



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02803656.5

[43] 公开日 2004 年 3 月 24 日

[11] 公开号 CN 1484679A

[22] 申请日 2002.1.31 [21] 申请号 02803656.5

[30] 优先权

[32] 2001. 2. 10 [33] DE [31] 10106147. 1

[86] 国际申请 PCT/EP02/00979 2002. 1. 31

[87] 国际公布 WO02/064680 德 2002. 8. 22

[85] 进入国家阶段日期 2003. 7. 11

[71] 申请人 科莱恩有限公司

地址 德国美因河畔法兰克福

[72] 发明人 J·威伯 G·威尔克

K·布莱克塞 E·迪茨

[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

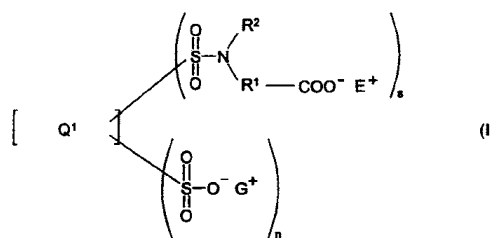
代理人 刘明海

权利要求书 4 页 说明书 24 页

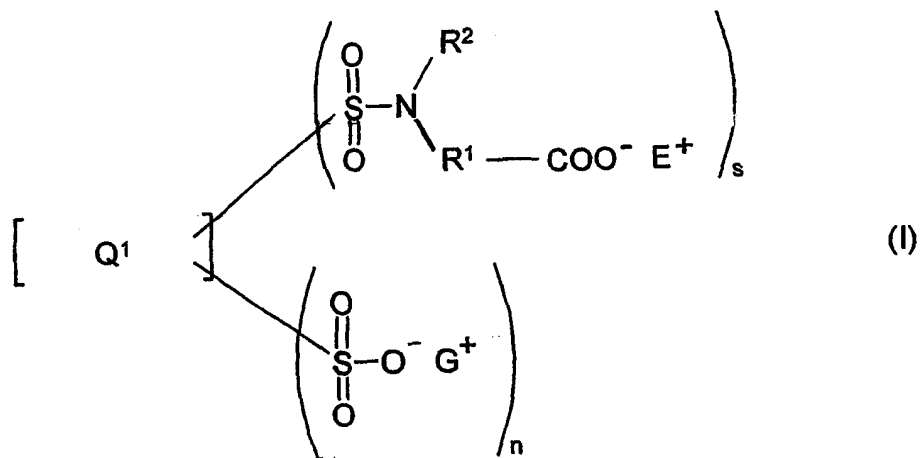
[54] 发明名称 酸颜料分散剂和颜料制剂

[57] 摘要

本发明涉及通式 (I) 的新型颜料分散剂, 其中 Q¹ 是选自萘环酮, 喹吡啶酮, 喹吡啶酮醌, 二苯并 [cd, jk] 茚 - 5, 10 - 二酮, 阴丹酮, 二噁嗪, 二酮吡咯并吡咯, 靛, 硫靛, 噻嗪靛, 异二氢吲哚, 异吲哚啉酮, 皮葱酮, 异紫葱酮, 黄烷士酮或葱噻啶颜料的有机颜料的基团; s 是数 1 - 5; n 是数 0 - 4; s 和 n 的总和是 1 - 5; 并涉及颜料制剂。所述颜料制剂其特征在于包含至少一种有机颜料和一种具有结构式 (I) 的颜料分散剂, 其中 Q¹ 是选自酞菁, 偶氮, 苯并咪唑啉酮, 双偶氮缩合, 萘环酮, 喹吡啶酮, 喹吡啶酮醌, 二苯并 [cd, jk] 茚 - 5, 10 - 二酮, 阴丹酮, 二噁嗪, 二酮吡咯并吡咯, 靛, 硫靛, 噻嗪靛, 异二氢吲哚, 异吲哚啉酮, 皮葱酮, 异紫葱酮, 黄烷士酮或葱噻啶颜料的有机颜料的基团。



1. 通式(I)的颜料分散剂



其中Q¹是选自萘环酮, 喹吡啶酮, 喹吡啶酮醌, 二苯并[cd, jk]芘-5, 10-二酮, 阴丹酮, 二噁嗪, 二酮吡咯并吡咯, 靛, 硫靛, 噻嗪靛, 异二氢吲哚, 异吲哚啉酮, 皮葱酮, 异紫葱酮, 黄烷士酮或葱噻啶颜料的有机颜料的基团;

s是数1-5;

n是数0-4;

s和n的总和是1-5;

R¹是具有1-20个碳原子的二价支化或未支化, 饱和或不饱和, 脂族烃基团, 或C₅-C₇-环亚烷基基团, 或具有1, 2或3个芳族环的二价芳族基团, 所述环有可能是稠合形式或通过键连接, 或具有1, 2或3个环的包含1, 2, 3或4选自O, N和S的杂原子的杂环基团, 或其组合; 其中前述烃, 环亚烷基, 芳族和杂芳族基团有可能被1, 2, 3或4个选自OH, CN, F, Cl, Br, NO₂, CF₃, C₁-C₆-烷氧基, S-C₁-C₆-烷基, NHCONH₂, NHC(NH)NH₂, NHCO-C₁-C₆-烷基, C₁-C₆-烷基, COOR²⁰, CONR²⁰R²¹, NR²⁰R²¹, SO₃R²⁰或SO₂-NR²⁰R²¹的取代基取代, 其中R²⁰和R²¹是相同的或不同的且是氢, 苯基或C₁-

C₆-烷基；

R²是氢, HR¹或R¹-COO⁻E⁺

E⁺和G⁺相互独立地是H⁺或选自化学元素周期表的主族1-5或过渡族1或2或4-8的金属阳离子M^{m+}的当量M^{m+}/m, m是1, 2或3; 铵离子N⁺R⁹R¹⁰R¹¹R¹²,

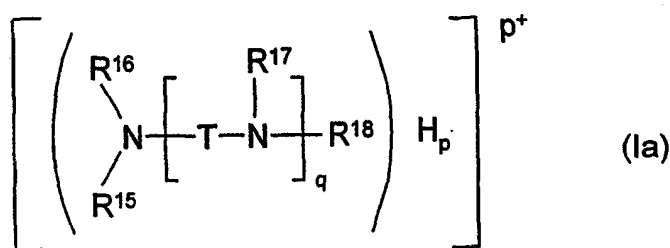
其中取代基R⁹, R¹⁰, R¹¹和R¹²相互独立地分别为氢原子, C₁-C₃₀-烷基, C₂-C₃₀-链烯基, C₅-C₃₀-环烷基, 苯基, (C₁-C₈)-烷基-苯基, (C₁-C₄)-亚烷基-苯基, 或具有结构式-[CH(R⁸⁰)-CH(R⁸⁰)-O]_k-H的(聚)亚烷基氧基基团, 其中k是数1-30且两个基团R⁸⁰相互独立地是氢, C₁-C₄-烷基或, 如果k>1, 其组合;

和其中作为R⁹, R¹⁰, R¹¹, 和/或R¹²的烷基, 链烯基, 环烷基, 苯基或烷基苯基可被氨基, 羟基和/或羧基取代;

或其中取代基R⁹和R¹⁰与季氮原子一起能够形成还包含, 如果需要, 选自O, S和N的其它杂原子的五至七-元饱和环体系;

或其中取代基R⁹, R¹⁰和R¹¹与季氮原子一起能够形成包含, 如果需要, 选自O, S和N的其它杂原子且其上可根据需要稠合上其它的环的五至七-元芳族环体系;

或其中E⁺和/或G⁺为具有结构式(Ia)的铵离子



其中R¹⁵, R¹⁶, R¹⁷和R¹⁸相互独立地是氢或具有结构式-[CH(R⁸⁰)-CH(R⁸⁰)-O]_k-H的(聚)亚烷基氧基基团, 其中k是数1-30且两个基团R⁸⁰相互独立地是氢, C₁-C₄-烷基或, 如果k>1, 其组合;

是数1-10;

p是数1-5, 其中p≤q+1;

