



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101631835 B

(45) 授权公告日 2013.05.08

(21) 申请号 200880002208.X

C09B 67/08 (2006.01)

(22) 申请日 2008.02.20

C09B 67/20 (2006.01)

(30) 优先权数据

C09D 5/00 (2006.01)

102007011067.9 2007.03.07 DE

G02B 5/22 (2006.01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

(56) 对比文件

2009.07.13

CN 1484679 A, 2004.03.24, 权利要求 7.

(86) PCT申请的申请数据

US 6918958 B2, 2005.07.19, 权利要求 15,

PCT/EP2008/001307 2008.02.20

实施例 5D.

(87) PCT申请的公布数据

审查员 吴峥

W02008/107074 DE 2008.09.12

(73) 专利权人 科莱恩金融 (BVI) 有限公司

地址 英属维尔京群岛托尔托拉

(72) 发明人 M·甘朔 J·赖希瓦根 T·赖彭

J·佩措尔德

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 刘明海

(51) Int. Cl.

C09B 57/00 (2006.01)

C09B 67/04 (2006.01)

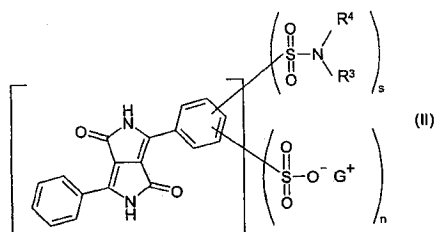
权利要求书1页 说明书13页

(54) 发明名称

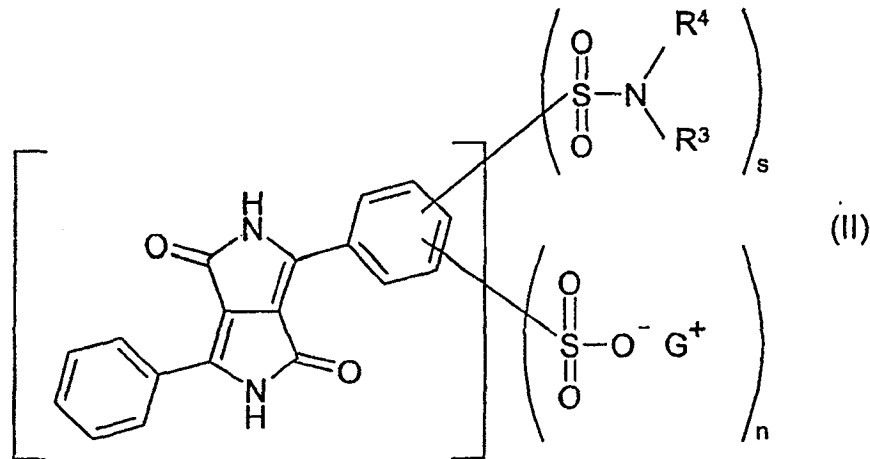
基于二酮基吡咯并吡咯的颜料制剂

(57) 摘要

本发明涉及颜料制剂, 其特征在于包含平均颗粒尺寸为 20-100nm 的 C.I. 颜料红 254 和至少一种式 (II) 的颜料分散剂。



1. 颜料制剂,其特征在于包含平均颗粒尺寸  $d_{50}$  为 20-100nm 的 C. I. 颜料红 254 和至少一种以下式 (I I) 的颜料分散剂



其中

s 是 1-5 的数 ;

n 是 0-4 的数 ;其中 s 和 n 之和是 1-5 ;

$R^3$  是苯基  $-NR^5R^6$ , 苯基  $-COO^+E^+$ , 苯基  $-SO_3^+E^+$ ,  $C_1-C_6$  烷基  $-NR^5R^6$ ,  $C_1-C_6$  烷基  $-SO_3^+E^+$  或  $C_1-C_6$  烷基  $-COO^+E^+$ , 其中  $R^5$  和  $R^6$  相同或不同并且是氢、苯基或  $C_1-C_6$  烷基 ;

$R^4$  是氢、 $C_1-C_6$  烷基、苄基或苯基,

$E^+$ 、 $G^+$  彼此独立地是氢、碱土金属、碱金属或第三主族的金属。

2. 根据权利要求 1 的颜料制剂,其特征在于在式 (II) 的化合物中,s 是 1-3 的数,n 是 0-2 的数。

3. 根据权利要求 1 或 2 的颜料制剂,其特征在于 C. I. 颜料红 254 与式 (II) 的颜料分散剂的重量比在 99.9 : 0.1 和 80 : 20 之间。

4. 根据权利要求 3 的颜料制剂,其中 C. I. 颜料红 254 与式 (II) 的颜料分散剂的重量比在 96 : 4 和 88 : 12 之间。

5. 根据权利要求 1 或 2 的颜料制剂,其特征在于在采用  $CuK\alpha$  辐射的 X 射线粉末衍射图中具有  $0.2-0.7^\circ 2\theta$  的主峰在半峰高度处的宽度 HWB。

6. 制备根据权利要求 1-5 中任一项的颜料制剂的方法,其特征在于在细分或整理处理之前或期间将 C. I. 颜料红 254 与式 (II) 的颜料分散剂掺混。

7. 根据权利要求 1-5 中任一项的颜料制剂用于将天然或合成来源的高分子量有机材料着色的用途。

8. 根据权利要求 7 的用途,用于将塑料、树脂、油漆、油墨着色。

9. 根据权利要求 7 的用途,用于将金属漆、滤色器和喷墨油墨着色。

10. 根据权利要求 1-5 中任一项的颜料制剂用于将电子照相调色剂和显影剂着色的用途。

## 基于二酮基吡咯并吡咯的颜料制剂

### 技术领域

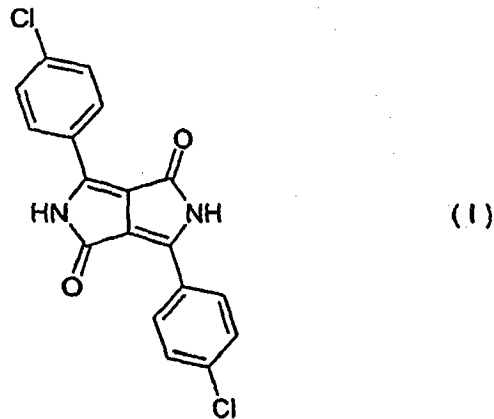
[0001] 本发明涉及包含 C. I. 颜料红 254 作为基础颜料和特定的颜料分散剂的新型颜料制剂,所述颜料分散剂是含有胺基的或阴离子型的,并基于 C. I. 颜料红 255。

