



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107922750 B

(45)授权公告日 2020.07.10

(21)申请号 201680040169.7

(22)申请日 2016.06.02

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 107922750 A

(43)申请公布日 2018.04.17

(30)优先权数据
62/170,756 2015.06.04 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2018.01.04

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2016/035392 2016.06.02

(87)PCT国际申请的公布数据
W02016/196715 EN 2016.12.08

(73)专利权人 太阳化学公司
地址 美国新泽西州

(72)发明人 帕梅拉·M·维辛廷
罗素·J·施瓦茨

(74)专利代理机构 中原信达知识产权代理有限
责任公司 11219

代理人 杨青 穆德骏

(51)Int.Cl.
C09B 67/50(2006.01)
C09B 67/22(2006.01)
C09D 11/322(2006.01)
G03F 7/00(2006.01)
H01L 51/00(2006.01)
C09B 67/04(2006.01)
C09B 67/12(2006.01)
C09B 67/00(2006.01)

(56)对比文件
JP 2010189528 A,2010.09.02,
CN 102516813 A,2012.06.27,
CN 103048882 A,2013.04.17,
JP 2013079399 A,2013.05.02,
EP 0761770 A2,1997.03.12,
EP 1956051 A2,2008.08.13,
US 2910482 A,1959.10.27,

审查员 刘鑫

权利要求书1页 说明书8页 附图1页

(54)发明名称

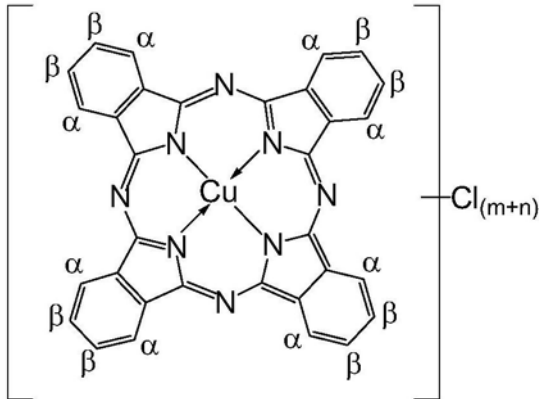
氯化铜酞菁颜料

(57)摘要

本技术的目的是克服传统铜酞菁氯化的缺点,由其产生的铜酞菁所含氯的个数小于或等于4。本文所述的颜料所含氯小于标准商品级的四氯化(或更多)铜酞菁颜料,而在汽车水性和溶剂型体系中能够实现相似的色彩空间、色度、牢固性以及色变。从毒性和环保角度看本发明的颜料更具优势,使得制造商可以安全且经济地生产颜料。

1. 一种氯化铜酞菁颜料组合物，

所述氯化铜酞菁颜料为 α 晶型与 β 晶型的混合晶型，其中包含大于50%的 β 晶型，具有以下具有 α -和 β -位置的结构：



其中发生在酞菁 α -和 β -位置处的氯取代被定义为：

$$m+n=1$$

$$m \geq n$$

$$n > 0.2$$

其中 m 表示在 α -位置处氯取代基的平均个数，且 n 表示在 β -位置处氯取代基的平均个数。

2. 如权利要求1所述的酞菁颜料组合物，其具有介于20至90nm之间的粒径。

3. 如权利要求1所述的酞菁颜料组合物，其具有介于30至70nm之间的粒径。

4. 如权利要求1所述的酞菁颜料组合物，其中所述颜料组合物包含至少一种添加剂。

5. 如权利要求4所述的酞菁颜料组合物，其中所述添加剂为颜料衍生物。

6. 如权利要求5所述的酞菁颜料组合物，其中所述添加剂为改性的酞菁颜料衍生物。

7. 如权利要求6所述的酞菁颜料组合物，其中所述添加剂为磺化的酞菁颜料衍生物。

8. 一种涂料、油墨、水性或溶剂型颜料制剂、电子照相调色剂和显影剂、塑料、滤色器，其包含如权利要求1所述的氯化铜酞菁颜料组合物。

9. 一种粉末涂料材料，其包含如权利要求1所述的氯化铜酞菁颜料组合物。

氯化铜酞菁颜料

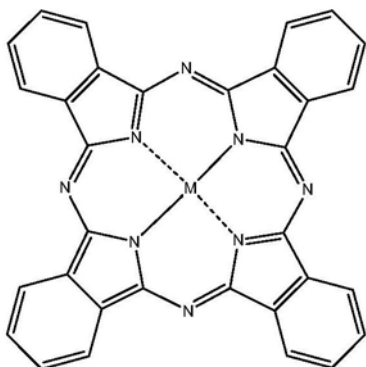
[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求于2015年6月4日提交并且标题为“Chlorinated Copper Phthalocyanine Pigments”的美国临时申请号62/170,756的优先权,所述申请通过引用整体并入本文。