T是支化或未支化C₂-C₆-亚烷基基团；或其中如果q>1, T也可以是支化或未支化C₂-C₆-亚烷基基团的组合。

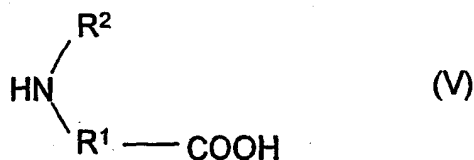
2. 权利要求1的颜料分散剂, 特征在于s是数1-3, n是数0-2, n和s的总和是数1-3。

3. 权利要求1或2的颜料分散剂, 特征在于R¹是支化或未支化C₁-C₁₀-亚烷基基团或亚苯基基团。

4. 权利要求1-3一或多项的颜料分散剂, 特征在于R²是氢或C₁-C₆-烷基。

5. 权利要求1-4一或多项的颜料分散剂, 特征在于E⁺和G⁺具有定义H⁺或Na⁺, 或, 在当量Mⁿ⁺/m的情况下, 金属阳离子Mⁿ⁺具有定义Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺或Al³⁺。

6. 一种用于制备权利要求1-4一或多项的颜料分散剂的方法, 特征在于将选自萘环酮, 喹吡啶酮, 喹吡啶酮醌, 二苯并[cd, jk]芘-5, 10-二酮, 阴丹酮, 二噁嗪, 二酮吡咯并吡咯, 靛, 硫靛, 噻嗪靛, 异二氢吲哚, 异吲哚啉酮, 皮葱酮, 异紫葱酮, 黄烷士酮或葱噻啶颜料的有机颜料氯磺化, 使所得磺基氯化物与具有结构式(V)的氨基酸反应

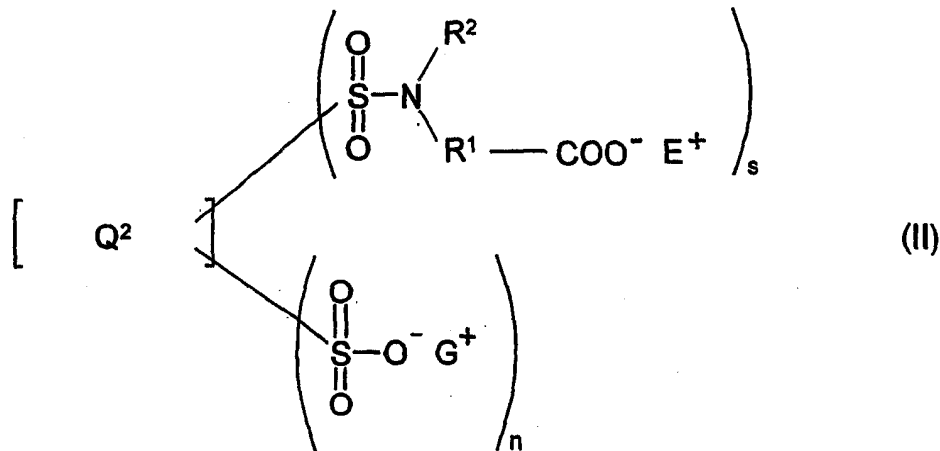


和, 如果需要, 将游离酸与铵盐或基于G⁺或E⁺的金属盐反应。

7. 一种颜料制剂, 特征在于其中存在

a) 至少一种有机颜料和

b) 至少一种具有结构式(II)的颜料分散剂



其中 Q^2 是选自以下的有机颜料的基团：酞菁，偶氮，苯并咪唑啉酮，双偶氮缩合，萘环酮，喹吖啶酮，喹吖啶酮醌，二苯并[cd, jk]芘-5, 10-二酮，阴丹酮，二噁嗪，二酮吡咯并吡咯，靛，硫靛，噻嗪靛，异二氢吲哚，异吲哚啉酮，皮葱酮，异紫葱酮，黄烷士酮或葱噻啶颜料；和

s , n , R^1 , R^2 , E^+ , 和 G^+ 具有在权利要求1-5中所述的定义。

8. 权利要求7的颜料制剂，特征在于按照a)的颜料是萘，萘环酮，喹吖啶酮，喹吖啶酮醌，葱醌，二苯并[cd, jk]芘-5, 10-二酮，苯并咪唑啉酮，双偶氮缩合，偶氮，阴丹酮，酞菁，三芳基碳鎓，二噁嗪，氨基葱醌，二酮吡咯并吡咯，靛，硫靛，噻嗪靛，异二氢吲哚，异吲哚啉酮，皮葱酮，异紫葱酮，黄烷士酮，葱噻啶颜料或颜料黑；或是混合晶体或其混合物。

9. 权利要求7或8的颜料制剂，基本上由a) 50-99.9%重量至少一种按照a)的有机颜料，b) 0.1-25%重量至少一种具有结构式(II)的颜料分散剂，c) 0-25%重量助剂组成，其中相应的组分的分数基于制剂的总重(100%重量)。

10. 一种用于生产权利要求7-9至少一项的颜料制剂的方法，特征在于按照b)的颜料分散剂，按照a)的颜料，和，如果使用，组分c) 相互混合或在颜料或颜料分散剂的制备工艺过程中相互作用。

11. 权利要求7-9一或多项的颜料制剂在着色天然或合成来源的高分子量有机材料，尤其塑料，树脂，清漆，油漆，电照相调色剂和显影剂，以及油墨和印刷油墨中的应用。

酸颜料分散剂和颜料制剂

本发明涉及新型颜料分散剂和具有改进的色彩和流变性能的新型颜料制剂，并涉及其制备和用于着色高分子量材料的用途。

颜料制剂是颜料和颜料的分散剂的组合，后者以下称作颜料分散剂。这些颜料分散剂结构上类似于颜料且例如，由颜料性质的物质，优选由有机颜料自身，通过用具有特定活性的基团取代而制成。颜料分散剂加入颜料是为了有助于其在应用介质，尤其在清漆中的分散，并提高颜料的流变和色彩性能。高度着色油漆浓缩物(色浆)的粘度下降且颜料颗粒的絮凝作用减小。这例如有可能增加透明度和光泽。这些增加在金属颜料的情况下是特别理想的。

有许多通过加入颜料或非颜料助剂而用于提高有机颜料的流变和色彩性能的方案，但它们并不总是带来所希望的结果。

JP 08 029 777和JP 01 088 505公开了基于Zn酞菁的具有羧基基团的水溶性染料，而JP 62 253 662, JP 01 190 770, EP 649 881, 和EP 719 847公开了基于Cu酞菁的具有羧基基团的水溶性染料。GB 1 429 177, DE 29 16 484, EP 39 306, 和JP 57 059 969公开了具有羧基基团的水溶性偶氮染料。染料是可溶于应用介质的着色剂并因此相应携带增溶基团，这不同于不溶于应用介质的颜料。水可溶染料例如不适用于着色水基油漆体系，因为其牢度性能如溶剂牢度或外涂牢度不够。

GB 2 025 954和EP 147 364公开了用于废水处理的基于蒽醌的具有羧基基团的水溶性物质，而JP 58-52360公开了羧基基团的由蒽醌衍生的化合物。

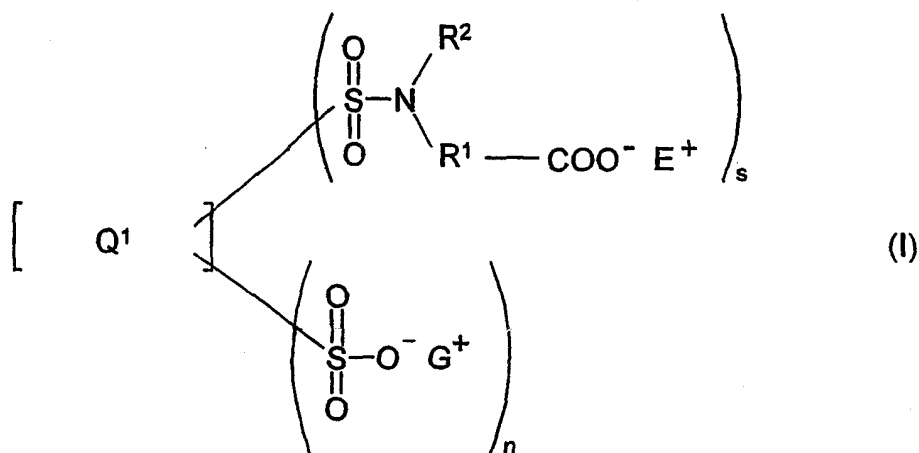
US 5 698 618描述了具有游离磺酸基团的颜料分散剂。EP 1 026 207公开了具有游离磺酸或羧基基团的颜料分散剂。EP-A-224 445描述了具有磺酸或羧基基团的颜料分散剂。但使用这些颜料分散剂制成

