



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110168022 B

(45) 授权公告日 2021.09.07

(21) 申请号 201780082647.5

(72) 发明人 尾迫秀和

(22) 申请日 2017.12.27

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事务
所(普通合伙) 11277

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 110168022 A

代理人 刘新宇 李茂家

(43) 申请公布日 2019.08.23

(51) Int.Cl.

(30) 优先权数据

C07D 209/50 (2006.01)

2017-003779 2017.01.13 JP

C09B 1/20 (2006.01)

G02B 5/20 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2019.07.08

(56) 对比文件

US 3923773 A, 1975.12.02

(86) PCT国际申请的申请数据

CN 1474850 A, 2004.02.11

PCT/JP2017/046978 2017.12.27

GB 833548 A, 1960.04.27

(87) PCT国际申请的公布数据

W02018/131488 JA 2018.07.19

审查员 金英

(73) 专利权人 大日精化工业株式会社

地址 日本东京都

权利要求书2页 说明书10页 附图3页

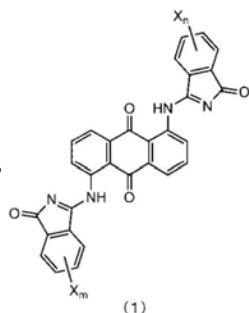
(54) 发明名称

黑色异吡啶酮颜料和着色剂

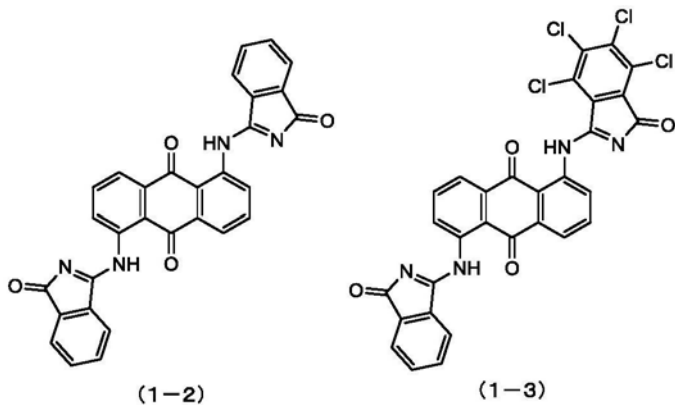
(57) 摘要

提供一种黑色度(着色力)高、耐热性等耐久性优异、具有新型骨架的红外线反射性的黑色异吡啶酮颜料。其为下述通式(1) (X分别独立地表示氯原子、溴原子或烷基, $8 \geq n+m \geq 0$) 所示的

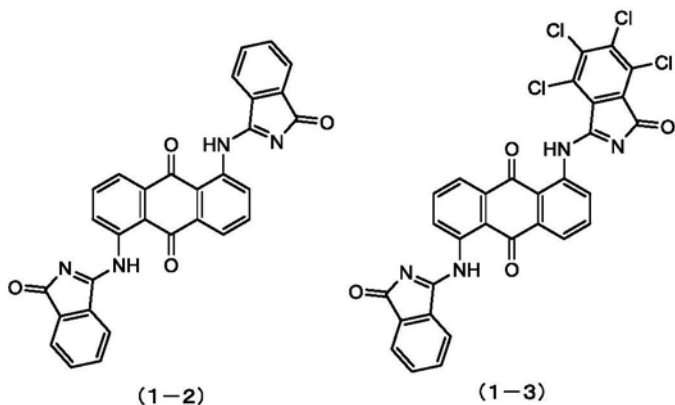
黑色异吡啶酮颜料。



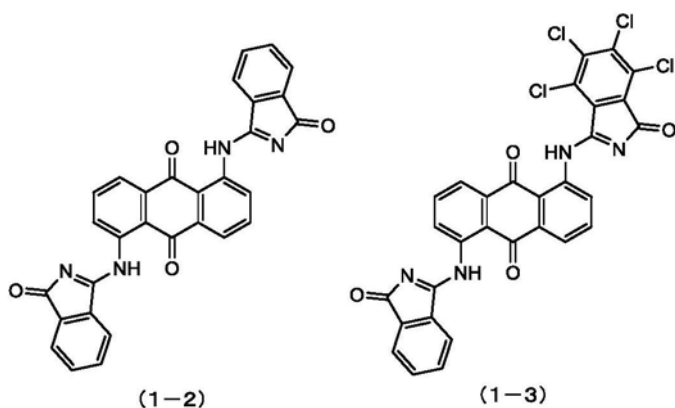
1. 一种滤色器用的黑色矩阵,其含有下述(1-2)或(1-3)所示的黑色异吡啶酮颜料,



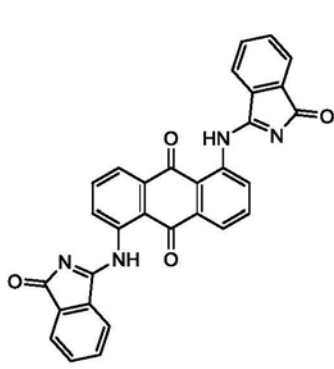
2. 一种遮光膜,其含有下述(1-2)或(1-3)所示的黑色异吡啶酮颜料,



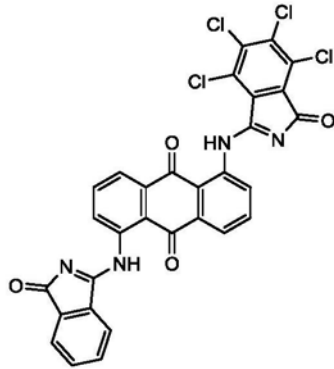
3. 一种激光树脂熔接所使用的塑料制品,其含有下述(1-2)或(1-3)所示的黑色异吡啶酮颜料,



4. 一种滤色器,其具备含有下述(1-2)或(1-3)所示的黑色异吡啶酮颜料的黑色矩阵,



(1-2)



(1-3)

。

黑色异吡啶酮颜料和着色剂

技术领域

[0001] 本发明涉及近红外线非吸收性的黑色异吡啶酮颜料、和使用其的着色剂。

背景技术

[0002] 以往,作为用于涂料、印刷墨、塑料用的着色剂等中的黑色颜料,炭黑系的颜料、氧化铁系的颜料等较为常见。这些黑色颜料吸收太阳光中的包括可见光区在内的全部光线,从而显示黑色。