[0003] 背景

[0004] 酞菁化合物为高度稳定的 18π -电子共轭大环化合物,其显示强烈、明亮的颜色,并由以下通式表示:

[0005]



[0006] 酞菁包括金属-酞菁配位化合物(即,M是能够键合至酞菁分子的中心腔并有能力附着轴向配体的原子或多个原子)和无金属酞菁(即,M是H),被频繁作为染料和颜料用于纺织和造纸业,还被用作化学传感器、光动力抗癌药物、非线性光学材料、催化剂和液晶。

[0007] 在邻苯二甲酸衍生物自身所含氮不充足的情况下,可在将邻苯二甲酸衍生物诸如邻苯二甲酸酐、邻苯二甲酰亚胺、酞腈或邻氰基苯甲酰胺,和氮源诸如尿素一起加热后形成酞菁。合成金属酞菁配位化合物另外需要合适的金属衍生物的存在。金属酞菁通常遵循两种方法之一合成。一种常用方法利用邻苯二甲酰亚胺或邻苯二甲酸酐(作为邻苯二甲酰亚胺的前体)作为起始物料,而另一种方法开始于酞腈。两种方法随着金属络合物的形成都涉及配体的同时合成。

[0008] 通常,将邻苯二甲酸酐和尿素、金属卤化物诸如氯化铝(III) ($AlCl_3$) 和少量的催化剂诸如钼化合物在高沸点溶剂中一起加热来由邻苯二甲酸酐合成金属酞菁,其中尿素充当氮源。催化剂在这些反应中的存在是至关重要的以催化关键中间体,1-氨基-3-亚氨基异-二氢吲哚(1-amino-3-iminoiso-indoline)的形成。在金属酞菁颜料氯铝酞菁的合成中使用邻苯二甲酸酐作为起始物料描述于Huanshun等人,“Metal phthalocyanine solid phase synthesis,”Ranliao Yu Ranshe 41 (3):150-152(2004);中国专利No.CN101717401;日本公布No.JP 2003-176424、JP 2003-176423;日本专利No.JP 4407097;和美国专利No.6,826,001。这些程序都涉及使用催化量的钼,典型地为钼酸铵、三氧化钼或另外相似的钼化合物。

[0009] 另一种常用于合成金属酞菁的方法开始于酞腈并涉及将酞腈和金属卤化物诸如 $AlCl_3$ 一起在溶剂存在或不存在的条件下加热至大约 $200^\circ C$ 。例如,一种使用 C_1 - C_{10} 醇,例如乙醇,作为溶剂合成氯铝酞菁的工艺产生仅68%的收率(RU2164233),以及一种方法涉及在

180℃下于水中加热酞菁。在 $AlCl_3$ 的存在下被描述为极端地剧烈并且导致仅70%的收率(JP 62-158284)。当反应还涉及使用氨时得到的产率更低。在和酞菁一起加热之前形成氨和氯化铝的络合物,导致氯铝酞菁的收率为47%(JP 2000-1270885)。

[0010] 作为上述两种方法的替代方案,金属酞菁还可通过取代(即,金属转移)反应制得。例如,氯铝酞菁可由不同的金属酞菁,诸如铜酞菁制得。在这些反应中,通过将铜酞菁在熔融 $AlCl_3$ 和 $NaCl$ 中加热至240℃持续六小时,金属(如,铜)被替换成铝(EP 0635550和U.S.5,556,966)。然而,最终产物可能含有未反应的铜酞菁,从而引起与使用金属催化剂制备的酞菁相似的环境问题。

[0011] 众所周知,铜酞菁的色荫根据分子中存在的氯原子的个数变化。因此,当引入8个氯原子时,非氯化的铜酞菁的蓝色荫(blue shade)变为蓝绿色,当铜酞菁分子中结合12个或更多的氯原子时变为更强烈的绿色荫(“酞菁绿”)。

[0012] 氯化金属酞菁已通过多种方法制得。液体卤化剂包括硫酰氯和亚硫酰氯。诸如氯化铝的卤化剂使用数量有限,然而大部分反应介质由液体卤化剂组成。换句话说,卤化剂取决于为反应提供液体介质。