的颜料制剂不能满足在使用性能方面对颜料制剂提出的所有要求。

需要进行改进，因此，目的是找到可容易地用于各种颜料类型，可广泛用于各种颜料类型，并通过使用它而可提供与现有技术相比具有优异的性能的新型颜料制剂的颜料分散剂。

已经发现，该目的惊人地通过以下定义的含羧基的颜料分散剂而实现。

本发明提供了通式(I)的颜料分散剂



其中Q¹是选自萘环酮，喹吖啶酮，喹吖啶酮醌，二苯并[cd, jk]芘-5, 10-二酮，阴丹酮，二噁嗪，如三苯基二噁嗪，二酮吡咯并吡咯，靛，硫靛，噻嗪靛，异二氢吡啶，异吡啶啉酮，皮葱酮，异紫葱酮，黄烷士酮或葱噻啶颜料的有机颜料的基团；

s是数1-5；

n是数0-4；

s和n的总和是1-5；

R¹是具有1-20个碳原子的二价支化或未支化，饱和或不饱和，脂族烃基团，或C₅-C₇-环亚烷基基团，或具有1, 2或3, 优选1或2个芳族环的二价芳族基团，所述环有可能是稠合形式或通过键连接，例如，苯基，联苯基或萘基基团，或具有1, 2或3个环的包含1, 2, 3或4个选自O, N, 和S的杂原子的杂环基团，或其组合；其中前述烃，环亚烷基，芳族和杂芳族基团有可能被1, 2, 3或4个选自OH, CN, F, Cl, Br, NO₂, CF₃, C₁-C₆-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, $COOR^{20}$, $CONR^{20}R^{21}$, $NR^{20}R^{21}$, SO_3R^{20} 或 $SO_2-NR^{20}R^{21}$ 的取代基取代, 其中 R^{20} 和 R^{21} 是相同的或不同的且是氢, 苯基或 C_1-C_6 -烷基;

R^2 是氢, HR^1 或 $R^1-COO^-E^+$

E^+ 和 G^+ 相互独立地是 H^+ 或选自化学元素周期表的主族 1-5 或过渡族 1 或 2 或 4-8 的金属阳离子 M^{m+} 的当量 M^{m+}/m , 其中 m 是 1, 2 或 3, 例如, Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} 或 Fe^{3+} ; 铵离子 $N^+R^9R^{10}R^{11}R^{12}$,

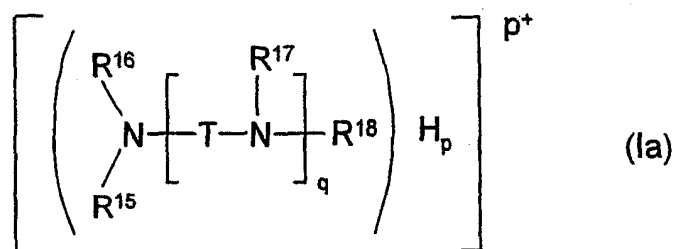
其中取代基 R^9 , R^{10} , R^{11} 和 R^{12} 相互独立地分别为氢原子, C_1-C_{30} -烷基, C_2-C_{30} -链烯基, C_5-C_{30} -环烷基, 苯基, (C_1-C_8) -烷基-苯基, (C_1-C_4) -亚烷基-苯基, 如苄基, 或具有结构式 $-[CH(R^{80})-CH(R^{80})-O]_k-H$ 的(聚)亚烷基氧基基团, 其中 k 是数 1-30 且两个基团 R^{80} 相互独立地是氢, C_1-C_4 -烷基或, 如果 $k > 1$, 其组合;

和其中作为 R^9 , R^{10} , R^{11} 和/或 R^{12} 的烷基, 链烯基, 环烷基, 苯基或烷基苯基可被氨基, 羟基和/或羧基取代; 或

其中取代基 R^9 和 R^{10} 与季氮原子一起能够形成还包含, 如果需要, 选自 O, S 和 N 的其它杂原子的五至七-元饱和环体系, 所述体系是, 例如, 吡咯烷酮, 咪唑烷, 六亚甲基亚胺, 哌啶, 哌嗪或吗啉型;

或其中取代基 R^9 , R^{10} 和 R^{11} 与季氮原子一起能够形成还包含, 如果需要, 选自 O, S 和 N 的其它杂原子且其上可根据需要稠合上其它的环的五至七-元芳族环体系, 所述环体系是, 例如, 吡咯, 咪唑, 吡啶, 甲基吡啶, 吡嗪, 喹啉或异喹啉型;

或其中 E^+ 和/或 G^+ 为具有结构式 (Ia) 的铵离子



其中 R^{15} , R^{16} , R^{17} 和 R^{18} 相互独立地是氢或具有结构式 $-[CH(R^{80})-CH(R^{80})O]_k-H$ 的(聚)亚烷基氧基基团, 其中 k 是数1-30且两个基团 R^{80} 相互独立地是氢, C_1-C_4 -烷基或, 如果 $k>1$, 其组合;

q 是数1-10, 优选1, 2, 3, 4或5;

p 是数1-5, 其中 $p \leq q+1$;

T 是支化或未支化 C_2-C_6 -亚烷基基团; 或其中如果 $q>1$, T 也可以是支化或未支化 C_2-C_6 -亚烷基基团的组合。

本发明意义上的有机颜料的优选的基团 Q^1 是例如C. I. 颜料黄108, 109, 110, 138, 139, 173, 185; 颜料橙42, 43, 48, 49, 61, 71, 73; 颜料红88, 122, 168, 192, 194, 202, 206, 207, 209, 254, 255, 264, 272; 颜料紫19, 23, 37。

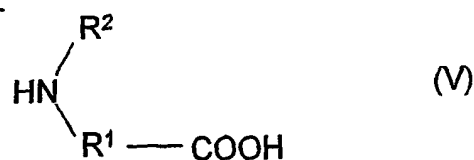
特别有价值的是具有结构式(I)的颜料分散剂, 其中 $s=1-3$, $n=0-2$, 和 s 和 n 的总和是1-3。特别有价值的是具有结构式(I)的颜料分散剂, 其中 $s=1-2.5$, $n=0-1$, 和 s 和 n 的总和是1-2.5。

进一步特别有价值的是具有结构式(I)的颜料分散剂, 其中 R^1 是支化或未支化 C_1-C_{10} -亚烷基基团, 尤其亚乙基, 亚丙基或亚丁基, 或亚苯基基团。

另外特别有价值的是具有结构式(I)的颜料分散剂, 其中 R^2 是氢或 C_1-C_6 -烷基, 尤其H, 甲基或乙基。

另外特别有价值的是具有结构式(I)的颜料分散剂, 其中 E^+ 和 G^+ 具有定义H或Na, 或其中在当量 M^{m+}/m 的情况下, 金属阳离子 M^{m+} 具有定义 Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} 或 Al^{3+} 。

本发明的颜料分散剂可通过氯磺化选自萘环酮, 喹吡啶酮, 喹吡啶酮醌, 二苯并[cd, jk]芘-5, 10-二酮, 阴丹酮, 二噁嗪, 如三苯基二噁嗪, 二酮吡咯并吡咯, 靛, 硫靛, 噻嗪靛, 异二氢吡啶, 异吡啶啉酮, 皮葱酮, 异紫葱酮, 黄烷士酮或葱啉啉颜料的有机颜料, 使磺基氯化物与具有结构式(V)的氨基酸反应