### 背景技术

[0002] 颜料制剂是基础颜料和所谓的颜料分散剂的组合,该颜料分散剂是由具有特定活性的基团取代的颜料。将颜料分散剂添加到颜料中以促进在应用介质,尤其是在油漆、印刷油墨和油墨中的分散,并且改进颜料的流变性能和色彩性能。这样可能提高例如在许多应用中的着色强度、透明性和光泽。使用尤其细分的颜料以制备滤色器,以便很大程度上排除颗粒散射,该颗粒散射导致对比率的降低。

[0003] WO 01/04215 公开了细分的二酮基吡咯并吡咯颜料, C. I. 颜料红 254 (I),

[0004]



[0005] 该颜料的特征在于尤其窄的颗粒尺寸分布连同高结晶度和比吸收特性。这种 C. I. 颜料红 254 可以如下获得:将粗颜料首先与无机盐在干燥条件下在至少 80°C 下搅拌,然后在有机溶剂存在下让该产物与无机盐经历捏合工艺。

[0006] 基于这些已知的方法,可获得商业产品,其被推荐用于其中需要高透明性的应用,例如在滤色器中。然而,这些颜料不总是满足本领域的所有要求。尤其是,仍需要在透明性、可分散性和流变性方面的改进。

[0007] EP-A1-1104789、EP-B1-1362081 和 JP 03026767 描述了基于颜料,例如二酮基吡咯并吡咯或喹吡啶酮的颜料分散剂。

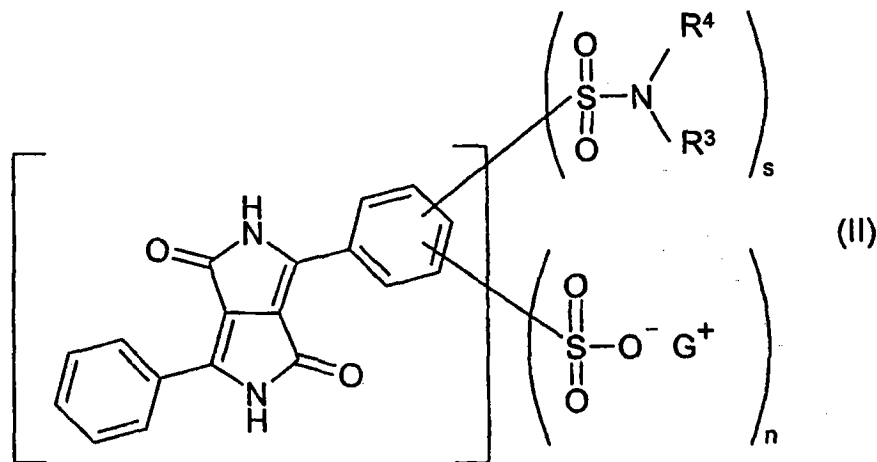
### 发明内容

[0008] 本发明的目的是提供包含 C. I. 颜料红 254 作为基础颜料的颜料制剂,该颜料制剂具有高的着色强度、低的粘度和尽可能低的与基础颜料 C. I. 颜料红 254 的色调偏差,并且尤其适合于滤色器应用。

[0009] 已经发现,基于具有特定颗粒尺寸的 C. I. 颜料红 254 和下面所限定的颜料分散剂的颜料制剂达到了这一目的,尽管根据个体化合物的色彩会预期有明显更大的色调偏差。

[0010] 本发明提供颜料制剂,其特征在于包含平均颗粒尺寸  $d_{50}$  为 20-100nm 的 C. I. 颜料红 254 和至少一种以下式 (II) 的颜料分散剂

[0011]



[0012] 其中

[0013]  $s$  是 1-5, 优选 1-3 的数;

[0014]  $n$  是 0-4, 优选 0-2 的数; 其中  $s$  和  $n$  之和是 1-5;

[0015]  $R^3$  是含 1-20 个碳原子的支化或未支化、饱和或不饱和的脂族烷基, 或是  $C_5-C_7$  环烷基, 或是含 1, 2 或 3 个芳族环的芳脂族或芳族基团 (其中所述环可以稠合存在或通过键连接), 或是含 1, 2 或 3 个含 1, 2, 3 或 4 个选自 O, N 和 S 的杂原子的环的杂环基团, 或是它们的组合; 其中所述烷基、环烷基、芳族化合物基团、芳脂族化合物基团和杂芳族化合物基团可以被 1, 2, 3 或 4 个选自以下的取代基取代: OH, CN, F, Cl, Br,  $NO_2$ ,  $CF_3$ ,  $C_1-C_6$  烷氧基,  $S-C_1-C_6$  烷基,  $NHCONH_2$ ,  $NHC(NH)NH_2$ ,  $NHCO-C_1-C_6$  烷基,  $C_1-C_6$  烷基,  $COOR^5$ ,  $COO^+E^+$ ,  $CONR^5R^6$ ,  $NR^5R^6$ ,  $SO_3R^5$ ,  $SO_3^+E^+$  或  $SO_2-NR^5R^6$ , 其中  $R^5$  和  $R^6$  相同或不同并且是氢、苯基或  $C_1-C_6$  烷基;

[0016]  $R^4$  是氢或  $R^3$ ;

[0017]  $E^+$ ,  $G^+$  彼此独立地是  $H^+$ , 或化学元素周期表第 1-5 主族或第 1 或 2 或 4-8 副族的金属阳离子  $M^{p+}$  的等价物  $M^{p+}/m$ , 其中  $m$  是数 1, 2 或 3 之一,  $p$  是数 1, 2 或 3; 或是取代或未取代的铵离子。

[0018] 在式 (II) 的优选的颜料分散剂中,

[0019]  $R^3$  是  $C_1-C_6$  烷基、苄基、苯基、苯基  $-NR^5R^6$ 、苯基  $-COO^+E^+$ 、苯基  $-SO_3^+E^+$ 、 $C_1-C_6$  烷基  $-NR^5R^6$ 、 $C_1-C_6$  烷基  $-SO_3^+E^+$  或  $C_1-C_6$  烷基  $-COO^+E^+$ , 其中  $R^5$  和  $R^6$  相同或不同并且是氢、苯基或  $C_1-C_6$  烷基;

[0020]  $R^4$  是氢、 $C_1-C_6$  烷基、苄基或苯基,

[0021]  $E^+$ ,  $G^+$  彼此独立地是氢、碱土金属、碱金属或第三主族的金属, 更尤其是 Li, Na, K, Ca, Sr, Ba, Al。

[0022] 对于  $E^+$  和 / 或  $G^+$  是铵离子的情况, 以下是适合的:

[0023] (i)  $NR^7R^8R^9R^{10}$ , 其中取代基  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$  和  $R^{10}$  彼此独立地各自是氢原子、 $C_1-C_{30}$  烷基、 $C_2-C_{30}$  烯基、 $C_5-C_{30}$  环烷基、苯基、 $(C_1-C_8)$  烷基-苯基、 $(C_1-C_4)$  亚烷基-苯基或式  $-[CH(R^{11})-CH(R^{11})-O]_k-H$  的 (聚) 亚烷基氧基, 其中  $k$  是 1-30 的数, 两个基团  $R^{11}$  彼此独立地是氢、 $C_1-C_4$  烷基或, 如果  $k > 1$ , 则是它们的组合;

[0024] 并且其中作为  $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$  和 / 或  $R^{10}$  显示的烷基、烯基、环烷基、苯基或烷基苯基可以被氨基、羟基和 / 或羧基取代；

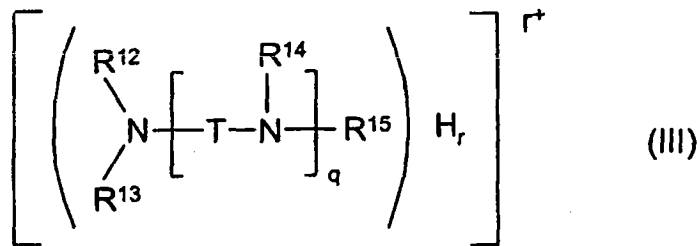
[0025] 或其中取代基  $R^7$  和  $R^8$  与季 N 原子一起可以形成五元至七元饱和环系，该环系如果需要的话还含有选自 O、S 和 N 的其它杂原子；

[0026] 或其中取代基  $R^7$ 、 $R^8$  和  $R^9$  与季 N 原子一起可以形成五元至七元芳族环系，该芳族环系如果需要的话还含有选自 O、S 和 N 的其它杂原子，并且如果需要的话，附加的环稠合在该芳族环系上；

[0027] 或

[0028] (ii) 以下式 (III) 的铵离子，

[0029]



[0030] 其中

[0031]  $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$  和  $R^{15}$  彼此独立地是氢或式  $-[CH(R^{11})-CH(R^{11})O]_k-H$  的 (聚) 亚烷基氧基，其中  $k$  和  $R^{11}$  如上面所限定；

[0032]  $q$  是 1-10 的数；

[0033]  $r$  是 1-5 的数，其中  $r \leq q+1$ ；

[0034]  $T$  是支化或未支化  $C_2-C_6$  亚烷基；或其中如果  $q > 1$ ，则  $T$  也可以是支化或未支化  $C_2-C_6$  亚烷基的组合。

[0035] 式 (II) 的颜料分散剂是本身已知的化合物并且可以通过已知的方法，例如根据 JP 03026767 或 EP-B1-1 362 081 制备。

[0036] 在本发明的颜料制剂中，C. I. 颜料红 254 与式 (II) 的颜料分散剂的重量比优选在 (99.9 : 0.1) 和 (80 : 20) 之间，更优选在 (99 : 1) 和 (83 : 17) 之间，尤其是在 (98 : 2) 和 (85 : 15) 之间，非常尤其优选在 (96 : 4) 和 (88 : 12) 之间。

[0037] 对于按所要求保护的用量比例的组分 C. I. 颜料红 254 和根据本发明的颜料分散剂的混合物，会预期分别大于 3.0 的  $\Delta H$  和  $\Delta C$  的偏差。色品 (C) 是描述颜色对于给定亮度的彩度的参数； $\Delta C$  描述两种颜色的彩度差异。类似地， $\Delta H$  描述两种待比较颜色的色调差异。然而，令人惊奇地发现，采用本发明的颜料制剂根据 DIN EN ISO 787-26 采用 1/3 标准颜色深度的情况下在醇酸 / 蜜胺树脂清漆体系中的着色与采用纯 C. I. PR 254 和相同颗粒尺寸的着色相比显示优选不多于 2.0，尤其是不多于 1.5，更优选不多于 1.0 的  $\Delta H$  (根据 CIELAB)。优选地， $\Delta C$  (根据 CIELAB) 不大于 2.0，尤其是不大于 1.5，更优选不大于 1.0。

[0038] 本发明的颜料制剂优选具有高的结晶度，其由在采用  $CuK\alpha$  辐射的 X 射线粉末衍射图中 0.2-0.7 度  $2\theta$ ，尤其是 0.3-0.5 度  $2\theta$  的主峰在半峰高度处的宽度 HWB 表征。

[0039] 本发明的颜料制剂包含平均颗粒尺寸  $d_{50}$  为 20-100nm，优选 30-80nm，更尤其是 30-60nm 的基础颜料。C. I. 颜料红 254 的颗粒尺寸分布优选接近高斯分布，其中标准偏差  $\sigma$  优选小于 40nm，更优选小于 30nm。一般而言，标准偏差在 5 和 40nm 之间，优选在 10 和

30nm 之间。

[0040] 本发明的颜料制剂令人惊奇地具有非常低的粘度, 优选 3-50mPa·s 的使用锥板粘度计 (例如得自 Haake 公司的 RS75) 在 20°C 下测量的粘度。

[0041] 除二酮基吡咯并吡咯颜料和颜料分散剂之外, 本发明的颜料制剂还可以包含其它常用的助剂或添加剂, 例如表面活性剂、分散剂、填料、标准化剂、树脂、蜡、消泡剂、防尘剂、增量剂、抗静电剂、防腐剂、干燥延迟剂、湿润剂、抗氧化剂、UV 吸收剂和光稳定剂, 基于颜料制剂的总重量优选按 0.1wt% -10wt%, 尤其是 0.5wt% -5wt% 的量使用。

[0042] 适合的表面活性剂包括阴离子或阴离子活性的, 阳离子或阳离子活性的, 和非离子或两性的物质, 或这些试剂的混合物。

[0043] 适合的阴离子活性的物质的实例包括脂肪酸牛磺酸盐, 脂肪酸 N- 甲基牛磺酸盐, 脂肪酸羟乙基磺酸盐, 烷基苯基磺酸盐 (例如十二烷基苯磺酸), 烷基萘磺酸盐, 烷基苯酚聚二醇醚硫酸盐, 脂肪醇聚二醇醚硫酸盐, 脂肪酸酰胺聚二醇醚硫酸盐, 烷基磺基琥珀酰胺酸盐, 烯基琥珀酸半酯, 脂肪醇聚二醇醚磺基琥珀酸盐, 烷烃磺酸盐, 脂肪酸谷氨酸盐, 烷基磺基琥珀酸盐, 脂肪酸肌氨酸盐; 脂肪酸, 例如棕榈酸、硬脂酸和油酸; 这些阴离子物质的盐, 和皂, 例如脂肪酸、环烷酸和树脂酸如松香酸的碱金属盐, 碱可溶性树脂, 例如松香改性的马来酸酯树脂, 和基于氰尿酸氯、牛磺酸、N, N' - 二乙氨基丙胺和对亚苯基二胺的缩合产物。优选树脂皂, 即树脂酸的碱金属盐。