[0013] 制备酞菁绿的典型程序使用大量的昂贵试剂作为溶剂诸如氯磺酸,它在反应完成后被丢弃。由于丢弃溶剂的浪费以及形成氯化酞菁所需的长反应时间,此种工艺成本高昂。

[0014] Moser和Thomas,Phthalocyanine Compounds,172-179页,Reinhold Publishing Corporation,NewYork(1963),公开了使用氯化铜作为催化剂用于氯化铜酞菁。然而,它没有公开在涉及铜酞菁和硫酰氯的反应的工艺中使用氯化铜。

[0015] 美国专利No.3,320,276教导在氯化铝和/或溴化铝的存在下并且优选地,包含碱金属卤化物诸如氯化钠(其中一氯化硫作为卤素载体存在),硫酰氯将在不添加元素卤素的情况下卤化无金属酞菁或酞菁的金属络合物诸如铜酞菁。然而,这种工艺需要氯化铝或溴化铝呈流体熔体的形式。这有很多缺点因为它需要用于加热并保持氯化铝在流体状态的装置。在这种工艺中需要大量的氯化铝,例如,所有的实施例需要100份无水氯化铝用于10份铜酞菁。此外,水解氯化铝(反应结束时)被丢弃且可能带来废水问题。

[0016] 通常,酞菁已通过这样的方法进行工业化卤化:当酞菁溶解于氯化铝和氯化钠的共晶盐时将其卤化或当酞菁溶解于氯磺酸时将其卤化。然而,在这些方法中,工业上难于回收溶剂,因此产生大量的酸性废水。为了保护环境,应对废水进行处理,而所述处理所需成本高。作为使用可回收溶剂以处理上述问题的卤化方法,已经有使用金属氯化物作为溶剂的方法公开。例如,JP-A-52-29819和美国专利4,948,884公开了在作为溶剂的四氯化钛中卤化酞菁的方法。

[0017] 需要用于合成最低限度氯化的酞菁颜料和颜料组合物的有效工艺,诸如最低限度氯化的金属酞菁颜料,其中氯原子的个数小于4,以及最低限度氯化的铜酞菁颜料,其中在颜料组合物中氯的平均个数为1,从而将负面的环境影响降到最低。

[0018] 简要概述

[0019] 本技术的目的是克服传统金属酞菁氯化的缺点,并制备所含氯原子少于至少四氯化铜酞菁颜料的金属(铜)酞菁。本技术涉及β相为主的颜料,其所含氯少于标准四氯化铜酞菁颜料,而在汽车水性和溶剂型体系中产生相似的色彩空间、色度、牢固性以及色变(color travel)。从毒性和环保角度看这些颜料更具优势,使得制造商可以安全且经济地生产颜

料。

[0020] 附图简述

[0021] 图1:氯化铜酞菁 ($m=0.71;n=0.29$) - 实施例1中“粗品#1”的X射线衍射图

[0022] 图2:氯化铜酞菁 ($m=0.60;n=0.40$) - 实施例2中“粗品#2”的X射线衍射图

具体实施方式

[0023] 本技术涉及呈 β 晶型的氯化铜酞菁颜料,其为这种颜料的主相且具有通式(I),其中取代度表示为

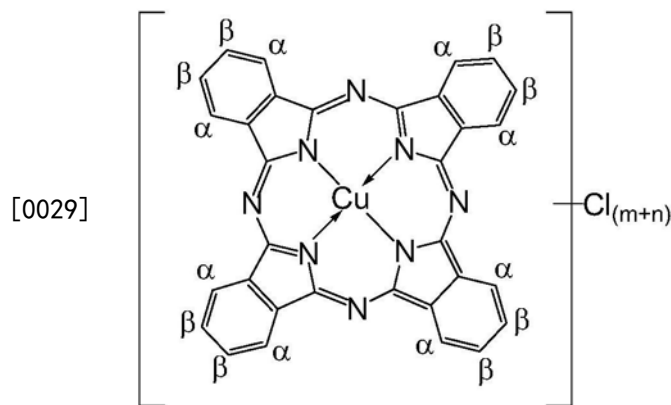
[0024] $0.4 < m+n < 4$

[0025] $m > n$

[0026] $n > 0.2$

[0027] 其中 m 表示在 α -位置处氯取代基的平均个数,并且 n 表示在 β -位置处氯取代基的平均个数。

[0028] 式(I)



