一定的影响。

[0038] 研磨也是颜料化改性的常见方法。将粗品颜料与特定介质溶剂及助磨剂混合,在外界机械力的作用下,对颜料与介质施加剪切力,使其在特定介质的作用下,颜料粒子由不稳定型转变为稳定型晶型,在颜料粒子表面形成保护层,使其易分散,减少絮凝,着色力增强。粗铜酞菁颜料可以直接通过干磨,不添加研磨助剂和表面活性剂进行研磨处理。将研磨后的颜料用无水有机溶剂处理后,可获得优异的颜色特性。

[0039] 衍生物表面改性是颜料化改性的关键方法。本发明所得衍生物的结构与粗铜酞菁颜料的相似,同时其还具有含有特定的极性或非极性取代基,依据分子之间平面性,范德华力,偶极力,离子键等作用力作用,在颜料分子表面结合,对其粒子表面改性使其具有亲油性或水性更易与分散介质相匹配,更易被润湿分散,改进流变特性,从而提高分散体系的稳定性。有机颜料的衍生物既具有颜料的特性,又具有被表面处理过改性的特性,并将两

者相互结合起来。颜料衍生物的锚式基团与颜料表面结合,其极性基团与极性溶液结合,使颜料分子分散开,降低絮凝性,提高分散体系的稳定性。

[0040] 在合成颜料时,本发明颜料衍生物可作为晶体成长抑制剂添加,使颜料粒子向期望方向(大小、表面极性、形状、晶型)生长满足特性;在挤水转相技术中,可与助剂存在下一起捏合制备满足特性的颜料粒子;在冷冻真空蒸发干燥工艺中,对表面高能量的一次粒子进行改性,降低其聚集性,提高着色强度、光泽度和透明度等。

[0041] 下述各实施例制备铜酞菁颜料水性色浆时采用的粗铜酞菁均为市购产品,购自美利达公司的美利达酞菁蓝15:3。

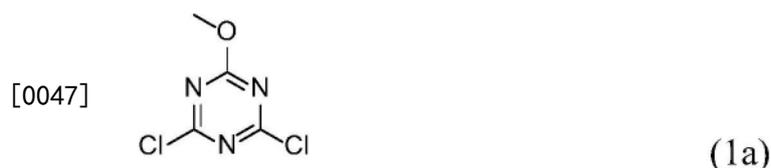
[0042] 实施例1:

[0043] 磺酸基铜酞菁衍生物的合成:

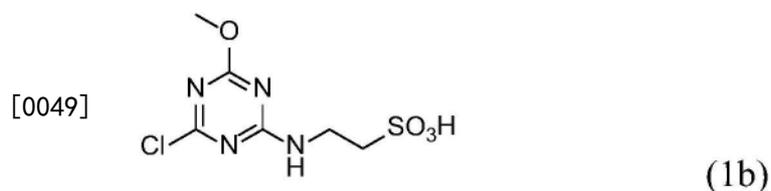
[0044] 在500ml的四口烧瓶中加入24.65g 4-磺基邻苯二甲酸、24.92g邻苯二甲酸、56g尿素、4.75g氯化亚铜、1g钼酸铵和120g环丁砜,油浴加热至 190-200℃,并保持该温度反应5h。反应结束后,冷却至65℃,加入50g 甲醇,将析出的固体过滤分离,并用200g甲醇洗涤滤饼。将湿滤饼加入 343g水、57g浓盐酸、100g氯化钠的混合溶液中,均匀搅拌形成颜料固体的悬浊液,倒入1000ml的四口烧瓶中,升温至60℃,并在该温度下搅拌1h,冷却降温至室温,将固体过滤分离,用200g 20%的氯化钠水溶液洗涤滤饼;将所得湿滤饼加入400g甲醇、100g 25%的氢氧化钠水溶液的混合溶液中,搅拌升温至60℃,并在该温度下搅拌1h,随后将固体过滤分离,并用200g甲醇洗涤滤饼;将所得湿滤饼加入540g甲醇和60g水的混合溶液中,搅拌升温至60℃,并在该温度下搅拌1h,随后将固体过滤分离,并用200g甲醇洗涤滤饼。湿滤饼在80℃的烘箱中烘干,得到 $\text{CuPc}(\text{SO}_3\text{H})_1$ 蓝色粉末状固体21.70g。

[0045] 三聚氯氰衍生化中间体的合成:

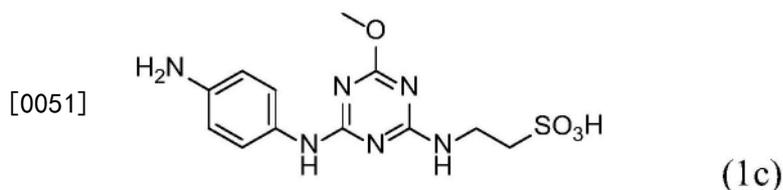
[0046] 向500ml四口烧瓶中加入200ml的甲醇、27.2g水、16.8g碳酸氢钠,搅拌冷却到5℃,分批加入三聚氯氰39.85g,并保温反应8个小时,过滤并用100ml冷水洗涤滤饼,得到29.54g白色粉末状固体(1a);



[0048] 向250ml四口烧瓶中依次加入14.86g固体化合物(1a),40g丙酮,11.2 g牛磺酸,50ml水,9g碳酸钠,室温搅拌,反应液先澄清后有白色固体析出,反应5h后过滤并用丙酮洗涤滤饼,得白色粉末状固体化合物(1b) 22.29 g;



[0050] 向250ml四口烧瓶中加入11g化合物(1b),100ml水,搅拌使其全部溶解,于室温下分批加入对苯二胺4.32g,15min加完,加料过程中反应也颜色逐渐从微红色变至棕色,搅拌反应3h,反应液中有白色固体析出。过滤并水洗滤饼,湿滤饼自然风干后得灰色固体化合物(1c) 8.62g。



[0052] 三聚氯氰键合铜酞菁衍生物:

[0053] 在500ml的四口烧瓶中加入氯磺酸45g,搅拌升温至60℃并保温,缓慢加入6.59g磺酸基铜酞菁衍生物CuPc(SO₃H)₁,加料完成后搅拌升温至120℃并保温反应4h。将反应液冷却至70℃并保温,1h缓慢滴入19g 氯化亚砷,滴加完成后保温反应3h。反应液冷却至室温,将反应液缓慢倒入1L去离子水中,析出固体过滤分离,去离子水洗涤滤饼,得到目标化合物CuPc(SO₃Cl)₁的湿滤饼。

[0054] 向150g的冰水混合物中,加入CuPc(SO₃Cl)₁湿滤饼,并于5℃下搅拌。随后加入3.01g三聚氯氰衍生化中间体1c,并滴加碳酸钠水溶液使反应液 pH保持在9.0。在该温度,pH下搅拌反应5h后升温至50℃,并在该温度下搅拌反应4h。随后加入10g氯化钠,搅拌条件下使用浓盐酸将反应液 pH调至1.0,析出固体过滤分离,并以100g去离子水洗净。将所得湿滤饼加入180g甲醇及20g去离子水的混合液中,50℃下将此溶液搅拌1h后,过滤水洗烘干,得到蓝色粉末状固体衍生物I,其中,X¹为X1,X²为X3, Y为Y4。

[0055] 颜料化过程:

[0056] 在500ml的四口烧瓶中,加入10g的粗铜酞菁,0.5g三聚氯氰键合铜酞菁衍生物I,100g多聚磷酸,搅拌升温至80-90℃并保温1h。随后反应液降温至40℃,缓慢滴入200ml乙醇,滴加完毕后搅拌回流1h,降温过滤,滤饼水洗至中性并80℃烘干。向200ml的不锈钢罐中加入10份滤饼,10份有机硅润湿剂silok-8000和80份去离子水,并加入70ml的99%的氧化锆珠(d=0.03mm),在砂磨机中研磨16h,制得铜酞菁颜料水性色浆。

[0057] 实施例2:

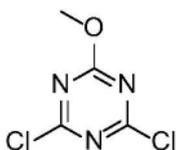
[0058] 磺酸基铜酞菁衍生物的合成:

[0059] 在500ml的四口烧瓶中加入32.64g 4-磺基邻苯二甲酸、16.63g邻苯二甲酸、56g尿素、4.75g氯化亚铜、1.35g钼酸铵和150g环丁砜,油浴加热至190-200℃,并保持该温度反应5h。反应结束后,冷却至65℃,加入70g甲醇,将析出的固体过滤分离,并用300g甲醇洗涤滤饼。将湿滤饼加入410g水、57g浓盐酸、100g氯化钠的混合溶液中,均匀搅拌形成颜料固体的悬浊液,倒入1000ml的四口烧瓶中,升温至60℃,并在该温度下搅拌1h,冷却降温至室温,将固体过滤分离,用200g 20%的氯化钠水溶液洗涤滤饼;将所得湿滤饼加入400g甲醇、100g 25%的氢氧化钠水溶液的混合溶液中,搅拌升温至60℃,并在该温度下搅拌1h,随后将固体过滤分离,并用200g甲醇洗涤滤饼;将所得湿滤饼加入540g甲醇和60g 水的混合溶液中,搅拌升温至60℃,并在该温度下搅拌1h,随后将固体过滤分离,并用200g甲醇洗涤滤饼。湿滤饼在80℃的烘箱中烘干,得到 CuPc(SO₃H)₂蓝色粉末状固体24.21g。