[0044] 适合的阳离子活性的物质的实例包括季铵盐, 脂肪胺烷氧基化物, 聚氧亚烷基胺, 烷氧基化多元胺, 脂肪胺聚二醇醚, 伯、仲或叔胺, 例如烷基 -、环烷基或环化烷基胺, 特别是脂肪胺, 衍生自脂肪胺或脂肪醇的二胺和多元胺, 和所述二胺和多元胺的烷氧基化物, 衍生自脂肪酸的咪唑啉, 多氨基酰氨基 - 或多氨基化合物或 - 树脂, 其具有 100 到 800mgKOH/g 该多氨基酰氨基 - 或多氨基化合物的胺指数, 和这些阳离子活性的物质的盐, 例如乙酸盐或氯化物。

[0045] 适合的非离子和两性物质的实例包括脂肪胺羧基甘氨酸盐, 氧化胺, 脂肪醇聚二醇醚, 脂肪酸聚二醇酯, 甜菜碱, 例如脂肪酸酰胺 -N- 丙基甜菜碱, 脂族和芳族醇、脂肪醇或脂肪醇聚二醇醚的磷酸酯, 脂肪酸酰胺乙氧基化物, 脂肪醇 - 环氧烷加合物和烷基酚聚二醇醚。

[0046] 非颜料性分散剂是指结构上不衍生自有机颜料的物质。它们作为分散剂在颜料的制备过程中已经加入, 但是通常也在将颜料引入待着色的应用介质的过程中加入, 例如, 在通过将颜料分散在相应的粘结剂中来制备滤色器的过程中加入。它们可以是聚合物型物质, 例如聚烯烃, 聚酯, 聚醚, 聚酰胺, 聚亚胺, 聚丙烯酸酯, 聚异氰酸酯, 它们的嵌段共聚物, 相应单体的共聚物, 或一类单体的被少数另一类单体改性的聚合物。这些聚合物型物质带有极性固着基团, 例如羟基, 氨基, 亚氨基和铵基团, 羧酸和羧酸酯基团, 磺酸和磺酸酯基团或膦酸和膦酸酯基团, 并且也可以被芳族、非颜料性物质改性。另外, 非颜料性分散剂还可以是被官能团化学改性且不衍生自有机颜料的芳族物质。此类非颜料性分散剂是本领域技术人员已知的并且有时是可以商购的 (例如, **Solsperse<sup>®</sup>**, **Avecia; Disperbyk<sup>®</sup>**, **Byk-Chemie; Efka<sup>®</sup>**, **Efka**)。下面将代表性地提及一些类型, 但是原则上可以使用任何期望的其它所述物质, 例如异氰酸酯与醇、二醇或多元醇、氨基醇或二胺或多元胺的缩合产物, 羟基羧酸的聚合物, 烯烃单体或乙烯基单体与烯属不饱和羧酸和羧酸酯的共聚物, 烯属

不饱和单体的含氨基甲酸酯的聚合物,氨基甲酸酯改性的聚酯,基于氰尿酸卤的缩合产物,含硝酰基化合物的聚合物,聚酯酰胺,改性的聚酰胺,改性的丙烯酸系聚合物,由聚酯和丙烯酸系聚合物形成的具有梳状结构的分散剂,磷酸酯,由三嗪衍生的聚合物,改性的聚醚,或衍生自芳族、非颜料性物质的分散剂。在此,这些母体结构多数情况下被进一步改性,例如通过与带有官能团的其它物质发生化学反应,或通过成盐而改性。

[0047] 本发明的颜料制剂可以作为优选含水滤饼或作为湿粒料形式使用,但通常涉及粉状性质的固体体系。

[0048] 本发明还提供本发明的颜料制剂的制备方法,该方法的特征在于在细分操作,例如捏合、湿研磨或干研磨之前或期间,或刚好在整理处理之前或期间,将 C. I. 颜料红 254 与式 (II) 的颜料分散剂掺混。

[0049] 例如,可以在研磨之前或之后将粒料或粉末形式的干组分混合;可以将一种组分添加到呈湿或干形式的其它组分中,例如通过将呈湿滤饼形式的组分混合。例如,混合可以如下进行:以干形式,以湿形式研磨,例如通过捏合,或在悬浮液中进行,或通过这些方法的组合。可以在添加水、溶剂、酸或研磨助剂例如盐的情况下进行研磨。导致颜料晶体细分的捏合操作尤其是在有机溶剂存在下的盐捏合。

[0050] 也可以通过在 C. I. 颜料红 254 的制备工艺期间添加颜料分散剂来进行混合。将颜料分散剂添加到 C. I. 颜料红 254 中,但是优选在 C. I. 颜料红 254 已经化学形成后,且在形成细颗粒之前或期间添加。尤其优选在干或湿研磨操作期间将颜料分散剂添加到二酮基吡咯并吡咯颜料中。在此形成的细结晶颜料制剂可以经历后处理,一般称为整理,例如在水和/或溶剂中并通常在升高的温度下,例如高达 200℃,并且如果需要的话,在升高的压力下进行。也可以在干或湿研磨后,但是在整理之前或期间添加颜料分散剂。当然也可以在不同的时间分份添加颜料分散剂。

[0051] 湿颜料制剂的干燥中可以使用已知的干燥设备组,例如干燥箱、叶轮干燥器、转鼓干燥器、接触干燥器以及尤其是旋转闪蒸干燥器和喷雾干燥器。

[0052] 本发明还提供可通过上述方法获得的颜料制剂。

[0053] 本发明颜料制剂的突出之处在于它们的优异的色彩和流变性能,特别高的絮凝稳定性,容易的分散性,良好的流变学,高着色强度,透明性和饱和度(色品)。在许多应用介质中,可以容易地将它们分散并直到高的细度。此类颜料分散体显示优异的流变性能,甚至在将漆或印刷油墨浓缩物高度着色时也如此。其它的性能,例如光泽、耐再涂牢度,耐溶剂牢度,耐碱和酸牢度、耐光和气候牢度和高色调纯净度也是非常好的。此外,采用本发明的颜料制剂可以实现在红色区域内的色调,它们是用于滤色器中时所关心的。在此,它们用于提供高的对比度并且也满足在滤色器中使用的情况下所提出的其它要求,例如高的温度稳定性或陡和窄的吸收谱带。它们可以以高的纯度和低的离子含量制备。