[0030] 氯化铜酞菁颜料通常可含有1个氯原子,诸如单氯化铜酞菁颜料。这些氯化酞菁颜料被认为更安全、低毒并且对环境的影响小于含有至少4个氯原子的高度氯化的酞菁颜料。本技术中的颜料具有混合晶型, α 和 β 晶型居多,且主要为 β 晶型。 β 晶型为主相,其占晶型的至少50%。与标准(四氯化或更多)铜酞菁颜料相比,这些颜料在汽车漆体系中产生相似的色彩空间、色度、光牢度以及色变。

[0031] 所述主题氯化铜酞菁颜料可通过现有的酞菁合成程序制备,无需与处理和使用氯气相关的供给和资本投资,为颜料制造商提供了更合算的制备颜料产品的方法,所述产品与标准的四氯化铜酞菁颜料的性质相似。

[0032] 合成这些氯化铜酞菁颜料的优选工艺是邻苯二甲酸酐-尿素工艺(Wyler法),但所述合成不限于任何特定方法。所述氯化铜酞菁颜料的粒径及形状可能受合成工艺、合成步骤期间反应介质的选择以及随后的后处理步骤(如高压灭菌、盐磨、球磨、酸溶胀等)的影响。

[0033] 使用Siemens D5000衍射仪利用石墨-单色化 $\text{Cu K}\alpha_1$ 辐射($\lambda = 1.5406\text{\AA}$)得到X射线粉末衍射图。将粉末颜料样品紧密填装于2" x 2"的标准样品保持器。然后将样品保持器加载于X射线衍射仪用于分析。使用来自Bruker AXS, Inc.的石英标准(P/N C72298A227B36)校准仪器。X射线衍射峰应理解为在实验范围内且结果可能是略有不同的

峰。还应理解,其它测试方法可能产生不同的峰。表1和2概括了如实施例1和2中所制得的“粗品#1”和“粗品#2”的X射线衍射图,其为由所述反应产生的所有可能的氯化铜酞菁化合物的复杂混晶。表中给出的值为具有相对强度 $\geq 5\%$ 和 $d \geq 2.5 \text{ \AA}$ 的那些。图1和2说明了所述X射线衍射图。

[0034] 表1:氯化铜酞菁 ($m=0.71;n=0.29$) - 实施例1中“粗品#1”的X射线数据

$d(\text{\AA})$	强度	$d(\text{\AA})$	强度
12.99	非常强	3.89	非常弱
12.20	中等	3.76	弱
9.73	强	3.55	非常弱
8.71	弱	3.42	弱
7.10	弱	3.37	非常弱
5.76	非常弱	3.19	非常弱
4.93	中等	3.06	非常弱
4.20	非常弱	2.95	非常弱

[0036] 表2:氯化铜酞菁 ($m=0.60;n=0.40$) - 实施例2中“粗品#2”的X射线数据

$d(\text{\AA})$	强度	$d(\text{\AA})$	强度
13.52	强, sh	4.19	非常弱
12.94	非常强	3.89	非常弱
12.25	中等	3.75	弱
11.47	非常弱	3.54	非常弱
9.72	强	3.42	中等
8.67	弱	3.37	弱
7.11	非常弱	3.30	弱
6.37	非常弱	3.19	非常弱
5.73	弱	3.15	非常弱
5.40	非常弱	3.06	非常弱
4.93	弱	3.00	中等
4.48	非常弱	2.96	非常弱

[0038] 本文提供的方法通常产生单氯化且 β 晶型为主相的铜酞菁颜料组合物。所述单氯化颜料组合物可适用于涂料(诸如汽车漆)、塑料、印刷油墨、水性或溶剂型颜料制剂、电子照相调色剂和显影剂、粉末涂料材料、油墨,优选喷墨油墨、滤色器和着色种子(coloring seed)。

[0039] 酞菁衍生物也可包括于本技术的范围内并且包括颜料颗粒。酞菁衍生物包括但不限于酞菁磺酰胺、酞酰亚氨基酞菁、烷氧基化酞菁衍生物、酞菁磺酸(“磺化酞菁”)及其盐。

[0040] 本技术已被详细描述,包括其优选实施方案。但应理解的是,本领域的技术人员在考虑本公开以后可对本技术进行修改和/或改进,它们都落在本技术的范围和精神内。

[0041] 实施例

[0042] 下列实施例说明了本技术的具体方面,并且无意在任何方面限制其范围且不应被这么解释。

[0043] 这些实施例描述了这种技术的组合物的制备和使用。根据这些实施例制备的颜料通过X射线衍射(Siemens D5000衍射仪)进行分析。合成这些氯化铜酞菁颜料的优选工艺为使用二钼酸铵催化剂的邻苯二甲酸酐-尿素工艺(Wyler法)。