[0003] 黑色颜料(特别是炭黑系的颜料)吸收可见光区(约380~780nm)的光而显示黑色,但是实际上也吸收包含对热贡献程度较大的800~1400nm的波长区的近红外区的光。因此,用上述黑色颜料着色后的物品存在暴露于太阳光时容易升温的课题。另外,作为用黑色颜料着色后的物品,近年来出现了滤色器用的黑色矩阵等精密制品。

[0004] 对于用来构成滤色器用的黑色矩阵的黑色颜料,为了防止薄膜晶体管的误动作而要求为电绝缘性。炭黑为电阻低的颜料。因此,作为黑色矩阵等制品中使用的着色材料,炭黑难以称之为合适材料,期望使用电绝缘性更优异的遮光性材料。作为相关的现有技术,对即使暴露于太阳光也不易升温、具有电绝缘性的黑色有机颜料进行了各种研究(专利文献1)。另外,提出了作为用于对高分子有机材料等进行着色的颜料的、具有特定结构的异吡啶酮化合物(专利文献2和3)。

[0005] 近年来,作为受瞩目的黑色有机颜料的其它用途,可列举用于形成激光树脂熔接时所用的塑料制品中所使用的着色剂。激光树脂熔接是如下方法:将激光透射性的树脂层和激光吸收性的树脂层组合,并且照射波长位于近红外区(例如800~1100nm)的激光,从而不使用粘接剂来熔接塑料制品彼此。截至目前,已经对用于形成这样的激光树脂熔接中所用的塑料制品的着色剂中的、黑色有机颜料进行了各种研究。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特表2007-522297号公报

[0009] 专利文献2:日本特开昭63-161062号公报

[0010] 专利文献3:日本特公昭57-019145号公报

发明内容

[0011] 发明要解决的问题

[0012] 但是,专利文献2和3所提出的异吡啶酮化合物为呈现黄色、橙色或橙红色的颜料,因此并不适合作为用于构成滤色器用黑色矩阵等的颜料。

[0013] 另外,作为激光透射性的树脂层中使用的着色材料,炭黑也难以称之为合适材料。因此,期望一种对近红外区波长的光的透射性更优异、并且具有对塑料制品进行着色的适应性(分散性、黑色度)的着色剂。

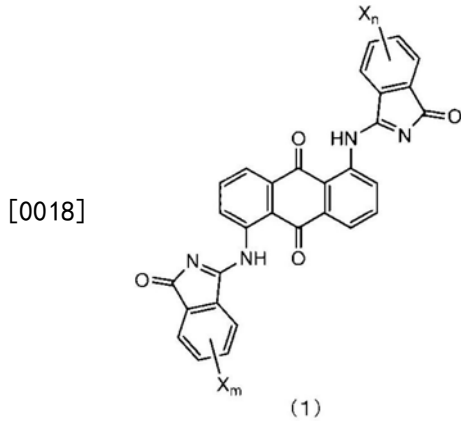
[0014] 本发明是鉴于这种现有技术所存在的问题作出的,其课题是提供黑色度(着色力)

高、耐热性等耐久性优异、具有新型骨架的红外线反射性的黑色异吲哚啉酮颜料。另外，本发明的课题是提供使用上述黑色异吲哚啉酮颜料的着色剂。

[0015] 用于解决问题的方案

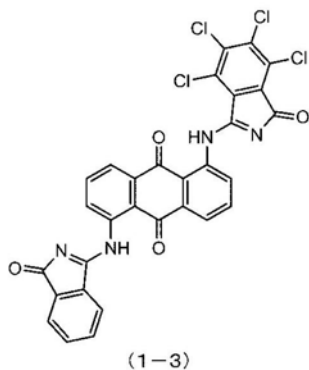
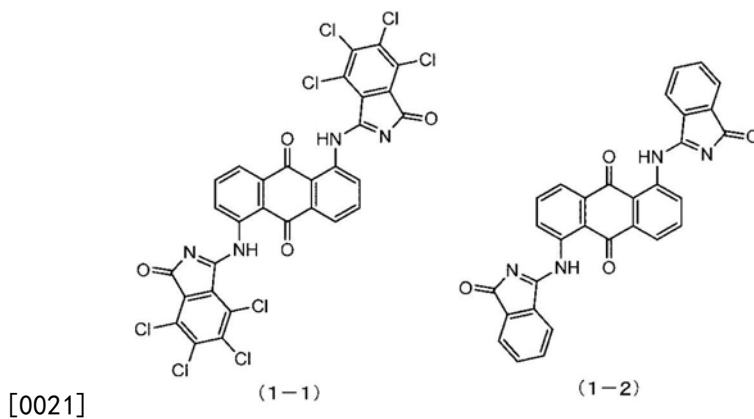
[0016] 即，本发明提供以下所示的黑色异吲哚啉酮颜料。

[0017] [1] 一种黑色异吲哚啉酮颜料，其如下述通式 (1) 所示。



[0019] (上述通式 (1) 中, X 分别独立地表示氯原子、溴原子或烷基, $8 \geq n+m \geq 0$)

[0020] [2] 根据上述 [1] 所述的黑色异吲哚啉酮颜料，其如下述式 (1-1)、(1-2) 或 (1-3) 所示。



[0022] [3] 根据上述 [1] 或 [2] 所述的黑色异吲哚啉酮颜料，其在醇酸/三聚氰胺烘烤 (烧き付け) 涂料中具有 240 以上的黑色度。

[0023] 进而，根据本发明，可提供以下所示的颜料着色剂。

[0024] [4] 一种着色剂，其含有上述 [1] ~ [3] 中任一项所述的黑色异吲哚啉酮颜料。

[0025] [5] 根据上述 [4] 所述的着色剂，其用于形成滤色器用的黑色矩阵或遮光膜。

[0026] [6]根据上述[4]所述的着色剂,其用于形成激光树脂熔接所使用的塑料制品。

[0027] 发明的效果

[0028] 根据本发明,可提供黑色度(着色力)高、耐热性等耐久性优异、具有新型骨架的红外线反射性的黑色异吲哚啉酮颜料。另外,根据本发明,可提供使用了该黑色异吲哚啉酮颜料的着色剂。