[0054] 本发明的颜料制剂原则上可以用于将天然或合成来源的所有高分子量有机材料着色,例如将塑料、树脂、清漆(更尤其是金属清漆)、油漆、电子照相调色剂和显影剂、驻极体材料、滤色器以及油墨、印刷油墨着色。

[0055] 可以用本发明的颜料制剂着色的高分子量有机材料是,例如,纤维素化合物,例如纤维素醚和纤维素酯,例如乙基纤维素、硝化纤维素、乙酸纤维素或丁酸纤维素,天然粘结剂,例如脂肪酸、脂肪油,树脂和它们的转化产物,或合成树脂,例如缩聚物、聚加合物、加成

聚合物和共聚物,例如氨基塑料,特别是脲甲醛和蜜胺甲醛树脂,醇酸树脂,丙烯酸系树脂,酚醛塑料和酚醛树脂,例如酚醛清漆或甲阶酚醛树脂,脲树脂,聚乙烯基化合物,例如聚乙烯醇、聚乙烯醇缩醛、聚乙酸乙烯酯或聚乙烯基醚,聚碳酸酯,聚烯烃,例如聚苯乙烯、聚氯乙烯、聚乙烯或聚丙烯,聚(甲基)丙烯酸酯及其共聚物,例如聚丙烯酸酯或聚丙烯腈,聚酰胺,聚酯,聚氨酯,香豆酮-茛树脂和炔树脂,环氧树脂,具有不同固化机理的不饱和合成树脂(聚酯、丙烯酸酯),蜡、醛树脂和酮树脂,树胶(Gummi)、橡胶(Kautschuk)和其生物和胶乳,酪蛋白,硅酮和有机硅树脂;它们单独地或以混合物形式。

[0056] 所提及的高分子量有机化合物是否以塑料本体、熔体或以纺丝溶液、分散体、清漆、油漆或印刷油墨形式存在在此是不重要的。取决于预期的用途,以共混物或以制备的产物(**Präparation**)或分散体形式使用本发明的颜料制剂证明是有利的。

[0057] 仅在引入到高分子量有机介质中的时候才制备颜料制剂也是可能的。本发明因此也提供包含着有效量的本发明颜料制剂的高分子量有机材料。基于待着色的高分子量有机材料,本发明的颜料制剂通常以 0.01wt% -30wt%,优选 0.1wt% -20wt% 的量使用。对于滤色器应用,也可以采用更高的着色剂浓度。

[0058] 本发明的颜料制剂还适合于作为着色剂用于电子照相调色剂和显影剂,例如单或双组分粉末调色剂(也称作单或双组分显影剂),磁性调色剂、液体调色剂,聚合调色剂和特种调色剂中。典型的调色剂粘结剂是加成聚合树脂,聚加成树脂和缩聚树脂,例如苯乙烯-、苯乙烯-丙烯酸酯-、苯乙烯-丁二烯-、丙烯酸酯-、聚酯-、苯酚-环氧树脂、聚砜、聚氨酯,它们单独地或组合地使用,以及聚乙烯和聚丙烯,它们还可以包括其它成分,例如电荷控制剂、蜡或流动助剂,或者后续用这些添加剂来改性。

[0059] 另外,本发明的颜料制剂适合作为着色剂用于粉末和粉末涂料中,尤其是用于表面涂覆例如由金属、木材、塑料、玻璃、陶瓷、混凝土、纺织材料、纸或橡胶制成的制品的摩擦电或动电可喷涂的粉末涂料中。

[0060] 此外,本发明的颜料制剂适合作为着色剂用于水性和非水性喷墨油墨中,以及用于根据热熔体方法操作的这样的油墨中。

[0061] 喷墨油墨一般含有总共 0.5-15wt%,优选 1.5-8wt% (以干物质计算) 本发明的颜料制剂。微乳液油墨基于有机溶剂、水和非必要的附加助水溶性物质(界面介质(**Grenzflächenvermittler**))。微乳液油墨通常含有 0.5-15wt%,优选 1.5-8wt% 本发明的颜料制剂,5-99wt% 水和 0.5-94.5wt% 有机溶剂和 / 或助水溶性化合物。

[0062] "溶剂基" 喷墨油墨优选含有 0.5-15wt% 本发明的颜料制剂,85wt% -99.5wt% 有机溶剂和 / 或助水溶性化合物。

[0063] 热熔油墨通常基于在室温下为固体且当加热时变成液体的蜡、脂肪酸、脂肪醇或磺酰胺,在此优选的熔程为大约 60°C - 大约 140°C。热熔喷墨油墨例如基本上由 20-90wt% 蜡和 1-10wt% 本发明的颜料制剂组成。还可以存在 0-20wt% 的附加聚合物(作为"染料溶解剂"),0-5wt% 的分散助剂,0-20wt% 的粘度改进剂,0-20wt% 的增塑剂,0-10wt% 的粘性添加剂,0-10wt% 的透明性稳定剂(例如防止蜡的结晶),以及 0-2wt% 的抗氧化剂。

[0064] 尤其是,本发明的颜料制剂适合作为着色剂用于滤色器(既用于加法色生成又用于减法色生成),例如用于电光系统例如电视屏幕、LCD(液晶显示器)、电荷耦合器件、等离子显示器或电致发光显示器,它们又可以是有源(扭转向列型)或无源(超扭转向列型)铁



电显示器或发光二极管,以及作为着色剂用于电子油墨(e-油墨)或“电子纸”(“e-纸”)。

[0065] 在滤色器(既指反射型又指透光型的滤色器)的生产中,颜料以糊剂形式或作为在合适的粘结剂(丙烯酸酯、丙烯酸系酯、聚酰亚胺、聚乙烯醇、环氧化物、聚酯、蜜胺、明胶、酪蛋白)中的经着色的光刻胶形式施加到各自的LCD构件(例如TFT-LCD=薄膜晶体管液晶显示器或例如(S)TN-LCD=(超)扭转向列型LCD)上。除高的热稳定性之外,高的颜料纯度也是稳定的糊剂或经着色的光刻胶的前提条件。另外,经着色的滤色器还可以通过喷墨印刷法或其它合适的印刷法而施加。

[0066] 本发明的颜料制剂的红色色调特别适合于红-绿-蓝(R.G.B)滤色器色组。这三种颜色作为分离的色点并排存在,并且当背面照明时产生全色图像。用于红色色点的典型的着色剂是吡咯并吡咯、喹吡啶酮和偶氮颜料,例如C.I. 颜料红 254、C.I. 颜料红 209、C.I. 颜料红 175 和 C.I. 颜料橙 38,它们单独或混合地使用。对于绿色色点,通常使用酞菁着色剂,例如C.I. 颜料绿 36 和 C.I. 颜料绿 7。如果有必要,还可以向各色点中混入其它配色用色。对于红色和绿色色调,优选与黄色,例如与C.I. 颜料黄 138、139、150、151、180 和 213 掺混。