[0044] 本文所用的术语“颜料(pigment/pigmentary)”是指从反应混合物分离后已被处理或进一步处理的酞菁反应产物,以发展所需的颜料性质,诸如粒径,诸如介于约20nm至90nm或介于约30至70nm粒径分布、颗粒形状、晶体结构、凝聚、多态相以及着色强度。对酞菁反应产物的处理或进一步处理以获得颜料酞菁产物可包括研磨、碾磨或纯化或其任意组合。

[0045] 以下所述的颜料的粒径分布通过离心圆盘式光透式粒度测定仪(Disc Centrifuge Photosedimentometer)(DCP)粒度分析仪(Size Analyser)(Brookhaven Instruments Corporation)进行测量并提供于表3中。

[0046] DCP测量程序:DCP测量程序:首先通过用分散剂Nuospense W-28以1:2(颜料:分散剂)的比例研碎颜料干粉来制备DCP分析用的工作分散体。然后使用超声波清洗器之后是超声变幅杆将所得糊状物以1:100的比例分散在去离子水中。室温下在Brookhaven BI-DCP粒径分析仪上以10,000RPM的盘转速进行测量。使用Brookhaven BI-DCP软件版本5.87进行数据处理以及粒径计算。

[0047] 表3:颜料1、2和3的粒径数据。

[0048]

样品ID	D _w	D ₁	D ₅	D ₁₀	D ₃₀	D ₅₀	D ₇₀	D ₉₀	D ₉₅	D ₉₉
颜料#1	57	19	23	26	34	45	62	105	131	200
颜料#2	43	17	20	22	29	35	43	69	95	206
颜料#3	48	17	20	22	29	37	51	90	115	182

[0049] 实施例1:氯化铜酞菁(m=0.71;n=0.29)的制备

[0050] 在1-L树脂瓶中,将92.8克邻苯二甲酸酐、27.2克3-氯邻苯二甲酸酐、11.0克4-氯邻苯二甲酸酐、163.5克尿素、20.7克氯化亚铜(I)、0.5克二钼酸铵和705克二氯甲苯在搅拌下加热至200°C。将反应物在200°C下搅拌2小时。随后,将内容物冷却至室温并将溶剂真空去除。将粗残余物在90°C下于2500克水和100克浓硫酸中搅拌2小时。通过过滤将粗滤饼分离,洗涤至电导率小于100µmhos/cm,干燥,然后在Osterizer混合器中均质化。将所得蓝色粗品(粗品#1)通过X射线分析进行验证(表1,图1)。然后在80°C下将粗品#1(27克)用盐(216克)和丙二醇(53克)于实验室捏合机中磨耗(attritted)6小时。磨耗完成后,将混合物悬浮于水中,在环境温度下搅拌,并添加浓HCl直至浆液具有<1.0的pH。接着将浆液加热至90°C,保持1小时,然后过滤。通过过滤将颜料分离,洗涤至电导率小于100µmhos/cm,干燥,在Osterizer混合器中均质化,并通过60目筛以得到最终产物(颜料#1)。在Skandex振荡器上,将颜料#1和标准物(Palomar®Blue 248-4816)于DuPont水性漆体系中分散3小时,保持颜料/粘合剂比例为8.83/3.19。在控制温度和湿度的喷涂柜中将包含颜料#1和所述标准物的漆制剂喷涂于面板上。喷涂柜内的仪器被称为自动测试面板喷涂机(Automatic Test Panel Spray Machine)(Spraymation, Inc.)。

[0051] 表4示出了在50铝(DuPont 50%铝水性漆体系[漆膜中铝/颜料的比为50/50,由

货号54-47166和颜料调配而成))中的面板的CIE $L^*a^*b^*$ 数据。使用X-Rite MA-68多角度分光光度计得到50铝的数据。表3中的数据 displays 颜料#1在色调和亮度方面接近标准物,具有比标准物更好的色度,以及具有如变化($\Delta H=0.3$)所指示的基本中性的色变。术语“色变”是指当从 15° 至 110° 的视角进行测量时金属漆膜的表观色值的变化。本文所用的术语“变化 Δ 色调(变化 ΔH)”是指色调在 15° 测量和 110° 测量之间的差异。当两种测量之间没有差异(即,变化 $\Delta H=0$)时,向下变化被称为“中性”。变化 ΔH 越小,漆的外观越好。表3中的数据证实了本发明的单氯化铜酞菁颜料可为市售四氯化铜酞菁颜料的替代品,并且从安全性、毒性和环保角度看更具优势。