附图说明

[0029] 图1是用实施例1的颜料(1-1)形成的涂膜的可见-红外吸收光谱。

[0030] 图2是用实施例2的颜料(1-2)形成的涂膜的可见-红外吸收光谱。

[0031] 图3是用实施例3的颜料(1-3)形成的涂膜的可见-红外吸收光谱。

[0032] 图4是用比较例3的颜料(4)形成的涂膜的可见-红外吸收光谱。

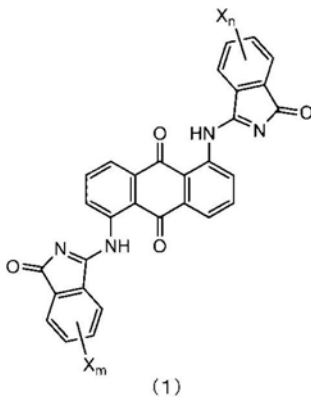
[0033] 图5是用比较例4的颜料(5)形成的涂膜的可见-红外吸收光谱。

具体实施方式

[0034] <黑色异吲哚啉酮颜料>

[0035] 以下对本发明的实施方式进行说明,但是,本发明不受以下的实施方式限定。本发明的黑色异吲哚啉酮颜料是具有下述通式(1)所示的结构(1)的颜料。以下对其详细情况进行说明。

[0036]



[0037] (上述通式(1)中,X分别独立地表示氯原子、溴原子或烷基, $8 \geq n+m \geq 0$)

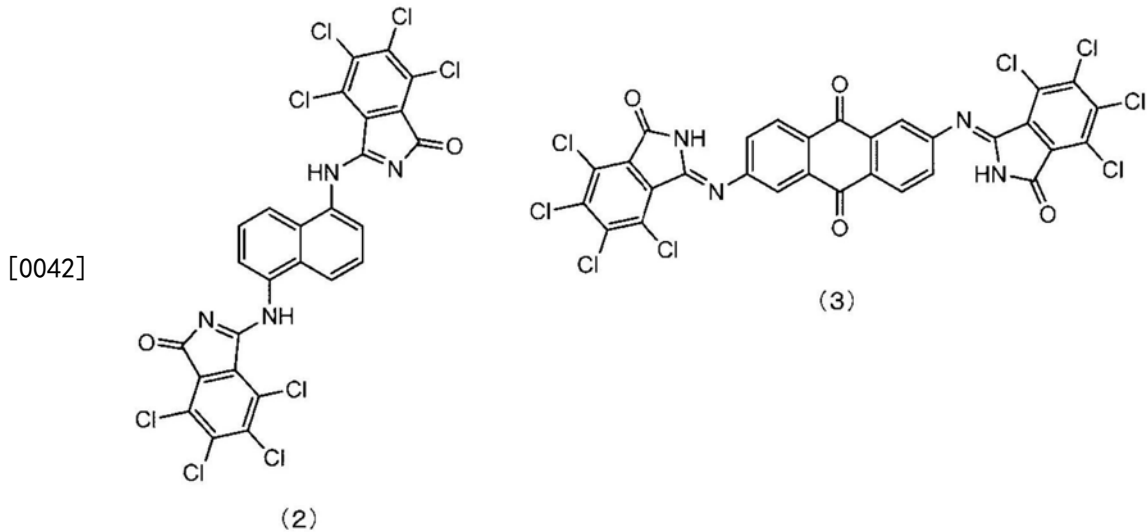
[0038] 通式(1)中,X所示的烷基优选任选具有支链的碳数1~6的低级烷基,进一步优选为碳数1~3的低级烷基。

[0039] 本发明的黑色异吲哚啉酮颜料的重要特征之一是具有通式(1)所示的结构。具有通式(1)所示的结构(1)的颜料具有与其它异吲哚啉酮系颜料相同或更好的颜料特性。另外,本发明的黑色异吲哚啉酮颜料在其结构中具有1,5-二氨基蒽醌骨架,因此显示特别的色调。

[0040] 通式(1)所示的颜料的色调与其它异吲哚啉酮系颜料不同。常见的异吲哚啉酮系颜料为具有黄~橙色的亮色颜料。与此相对地,通式(1)所示的颜料有效地吸收400~850nm的波长区的光,因此显示优异黑色度。

[0041] 本发明人们进行了深入研究,结果获知,下述式(2)所示的具有1,5-二氨基萘骨架的化合物和下述式(3)所示的具有2,6-二氨基蒽醌骨架的化合物不呈现黑色。另外我们推测,通式(1)所示的颜料由于在蒽醌的羰基氧与氨基的氢之间形成分子内氢键、形成平面结

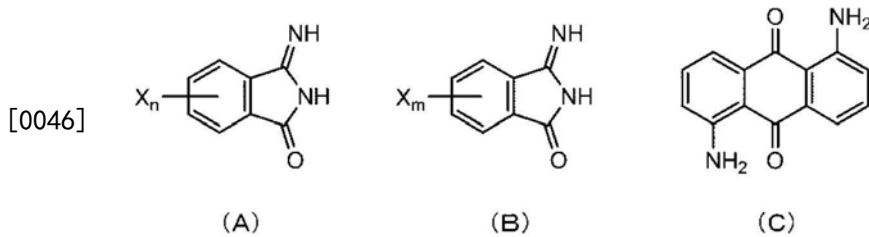
构。因此,形成牢固的分子间 π - π 相互作用,吸收直至长波长区的光。



[0043] 另外,通式(1)所示的颜料在深色时呈现 $h^* = 270 \sim 290$ ($L^*C^*h^*$ 色度体系)的蓝黑色。近年来,各种领域中均要求提高设计性。例如,对黑色要求具有高级感的蓝黑色。本发明的黑色异吲哚啉酮颜料作为漆黑性高的黑色颜料是合适的。