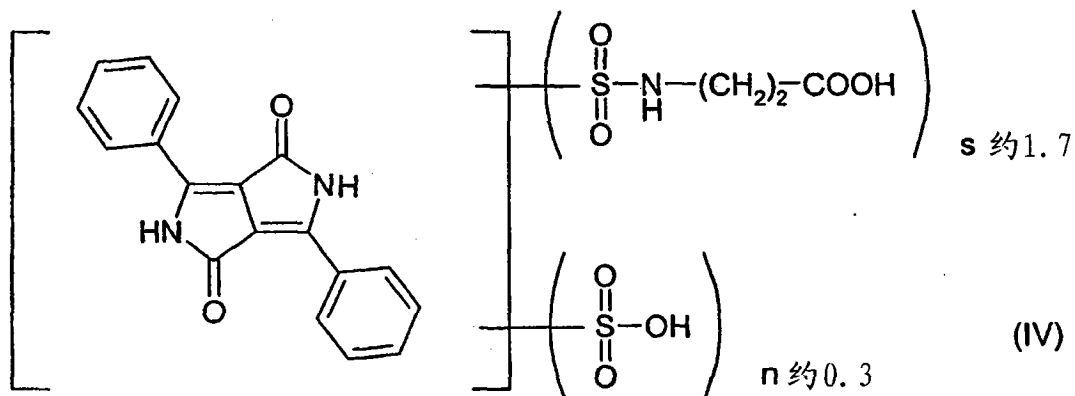
### 具体实施方式

[0067] 在以下实施例中,除非另有说明,百分比数据是重量百分比,份数是重量份数。

[0068] 实施例 1 :C.I. 颜料红 254 在 10% 颜料分散剂存在下的珠磨

[0069] 在Drais<sup>®</sup> Advantis V3 磨机中将由 70 份 P. R. 254、1.4 份基于萘磺酸的市售流动改进剂、800 份氧化锆珠粒(0.4-0.6mm)、600 份水和 7 份以下式(IV)的以与 EP 1362081 类似的方式制备的颜料分散剂形成的混合物研磨。

[0070]



[0071] 研磨的持续时间相应于五至六个理论研磨行程。将研磨料与珠粒分离,过滤,并将滤饼与水 and 异丁醇的 1 : 1 混合物一起在 pH 值 2 下加热至回流 2 小时。在水蒸汽蒸馏之后,过滤出并用水洗涤固体产物至无盐,在减压下干燥,并最后粉碎。获得平均颗粒尺寸  $d_{50}$  为 35nm(TEM) 的红色颜料制剂。

[0072] 实施例 2 :C.I. 颜料红 254 的珠磨并在溶剂处理之前添加 10% 颜料分散剂

[0073] 将由 90 份 P. R. 254、1.8 份基于萘磺酸的市售流动改进剂和 800 份水形成的混合物调成均匀糊剂并使用Drais<sup>®</sup> Advantis V3 磨机在 800 份氧化锆珠粒(0.4-0.6mm)存在下进行研磨。研磨的持续时间相应于五至六个理论研磨行程。将 740 份所述大约 10% 的研

磨悬浮液与 7.4 份颜料分散剂 (IV) 和异丁醇掺混,使得形成异丁醇和水的 1 : 1 混合物。在 pH 值 2 下加热该悬浮液至回流 2 小时,在已经通过水蒸气蒸馏分离出异丁醇后,用水洗涤固体产物至无盐,在减压下干燥,最后粉碎。获得平均颗粒尺寸  $d_{50}$  为 41nm(TEM) 的红色颜料制剂。

[0074] 实施例 3 :C. I. 颜料红 254 在 5%颜料分散剂存在下的珠磨

[0075] 类似于实施例 1 操作,只是在此仅使用 3.5 份式 (IV) 的颜料分散剂,代替 7 份。获得平均颗粒尺寸  $d_{50}$  为 37nm(TEM) 的红色颜料制剂。

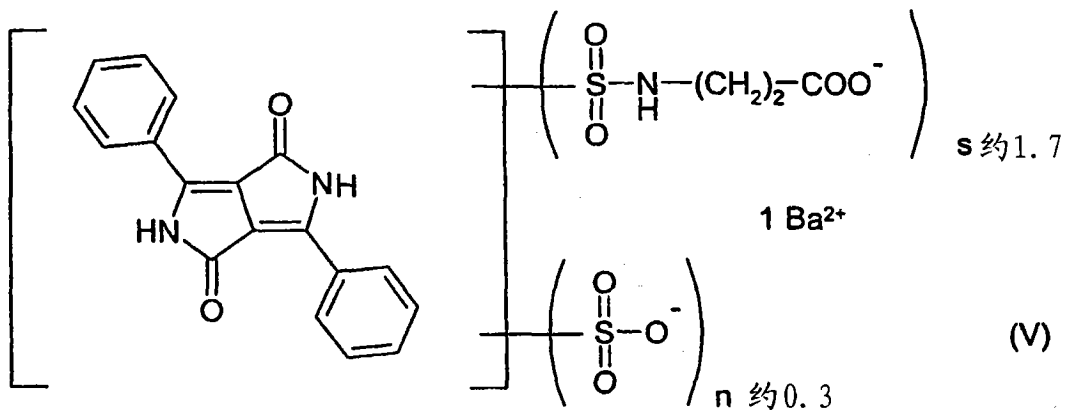
[0076] 实施例 4 :C. I. 颜料红 254 的珠磨并在溶剂处理之前添加 5%颜料分散剂

[0077] 类似于实施例 2 操作,只是在此仅使用 3.7 份式 (IV) 的颜料分散剂,代替 7.4 份。获得平均颗粒尺寸  $d_{50}$  为 39nm(TEM) 的红色颜料制剂。

[0078] 实施例 5 :C. I. 颜料红 254 在 10%颜料分散剂存在下的珠磨

[0079] 类似于实施例 1 操作,只是在此使用以与 EP 1362081 类似的方式制备的式 (V) 的颜料分散剂。

[0080]



[0081] 获得平均颗粒尺寸  $d_{50}$  为 62nm(TEM) 的红色颜料制剂。

[0082] 实施例 6 :C. I. 颜料红 254 的珠磨并在溶剂处理之前添加 10%颜料分散剂

[0083] 类似于实施例 2 操作,只是在此使用式 (V) 的颜料分散剂。获得平均颗粒尺寸  $d_{50}$  为 46nm(TEM) 的红色颜料制剂。

[0084] 实施例 7 :C. I. 颜料红 254 在 5%颜料分散剂存在下的珠磨

[0085] 类似于实施例 5 操作,只是在此仅使用 3.5 份式 (V) 的颜料分散剂,代替 7 份。获得平均颗粒尺寸  $d_{50}$  为 48nm(TEM) 的红色颜料制剂。