[0060] 三聚氯氰衍生化中间体的合成:

[0061] 向500ml四口烧瓶中加入200ml的甲醇、27.2g水、16.8g碳酸氢钠,搅拌冷却到5℃,分批加入三聚氯氰39.85g,并保温反应8个小时,过滤并用100ml冷水洗涤滤饼,得到29.54g白色粉末状固体(1a);

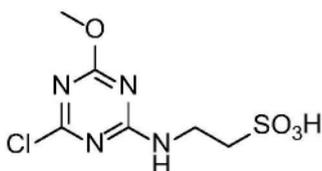
[0062]



(1a)

[0063] 向250ml四口烧瓶中依次加入14.86g固体化合物(1a),40g丙酮,11.2 g牛磺酸,50ml水,9g碳酸钠,室温搅拌,反应液先澄清后有白色固体析出,反应5h后过滤并用丙酮洗涤滤饼,得白色粉末状固体化合物(1b) 22.29 g;

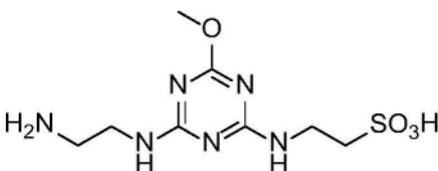
[0064]



(1b)

[0065] 向250ml四口烧瓶中加入11g化合物(1b),100ml水,搅拌使其全部溶解,于室温下滴入乙二胺2.25g,15min加完,搅拌反应1.5h,反应液中有白色固体析出。过滤并水洗滤饼,湿滤饼自然风干后得灰色固体化合物(2c) 6.19g。

[0066]



(2c)

[0067] 三聚氯氰键合铜酞菁衍生物:

[0068] 在500ml的四口烧瓶中加入氯磺酸45g,搅拌升温至60℃并保温,缓慢加入7.41g磺酸基铜酞菁衍生物CuPc(SO₃H)₂,加料完成后搅拌升温至120℃并保温反应4h。将反应液冷却至70℃并保温,1h缓慢滴入33g 氯化亚砷,滴加完成后保温反应3h。反应液冷却至室温,将反应液缓慢倒入1L去离子水中,析出固体过滤分离,去离子水洗涤滤饼,得到目标化合物CuPc(SO₃Cl)₂的湿滤饼。

[0069] 向150g的冰水混合物中,加入CuPc(SO₃Cl)₂湿滤饼,并于5℃下搅拌。随后加入5.89g三聚氯氰衍生化中间体2c,并滴加碳酸钠水溶液使反应液 pH保持在9.0。在该温度,pH下搅拌反应3h后升温至70℃,并在该温度下搅拌反应3h。随后加入10g氯化钠,搅拌条件下使用浓盐酸将反应液 pH调至1.0,析出固体过滤分离,并以100g去离子水洗净。将所得湿滤饼加入180g甲醇及20g去离子水的混合液中,50℃下将此溶液搅拌1h后,过滤水洗烘干,得到蓝色粉末状固体衍生物II,其中,X¹为X1,X²为X3,Y为Y1。

[0070] 颜料化过程:

[0071] 在500ml的四口烧瓶中,加入10g的粗铜酞菁,0.5g三聚氯氰键合铜酞菁衍生物II,100g多聚磷酸,搅拌升温至80-90℃并保温1h。随后反应液降温至40℃,缓慢滴入200ml乙醇,滴加完毕后搅拌回流1h,降温过滤,滤饼水洗至中性并80℃烘干。向200ml的不锈钢罐中加入10份滤饼,10份有机硅润湿剂silok-8000和80份去离子水,并加入70ml的99%的氧化锆珠(d=0.03mm),在砂磨机中研磨8h,制得铜酞菁颜料水性色浆。

[0072] 实施例3:

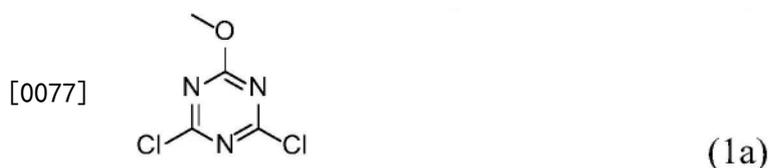
[0073] 磺酸基铜酞菁衍生物的合成:

[0074] 在500ml的四口烧瓶中加入40.90g 4-磺基邻苯二甲酸、5.54g邻苯二甲酸、56g尿

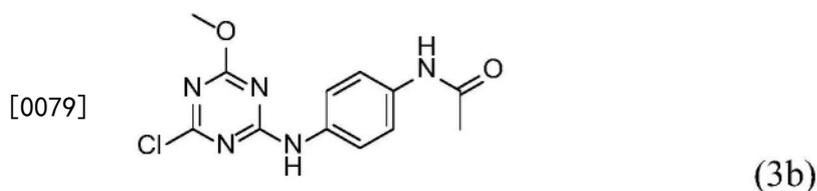
素、4.75g氯化亚铜、1.35g钼酸铵和160g环丁砜，油浴加热至190-200℃，并保持该温度反应5h。反应结束后，冷却至65℃，加入70g甲醇，将析出的固体过滤分离，并用330g甲醇洗涤滤饼。将湿滤饼加入450g水、57g浓盐酸、100g氯化钠的混合溶液中，均匀搅拌形成颜料固体的悬浊液，倒入1000ml的四口烧瓶中，升温至60℃，并在该温度下搅拌1h，冷却降温至室温，将固体过滤分离，用200g 20%的氯化钠水溶液洗涤滤饼；将所得湿滤饼加入400g甲醇、100g 25%的氢氧化钠水溶液的混合溶液中，搅拌升温至60℃，并在该温度下搅拌1h，随后将固体过滤分离，并用200g甲醇洗涤滤饼；将所得湿滤饼加入540g甲醇和60g 水的混合溶液中，搅拌升温至60℃，并在该温度下搅拌1h，随后将固体过滤分离，并用200g甲醇洗涤滤饼。湿滤饼在80℃的烘箱中烘干，得到 $\text{CuPc}(\text{SO}_3\text{H})_3$ 蓝色粉末状固体28.19g。

[0075] 三聚氯氰衍生化中间体的合成：

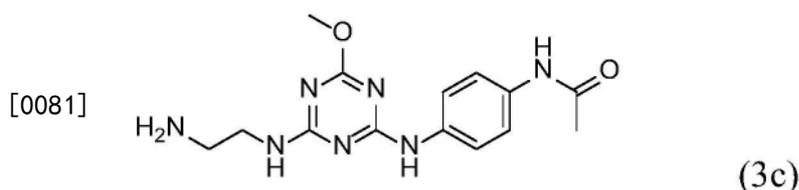
[0076] 向500ml四口烧瓶中加入200ml的甲醇、27.2g水、16.8g碳酸氢钠，搅拌冷却到5℃，分批加入三聚氯氰39.85g，并保温反应8个小时，过滤并用100ml冷水洗涤滤饼，得到29.54g白色粉末状固体(1a)；



[0078] 向250ml四口烧瓶中依次加入9.72g固体化合物(1a)，70g丙酮，15ml 水，6.3g碳酸氢钠，9.15g对氨基乙酰苯胺，室温搅拌，反应液先棕色澄清后有淡黄色固体析出，反应2h后过滤并用丙酮洗涤滤饼，得淡黄色粉末状固体化合物(3b) 17.24g；



[0080] 向250ml四口烧瓶中加入10.59g化合物(3b)，100ml水，搅拌使其全部溶解，于室温下滴入乙二胺1.91g，15min加完，搅拌反应2h，反应液中有白色固体析出。过滤并水洗滤饼，湿滤饼自然风干后得白色固体化合物(3c) 10.75g。



[0082] 三聚氯氰键合铜酞菁衍生物：

[0083] 在500ml的四口烧瓶中加入氯磺酸45g，搅拌升温至60℃并保温，缓慢加入8.24g磺酰基铜酞菁衍生物 $\text{CuPc}(\text{SO}_3\text{H})_3$ ，加料完成后搅拌升温至120℃并保温反应4h。将反应液冷却至70℃并保温，1h缓慢滴入39g 氯化亚砷，滴加完成后保温反应3h。反应液冷却至室温，将反应液缓慢倒入1L去离子水中，析出固体过滤分离，去离子水洗涤滤饼，得到目标化合物 $\text{CuPc}(\text{SO}_3\text{Cl})_3$ 的湿滤饼。

[0084] 向150g的冰水混合物中，加入 $\text{CuPc}(\text{SO}_3\text{Cl})_3$ 湿滤饼，并于5℃下搅拌。随后加入

6.42g三聚氯氰衍生化中间体3c,并滴加碳酸钠水溶液使反应液 pH保持在9.0。在该温度, pH下搅拌反应3h后升温至70°C,并在该温度下搅拌反应3h。随后加入10g氯化钠,搅拌条件下使用浓盐酸将反应液 pH调至1.0,析出固体过滤分离,并以100g去离子水洗净。将所得湿滤饼加入180g甲醇及20g去离子水的混合液中,50°C下将此溶液搅拌1h后,过滤水洗烘干,得到蓝色粉末状固体衍生物III,其中, X^1 为X3, X^2 为X9, Y为Y1。

[0085] 颜料化过程:

[0086] 在500ml的四口烧瓶中,加入10g的粗铜酞菁,0.5g三聚氯氰键合铜酞菁衍生物III,100g多聚磷酸,搅拌升温至80-90°C并保温1h。随后反应液降温至40°C,缓慢滴入200ml甲醇,滴加完毕后搅拌回流1h,降温过滤,滤饼水洗至中性并80°C烘干。向200ml的不锈钢罐中加入10份滤饼,10份有机硅润湿剂silok-8000和80份去离子水,并加入70ml的99%的氧化锆珠($d=0.03\text{mm}$),在砂磨机中研磨7h,制得铜酞菁颜料水性色浆。

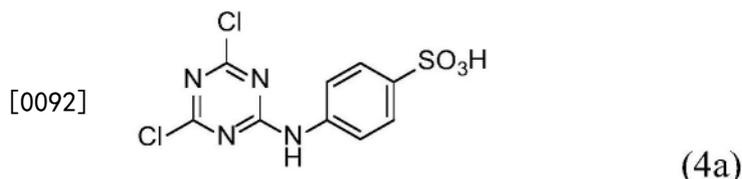
[0087] 实施例4:

[0088] 磺酸基铜酞菁衍生物的合成:

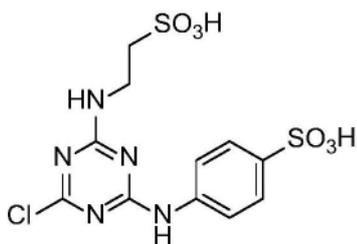
[0089] 在500ml的四口烧瓶中加入45.35g 4-磺基邻苯二甲酸、56g尿素、4.75 g氯化亚铜、1.35g钼酸铵和150g环丁砜,油浴加热至190-200°C,并保持该温度反应5h。反应结束后,冷却至65°C,加入70g甲醇,将析出的固体过滤分离,并用300g甲醇洗涤滤饼。将湿滤饼加入350g水、57g浓盐酸、100g氯化钠的混合溶液中,均匀搅拌形成颜料固体的悬浊液,倒入1000ml的四口烧瓶中,升温至60°C,并在该温度下搅拌1h,冷却降温至室温,将固体过滤分离,用200g 20%的氯化钠水溶液洗涤滤饼;将所得湿滤饼加入400g甲醇、100g 25%的氢氧化钠水溶液的混合溶液中,搅拌升温至60°C,并在该温度下搅拌1h,随后将固体过滤分离,并用200g甲醇洗涤滤饼;将所得湿滤饼加入540g甲醇和60g水的混合溶液中,搅拌升温至60°C,并在该温度下搅拌1h,随后将固体过滤分离,并用200g甲醇洗涤滤饼。湿滤饼在80°C的烘箱中烘干,得到CuPc(SO_3H)₄蓝色粉末状固体30.34g。

[0090] 三聚氯氰衍生化中间体的合成:

[0091] 向500ml的四口烧瓶中加入18.2g三聚氯氰、100ml丙酮、10.6g碳酸钠,搅拌并冷却到0-5°C。将17.3g对氨基苯磺酸溶于100ml水中,将对氨基苯磺酸的水溶液滴加至四口烧瓶中,加料过程中保持温度在0-5°C。加料完成后,保温反应6h,有白色固体析出。过滤,丙酮洗涤滤饼,自然风干,得到白色粉末状固体33.29g (4a);

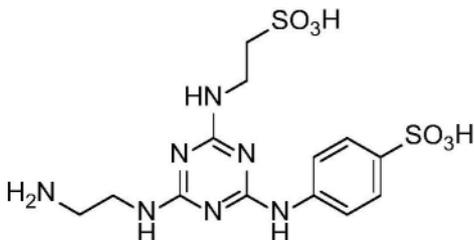


[0093] 向250ml四口烧瓶中依次加入14.81g固体化合物(4a),80g丙酮,15.9 g牛磺酸,50ml水,9g碳酸钠,室温搅拌,反应液先澄清后有白色固体析出,反应5h后过滤并用丙酮洗涤滤饼,得白色粉末状固体化合物(4b)28.03 g;



(4b)

[0094] 向250ml四口烧瓶中加入11.89g化合物(4b),100ml水,9.2g碳酸氢钠,搅拌使其全部溶解,于室温下滴入乙二胺3.4g,搅拌反应4h,反应液中有白色固体析出。过滤并水洗滤饼,湿滤饼自然风干后得灰色固体化合物(4c)9.92g。



(4c)

[0095]

[0096] 三聚氯氰键合铜酞菁衍生物:

[0097] 在500ml的四口烧瓶中加入氯磺酸45g,搅拌升温至60℃并保温,缓慢加入9.06g磺酸基铜酞菁衍生物CuPc(SO₃H)₄,加料完成后搅拌升温至120℃并保温反应4h。将反应液冷却至70℃并保温,1h缓慢滴入42g 氯化亚砷,滴加完成后保温反应3h。反应液冷却至室温,将反应液缓慢倒入1L去离子水中,析出固体过滤分离,去离子水洗涤滤饼,得到目标化合物CuPc(SO₃Cl)₄的湿滤饼。

[0098] 向150g的冰水混合物中,加入CuPc(SO₃Cl)₄湿滤饼,并于5℃下搅拌。随后加入8.3g三聚氯氰衍生化中间体4c,并滴加碳酸钠水溶液使反应液pH 保持在9.0。在该温度,pH下搅拌反应3h后升温至70℃,并在该温度下搅拌反应6h。随后加入10g氯化钠,搅拌条件下使用浓盐酸将反应液pH 调至1.0,析出固体过滤分离,并以100g去离子水洗净。将所得湿滤饼加入180g甲醇及20g去离子水的混合液中,50℃下将此溶液搅拌1h后,过滤水洗烘干,得到蓝色粉末状固体衍生物IV,其中,X¹为X1,X²为X7, Y为Y1。

[0099] 颜料化过程:

[0100] 在500ml的四口烧瓶中,加入10g的粗铜酞菁,0.5g三聚氯氰键合铜酞菁衍生物IV,100g浓硫酸,搅拌升温至80-90℃并保温1h。随后反应液降温至40℃,缓慢滴入200ml甲醇,滴加完毕后搅拌回流1h,降温过滤,滤饼水洗至中性并80℃烘干。向200ml的不锈钢罐中加入10份滤饼,10份有机硅润湿剂silok-8000和80份去离子水,并加入70ml的99%的氧化锆珠(d=0.03mm),在砂磨机中研磨7h,制得铜酞菁颜料水性色浆。

[0101] 实施例5:

[0102] 颜料化过程:

[0103] 在500ml的四口烧瓶中,加入10g的粗铜酞菁,0.7g三聚氯氰键合铜酞菁衍生物II,100g多聚磷酸,加热至80-90℃,并在该温度下持续1h后,降温至40℃,加入200g乙醇,滴加完毕后加热至回流1h,降温过滤,滤饼洗至中性后,将10份前述滤饼,10份有机硅润湿剂silok-8000和80份水一起混合在200ml的不锈钢罐中,并加入70ml的99%的氧化锆珠(d

=0.03mm), 在砂磨机中研磨8h, 制得铜酞菁颜料色浆。

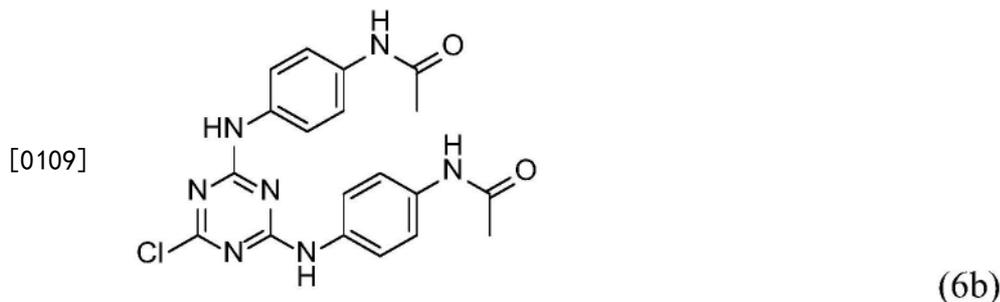
[0104] 实施例6

[0105] 磺酸钾铜酞菁衍生物的合成:

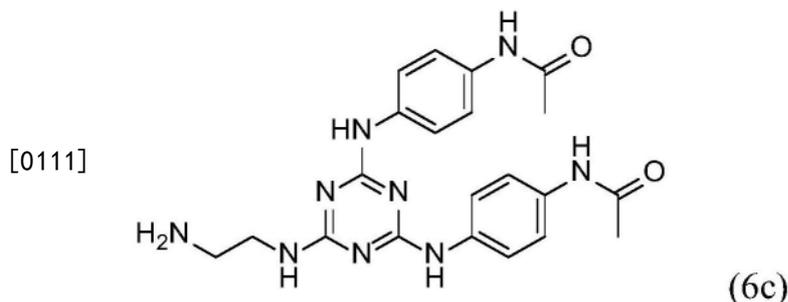
[0106] 在500ml的四口烧瓶中加入32.64g 4-磺基邻苯二甲酸、16.63g邻苯二甲酸、56g尿素、4.75g氯化亚铜、1.35g钼酸铵和150g环丁砜, 油浴加热至190-200℃, 并保持该温度反应5h。反应结束后, 冷却至65℃, 加入70g甲醇, 将析出的固体过滤分离, 并用300g甲醇洗涤滤饼。将湿滤饼加入410g水、57g浓盐酸、100g氯化钠的混合溶液中, 均匀搅拌形成颜料固体的悬浊液, 倒入1000ml的四口烧瓶中, 升温至60℃, 并在该温度下搅拌1h, 冷却降温至室温, 将固体过滤分离, 用200g 20%的氯化钠水溶液洗涤滤饼; 将所得湿滤饼加入400g甲醇、100g 25%的氢氧化钠水溶液的混合溶液中, 搅拌升温至60℃, 并在该温度下搅拌1h, 随后将固体过滤分离, 并用200g甲醇洗涤滤饼; 将所得湿滤饼加入540g甲醇和60g 水的混合溶液中, 搅拌升温至60℃, 并在该温度下搅拌1h, 随后将固体过滤分离, 并用200g甲醇洗涤滤饼。湿滤饼在80℃的烘箱中烘干, 得到 $\text{CuPc}(\text{SO}_3\text{H})_2$ 蓝色粉末状固体24.21g。