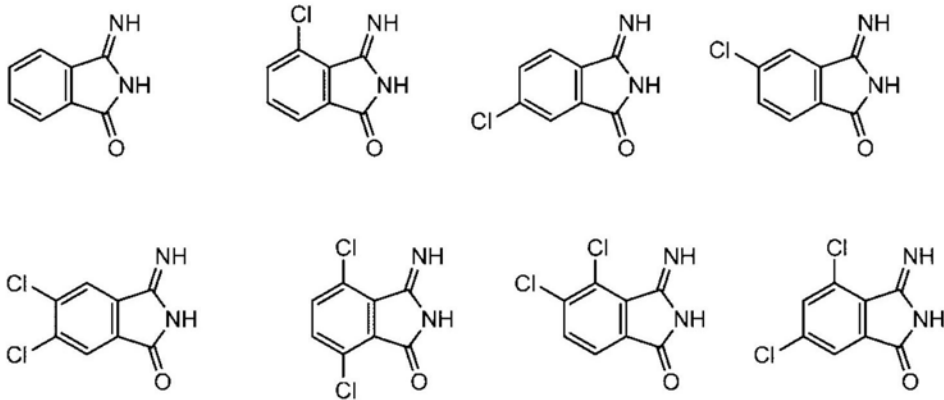
[0044] (黑色异吲哚啉酮颜料的制造方法)

[0045] 本发明的黑色异吲哚啉酮颜料例如可以如下制造:使下述通式(A)所示的化合物和下述通式(B)所示的化合物与下述式(C)所示的化合物在非活性溶剂中反应,从而制造。

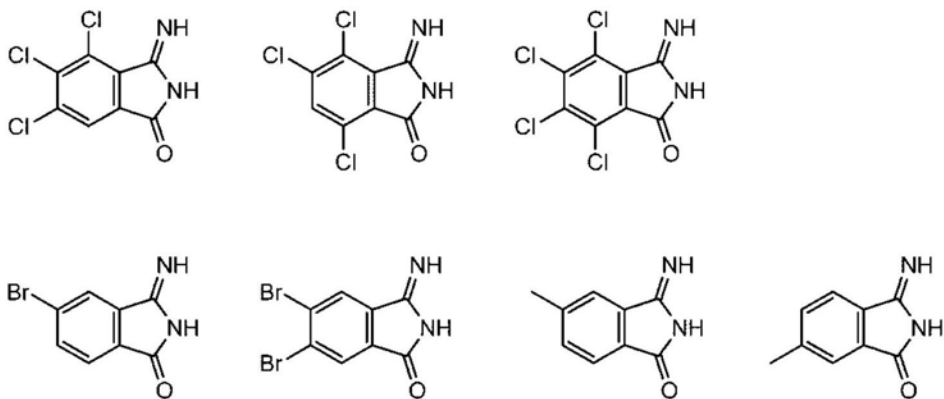


[0047] (上述通式(A)和(B)中,X分别独立地表示氯原子、溴原子或烷基, $8 \geq n+m \geq 0$)

[0048] 作为通式(A)和(B)所示的3-亚氨基异吲哚啉酮-1-酮类的具体例子,可列举下述式所示的化合物。可以按照公知的方法由酸酐合成这些化合物。



[0049]



[0050] 具有异吲哚啉酮结构的上述化合物容易水解,因此优选使用疏水性溶剂作为非活性溶剂。作为疏水性溶剂的具体例子,可列举:正己烷、正庚烷、环己烷、甲基环己烷、乙基环己烷、2-甲基戊烷等脂肪族烃;甲苯、二甲苯、氯苯、二氯苯、硝基苯、氯代萘等芳香族烃。需要说明的是,使用氯苯、二氯苯、硝基苯、氯萘等溶解力高、高沸点的溶剂时反应顺利地进行了,故而优选。

[0051] 反应温度优选设为100~140℃。当在低于100℃的温度下反应时,容易生成较多的单取代物,有时目标化合物的收率下降。需要说明的是,以酸作为催化剂而共存时,反应更顺利地进行了,故而优选。

[0052] 通过在非活性溶剂中进行在150~200℃下加热搅拌的颜料化处理,从而使得到的颜料的黑色度提高,故而优选。作为非活性溶剂的具体例子,可列举二甲苯、二氯苯、硝基苯、氯代萘等芳香族烃。

[0053] <着色剂>

[0054] 本发明的着色剂含有上述黑色异吲哚啉酮颜料。例如,可以通过使上述黑色异吲哚啉酮颜料包含(分散)于液体分散介质或固体分散介质中,来得到作为着色组合物的着色剂。即,可以根据着色对象、用途和使用方法等,将包含黑色异吲哚啉酮颜料的颜料成分分散于液体分散介质而制成液态的组合物,也可以将其分散于固体分散介质而制成固体的组合物。

[0055] 在分散于液体分散介质、固体分散介质等分散介质中的颜料成分可以使用除了黑色异吲哚啉酮颜料以外的其它颜料。即,分散介质中既可以仅分散黑色异吲哚啉酮颜料来作为颜料成分,也可以分散包含黑色异吲哚啉酮颜料和其它颜料的颜料成分。作为其它颜

料,可以使用彩色颜料、白色颜料、其它黑色颜料和体质颜料等。可以根据作为目标色彩来使用单独一种或将两种以上组合使用。通过使其它颜料与黑色异吲哚啉酮颜料一起分散于分散介质中,从而可以得到能够进行暗色的彩色着色、无彩色的着色和黑色着色的着色剂。

[0056] 着色剂中的黑色异吲哚啉酮颜料的含量根据用途适当设定即可,没有特别限定。具体而言,可以以着色剂的总质量为基准,将着色剂中的黑色异吲哚啉酮颜料的含量设为1~50质量%左右。

[0057] 本发明的着色剂含有黑色度(着色力)高、耐热性等耐久性优异的黑色异吲哚啉酮颜料。因此,本发明的着色剂作为用于形成滤色器用的黑色矩阵或遮光膜的着色剂是有用的。进而,本发明的着色剂作为用于形成激光树脂熔接所用的塑料制品的着色剂也是有用的。