其中 R^1 和 R^2 定义如上,和如果需要,将游离酸与基于 G^+ 或 E^+ 的金属盐或铵盐反应或色淀化而制成。

作为通式(V)的氨基酸,可以使用例如 α -, β -, γ -, δ -, ϵ -氨基酸,如甘氨酸,甲基甘氨酸,肌氨酸,氨基丙酸,如 α -,和 β -丙氨酸或3-氨基-3-苯基丙酸,缬氨酸,亮氨酸,异亮氨酸,环亮氨酸,色氨酸,组氨酸,丝氨酸,异丝氨酸,苏氨酸,蛋氨酸,鸟氨酸,精氨酸,瓜氨酸,赖氨酸,天冬酰胺,天门冬氨酸,谷酰胺,谷氨酸,苯基丙氨酸和取代的苯基丙氨酸,如酪氨酸或多巴,脯氨酸,1-氨基环己烷羧酸,氨基丁酸,如1,3-二氨基丁酸,氨基戊酸,5-氨基乙酰丙酸,氨基己酸,2-氨基己二酸,2,6-二氨基庚二酸,氨基辛酸,取代的或未取代的氨基苯甲酸,如间或对氨基苯甲酸,对氨基水杨酸,氨基间苯二甲酸或氨基对苯二甲酸。

氯磺化合物合适地使用基于颜料计4-40倍重量过量的氯磺酸,和优选进一步使用基于颜料计1-20倍,优选1-10倍摩尔量的亚硫酸氯进行。氯磺化优选在-10至200 $^{\circ}\text{C}$,尤其是在0-150 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下,如果合适在压力下进行。颜料的磺基氯化物合适地从水中沉淀并分离。

磺基氯化物与氨基酸的反应在-15至100 $^{\circ}\text{C}$,尤其是在-5至80 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下,和优选在含水介质中进行。氨基酸相对磺基氯化物的摩尔量合适地是(0.5-15):1,优选(0.5-10):1,尤其是(1-5):1。优选地起始自在水中的氨基酸并加入磺基氯化物。有利地在加入磺基氯化物之前用碱中和起始加入的氨基酸,这样氨基酸为氨基酸盐的形式。为此,适当地使用相对氨基酸稍微摩尔过量的碱。氨基酸和碱还用于中和所释放的盐酸,这样也可选择相当大量的碱。另外,通过改变氨基酸对磺基氯化物的相对量,通过碱的存在和量,和通过对温度的选择,可以有意地使一部分磺基氯化物基团与氨基酸反应并将其它部分水解形成磺基基团。合适的碱的例子包括碱金属氢氧化物和碱土金属氢氧化物,以及,例如,其碳酸盐,乙酸盐,磷酸盐,或叔胺或含氮杂环如吡啶。

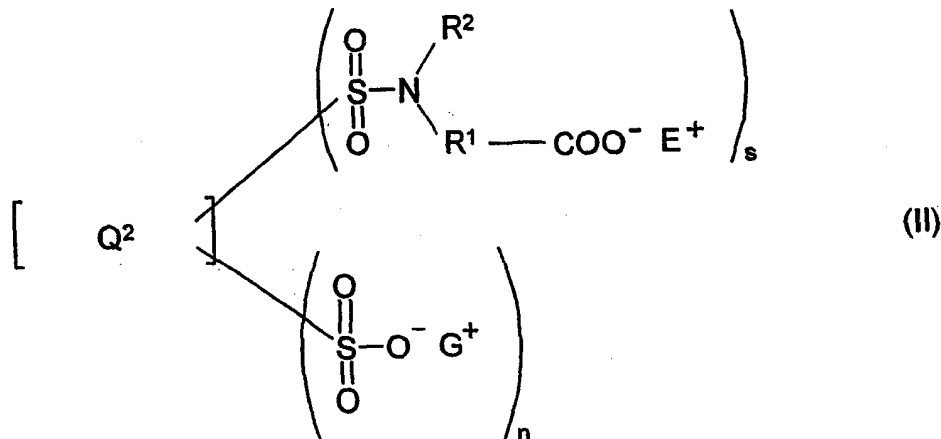
在随后的色淀化的情况下，通过以上工艺制成的化合物与基于 E^+ 或 G^+ 的金属盐，例如，上述金属阳离子的氯化物，硫酸盐，碳酸盐，硝酸盐，氢氧化物，乙酸盐或磷酸盐，优选以摩尔比(0.1:10)-(10:0.1)，在温度0-200℃下，和合适地在含水或含水-有机介质中反应。

如果与上述铵离子之一反应，通过以上工艺制成的化合物与基于 E^+ 或 G^+ 的铵盐或胺，优选以摩尔比(0.1:10)-(10:0.1)，在温度0-200℃下，和合适地在含水或含水-有机介质中反应。

通常按照本发明制成的颜料分散剂由具有不同的取代度的混合物组成，这样数 s ， n 和 $s+n$ 也可取分数值。所述数值也可低于1，因此，颜料制剂可实际上在本发明制备颜料分散剂的过程中得出。

本发明进一步提供了一种颜料制剂，特征在于其中存在

- a) 至少一种有机基础颜料和
- b) 至少一种具有结构式(II)的颜料分散剂



其中 Q^2 是选自以下的有机颜料的基团：有或没有中心金属阳离子，如Cu, Al, Zn, Fe, Ni或Co，和如果合适具有1-8个卤素原子(其中卤素是Cl或Br)的酞菁；偶氮，苯并咪唑啉酮，双偶氮缩合，萘环酮，喹吖啶酮，喹吖啶酮醌，二苯并[cd, jk]芘-5, 10-二酮，阴丹酮，二噁嗪，如三苯基二噁嗪，二酮吡咯并吡咯，靛，硫靛，噻嗪靛，异二氢吲哚，异吲哚啉酮，皮蒽酮，异紫蒽酮，黄烷士酮或蒽啉啶颜料；和

s ， n ， R^1 ， R^2 ， E^+ ，和 G^+ 定义如上。

就本发明而言，有机颜料的优选的基团 Q^2 是例如C. I. 颜料黄1, 3, 12, 13, 14, 16, 17, 62, 65, 73, 74, 75, 81, 83, 93, 95, 97, 98, 106, 108

, 109, 110, 111, 113, 114, 120, 126, 127, 128, 129, 138, 139, 147, 150, 151, 153, 154, 155, 168, 173, 174, 175, 176, 180, 181, 183, 185, 188, 191, 191:1, 194, 198, 199, 213; 颜料橙5, 13, 16, 34, 36, 38, 42, 43, 46, 48, 49, 60, 61, 62, 64, 67, 71, 72, 73, 74; 颜料红2, 3, 4, 7, 8, 9, 10, 12, 14, 17, 22, 23, 38, 48:1-4, 49:1-2, 52:1-2, 53:1-3, 57:1, 60, 60:1, 63:1, 68, 81, 81:1-2, 88, 112, 122, 137, 144, 146, 147, 166, 168, 170, 171, 175, 176, 177, 184, 185, 187, 188, 192, 194, 202, 206, 207, 208, 209, 210, 214, 220, 221, 242, 247, 251, 253, 254, 255, 256, 257, 262, 264, 266, 270, 272; 颜料紫1, 19, 23, 32, 37; 颜料棕23, 25; 颜料蓝15, 15:1-4, 15:6, 56, 60, 61; C. I. 颜料绿7或36。

按照a)的基本颜料是指有机颜料或有机颜料的混合物,它也可以常规颜料制剂的形式存在。

用于生产本发明颜料制剂的按照a)的合适的基础颜料是例如茈, 萘环酮, 喹吡啶酮, 喹吡啶酮醌, 蒽醌, 二苯并[cd, jk]茈-5, 10-二酮, 苯并咪唑啉酮, 双偶氮缩合, 偶氮, 阴丹酮, 有或没有中心金属阳离子, 如Cu, Al, Zn, Fe, Ni或Co, 和如果合适具有1-16个氯和/或溴原子的酞菁颜料; 三芳基碳鎓, 二噁嗪, 如三苯基二噁嗪, 氨基蒽醌, 二酮吡咯并吡咯, 靛, 硫靛, 噻嗪靛, 异二氢吡啶, 异吡啶啉酮, 皮蒽酮, 异紫蒽酮, 黄烷士酮, 蒽啉酮或颜料黑; 或混合晶体或其混合物。