[0052] 表4:在50铝中颜料#1相对于标准物的CIE $L^*a^*b^*$ 数据(ΔH 、 ΔC 、 ΔL 和 ΔE 未被调整至相等强度)

颜料	角度	ΔH	ΔC	ΔL	ΔE	Δa	Δb
248-4816*	Std	Std	Std	Std	Std	Std	Std
[0053] 颜料#1	15°	4.5	4.4	0.8	6.3	-0.2	-6.3
	25°	3.6	2.4	-1.1	4.5	0.8	-4.3
	45°	4.0	0.8	-2.5	4.8	2.7	-3.0
	75°	4.3	1.5	-1.7	4.8	3.5	-2.9
	110°	4.8	2.6	-1.0	5.6	4.3	-3.4
	变化	$\Delta H=0.3$		$\Delta L=-1.8$			

[0054] *所述标准物为Palomar®Blue 248-4816,可从Sun Chemical购得的PB 15:1。

[0055] 表5:颜料#1的颜色数据(绝对值):

[0056] 在95W色彩(Tints)(喷涂面板)中颜料#1相对于标准物的CIE $L^*a^*b^*$ 数据

颜料	H	*C	*L	*a	*b
248-4816	231.5	37.8	62.9	-23.6	-29.6
颜料#1	235.6	40.6	62.1	-22.9	-33.5

[0058] 实施例2:氯化铜酞菁($m=0.60$; $n=0.40$)的制备

[0059] 在1-L树脂瓶中,将92.8克邻苯二甲酸酐、22.6克3-氯邻苯二甲酸酐、15.5克4-氯邻苯二甲酸酐、163.5克尿素、20.7克氯化亚铜(I)、0.5克二钼酸铵和705克二氯甲苯在搅拌下加热至 200°C 。将反应物在 200°C 下搅拌2小时。随后,将反应混合物冷却至室温并将溶剂真空去除。将残余物在 90°C 下于2800克水和100克浓硫酸中搅拌2小时。通过过滤将颜料分离,洗涤至电导率小于 $100\mu\text{mhos/cm}$,干燥,然后在Osterizer混合器中均质化。将所得蓝色粗品(粗品#2)通过X射线分析进行验证(表2,图2)。将粗品#2(37.5克)在环境温度下于不锈钢罐中球磨6小时。所述罐含有约870克1/4英寸的球和约97克小钉。然后在 80°C 下将球磨后的粗品(31克)用盐(248克)和丙二醇(61克)于实验室捏合机中磨耗6小时。磨耗完成后,将混合物悬浮于水中,在环境温度下搅拌,并添加浓HCl直至浆液具有 <1.0 的pH。接着将浆液加热至 90°C ,保持1小时,然后过滤。通过过滤将颜料分离,洗涤至电导率小于 $100\mu\text{mhos/cm}$,干燥,在Osterizer混合器中均质化,并通过60目筛以得到最终产物(颜料#2)。在Skandex振荡器上,将颜料#2和标准物(Palomar®Blue 248-4816)于DuPont水性漆体系中分散3小时,保持颜料/粘合剂比例为8.83/3.19。在控制温度和湿度的喷涂柜中将包含颜料#2和所述标

准物的漆制剂喷涂于面板上。喷涂柜内的仪器被称为自动测试面板喷涂机 (Spraymation, Inc.)。

[0060] 表6示出了在50铝 (DuPont 50% 铝水性漆体系 [漆膜中铝/颜料的比例为50/50, 由货号54-47166和颜料调配而成]) 中的面板的CIE L*a*b*数据。使用X-Rite MA-68多角度分光光度计得到50铝的数据。表4中的数据示颜料#2具有与标准物相似的色度并且具有如变化 ($\Delta H = -0.9$) 所指示的基本中性的色变。该数据证实了本发明的单氯化铜酞菁颜料可为市售四氯化铜酞菁颜料的替代品, 并且从安全性、毒性和环保角度看更具优势。

[0061] 表6: 在50铝中颜料#2相对于标准物的CIE L*a*b*数据

[0062] (ΔH 、 ΔC 、 ΔL 和 ΔE 未被调整至相等强度)