[0058] 实施例

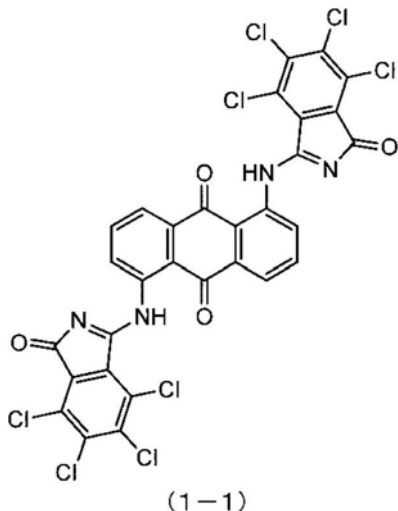
[0059] 以下基于实施例对本发明进行具体说明,但本发明不限于这些实施例。需要说明的是,实施例、比较例中的“份”和“%”在无特别声明时为质量基准。

[0060] <颜料的制造>

[0061] (实施例1) 黑色异吲哚啉酮颜料(1-1)的制造

[0062] 向硝基苯130份中加入1,5-二氨基蒽醌4.8份、3-亚氨基-4,5,6,7-四氯异吲哚啉酮12.5份和对甲苯磺酸一水合物8.4份,在130℃下加热3小时。趁热过滤,用甲醇和水清洗后,在80℃下干燥,得到下述式(1-1)所示的颜料(1-1)11.6份。利用MALDI进行质谱分析,结果检测到772的峰。

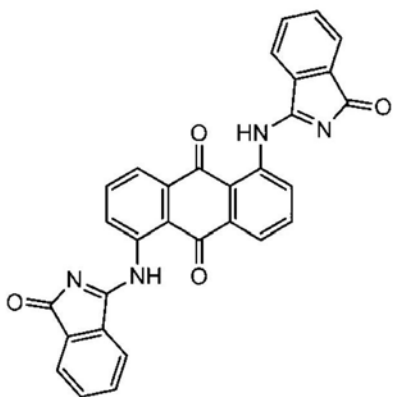
[0063]



[0064] (实施例2) 黑色异吲哚啉酮颜料(1-2)的制造

[0065] 使用3-亚氨基异吲哚啉酮6.1份代替3-亚氨基-4,5,6,7-四氯异吲哚啉酮,除此以外与上述实施例1同样地得到下述式(1-2)所示的颜料(1-2)4.9份。利用MALDI进行质谱分析,结果检测到496的峰。

[0066]

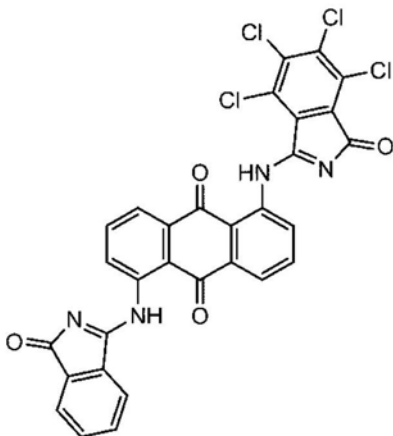


(1-2)

[0067] (实施例3) 黑色异吲哚啉酮颜料(1-3)的制造

[0068] 使用3-亚氨基-4,5,6,7-四氯异吲哚啉酮6.0份和3-亚氨基异吲哚啉酮3.0份代替3-亚氨基-4,5,6,7-四氯异吲哚啉酮,除此以外与上述实施例1同样地得到下述式(1-3)所示的颜料(1-3)、式(1-1)所示的颜料(1-1)与式(1-2)所示的颜料(1-2)的混合物8.6份。利用MALDI进行质谱分析,结果检测到496、634和772的峰。

[0069]

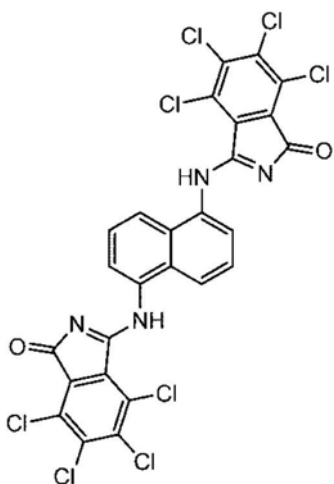


(1-3)

[0070] (比较例1) 橙色异吲哚啉酮颜料(2)的制造

[0071] 参照专利文献3的记载合成了下述式(2)所示的颜料(2)。合成的颜料(2)呈现橙色。

[0072]

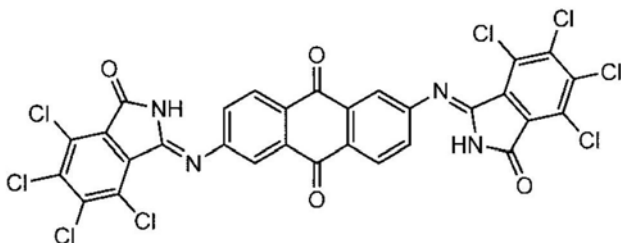


(2)

[0073] (比较例2) 橙色异吲哚啉酮颜料 (3) 的制造

[0074] 使用2,6-二氨基蒽醌代替1,5-二氨基蒽醌,除此以外与上述实施例1同样地得到下述式(3)所示的颜料(3) 12.2份。利用MALDI进行质谱分析,结果检测到772的峰。

[0075]



(3)

[0076] (比较例3和4)

[0077] 将以下所示的市售颜料分别作为比较例3的颜料(4)和比较例4的颜料(5)。

[0078] • 比较例3(颜料(4)):商品名“CHROMOFINE BLACK A1103”(大日精化工业株式会社制)

[0079] • 比较例4(颜料(5)):商品名“炭黑#45B”(三菱化学株式会社制)

[0080] <评价>

[0081] (1) 涂料试验

[0082] 按照以下所示的配方来配混各成分,使用涂料调节机分散90分钟而制备涂料(深色涂料)。用涂抹器(3密耳)将制备的涂料在展色纸上展色后,在140℃烘烤30分钟而形成涂膜。

[0083] • 颜料:1.5份

[0084] • 商品名“Super Beckamine J-820”(*1):8.5份

[0085] • 商品名“Phthalkyd 133~60”(*2):17.0份

[0086] • 二甲苯/1-丁醇(2/1(质量比))混合溶剂:5.0份

[0087] (*1) 丁基化三聚氰胺树脂(Dainippon Ink and Chemicals, inc.制)

