



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102516813 A

(43) 申请公布日 2012.06.27

(21) 申请号 201110440587.4

(22) 申请日 2011.12.26

(71) 申请人 上海捷虹颜料化工集团股份有限公  
司

地址 201209 上海市浦东新区民风路 351 号

(72) 发明人 张东江

(74) 专利代理机构 上海宝鼎专利代理有限公司  
31222

代理人 宋力

(51) Int. Cl.

*C09B 67/22* (2006.01)

*C09B 67/20* (2006.01)

*C09D 7/12* (2006.01)

*C09D 11/00* (2006.01)

权利要求书 2 页 说明书 4 页

(54) 发明名称

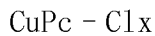
一种绿色有机颜料组合物及其制备方法

(57) 摘要

本发明设计一种绿色有机颜料组合物及其制备方法。颜料组合物用于极性溶剂体系的油墨、涂料,赋予体系优越的流动性,涂膜有高的光泽。颜料组合物包括至少一个多氯代铜酞菁组分、至少一个氯溴混合卤代铜酞菁组分和至少一个特殊结构的铜酞菁衍生物。颜料组合物的制作方法可以采用酸处理法、溶剂法和研磨法。

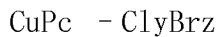
1. 一种绿色有机颜料组合物,其特征在于,它包含至少一个多氯代铜酞菁组分、至少一个氯溴混合卤代铜酞菁组分和至少一个特殊结构的铜酞菁衍生物。

2. 根据权利要求1所述一种绿色有机颜料组合物,其特征在于所述的多氯代铜酞菁组分的结构为结构式1:



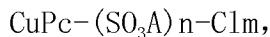
其中,  $x = 8 \sim 16$ 。

3. 根据权利要求1所述的一种绿色有机颜料组合物,其特征在于,所述的氯溴混合卤代铜酞菁组分的结构为结构式4:



其中,  $y = 8 \sim 12$ ,  $z = 2 \sim 6$ ,  $y + z = 14 \sim 16$ 。

4. 根据权利要求3所述的一种绿色有机颜料组合物,其特征在于,所述的特殊结构的铜酞菁衍生物的结构为结构式2:



其中  $n = 1 \sim 3$ ,  $m = 3 \sim 6$ 。

5. 根据权利要求4所述的一种绿色有机颜料组合物,其特征在于,所述结构式2的化合物的制作过程分为三步:

第一步,将铜酞菁粗品在浓度高于100%的硫酸中进行磺化;

第二步,进行氯代反应;

第三步,与胺类化合物进行合成,得到所需要的铜酞菁衍生物。

6. 根据权利要求5所述的一种绿色有机颜料组合物,其特征在于,

所述的第一步磺化过程,所用的硫酸的浓度在101%~107%,硫酸与铜酞菁粗品的重量比为1.2~10倍;分子中磺酸基的数量控制在1~3。

7. 根据权利要求6所述的一种绿色有机颜料组合物,其特征在于,所述的第一步磺化过程,反应温度一般控制在80~150°C,最好在100~120°C之间。

8. 根据权利要求5所述的一种绿色有机颜料组合物,其特征在于,所述的氯代反应中,控制分子中氯原子得到数量为3~6。

9. 根据权利要求5所述的一种绿色有机颜料组合物,其特征在于,

所述的胺类,可以是分子中含有6~20个碳原子的脂肪胺类化合物,也可以是芳香胺类化合物;

使用数量,根据与磺酸基化学反应当量进行,在实际操作中,以控制反应物适当的不水溶性为准;

反应在水中完成,温度一般控制60~95°C,反应时间3~16小时。

10. 根据权利要求1所述的一种绿色有机颜料组合物的制备方法,其特征在于,采用酸处理法;包含以下步骤:

A. 选用含量为65%~100%的浓硫酸、磷酸、氯磺酸中的任意一种为原料;

B. 将结构式为1和结构式4的颜料,按照酸与颜料的重量比为6~15倍的比例分别投入到所述的酸液中;

C. 控制在一定的温度下,充分搅拌,保证混合均匀;

D. 在30~50°C温度下搅拌并保温2~8小时,放料入水中,水温控制一定范围内;

- E. 过滤水洗出杂质, 在水中打浆加入结构式 2 的化合物, 保温搅拌适当时间, 调整 pH=6 ~ 12;
- F. 过滤水洗到中性, 去除水溶杂质;
- G. 滤饼干燥粉碎, 得到颜料组合物。