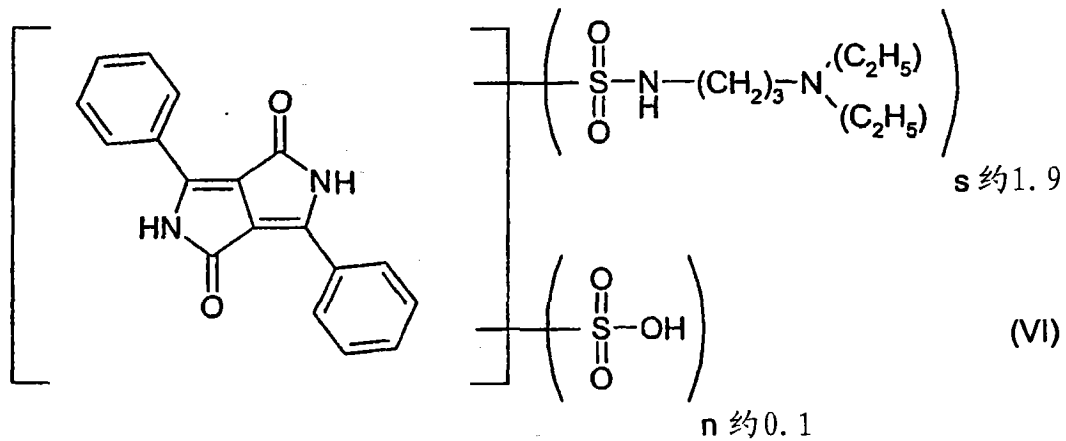
[0086] 实施例 8 :C. I. 颜料红 254 的珠磨并在溶剂处理之前添加 5%颜料分散剂

[0087] 类似于实施例 6 操作,只是在此仅使用 3.7 份式 (V) 的颜料分散剂,代替 7.4 份。获得平均颗粒尺寸  $d_{50}$  为 59nm(TEM) 的红色颜料制剂。

[0088] 实施例 9 :C. I. 颜料红 254 在 10%颜料分散剂存在下的珠磨

[0089] 类似于实施例 1 操作,只是在此使用以与 JP 03026767 中类似的方式制备的式 (VI) 的颜料分散剂。

[0090]



[0091] 获得平均颗粒尺寸  $d_{50}$  为 49nm(TEM) 的红色颜料制剂。

[0092] 实施例 10 :C. I. 颜料红 254 的珠磨并在溶剂处理之前添加 10% 颜料分散剂

[0093] 类似于实施例 2 操作,只是在此使用式 (VI) 的颜料分散剂。获得平均颗粒尺寸  $d_{50}$  为 60nm(TEM) 的红色颜料制剂。

[0094] 实施例 11 :C. I. 颜料红 254 在 5% 颜料分散剂存在下的珠磨

[0095] 类似于实施例 9 操作,只是在此仅使用 3.5 份式 (VI) 的颜料分散剂,代替 7 份。获得平均颗粒尺寸  $d_{50}$  为 51nm(TEM) 的红色颜料制剂。

[0096] 实施例 12 :C. I. 颜料红 254 的珠磨并在溶剂处理之前添加 5% 颜料分散剂

[0097] 类似于实施例 10 操作,只是在此仅使用 3.7 份式 (VI) 的颜料分散剂,代替 7.4 份。获得平均颗粒尺寸  $d_{50}$  为 56nm(TEM) 的红色颜料制剂。

[0098] 实施例 13 :C. I. 颜料红 254 在 10% 颜料分散剂存在下的盐捏合

[0099] 在双槽 (mulden) 捏合机上在 80℃ 下捏合由 15 份 P. R. 254、1.5 份颜料分散剂 (VI)、90 份微晶氯化钠和 26 份二甘醇形成的混合物 24 小时。在 900 份盐酸中在 90℃ 下搅拌该捏合配混料 2 小时,并过滤出固体,用水洗涤至中性,并干燥。获得平均颗粒尺寸  $d_{50}$  为 45nm(TEM) 的红色颜料制剂。

[0100] 实施例 14 :C. I. 颜料红 254 在 5% 颜料分散剂存在下的盐捏合

[0101] 类似于实施例 13 操作,只是在此仅使用 0.75 份式 (VI) 的颜料分散剂,代替 1.5 份。获得平均颗粒尺寸  $d_{50}$  为 49nm(TEM) 的红色颜料制剂。

[0102] 对比实施例 A :C. I. 颜料红 254 在没有颜料分散剂的情况下的珠磨

[0103] 将由 90 份 P. R. 254、1.8 份基于萘磺酸的市售流动改进剂和 800 份水形成的混合物调成均匀糊剂,并使用 **Drais**<sup>®</sup> Advantis V3 磨机在 800 份氧化锆珠粒 (0.4-0.6mm) 存在下进行研磨。研磨的持续时间相应于五至六个理论研磨行程。将该研磨悬浮液与异丁醇掺混,使得形成异丁醇和水的 1 : 1 混合物。在 pH 值 2 下加热该悬浮液至回流 2 小时,在已经通过水蒸气蒸馏分离出异丁醇后过滤出,用水洗涤固体产物至无盐,在减压下干燥,最后粉碎。获得平均颗粒尺寸  $d_{50}$  为 102nm(TEM) 的红色颜料制剂。

[0104] 样品的颗粒尺寸分布:

[0105] 对于颗粒尺寸分布,使用一系列电子显微照片。目测识别初级颗粒。利用图形输入板确定每一初级颗粒的面积。由该面积测定面积相等的圆的直径。确定如此计算的等效直径的频率分布,并将频率换算成体积分数并表示为颗粒尺寸分布。标准分布是该分布的宽度的量度。标准偏差越小,颗粒尺寸分布越窄。

[0106] 表 1 :颗粒尺寸分布和标准偏差

[0107]

| 样品      | $d_{50}$ [nm] | 标准偏差 $\sigma$ [nm] |
|---------|---------------|--------------------|
| 实施例 1   | 35            | 11                 |
| 实施例 2   | 41            | 15                 |
| 实施例 3   | 37            | 13                 |
| 实施例 4   | 39            | 11                 |
| 实施例 5   | 62            | 21                 |
| 实施例 6   | 46            | 16                 |
| 实施例 7   | 48            | 25                 |
| 实施例 8   | 59            | 23                 |
| 实施例 9   | 49            | 14                 |
| 实施例 10  | 60            | 17                 |
| 实施例 11  | 51            | 26                 |
| 实施例 12  | 56            | 19                 |
| 实施例 13  | 45            | 12                 |
| 实施例 14  | 49            | 14                 |
| 对比实施例 A | 102           | 42                 |