[0088] (*2) 椰油的短油度醇酸树脂(日立化成株式会社制)

[0089] (黑色度、色相角度、亮度和饱和度)

[0090] 使用分光光度计(商品名“U-4100”、Hitachi High-Technologies Corporation

制)测定上述“涂料试验”所形成的涂膜的可见-红外吸收光谱。将测定出的可见-红外吸收光谱示于图1~5。另外,按照常规方法测定CIE三色刺激值(X、Y、Z),测定和计算涂膜的黑色度、色相角度、亮度和饱和度。将结果示于表1。

[0091] 如图4所示,用比较例3的颜料(4)形成的涂膜从680nm附近起至长波长侧反射率急剧上升。但是,在吸收可见光区、即400~700nm的波长区的光时上升较快,因此黑色度不足。另外,如图5所示,用比较例4的颜料(5)形成的涂膜吸收直至~2500nm的较宽波长区的光,完全不显示红外线反射性。与此相对地,如图1~3所示,用实施例1~3的颜料(1-1)、(1-2)和(1-3)形成的涂膜均衡地吸收可见光区的光,并且连500~800nm附近的波长区的光也无遗漏地吸收,因此可知显示较高的黑色度。进而还可知,用实施例1~3的颜料(1-1)、(1-2)和(1-3)形成的涂膜显示出良好的红外线反射性。

[0092] (红外线反射性)

[0093] 测定上述“涂料试验”中形成的涂膜的红外线反射率,按照以下所示的评价基准评价红外线反射性。将结果示于表1。

[0094] ○:1300nm的红外线反射率为30%以上

[0095] ×:1300nm的红外线反射率小于30%

[0096] (耐热性)

[0097] 对于各颜料,进行热重测定和差热分析(TG-DTA)。然后计算350℃下的重量减少率,按照以下所示的评价基准评价耐热性。将结果示于表1。

[0098] ○:350℃下的重量减少率为10%以下

[0099] ×:350℃下的重量减少率大于10%

[0100] 表1:评价结果(1)

	颜料	颜色	黑色度	色相角度	亮度	饱和度	红外线反射性	耐热性
[0101] 实施例 1	(1-1)	黑色	254	291	2.7	3.5	○	○
实施例 2	(1-2)	黑色	278	34	1.4	0.5	○	○
实施例 3	(1-3)	黑色	246	319	3.1	2.7	○	○
比较例 3	(4)	黑色	223	27	4.1	2.8	○	×
比较例 4	(5)	黑色	236	291	3.0	0.3	×	○

[0102] (2) 塑料着色试验

[0103] 按照以下所示的配方来配混各成分,并且使用注射成型机(日精树脂工业株式会社)进行注射成型,制作成型板(具有厚度1mm的部分和厚度2mm的部分的板)。

[0104] • 颜料:8份

[0105] • 商品名“SUMIPEX LG”(*1)800份

[0106] • 商品名“硬脂酸镁”:2份

[0107] (*1)PMMA树脂(住友化学株式会社制)

[0108] (颜色(黑色度))

[0109] 目视确认所制作的成型板的颜色(黑色度)。将结果示于表2。

[0110] (分散性)

[0111] 将成型板热压,得到薄片(厚度100 μm)。使用显微镜(KEYENCE CORPORATION制)观察所得到的薄片,按照以下所示的评价基准评价分散性。将结果示于表2。

[0112] ○:观察不到颜料的颗粒。

[0113] ×:观察到颜料的颗粒。

[0114] (激光熔接性)

[0115] 作为激光吸收性的树脂层,准备含有炭黑的树脂成型板(厚度1mm)。将上述成型板(厚度1mm)作为激光透射性的树脂层,将这2片板层叠并用夹子夹住而固定。使用激光装置(商品名“LP-Z”、Panasonic Corporation制、3D控制FAYb激光打标机)对2片板进行熔接。观察熔接后的板,按照以下所示的评价基准评价激光熔接性。将结果示于表2。

[0116] ○:去除夹子并上拉也保持熔接状态。

[0117] ×:去除夹子并上拉。则2片板分离。

[0118] 表2:评价结果(2)

[0119]

	颜料	颜色(黑色度)	分散性	激光熔接性
实施例1	(1-1)	蓝黑色	○	○
实施例2	(1-2)	蓝黑色	○	○
实施例3	(1-3)	蓝黑色	○	○
比较例3	(4)	红黑色	×	○

[0120] 产业上的可利用性

[0121] 本发明的黑色异吡啶酮颜料在黑色矩阵等要求高黑色度的用途中 useful。另外,由于近红外区的光的反射率高,因此作为无法应用炭黑等颜料的热线反射性的黑色颜料有用。