就本发明而言, 按照a)的尤其优选的基础颜料是例如C. I. 颜料黄1, 3, 12, 13, 14, 16, 17, 62, 65, 73, 74, 75, 81, 83, 93, 95, 97, 98, 106, 108, 109, 110, 111, 113, 114, 120, 126, 127, 128, 129, 138, 139, 147, 150, 151, 153, 154, 155, 168, 173, 174, 175, 176, 180, 181, 183, 185, 188, 191, 191:1, 194, 198, 199, 213; 颜料橙5, 13, 16, 34, 36, 38, 42, 43, 46, 48, 49, 60, 61, 62, 64, 67, 71, 72, 73, 74; 颜料红2, 3, 4, 7, 8, 9, 10, 12, 14, 17, 22, 23, 38, 48:1-4, 49:1-2, 52:1-2, 53:1-3, 57:1, 60, 60:1, 63:1, 68, 81, 81:1-2, 88, 112, 122, 123, 137, 144, 146, 147, 149, 166, 168, 170, 171, 175, 176, 177, 178, 179, 184, 185, 187, 188, 190, 192, 194, 202, 206, 207, 208, 209, 210, 214, 220, 221, 224, 242, 247, 251, 253, 254, 255, 256, 25

7, 262, 264, 266, 270, 272; 颜料紫1, 19, 23, 29, 32, 37; 颜料棕23, 25; 颜料蓝15, 15:1-4, 15:6, 56, 60, 61; C. I. 颜料绿7, 36和颜料黑1, 32。

除了基础颜料a)和颜料分散剂b), 本发明的颜料制剂可进一步包含助剂c), 如表面活性剂, 非颜料和颜料分散剂, 填料, 标准化剂, 树脂, 蜡, 消泡剂, 抗尘剂, 增量剂, 遮蔽着色剂, 防腐剂, 干燥延迟剂, 流变控制添加剂, 润湿剂, 抗氧化剂, UV吸收剂, 光稳定剂, 或其组合。

本发明意义上的优选的颜料制剂的组成基本如下

a) 50-99.9%重量, 优选55-99.5%重量, 更优选60-99%重量的至少一种按照a)的基础颜料,

b) 0.1-25%重量, 优选0.5-20%重量, 更优选1-15%重量的至少一种, 优选1或2种具有结构式(II)的颜料分散剂,

c) 0-25%重量, 优选0-15%重量的助剂,

其中相应的组分的分数基于制剂的总重(100%重量)计。

合适的表面活性剂包括阴离子或阴离子活性, 阳离子或阳离子活性, 和非离子物质或其混合物。

合适的阴离子活性物质的例子是脂肪酸牛磺酰胺, 脂肪酸N-甲基牛磺酰胺, 脂肪酸羟乙基磺酸盐, 烷基苯基磺酸盐, 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; 链烯基琥珀酸单酯, 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, 脂肪酸肌氨酸酰胺; 脂肪酸, 如, 棕榈酸, 硬脂酸和油酸; 皂, 如, 脂肪酸, 环烷酸和树脂酸, 如, 松香酸, 碱溶性树脂, 如, 松香改性的马来酸酯树脂的碱金属盐。特别优选的是树脂皂, 即, 树脂酸的碱金属盐。

合适的阳离子活性物质的例子是季铵盐, 脂肪胺氧烷基化物, 氧烷基化多元胺, 脂肪胺聚二醇醚, 脂肪胺, 衍生自脂肪胺或脂肪醇的二胺和多元胺, 和这些胺的氧烷基化物; 衍生自脂肪酸的咪唑啉, 和这些阳离子活性物质的盐, 如乙酸盐, 例如。

在本文中, 非离子物质不仅是指未带电物质(不是阳离子-活性或阴离子-活性的), 而且是内盐, 例子是氧化胺, 脂肪醇聚二醇醚, 脂肪酸

聚二醇酯,甜菜碱,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-氧化烯加成物,和烷基苯酚聚二醇醚。

非颜料分散剂是指结构上不通过化学改性衍生自有机颜料且其中不存在显著的颜料性能的物质。它们作为分散剂在实际制备颜料的过程中,或通常在将颜料引入所要着色的介质时-例如,在通过将颜料分散在相应的粘结剂中而生产油漆或印刷油墨时加入。它们可以是聚合物物质,例子是聚烯烃,聚酯,聚醚,聚酰胺,聚亚胺,聚丙烯酸酯,聚异氰酸酯,其嵌段共聚物,相应的单体的共聚物,或一种单体被少数另一种单体改性的聚合物。这些聚合物物质携带极性固定基团如,例如,羟基,氨基,亚氨基,和铵基团,羧酸和羧酸盐基团,磺酸和磺酸盐基团或膦酸和膦酸盐基团,且也可被芳族非颜料物质改性。非颜料分散剂可另外是已被官能团化学改性的不衍生自有机颜料的芳族物质。非颜料分散剂是本领域熟练技术人员已知的且在某些情况下是可购得的(如, Solsperse®, Avecia; Disperbyk®, Byk, Efka®, Efka)和/或描述于文献。下文列举一些代表性的类型,但原则上也可采用任何其它所述物质,例子是异氰酸酯和醇,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和烯属不饱和羧酸酯的共聚物,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,基于氰尿酸卤化物的缩合产物,包含硝酰基化合物的聚合物,聚酯酰胺,改性的聚酰胺,改性的丙烯酸聚合物,由聚酯和丙烯酸聚合物形成的梳形分散剂,磷酸酯,三嗪衍生的聚合物,改性的聚醚,或衍生自芳族非颜料物质的分散剂。这些母体结构在许多情况下另外被改性,例如,通过与其它带官能团的物质的化学反应或通过成盐。

颜料分散剂是指衍生自有机颜料母结构且通过对该母结构化学改性而制成的颜料分散剂。颜料分散剂也是本领域熟练技术人员已知的,在一些情况下是可购得的和/或描述于文献。它们包括例如含糖精的颜料分散剂,含吡啶基的颜料分散剂,由萘-或茚衍生的颜料分散剂,具有通过亚甲基基团连接到颜料母结构上的官能团的颜料分散剂,被聚

合物化学改性的颜料母结构,包含磺酸基团的颜料分散剂,包含磺酰胺基团的已知的颜料分散剂,包含醚基团的颜料分散剂,或包含羧酸,羧酸酯或碳酰胺基团的颜料分散剂。

本发明颜料制剂可用作优选含水滤饼,但一般为具有自由流动粉状稠度的固体体系,或粒剂。

可按照本发明实现的分散作用假设来自按照b)的颜料分散剂对基础颜料的表面结构的改性。因此在一些情况下按照b)的颜料分散剂的效力和由此制成的颜料制剂的质量取决于按照b)的颜料分散剂加入基础颜料的生产工艺的时间点。如果使用超过一种的按照b)的颜料分散剂,分散剂可同时或在不同的时间点加入或可在该加入之前进行混合。

按照b)的颜料分散剂的效力也可取决于其颗粒尺寸和颗粒形状和可得颜料表面的程度。可以有利地仅在预期的应用介质中将按照b)的颜料分散剂加入基础颜料。按照b)的颜料分散剂在每种情况下的最佳浓度必须利用确定初步试验确定,因为按照a)的基础颜料的性能的增强并不总是与颜料分散剂的量成线性比例。

本发明颜料制剂可以是一种或多种,优选1,2或3种按照a)的基础颜料与一种或多种,优选1或2种按照b)的颜料分散剂的混合物。

本发明还提供了一种用于生产本发明颜料制剂的方法,包括,将按照(b)的颜料分散剂和按照a)的基础颜料相互混合或使它们在其生产工艺过程中相互作用。有机颜料的生产工艺包括其合成,例如通过研磨,捏合或再沉淀进行的细分和/或分散,可能地进行整饰,并将其作为滤饼或以干粒剂或粉末的形式分离。例如,按照b)的颜料分散剂可在一种常规工艺步骤例如,合成,细分工艺,整饰,分离,干燥或粉碎之前,过程中或之后加入。例如,其在实际合成过程中的加入可导致细颗粒。按照b)的颜料分散剂当然也可在不同的时间分批加入。

