

P.R.176 颜料的制法研究

史庆乐

双乐颜料股份有限公司 江苏 泰州 225722

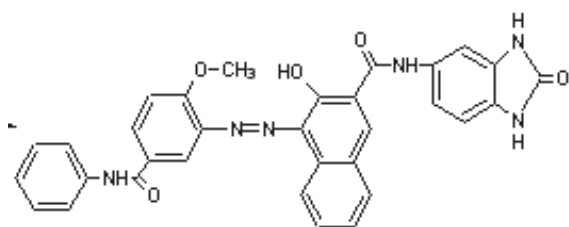
摘要：本文以红色基 KD 贝司和 AS-BI 为原料，用重氮化及偶合法制备 P.R.176 颜料粗品及其颜料化方法优化。系统研究了回流时间，温度，介质，助剂等因素对颜料收率的影响，确定最佳工艺条件，使颜料红 176 成品的收率达到 95.08%。优化颜料化工艺，减少 DMF 的用量。

关键词：苯并咪唑酮 AS-BI 色基 P.R.176 颜料化

一、苯并咪唑酮颜料红简介及 P.R.176 颜料用途

苯并咪唑酮类颜料是属于高档类有机颜料系列，它具有色光鲜艳，生产工艺简单，优异的应用性能，着色强度高特点由于颜料分子中含有环状酰胺基的苯并咪唑酮通过相邻分子间形成氢键，改变了分子聚集状态，使颜料具有更高的熔点，可明显降低在溶剂中得溶解度，使之具有优异的耐光、耐候牢度、耐溶剂性、耐迁移性及耐热稳定性。

本文主要讲的是 P.R.176 颜料，该颜料给出比 P.R.187 及 208 更蓝光、比 P.R.185 稍带黄光的蓝光红色，色相角为 2.1 度 (1/3SD, HDPE)。在软质 PVC 中有优良的耐迁移性，耐光为 6—7 级 (1/3SD)，耐热达 200，用于电缆与合成皮革着色；透明型聚合苯乙烯着色在 280 下稳定；用于层压塑料膜装饰印墨，色光符合四色印墨标准；在聚丙烯腈原浆着色耐光为 6—7 级；亦用于聚丙烯的原浆着色，耐热为 300 /1min (1/3SD)。其结构式如下所示：



二、实验方法

合成方法与步骤

1. 重氮组分

将 10.0g 的红色基 KD 贝司溶于 50ml 水中，加入 2ml4%EDTA 搅拌均匀后，加入 25g (1+1) 的盐酸溶液，搅拌溶解完全，加入 50g 冰冷却，冰浴将温度保持 0-5 度，加入 14.5g 的亚硝酸钠溶液 (20%)，使亚硝酸微过量，淀粉碘化钾试纸微红，搅拌 60 分钟重氮结束后加入冰醋酸 2.6g，

搅拌过滤，待用。

2. 偶合组分

将 13.4g 的 AS-BI 加到 60ml 水中，加入 2ml4%EDTA 搅拌均匀后加入 20.4g 氢氧化钠溶液 (24%) 使其溶解 (氢氧化钠量视 ASBI 溶解情况而定)，再补加水使得与重氮液的体积相当，过滤待用。

3. 底水

在 200ml 的水中加入 2mlEL-20 (4%) 待用。

4. 偶合

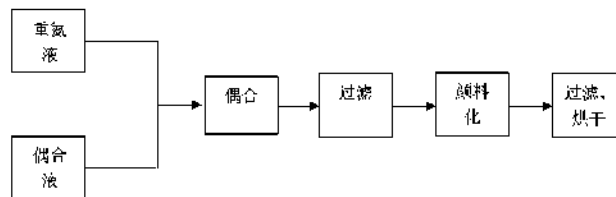
将重氮组分和偶合组分在 1-1.5 小时内向底水中滴加，过程控制 PH 保持 6.5-7.5，同时保证重氮盐不过量，H 酸钠盐不变红，温度控制在 15-20 度，保持反应 1 小时，反应完毕后，90-95 度保温 1 小时，热过滤，水洗至中性，滤饼待用。

5. 颜料化

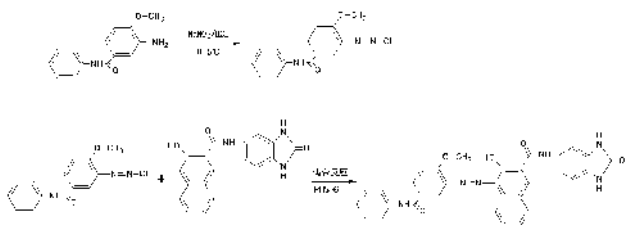
按颜料粗品重量：水：DMF=1:5:12，将湿的颜料粗品和溶剂加入反应釜中，常温打浆 30min，80 保温 1h，后搅拌升温至回流温度 (120)，保温 4h。后趁热过滤，水洗至中性，烘干。

三、结果与讨论

以 2-甲基-4-甲氨基磺酰基-5-甲基苯胺和 AS-BI 为原料，用重氮化及偶合法制备 P.R.176。实验过程描述：



反应方程式：



3.1 适合反应温度的确定

按照上述的实验方法，重氮化温度进行不同的改变，分别为 0-5，10-15，15-20 三组试验温度进行对比。试验结果见表 1

表 1 温度对重氮化反应的影响

重氮温度	重氮液的清澈程度	重氮液的滤渣多少
0-5	清澈透明	几乎没有
10-15	浑浊不很透明	有点
15-20	浑浊出现微小颗粒	出现大量

由表 1 可以看出重氮化的温度要控制在 0-5 的时候效果最好，副反应少，收率高。

3.2 适合的偶合 PH 值的确定

偶合 PH 值直接影响着产品的质量及形成时的晶型。为了找到合适偶合 PH 值范围，现做以下实验，偶合时分别在 3 种不同的酸碱度下进行，偶合 PH 值分别为 5-6,6.5-7.5,8-9 三组实验其余条件不变，其实验结果如表 2