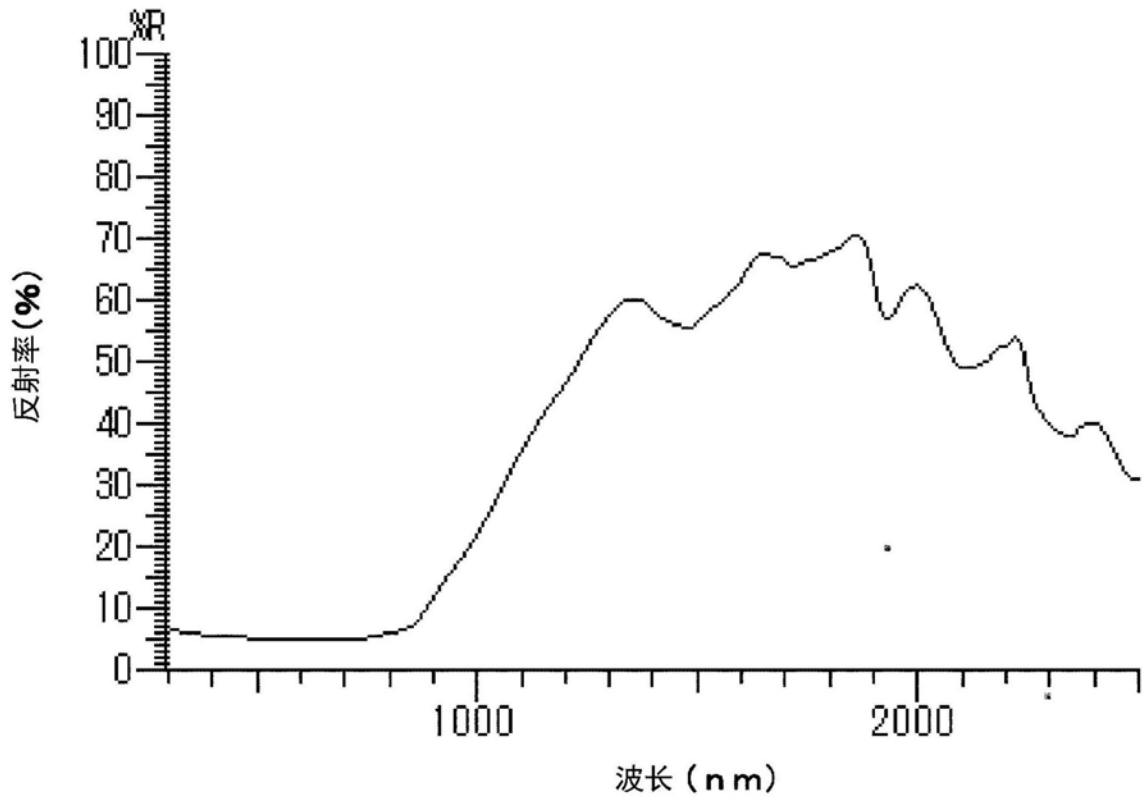


图1

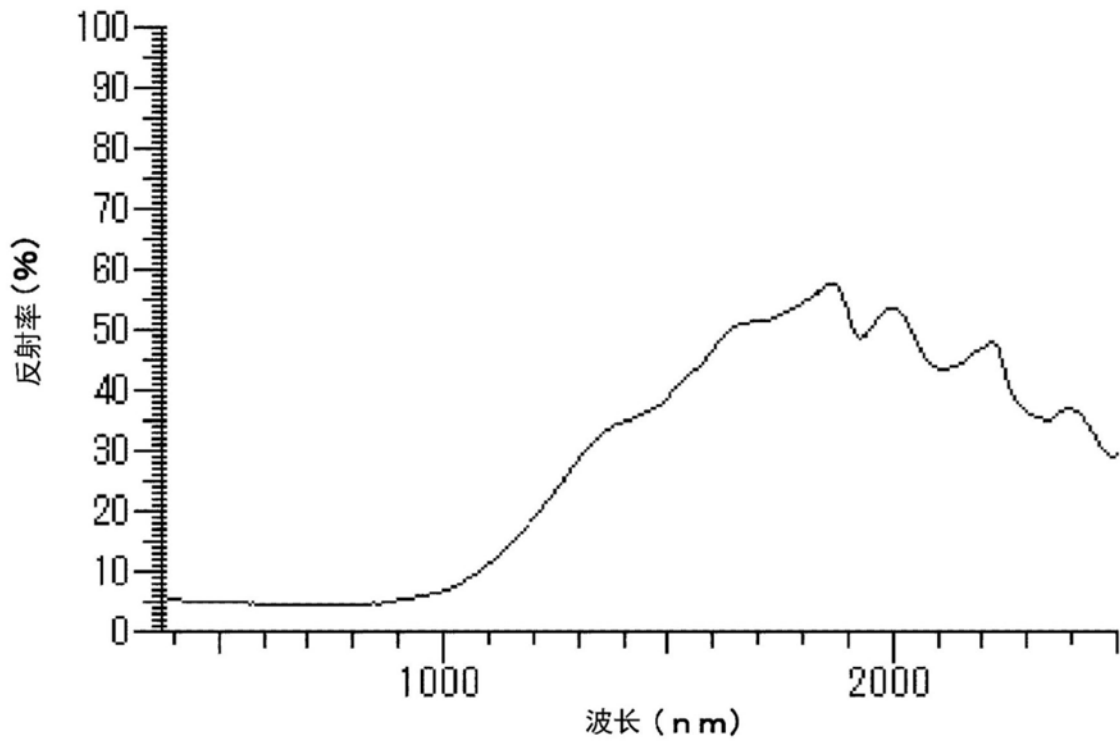


图2

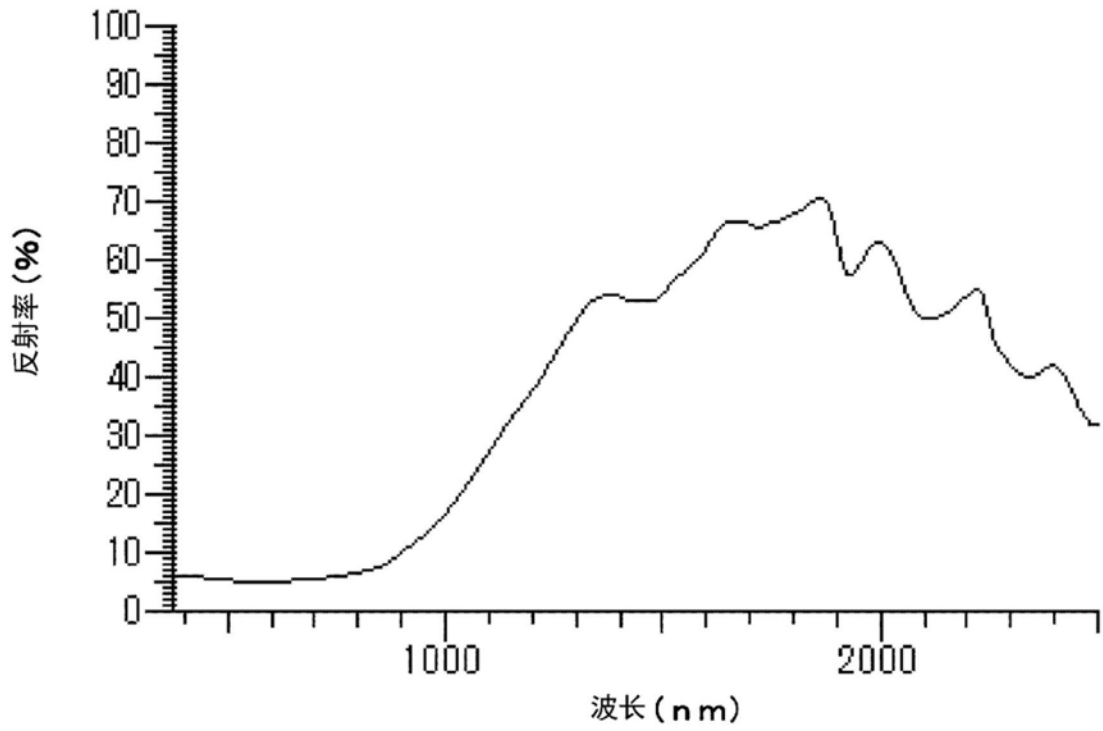