作为细分工艺一部分的按照b)的颜料分散剂的加入,例如,在盐捏合之前或过程中,在干研磨粗颜料之前或过程中或在湿研磨粗颜料之前或过程中进行。

还证明合适的是，将按照b)的颜料分散剂在将基础颜料在含水或含水-有机介质中在任意pH下或在有机介质中整饰之前或过程中加入。

也可通过其游离酸与金属盐的反应或其与铵化合物的反应将按照b)的颜料分散剂的色淀化与生产本发明颜料制剂结合。例如，可以将仅为其游离酸形式的按照b)的颜料分散剂加入按照a)的基础颜料的悬浮液中并随后金属盐或铵化合物的加入在按照a)的基础颜料存在下进行。另一可能变型是单独的色淀化或按照b)的颜料分散剂与金属盐或铵化合物反应以形成悬浮液和将该悬浮液加入按照b)的基础颜料的悬浮液。

按照b)的颜料分散剂也可在干燥前加入或引入优选水湿颜料滤饼，在这种情况下，按照b)的颜料分散剂可自身作为滤饼而存在。进一步可以制备按照b)的颜料分散剂的粉末或粒剂与按照a)的基础颜料的粉末或粒剂的干混合物，或在研磨或粉碎组分a)和b)时得到混合物。

本发明的颜料制剂尤其在油漆中以其突出的色彩和流变性能，尤其突出的流变性，高絮凝稳定性，高透明度，易分散性，良好的光泽性质，高颜色强度，理想的对外涂和对溶剂的牢度，和非常良好的气候牢度为特征。它们可用于溶剂基或含水体系。

按照本发明制成的颜料制剂可用于着色天然或合成来源的高分子量有机材料，例子是塑料，树脂，清漆，油漆，或电照相调色剂和显影剂，以及书写，附图和印刷油墨。

可用所述颜料制剂着色的高分子量有机材料的例子是纤维素醚和纤维素酯，如乙基纤维素，硝基纤维素，乙酸纤维素或丁酸纤维素，天然树脂或合成树脂，如聚合反应树脂或缩合树脂，如，氨基树脂，尤其脲-甲醛和蜜胺-甲醛树脂，醇酸树脂，丙烯酸树脂，苯酚树脂，聚碳酸酯，聚烯烃，如聚苯乙烯，聚氯乙烯，聚乙烯，聚丙烯，聚丙烯腈，聚丙烯酸酯，聚酰胺，聚氨酯或聚酯，橡胶，酪蛋白，硅氧烷和硅氧烷树脂，单独或为混合物的形式。上述高分子量有机化合物是否以塑料本体，熔体，纺丝溶液，清漆，油漆或印刷油墨的形式在此并不重要。根据预期用途，发

现将按照本发明得到的颜料制剂用作共混物或以特制配方或分散体的形式使用是有利的。基于用于着色的高分子量有机材料，本发明的颜料制剂的用量是0.05-30%重量，优选0.1-15%重量。

本发明的颜料分散剂和颜料制剂还适合例如在电照相调色剂和显影剂，如单-或双组分粉末调色剂(也称作单-或双组分显影剂)，磁力调色剂，液体调色剂，聚合反应调色剂，和特种调色剂中用作着色剂(L. B. Schein, “电照相和显影物理”；电物理中的Springer系列14, Springer Verlag, 第二版, 1992)。

典型的调色剂粘结剂是聚合反应，加聚和缩聚树脂，如苯乙烯，苯乙烯-丙烯酸酯，苯乙烯-丁二烯，丙烯酸酯，聚酯，和苯酚-环氧树脂，聚砜，聚氨酯，单独地或结合地，以及聚乙烯和聚丙烯，它可包括其它成分，如电荷控制剂，蜡或流动助剂，或可随后用这些添加剂改性。

另外，本发明的颜料分散剂和颜料制剂适合在粉末和粉末涂料，尤其在用于涂覆例如，由金属，木材，塑料，玻璃，陶瓷，混凝土，纺织品材料，纸或橡胶制成的制品的表面的摩擦电或动电可喷雾粉末涂料中用作着色剂(J. F. Hughes, “静电粉末涂料”研究, John Wiley & Sons, 1984)。

所用的典型的粉末涂料树脂是环氧树脂，含羧基和羟基的聚酯树脂，聚氨酯树脂和丙烯酸树脂，同时有常规硬化剂。也可使用树脂组合。例如，环氧树脂往往与含羧基和羟基的聚酯树脂结合使用。典型的硬化剂组分(根据树脂体系)是，例如，酸酐，咪唑以及双氰胺和其衍生物，封端异氰酸酯，二酰基氨基甲酸酯，苯酚树脂和蜜胺树脂，三缩水甘油基异氰脲酸酯，噁唑啉，和二羧酸。

另外，本发明的颜料分散剂和颜料制剂适合在水基或非水基的喷墨油墨中和在按照热熔工艺操作的那些油墨中用作着色剂。

另外，本发明的颜料分散剂和颜料制剂还适用作产生彩色滤光片以及加色和减色的着色剂。

按照b)的颜料分散剂也可仅仅在应用阶段加入基础颜料a)，或反之亦然。

本发明因此进一步提供一种基本上由一种或多种有机基础颜料a), 一种或多种按照b)的颜料分散剂, 所述高分子量有机材料, 尤其清漆, 和, 如果需要, 表面活性剂和/或其它常规添加剂组成的颜料配方。基础颜料加上按照b)的颜料分散剂的总量是, 例如, 0.05-30%重量, 优选0.1-15%重量, 基于该颜料配方的总重。

为了评估颜料制剂在涂料领域中的性能, 从大量已知的清漆中选择基于乙酰丁酸纤维素和蜜胺树脂的聚酯清漆(PE), 基于非水分散的高固体丙烯酸树脂烘烤清漆(HS), 和聚氨酯基含水清漆(PUR)。

颜色强度和色调按照DIN 55986测定。色浆在分散之后的流变性(色浆流变)在以下五点标度的基础上视觉评估:

5-高度流体

4-液体

3-粘稠

2-稍稍凝固

1-凝固

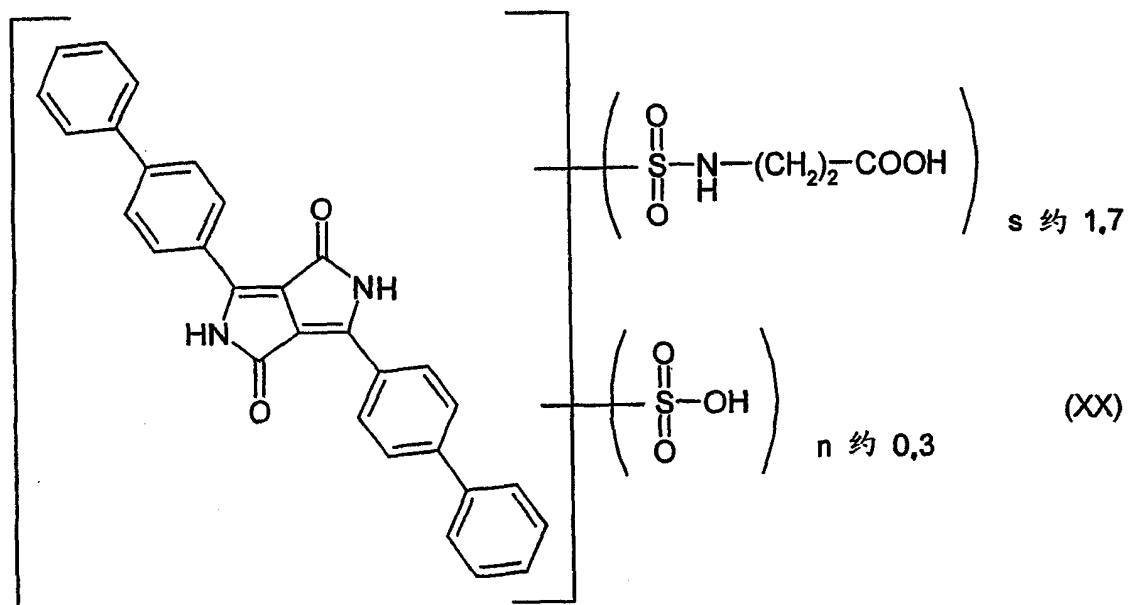
在将色浆稀释成最终颜料浓度之后, 粘度使用Rossmann 粘刮刀型301(来自Erichsen)估计。外涂牢度按照DIN 53221测定。在以下实施例中, 份和百分数在每种情况下表示为重量。“min”是分钟。