颜料	角度	ΔH	ΔC	ΔL	ΔE	Δa	Δb
248-4816*	Std	Std	Std	Std	Std	Std	Std
[0063] 颜料#2	15°	6.3	-0.6	-6.5	9.1	4.9	-4.0
	25°	6.4	-1.0	-5.0	8.2	5.4	-3.6
	45°	6.2	-0.1	-2.9	6.9	5.3	-3.3
	75°	5.6	1.0	-1.8	5.9	5.0	-2.6
	110°	5.4	1.5	-1.4	5.8	5.1	-2.3
	变化	$\Delta H = -0.9$		$\Delta L = 5.1$			

[0064] *所述标准物为 Palomar® Blue 248-4816, 可从Sun Chemical购得的PB 15:1。

[0065] 表7: 颜料#2的颜色数据 (绝对值):

[0066] 在95W色彩 (喷涂面板) 中颜料#2相对于标准物的CIE L*a*b*数据

颜料	H	*C	*L	*a	*b
248-4816	232.1	36.9	61.2	-22.6	-29.1
颜料#2	238.9	36.7	59.3	-18.9	-31.4

[0068] 以下实施例描述了这种技术的组合物的制备和使用。根据这些实施例制备的颜料通过X射线衍射 (Siemens D5000衍射仪) 进行分析。

[0069] 实施例3: 氯化铜酞菁 ($m = 0.71$; $n = 0.29$) (PMV-00156-121/PMV-00156-125) 的制备

[0070] 在1-L树脂瓶中, 将92.8克邻苯二甲酸酐、27.2克3-氯邻苯二甲酸酐、11.0克4-氯邻苯二甲酸酐、163.5克尿素、10.4克氯化亚铜 (I)、16.7克硫酸铜 (II)、0.5克二钼酸铵和485克轻度支化的烷基苯溶剂在搅拌下加热至200°C。将反应物在200°C下搅拌2.5-3小时。随后, 将内容物冷却至室温并将溶剂真空去除。将粗残余物在90°C下于2500克水和100克浓硫酸中搅拌2小时。通过过滤将粗滤饼分离, 洗涤至电导率小于100 μ mhos/cm, 干燥, 然后在Osterizer混合器中均质化。将所得蓝色粗品 (粗品#3) 通过X射线分析进行验证。然后在80°C下将粗品#3 (27克) 用盐 (216克) 和丙二醇 (52克) 于实验室捏合机中磨耗6小时。磨耗完成后, 将混合物悬浮于水中, 在环境温度下搅拌, 并添加浓HCl直至浆液具有<1.0的pH。接着将浆液加热至90°C, 保持1小时, 然后过滤。通过过滤将颜料分离, 洗涤至电导率小于100 μ mhos/cm, 干燥, 在Osterizer混合器中均质化, 并通过60目筛以得到最终产物。在Skandex振荡器上, 将颜料#3和标准物 (Palomar® Blue 248-4816) 于DuPont水性漆体系中分散3小时,

保持颜料/粘合剂比例为8.83/3.19。在控制温度和湿度的喷涂柜中将包含颜料#3和所述标准物的漆剂喷涂于面板上。喷涂柜内的仪器被称为自动测试面板喷涂机(Spraymation, Inc.)。

[0071] 表8示出了在50铝(DuPont 50%铝水性漆体系[漆膜中铝/颜料的比为50/50,由货号54-47166和颜料调配而成])中的面板的CIE L*a*b*数据。使用X-Rite MA-68多角度分光光度计得到50铝的数据。表5中的数据显示颜料#3具有与标准物相似的色度并具有如变化($\Delta H=1.1$)所指示的基本中性的色变。该数据证实了本发明的单氯化铜酞菁颜料可为市售四氯铜酞菁颜料的替代,并且从安全性、毒性和环保角度看更具优势。

[0072] 表8:在50铝中颜料#3相对于标准物的CIE L*a*b*数据(ΔH 、 ΔC 、 ΔL 和 ΔE 未被调整至相等强度)

颜料	角度	ΔH	ΔC	ΔL	ΔE	Δa	Δb
248-4816 ¹	Std	Std	Std	Std	Std	Std	Std
[0073] 颜料#3	15°	3.9	3.9	-5.8	8.0	-0.6	-5.6
	25°	4.2	1.5	-7.1	8.4	1.7	-4.1
	45°	4.1	-0.6	-7.4	8.5	3.5	-2.2
	75°	4.2	-0.2	-5.5	6.9	3.9	-1.6
	110°	5.0	0.7	-3.9	6.4	4.6	-2.1
	变化		$\Delta H=1.1$		$\Delta L=1.8$		

[0074] ¹所述标准物为Palomar®Blue 248-4816,可从Sun Chemical商购获得的PB 15:1。

[0075] 表9:颜料#3的颜色数据(绝对值):