[0107] 三聚氯氰衍生化中间体的合成:

[0108] 向500ml四口烧瓶中加入250ml的丙酮、5.0g水、16.8g碳酸氢钠, 30.1g对氨基乙酰苯胺并搅拌。25℃下分批加入三聚氯氰18.5g, 并保温反应5个小时, 过滤并用100ml冷水洗涤滤饼, 得到32.35g淡黄色粉末状固体 (6b);



[0110] 向250ml四口烧瓶中加入10.3g化合物 (6b), 100ml水, 搅拌使其全部溶解, 于室温下滴入乙二胺6.1g, 15min加完, 搅拌反应1.5h, 反应液中有灰色固体析出。过滤并水洗滤饼, 湿滤饼自然风干后得灰色固体化合物 (6c) 6.19g。



[0112] 三聚氯氰键合铜酞菁衍生物:

[0113] 在500ml的四口烧瓶中加入氯磺酸45g, 搅拌升温至60℃并保温, 缓慢加入7.41g磺酸钾铜酞菁衍生物 $\text{CuPc}(\text{SO}_3\text{H})_2$, 加料完成后搅拌升温至120℃并保温反应4h。将反应液冷却至70℃并保温, 1h缓慢滴入33g 氯化亚砷, 滴加完成后保温反应3h。反应液冷却至室温, 将反应液缓慢倒入1L去离子水中, 析出固体过滤分离, 去离子水洗涤滤饼, 得到目标化合物 $\text{CuPc}(\text{SO}_3\text{Cl})_2$ 的湿滤饼。

[0114] 向150g的冰水混合物中,加入CuPc(SO₃Cl)₂湿滤饼,并于5℃下搅拌。随后加入8.29g三聚氯氰衍生化中间体6c,并滴加碳酸钠水溶液使反应液pH保持在9.0。在该温度,pH下搅拌反应3h后升温至70℃,并在该温度下搅拌反应3h。随后加入10g氯化钠,搅拌条件下使用浓盐酸将反应液pH调至1.0,析出固体过滤分离,并以100g去离子水洗净。将所得湿滤饼加入180g甲醇及20g去离子水的混合液中,50℃下将此溶液搅拌1h后,过滤水洗烘干,得到蓝色粉末状固体衍生物VI,其中,X¹,X²为X9,Y为Y1。

[0115] 颜料化过程:

[0116] 在500ml的四口烧瓶中,加入10g的粗铜酞菁,0.5g三聚氯氰键合铜酞菁衍生物VI,100g多聚磷酸,搅拌升温至80-90℃并保温1h。随后反应液降温至40℃,缓慢滴入200ml乙醇,滴加完毕后搅拌回流1h,降温过滤,滤饼水洗至中性并80℃烘干。向200ml的不锈钢罐中加入10份滤饼,10份有机硅润湿剂silok-8000和80份去离子水,并加入70ml的99%的氧化锆珠(d=0.03mm),在砂磨机中研磨8h,制得铜酞菁颜料水性色浆。

[0117] 比较例1:

[0118] 颜料化过程:

[0119] 在500ml的四口烧瓶中,加入10.5g的粗铜酞菁,100g多聚磷酸,加热至80-90℃,并在该温度下持续1h后,降温至40℃,加入200g乙醇,滴加完毕后加热至回流1h,降温过滤,滤饼洗至中性后,将10份前述滤饼,10份有机硅润湿剂silok-8000和80份水一起混合在200ml的不锈钢罐中,并加入70ml的99%的氧化锆珠(d=0.03mm),在砂磨机中研磨8h,制得铜酞菁颜料水性色浆。

[0120] 比较例2:

[0121] 颜料化过程:

[0122] 在500ml的四口烧瓶中,加入10g的粗铜酞菁,0.2g三聚氯氰键合铜酞菁衍生物II,100g多聚磷酸,加热至80-90℃,并在该温度下持续1h后,降温至40℃,加入200g乙醇,滴加完毕后加热至回流1h,降温过滤,滤饼洗至中性后,将10份前述滤饼,10份有机硅润湿剂silok-8000和80份水一起混合在200ml的不锈钢罐中,并加入70ml的99%的氧化锆珠(d=0.03mm),在砂磨机中研磨8h,制得铜酞菁颜料色浆。

[0123] 将上述实施例制备获得铜酞菁颜料色浆以及对比例制备的各铜酞菁颜料色浆应用效果评价:

[0124] 粒径:将纳米铜酞菁颜料色浆放入1cm x 1cm聚苯乙烯比色皿中,将比色皿放入纳米粒度仪(NanoBrook Omni)中进行粒径测试,测试温度为25℃,平行检测五次,结果取平均值。

[0125] 固含量:将10.000g纳米铜酞菁颜料色浆平铺在表面皿中,120℃下鼓风干燥2h,测量剩余固体质量m,由下式计算固含量

[0126] 固含量 = $m/10.000 \times 100\%$

[0127] 粘度:使用Brookfield DV2T粘度计检测纳米铜酞菁色浆粘度,检测温度25℃,转子型号,转速60rpm。

[0128] 表面张力:使用BZY-2全自动表面张力仪检测纳米铜酞菁颜料色浆的表面张力。

[0129] 热储:取20ml纳米铜酞菁颜料色浆置于玻璃瓶中并密封,于60℃下存储一周。

[0130] 冷储:取20ml纳米铜酞菁颜料色浆置于玻璃瓶中并密封,于-18℃下存储一周。

[0131] 表1铜酞菁水性色浆性能对比

样品名称	粒径/nm	固含量/%	粘度/cps	表面张力/ mN·m ⁻¹
实施例 1	130	20	3.10	68.35
实施例 2	113	20	3.09	68.33
实施例 3	112	20	3.07	68.39
实施例 4	113	20	3.13	68.34
实施例 5	112	20	3.03	68.34
实施例 6	111	20	3.03	68.25
比较例 1	196	20	4.35	68.17
比较例 2	112	20	3.39	68.27

[0133] 表2 60℃热储一周色浆性能对比

样品名称	粒径/nm	固含量/%	粘度/cps	表面张力/ /mN·m ⁻¹
实施例 1	132	20	3.12	68.31
实施例 2	113	20	3.07	68.33
实施例 3	112	20	3.09	68.35
实施例 4	113	20	3.15	68.31
实施例 5	112	20	3.05	68.40
实施例 6	111	20	3.05	68.25
比较例 1	330	20	8.89	68.27
比较例 2	309	20	6.26	68.25

[0135] 表3 -18℃冷储一周色浆性能对比

样品名称	粒径/nm	固含量/%	粘度/cps	表面张力/ mN·m ⁻¹
实施例 1	131	20	3.12	68.33
实施例 2	113	20	3.11	68.32
实施例 3	112	20	3.12	68.33
实施例 4	113	20	3.15	68.31
实施例 5	111	20	3.05	68.41
实施例 6	111	20	3.05	68.33
比较例 1	504	20	18.19	68.29
比较例 2	315	20	7.47	68.30

[0137] 经过对比可得,颜料化过程中添加了三聚氯氰键合铜酞菁衍生物可有效提高铜酞菁颜料的分散性,并降低了色浆粘度。

[0138] 比较例、实施例1与实施例2、3、4、6对比可得,不添加衍生物,色浆分散性较差,且不具备稳定性;仅键合1个改性基团的衍生物可以提高分散性和稳定性,但粒径无法达到110nm左右。对比分析实施例2、3、4,衍生物改性基团数目由2个增至4个,可以减少研磨所需时间,且不影响色浆最终的应用性能以及稳定性,从而有利于减少成本。实施例2、实施例5、比较例2对比可得,以粗铜酞菁质量分数计,加入相对于粗铜酞菁7%质量的衍生物相比于相对于粗铜酞菁5%质量衍生物而言,粒径与稳定性提高不明显,而加入相对于粗铜酞菁2%质量的衍生物可以提高分散性,但所制备的色浆无法通过热储与冷储测试;由此本发明

获得单个分子上取代基数目精准可控的三聚氯氰键合铜酞菁衍生物,在添加量为相对于粗铜酞菁 5%-7%质量的衍生物的情况下即可实现色浆的110纳米级别分散性,粘度 3cps,表面张力68-69mN/m,并可通过热储冷储稳定性测试,同时达到减少成本的需要。