实施例1a

向四颈烧瓶中装入250份氯磺酸, 并以使得温度不超过25℃的速率加入25份1,4-二酮-3,6-二(4-联苯)吡咯并[3,4-c]吡咯和溶解。随后将19.6份亚硫酸氯在15 min内滴加并将混合物搅拌15 min。在15 min内, 将溶液滴加至由1400份冰和200份水制成的1600份冰-水。将沉淀的磺基氯化物过滤并用750份冷水洗涤。向四颈烧瓶装入70份冰, 70份水, 26.3份β-丙氨酸和38.6份33%浓度的含水氢氧化钠并将磺基氯化物滤饼在0-5℃下加入。混合物随后在0-5℃下搅拌1 H, 在30 min内加热至25℃, 在25℃下搅拌30 min, 在30 min内加热至50℃和在50℃下搅拌30 min。随后加入300份水并将混合物在30 min内加热至70℃和在70℃下搅拌30 min。使用150.9份10%浓度的含水氢氯酸, 设定

pH2.0。将产物过滤，水洗并在80℃下干燥。这样得到40.5份颜料分散剂。

在 D_2SO_4 中的 1H NMR光谱显示了芳族环体系在7.5和8.2 ppm之间的预期信号和两个亚甲基基团在2.8和3.4 ppm处的两个强信号。由强度计算的酰胺化度 s 是1.7。磺基氯化物在水中煮沸时由于水解产生游离磺酸(参见实施例1 b)，质谱分析发现其中包含2个磺酸基团，即， $s+n=2$ 和因此，通过计算， $n=0.3$ 。



实施例1 b(取代度 n 的确定)

重复描述于实施例1 a)的步骤，区别在于将洗涤的磺基氯化物滤饼加入800份水并在沸点温度下搅拌7小时。悬浮液通过在减压下在60℃下蒸发而浓缩。

质谱分析表明该化合物是二磺酸(取代度 $n=2$ 和 $s=0$)。

实施例1 c(对比例)

重复描述于实施例1a)的步骤，区别在于使用36.5份牛磺酸(0.29

mol) 替代26.3份 β -丙氨酸(0.29 mol)。这样得到44.5份颜料分散剂。

在 D_2SO_4 中的 1H NMR光谱显示了芳族环体系在7.5和8.2 ppm之间的预期信号和两个亚甲基基团在3.4和3.6 ppm处的两个强信号。由强度计算的酰胺化度s是1.7, 这样颜料分散剂对应于实施例1a, 唯一的差别在于, 磺酸基团替代羧酸基团被连接到亚甲基基团上。

实施例1d

由260.8份叔-戊基醇起始, 加入17.1份钠。混合物随后加热至沸腾并搅拌, 直至所有的钠已反应。在混合物已冷却至98 $^{\circ}C$ 之后, 加入53.7份4-氟基联苯并在2小时内滴加39.3份琥珀酸二异丙酯。随后在沸点温度下搅拌4小时并将反应悬浮液冷却至80 $^{\circ}C$ 。在接受器中, 将按照实施例1a制备的5.7份具有结构式(XX)的颜料分散剂悬浮在400份水中使用含水氢氧化钠溶液调节至pH10.3, 并将颜料分散剂溶解。随后加入18.5份18-水合硫酸铝并将混合物在0 $^{\circ}C$ 下用水补充至800份。将处于温度80 $^{\circ}C$ 的反应悬浮液沉淀至该接受器, 随后用60份叔-戊基醇洗涤。悬浮液加热至沸腾并在沸点温度搅拌0.5小时。戊基醇随后通过蒸汽蒸馏而去除。在悬浮液已冷却至室温之后, 加入400份甲醇。将悬浮液吸滤并将固体产物用甲醇并随后用水洗涤, 然后在80 $^{\circ}C$ 下干燥。这样得到50份颜料制剂。

该颜料制剂在RUR清漆中得到透明的和强烈着色的涂层; 该金属涂层被强烈和深深地着色。

对比例1e(按照EP 224 445)

重复描述于实施例1d)的步骤, 区别在于, 替代实施例1a)的具有结构式(XX)的颜料分散剂, 使用实施例1b)的二磺酸。

与按照实施例1d)制成的颜料制剂相比, 基于二磺酸的颜料制剂在PUR清漆中得到浅色的具有更明显遮盖作用的涂层, 因此是不好的。

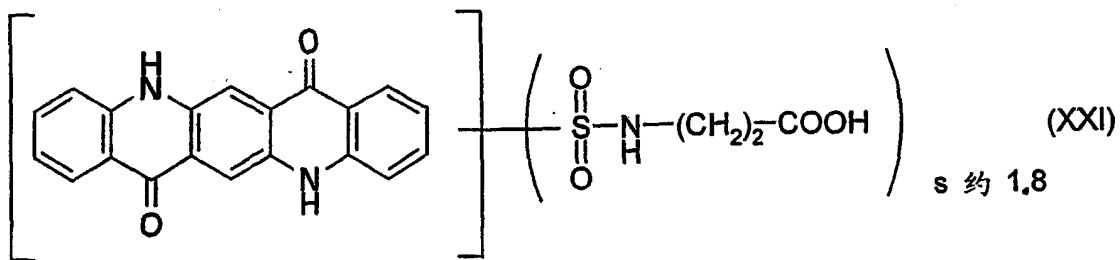
对比例1f(按照US 5 698 618)

重复描述于实施例1d)的步骤, 区别在于使用实施例1c)的颜料分散剂替代实施例1a)的具有结构式(XX)的颜料分散剂。

与实施例1d)的颜料制剂(β -丙氨酸的磺酰胺)相比, 基于牛磺酸的

磺酰胺的颜料制剂造成HS清漆中的粘度是2倍高(13.1 s对6.9 s),而在RUR清漆和在RE清漆中涂层的颜色较弱。因此,该颜料制剂是不好的且不能如本发明颜料制剂那样通用。

实施例2a



向四颈烧瓶中装入360份氯磺酸,并将30份商业喹吡啶酮颜料P. V. 19在10分钟能加入并溶解。溶液随后加热至100℃并在100℃下搅拌4小时。在已冷却至75℃之后,将29.8份亚硫酸氯在25 min内滴加并随后将溶液在85℃下搅拌2小时。溶液冷却至室温并滴加至由1640份冰和200份水制成的1840份冰-水。将沉淀的磺基氯化物过滤。向四颈烧瓶中装入500份冰,500份水,90.9份98%纯β-丙氨酸和133.3份33%浓度的含水氢氧化钠溶液并将磺基氯化物滤饼在0-5℃下加入。混合物随后在0-5℃下搅拌1h,在30 min内加热至25℃,在25℃下搅拌过夜,在30 min内加热至50℃并在50℃下搅拌30 min,在30 min内加热至70℃并在70℃下搅拌30 min。使用563.6份10%浓度的含水氢氯酸,设定pH1.8。将产物过滤,悬浮在1500份水中并过滤,悬浮在305份10%