图3

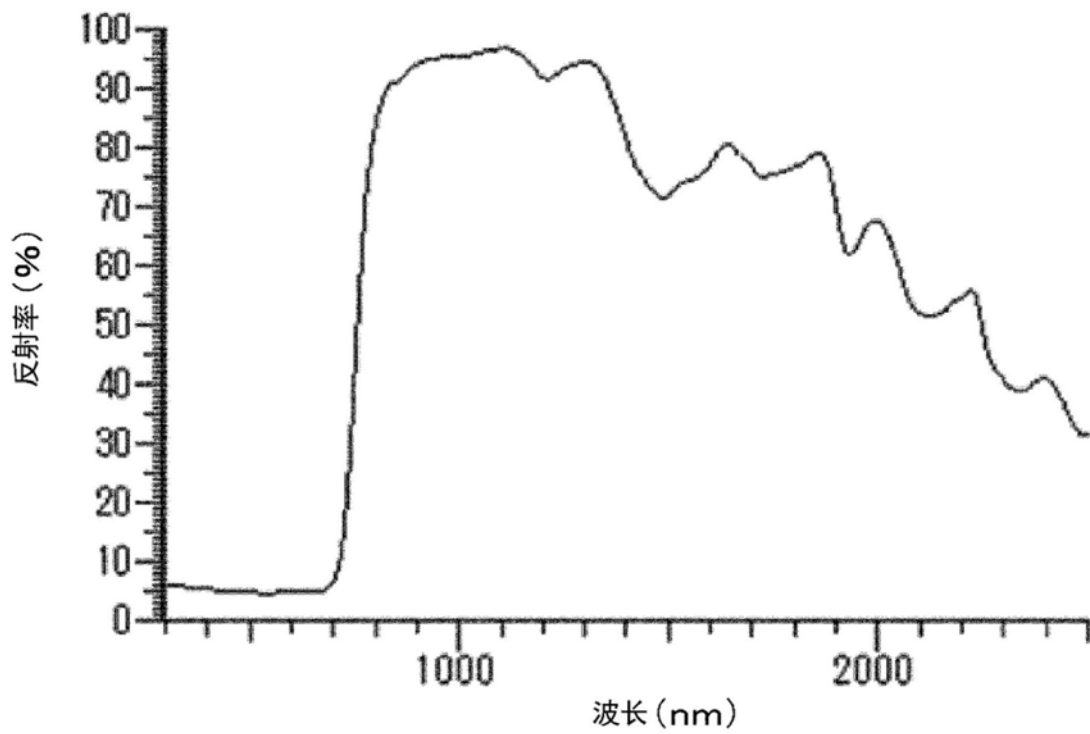


图4

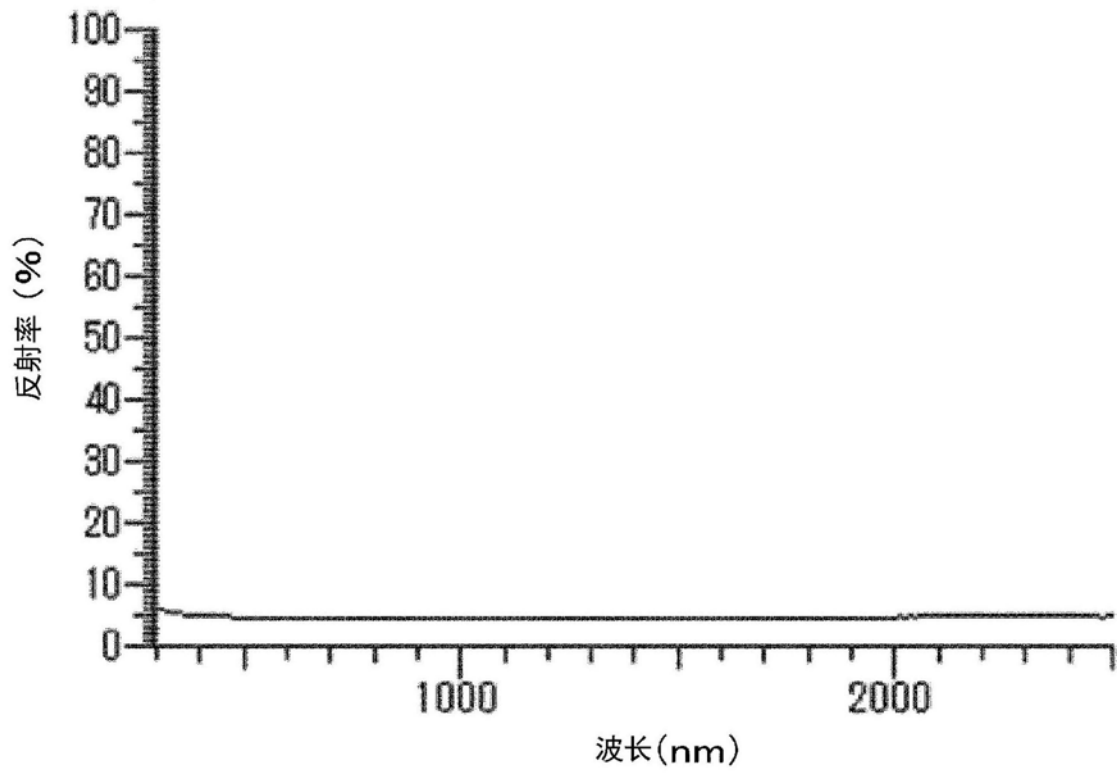


图5