## 一种绿色有机颜料组合物及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及铜酞菁绿色颜料技术领域,尤其涉及一种用于有机溶剂体系的绿色有机颜料组合物及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 现有通用的铜酞菁绿色颜料,采用一般的加工方法制备,适用于涂料、油墨、塑料等各种领域,有很好的牢度性能,有关这方面的知识是众所周知的。

[0003] 但是,这种通用型的铜酞菁绿颜料在一些专用领域,在应用性能方面存在缺陷,例如在一些溶剂体系,如以消化纤维、聚酰胺等树脂为基础的溶剂油墨体系中,亲和性不好,颜料分散后所得到的体系的流动性低,成膜的光泽度不好。

### 发明内容

[0004] 本发明的目的是克服现有技术的不足或缺陷,提供一种用于有机溶剂体系的绿色有机颜料组合物。

[0005] 本发明的目的还在于,提供一种用于有机溶剂体系的绿色有机颜料组合物的制备方法。

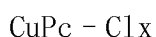
[0006] 专用于溶剂型涂料和油墨,具有优越的流动性和成膜光泽度。

[0007] 为了实现上述目的,本发明采用了如下技术方案:

一种绿色有机颜料组合物,其特征在于,它包含至少一个多氯代铜酞菁组分、至少一个氯溴混合卤代铜酞菁组分和至少一个特殊结构的铜酞菁衍生物。

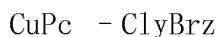
[0008] 上述的一种绿色有机颜料组合物,其中,

所述的多氯代铜酞菁组分的结构为结构式 1:



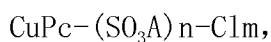
其中,  $x = 8 \sim 16$ 。

[0009] 所述的氯溴混合卤代铜酞菁组分的结构为结构式 4:



其中,  $y = 8 \sim 12$ ,  $z = 2 \sim 6$ ,  $y + z = 14 \sim 16$ 。

[0010] 所述的特殊结构的铜酞菁衍生物的结构为结构式 2:



其中  $n = 1 \sim 3$ ,  $m = 3 \sim 6$ 。

[0011] 所述结构式 2 的化合物的制作过程分为三步:

第一步,将铜酞菁粗品在浓度高于 100% 的硫酸中进行磺化;

第二步,进行氯代反应;

第三步,与胺类化合物进行合成,得到所需要的铜酞菁衍生物。

[0012] 所述的第一步磺化过程,所用的硫酸的浓度在 101% ~ 107%,硫酸与铜酞菁粗品的重量比为 1.2 ~ 10 倍;分子中磺酸基的数量控制在 1 ~ 3。

[0013] 所述的第一步磺化过程,反应温度一般控制在 80 ~ 150℃,最好在 100 ~ 120℃之间。

[0014] 所述的氯代反应中,控制分子中氯原子得到数量为 3 ~ 6。

[0015] 所述的胺类,可以是分子中含有 6 ~ 20 个碳原子的脂肪胺类化合物,也可以是芳香胺类化合物;

使用数量,根据与磺酸基化学反应当量进行,在实际操作中,以控制反应物适当的不溶性为准;

反应在水中完成,温度一般控制 60 ~ 95℃,反应时间 3 ~ 16 小时。

[0016] 一种绿色有机颜料组合物的制备方法,其特征在于,采用酸处理法;包含以下步骤:

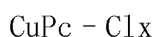
- A. 选用含量为 65% ~ 100% 的浓硫酸、磷酸、氯磺酸中的任意一种为原料;
- B. 将结构式为 1 和结构式 4 的颜料,按照酸与颜料的重量比为 6 ~ 15 倍的比例分别投入到所述的酸液中;
- C. 控制在一定的温度下,充分搅拌,保证混合均匀;
- D. 在 30 ~ 50℃ 温度下搅拌并保温 2 ~ 8 小时,放料入水中,水温控制一定范围内;
- E. 过滤水洗出杂质,在水中打浆加入结构式 2 的化合物,保温搅拌适当时间,调整 pH=6 ~ 12;
- F. 过滤水洗到中性,去除水溶杂质;
- G. 滤饼干燥粉碎,得到颜料组合物。

[0017] 由于采用了上述的技术方案,本发明与现有技术相比,具有以下优点和积极效果:

与现有技术中通用型的铜酞菁绿颜料相比,本发明涉及的绿色有机颜料组合物应用于大多数的溶剂体系中后,尤其是应用于溶剂型涂料和油墨中,不仅亲和性好,颜料分散后所得到的体系的流动性高,且成膜的光泽度好。