[0108] 样品的结晶度：

[0109] X 射线粉末衍射图中在反射的半峰高度处的宽度的大小是样品结晶度的量度。半峰高度处的宽度越低，所分析材料的结晶性越高。半峰高度处的宽度 HWB 是指在每种情况下最大峰（在  $28^\circ$ ）的半峰高度（最大值的一半）处反射的宽度。

[0110] 使用 STOE/ $\theta$  衍射计 (Cu-K $\alpha$ , U = 40kV, I = 40mA) 测量样品在半峰高度处的宽度（光阑：主侧 / 垂直  $2 \times 8\text{mm}$ , 主侧 / 水平  $1.0\text{mm}$ , 副侧  $0.5\text{mm}$ ）。使用的持样器是标准钢夹持器。测量时间适应于所需统计可靠性，在总测量中的角范围  $2\theta$  是  $5-30^\circ$ ，步宽是  $0.02^\circ$ ，时间段是 3s。在特殊范围中，从  $23-30^\circ$  进行测量，其中步宽为  $0.02^\circ$ ，时间段是 6s。

[0111] 通过石墨二次单色器将 X 射线单色化并用闪烁计数器在连续样品转动下进行测量。为了评价，在第二次测量的整个角范围  $2\theta = 23-30^\circ$  内进行廓线拟合（拟合函数：Lorentz (洛伦兹)<sup>2</sup>(4 次反射)）。

[0112] 表 2:结晶度

[0113]

| 样品     | 半峰高度处的宽度 [ $^{\circ} 2\theta$ ](主峰) |
|--------|-------------------------------------|
| 实施例 1  | 0.36                                |
| 实施例 2  | 0.42                                |
| 实施例 3  | 0.41                                |
| 实施例 4  | 0.39                                |
| 实施例 5  | 0.44                                |
| 实施例 6  | 0.42                                |
| 实施例 7  | 0.48                                |
| 实施例 8  | 0.45                                |
| 实施例 9  | 0.43                                |
| 实施例 10 | 0.38                                |
| 实施例 11 | 0.41                                |
| 实施例 12 | 0.44                                |
| 实施例 13 | 0.53                                |
| 实施例 14 | 0.58                                |

[0114] 用于滤色器应用的研磨料的粘度：

[0115] 将 10g 上述实施例的颜料或颜料制剂悬浮在 73g PGMEA(丙二醇单甲醚乙酸酯)中,与 17g 商业上常用的高分子量嵌段共聚物和 250g 氧化锆珠粒(0.3mm)掺混,并在得自 Lau GmbH 公司的 PaintshakerDisperse DAS 200 中分散 3 小时。使用 Haake RS75 锥板粘度计在 20℃下测定研磨料粘度。

[0116] 表 3:粘度

[0117]

| 样品    | 粘度 [mPa · s] |
|-------|--------------|
| 实施例 1 | 7            |
| 实施例 2 | 6            |

|         |    |
|---------|----|
| 实施例 3   | 18 |
| 实施例 4   | 16 |
| 实施例 5   | 56 |
| 实施例 6   | 65 |
| 实施例 7   | 52 |
| 实施例 8   | 61 |
| 实施例 9   | 20 |
| 实施例 10  | 42 |
| 实施例 11  | 29 |
| 实施例 12  | 38 |
| 实施例 13  | 15 |
| 实施例 14  | 12 |
| 对比实施例 A | 96 |

[0118] 使用旋涂器 (POLOS Wafer Spinner) 将所述颜料制剂施涂到玻璃板 (SCHOTT, 激光切割, 10×10cm) 上。由于低粘度, 以低膜厚度 (500-1300nm) 获得明亮、高度透明的红色着色以及非常好的对比度值 (TSUBOSAKAELECTRIC CO., LTD, 型号 CT-1), 它们与未加添加剂的样品的色调仅有少许偏差。实施例 1-14 的颜料制剂由于它们的高对比度值而高度适合于滤色器应用。

[0119] 透明烤漆的应用实施例:

[0120] 为了测定颜料混合物的着色强度、彩度  $\Delta C$  和色调  $\Delta H$ , 将所获得的颜料制剂完全分散在透明的醇酸-蜜胺烤漆体系中, 而获得主色漆。随后通过将 6 份醇酸-蜜胺主色漆与 20 份 30% 的白色漆混合而制备消色漆。

[0121] 将所得的消色漆与用于对比的样品的消色漆一起并排刮涂到一块白色纸板卡上, 并在空气中干燥 30 分钟之后在 140°C 下烘烤 30 分钟。根据 DIN EN ISO 787-26 规定着色强度及其测量。

[0122] 上述实施例中制备的颜料制剂的着色强度、彩度 (颜色纯净度) 和色调报道在下表中。

[0123] 作为用于着色强度 (100%)、彩度  $\Delta C$  (颜色纯净度) ( $\Delta C = 0$ ) 和色调  $\Delta H$  ( $\Delta H = 0$ ) 的标准物是对比实施例 A 的颜料。

[0124] 表 4: 色彩

[0125]

| 样品      | 着色强度 | $\Delta C$ | $\Delta H$ |
|---------|------|------------|------------|
| 实施例 1   | 116% | -0.82      | 0.11       |
| 实施例 2   | 108% | -1.35      | -0.98      |
| 实施例 3   | 114% | -0.55      | -0.02      |
| 实施例 4   | 106% | -0.80      | -0.20      |
| 实施例 5   | 97%  | -0.86      | -1.89      |
| 实施例 6   | 102% | -1.8       | -3.31      |
| 实施例 7   | 100% | -0.68      | -1.68      |
| 实施例 8   | 97%  | -0.90      | -1.50      |
| 实施例 9   | 100% | -1.48      | -1.39      |
| 实施例 10  | 94%  | -1.59      | -2.32      |
| 实施例 11  | 102% | -1.10      | -1.20      |
| 实施例 12  | 98%  | -0.98      | -1.43      |
| 实施例 13  | 109% | -1.05      | 1.12       |
| 实施例 14  | 105% | -0.56      | 0.67       |
| 对比实施例 A | 100% | 0.0        | 0.0        |

[0126] 对于按所述用量比例的组分 C. I. 颜料红 254 和根据本发明的颜料分散剂的混合物, 会预期分别为大于 2.0 至 3.0 的  $\Delta H$  和  $\Delta C$  的偏差。