表 2 PH 值对偶合的影响

偶合 PH 值	过滤的速度及滤液情况	粗品的情況
5-6	较快滤液澄清显酸性	收率高，但色相差
6.5-7.5	较快显中性易处理	收率高，色相好
8-9	较慢，滤液浑浊难处理	收率低，色相好

由表 2 可以看出 PH 值对偶合的影响比较大，对以后生产过程中所产生的污水治理至关重要。由表我们可以得出 PH 值在 6.5-7.5 时偶合条件最优。

3.3 适合溶剂进行颜料化的确定

由于得到的粗品不具有颜料的性能所以我们必须对其进行颜料化处理，选择了溶剂回流的处理方式来进行。现选择 3 种溶剂进行比较，二甲基亚砜，异丁醇，N,N-二甲基甲酰胺，其余步骤不变，得出实验结果如下表 3

表 3 不同溶剂进行颜料化效果

溶剂名称	色相	着色力
二甲基亚砜	微暗	<90%
异丁醇	较深红	>105%
N,N-二甲基甲酰胺	相似	100%

由表 3 可知，DMF 颜料化效果最好，得到的产品色相鲜红，着色力高，墨色好。而二甲基亚砜得到的产品色相暗，着色力低，墨色差，异丁醇得到的产品色相深红，着色力较高，墨色暗。所以得出 N,N-二甲基甲酰胺是理想中得回流溶剂。

3.4 在 DMF 颜料化过程中温度确定

在 DMF 颜料化过程中通过不同温度不同时间取样，进行相互比较研究颜料化时间长短对产品颜料红得影响，所以

把颜料化过程分几段分别取样，具体取样温度的如表 4.

表 4.DMF 不同温度颜料化的效果

颜料化温度	色相	着色力	墨色
80	较深	强	深
100	↓ 稍深	↓ 弱	↓ 浅
120			
140			

P.R.176 颜料化程度相对 P.R.185 要困难点，由表 4 可得：随着温度的升高，着色力渐弱，墨色变浅，色相越接近，和标准进行比较可以看出合适温度为 120。

3.5 颜料化过程中 DMF 比例确定

在颜料化过程中通过不同的 DMF 比例取样，时间定为 4 小时，常压下回流，温度 120，进行相互比较，掌握 176 颜料的颜料化减少 DMF 变化规律。具体比例如表 5

表 5 不同的 DMF 比例看颜料化效果

干品：水：DMF	色相	着色力	墨色
1:5:12	近似	105%	微暗
1:5:6	较暗淡	100%	微暗
1:7:7	相不一致	110%	较暗

由表 5 可以得出 DMF 的比例减少，颜料化效果变差，到 1:7:7 几乎不好进行颜料化处理，1:5:6 进行的颜料化产品比较暗淡，性能不好，所以综合考虑，选择 1:5:12 的比例来进行颜料化处理。

3.6 颜料化过程中用水替代 DMF 颜料化

由于生产中用 DMF 进行颜料化会产生大量废水，而且由于存在 DMF 会很难处理，所以尝试在高温高压下进行水相颜料化处理，得出结果如下表 6

表 6 高温高压水相颜料化

温度	色相	着色力
140	较暗	相不一致
160	较暗	相不一致

从表 6 可以看出低温低压达不到理想的效果，所以有可能温度还要往上提，由于实验反应釜的限制，承压能不够，无法试验，暂时还是用 DMF 进行回流处理。以后改进方案，可以在反应釜中加助剂和少量的溶剂试试。

结论

通过上述实验组验证以红色基 KD 贝司和 AS-BI 为原料，用重氮化及偶合法制备 P.R.176 颜料的最佳条件为：重氮化温度为 0-5，偶合时采用 NaOH 与 HAc 组成的缓冲液控制 PH 为 6.5-7.5 之间，颜料化采用 DMF 在 120 下进行回流，最终成品的收率为 95.08%，色光、色力与标准近似。

本制备方法的优点在于，所偶合过程产生的废水易处理，PH 值在中性，所得粗品颜料比传统工艺具有非常高的纯度和收率，颜料化得出的产品可以很容易得到色光鲜艳、

着色力高的颜料。但美中不足的是颜料化过程中是用 DMF 回流制的，所产生的废水难处理和回收利用，下期工作重点是寻求溶剂替代甚至水相颜料化。

参考文献：

[1] 吕凤. 颜料红 176 的合成和颜料化过程的探讨. 科技资讯, 2006-04-13.
[2] Oleksandr, Buluy; Natalie, Aryasova; Oleksandr, Tereshchen

ko; Yuriy, Kurioz; Vassili, Nazarenko. Optical and X-ray scattering studies of the electric field-induced orientational order in colloidal suspensions of pigment nanorods. Journal of Molecular Liquids. 2018-06-05.

[3] Nethra S. Ankam; Vishal Kancherla; Stanley R. Jacobs. PR176. Archives of Physical Medicine and Rehabilitation. 2006-06-15.