### 具体实施方式

[0018] 本发明提供了一种新的颜料组合物,该颜料组合物以氯代铜酞菁绿即结构式 1:

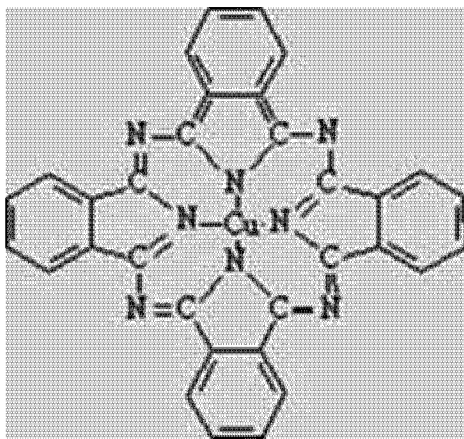


为主要组分,其中的氯原子个数为 8 ~ 16 个,即  $x = 8 \sim 16$ 。

[0019] 添加一个特别制作的铜酞菁衍生物即结构式 2:

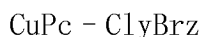


其中,  $n=1 \sim 3$ ,  $m=3 \sim 6$ , CuPc 代表铜酞菁分子即结构式 3:



A- 代表一个脂肪胺或芳香族胺。脂肪胺可以是直链或带有支链的烷基, 含有 8 ~ 20 个碳原子。

[0020] 还需要添加一个调色组分, 即一个混合卤代的铜酞菁绿, 结构式 4 如下:



其中,  $y = 8 \sim 12$ ,  $z = 2 \sim 6$ ,  $y + z = 14 \sim 16$

颜料组合物中的各组分的重量比率为, 结构式 1 的化合物为 50 ~ 80%, 结构式 2 的化合物为 5 ~ 20%, 结构式为 4 的化合物为 0 ~ 30%。

[0021] 颜料组合物的制作方法是, 将各个组分分别进行合成, 然后使用一些特定的方法将各组分组合到一起, 得到性能优秀的颜料组合物。

[0022] 将各组分组合到一起的方法, 是进行颜料化所采用的一般方法, 包括酸法、研磨法、溶剂法等。

[0023] 结构式 1 的酞菁绿颜料粗品的制作方法是, 精制提纯的铜酞菁粗品, 在三氯化铝和氯化钠熔融物中, 以氯化亚铜、氯化铜, 或者是碘作为催化剂, 在一定温度下, 按照一定的速率通入氯气, 得到氯代的铜酞菁。检测氯代达到需要的数量, 停止通入氯气, 将反应混合物放到水中稀释, 然后过滤洗涤提纯, 得到酞菁绿粗品滤饼, 将滤饼干燥得到块状或粉状的铜酞菁绿粗品。

[0024] 结构式 2 的化合物的制作方法是, 将铜酞菁粗品在浓度高于 100% 的硫酸中进行磺化, 得到磺化数量达到要求的磺化铜酞菁, 然后使用适当的方法提纯去掉硫酸等, 干燥、粉碎得到铜酞菁磺化物干粉。磺化所用的硫酸的浓度在 101 ~ 107%, 最好在 104 ~ 106%, 硫酸与铜酞菁粗品的重量比为 1.2 ~ 10 倍, 最好为 2.5 ~ 5 倍, 倍数过多增加不必要的成本。提高反应温度可以加快反应速度, 一般控制温度在 80 ~ 150°C, 最好在 100 ~ 120°C 之间。反应时间会受以上条件的影响, 以检测达到需要的磺酸基数为准, 确定反应终点。

[0025] 将铜酞菁磺化物干粉按照与铜酞菁绿类似的方法进行氯代, 但是氯代的等级要低得多。反应混合物放到水中, 加入一定的脂肪胺或芳香胺, 与磺酸基进行反应, 然后洗涤去掉杂质, 干燥、粉碎得到结构式 2 的化合物干粉。胺类化合物的使用数量, 根据与磺酸基化学反应当量进行, 在实际操作中, 以控制反应物适当的不水溶性为准。反应温度一般控制 60 ~ 95°C, 反应时间 3 ~ 16 小时, 一般 6 ~ 9 小时, 确认反应完全为准。