[0076] 在95W色彩(喷涂面板)中颜料#3相对于标准物的CIEL*a*b*数据

颜料	H	*C	*L	*a	*b
248-4816	230.8	35.0	65.1	-22.1	-27.1
颜料#3	233.4	38.9	61.9	-23.1	-31.2

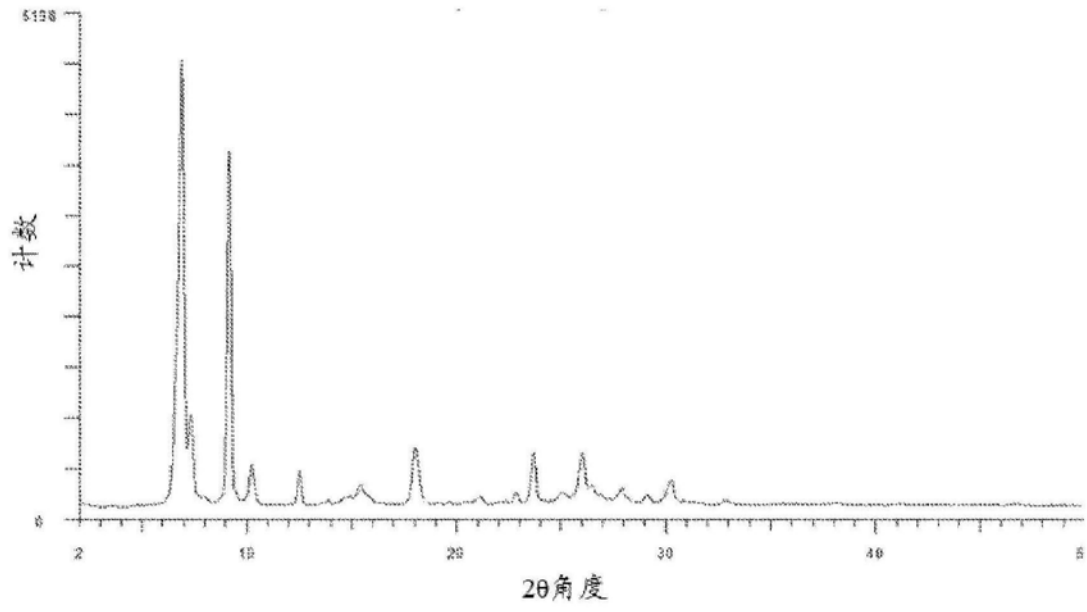


图1

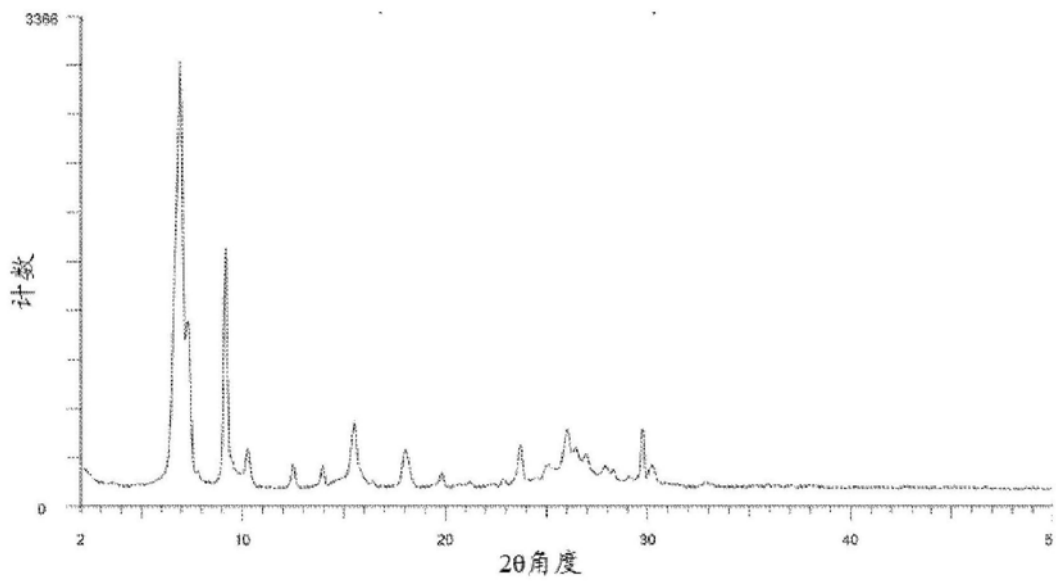


图2