[0026] 结构式 4 的混合卤代铜酞菁绿的制作方法是, 精制提纯的铜酞菁粗品, 在三氯化铝和氯化钠熔融物中, 以氯化亚铜、氯化铜, 或者是碘作为催化剂, 在一定温度下, 按照一定的速率通入特定数量的溴素, 得到一定溴代的铜酞菁, 然后通入特定数量的氯气, 得到混合

卤代的铜酞菁。将反应混合物放到水中稀释,然后过滤洗涤提纯,得到酞菁绿粗品滤饼,将滤饼干燥、粉碎,得到混合卤代铜酞菁粗品粉末。

[0027] 颜料组合物的制备可以采用酸处理法:

可以使用浓硫酸、磷酸、氯磺酸等,优选浓硫酸,含量可以采用 65% ~ 100%,最好在 90% ~ 98%。将结构式为 1 和结构式 4 的颜料,按照比例分别投入到酸中,充分搅拌,保证混合均匀,在投料过程中控制温度不要过高。硫酸与颜料的重量比一般为 6 ~ 15 倍,选择在 8 ~ 12 倍较好。在特定温度范围,一般在 30 ~ 50℃ 搅拌保温 2 ~ 8 小时,放料入水中,水温控制一定温度。过滤水洗出杂质,在水中打浆加入结构式 2 的化合物,保温搅拌适当时间,调整 pH=6 ~ 12,最好 9.8 ~ 10.2。过滤水洗到中性,去除水溶杂质。滤饼干燥粉碎,得到颜料组合物。

[0028] 最佳实施例

a) 结构式 1 的酞菁绿颜料粗品的制作

在一个 1000ml 圆底烧瓶中,加入 360 克无水三氯化铝和 80 克氯化钠,7 克氯化铜,搅拌均匀,升温到 170 ~ 180℃,完全熔化。投入 100 克铜酞菁干粉,搅拌均匀,通入氯气。按照每小时 12 克的速度,通氯 16 小时,然后放料到 600ml 水中,80-90℃ 保温 1 小时,过滤水洗到中性。干燥粉碎得到结构式 1 的化合物。

[0029] b) 结构式 2 的铜酞菁衍生物的制作

在一个 1000ml 的圆底烧瓶中,加入 105% 的发烟硫酸 560 克,将 220 克含量高于 97% 的铜酞菁,在搅拌中慢慢投入,水浴控制温度低于 50℃。投料完毕,升温到 110℃,保温搅拌 2 小时,取样检测磺化合格,水浴降温到 30℃ 以下,放料到 5L 冰水中。过滤水洗,去掉硫酸。干燥、粉碎,得到 280 克铜酞菁磺化衍生物。

[0030] 在一个 1000ml 圆底烧瓶中,加入 550 克无水三氯化铝和 125 克氯化钠,搅拌均匀,升温到 170 ~ 180℃,完全熔化。投入 100 克上面制作的铜酞菁磺化衍生物干粉,搅拌均匀,通入氯气。按照每小时 4.5 克的速度,通氯 10 小时,然后放料到 600ml 水中,加入椰子胺醋酸盐 27 克,70℃ 保温 6 小时,过滤水洗到中性。干燥粉碎得到结构式 2 的化合物。

[0031] c) 结构式 4 的化合物的制作

在一个 1000ml 圆底烧瓶中,加入 360 克无水三氯化铝和 80 克氯化钠,7 克氯化铜,搅拌均匀,升温到 150 ~ 160℃,完全熔化。投入 75 克铜酞菁干粉,搅拌均匀。按照 4 克 / 小时的速度,加入溴素 20 小时。同样速度通入氯气 23 小时。然后放料到 600ml 水中,80 ~ 90℃ 保温 1 小时,过滤水洗到中性。干燥粉碎得到结构式 4 的化合物。

[0032] d) 颜料组合物的制作

在 2000ml 烧杯中,加入 96% 的硫酸 1000 克。控制温度低于 30℃,投入 64 克由 a) 制作的铜酞菁氯代粗品,然后投入 c) 制作的混合卤代铜酞菁粗品 20 克,充分搅拌,保证混合均匀。保持 30 ~ 35℃ 搅拌 4 小时,放料入 5000ml 70℃ 水中,搅拌 30 分钟,过滤水洗出杂质。在 2000ml 水中打浆,加入 b) 制作的铜酞菁衍生物 16 克,70℃ 保温搅拌 30 分钟,调整 pH= 9.8 ~ 10.2。过滤水洗到中性,去除水溶杂质。滤饼在 80℃ 干燥,然后粉碎,得到 100 克颜料组合物。