浓度含水氢氯酸中并再次过滤，然后在减压下在 80℃ 下干燥。这样得到 49.8 份颜料分散剂。

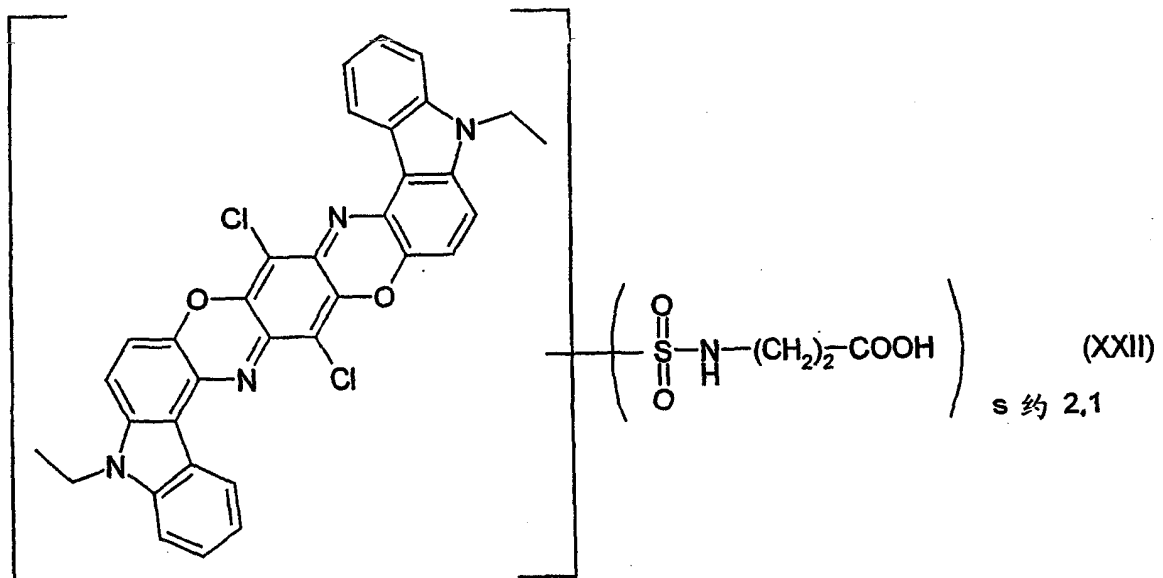
在 D_2SO_4 中的 1H NMR 光谱显示了芳族环体系在 9.2; 9.1; 8.2 和 8.0 ppm 处的预期信号和两个亚甲基基团在 3.3 和 2.8 ppm 处的两个强信号。由强度计算的取代度 s 是 1.8。

实施例 2b

将 1.3 份来自实施例 2a) 的具有结构式 (XXI) 的颜料分散剂悬浮在 100 份水中，并使用 33% 浓度含水氢氧化钠溶液设定 pH 10.8。随后加入 10 份 18-水合硫酸铝。将该悬浮液加入 116.7 份商业喹吡啶酮颜料 P. R. 122 的 21.4% 水湿滤饼在 383.3 份水中的悬浮液。混合物加热至沸腾并在回流下加热 1 小时。在冷却至室温之后将其过滤，水洗并在 80℃ 下干燥。这样得到 25.7 份颜料制剂。

在 PUR 清漆中，颜料制剂得到透明的，清洁和强烈着色的涂层，该金属涂层强烈着色且明亮，外涂牢度是优异的，流变评估为 5。

实施例 3a



向四颈烧瓶中装入 350 份氯磺酸，并加入 85 份亚硫酸氯。随后将 50

份商业二噁嗪颜料P. V. 23在10分钟内加入并溶解。溶液在室温下搅拌19小时。溶液滴加至由1920份冰和200份水制成的2120份冰-水。将沉淀的磺基氯化物过滤并用750份冷水洗涤。向四颈烧瓶中装入250份冰, 250份水, 40.9份98% - 纯 β -丙氨酸和60.0份33%浓度的含水氢氧化钠溶液并将磺基氯化物滤饼在0-5℃下加入。混合物随后在0-5℃下搅拌1h, 在30 min内加热至25℃, 在25℃下搅拌过夜, 在30 min内加热至50℃并在50℃下搅拌30 min, 在30 min内加热至70℃并在70℃下搅拌30 min。使用232.6份10%浓度的含水氢氯酸, 设定pH1.9。将产物过滤, 两次悬浮在1500份水中并过滤, 悬浮在462份10%浓度含水氢氯酸中并再次过滤, 然后在减压下在80℃下干燥。这样得到69.3份颜料分散剂。

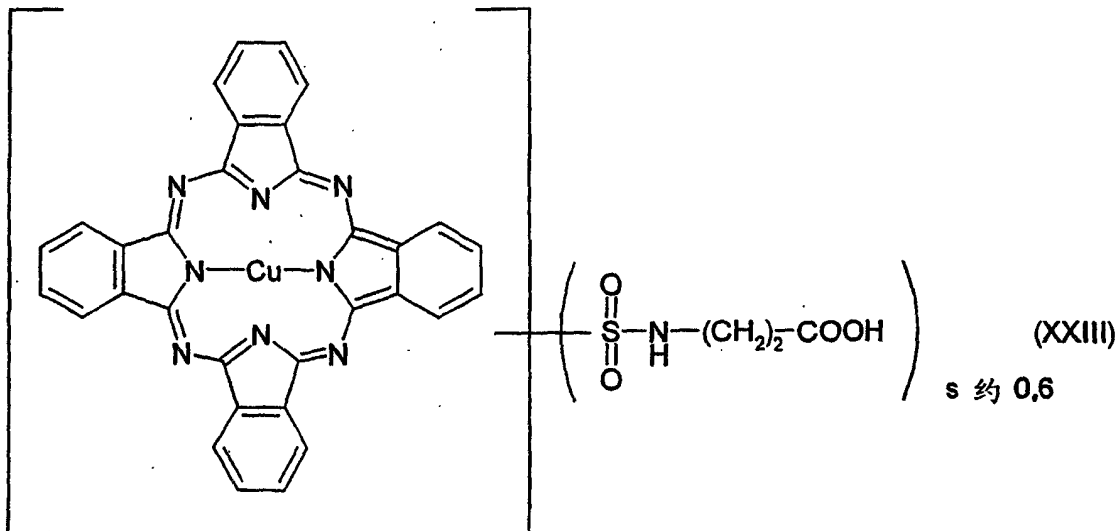
元素分析得到的结果是7.4%硫, 对应于取代度s2.1。

实施例3b

将2.5份来自实施例3a)的具有结构式(XXII)的颜料分散剂悬浮在100份水中, 并使用33%浓度含水氢氧化钠溶液设定pH11.1。随后加入5.1份98% - 纯氯化钙在100份水中的溶液。将颜料分散剂的该悬浮液加入由441.9份水和58.2份商业二噁嗪颜料R. V. 23的43%水湿滤饼制成的颜料悬浮液。混合物加热至沸腾并在回流下加热1小时。在冷却至室温之后将其过滤, 水洗并在80℃下干燥。这样得到26.7份颜料制剂。

在PUR清漆中, 该颜料制剂得到透明的, 强烈着色的涂层; 该金属涂层被强烈和深深地着色。外涂牢度是优异的。

实施例4a



向四颈烧瓶中装入372.8份氯磺酸,然后将57.6份铜酞菁P. 蓝15的粗颜料加入并溶解。溶液随后加热至80℃并在80℃下搅拌4小时。在它已冷却至75℃之后,将53.6份亚硫酸氯在75℃下在30 min内滴加。溶液随后加热至85℃并在85℃下搅拌2小时。在它已冷却至室温之后,将溶液滴加至由1842份冰和200份水制成的2042份冰-水。将沉淀的磺基氯化物过滤并用750份冷水洗涤。向四颈烧瓶中装入375份冰,375份水,45.5份98% -纯β-丙氨酸和66.7份33%浓度的含水氢氧化钠溶液并将磺基氯化物滤饼在0-5℃下加入。混合物随后在0-5℃下搅拌1h,在30 min内加热至25℃,在25℃下搅拌30 min,在30 min内加热至50℃并在50℃下搅拌30 min,在30 min内加热至70℃并在70℃下搅拌30 min。使用371.7份10%浓度的含水氢氯酸,将pH调节至1.9。将产物过滤,水洗并在80℃下干燥。这样得到61份颜料制剂。

元素分析得到的结果是2.8%硫和60.9%碳。这对应于取代度s为0.6。

实施例4b(细分CuPc)

将200份商业四氯-铜酞菁颜料P. 蓝15:1溶解在2000份96%浓度的硫酸中。将溶液在25 min内倒入5200份冰和24000份水的混合物中。将颜料的悬浮液过滤并水洗。这样得到989.6份浓度20.5%的含水颜料滤饼,将它分成分别329.8份颜料滤饼的三部分。将一部分该颜料滤饼悬浮在1087.7份水中,该悬浮液使用33%浓度的含水氢氧化钠溶液调节至pH9.5,并加入2份C₁₂醇。悬浮液在130℃下在压力下搅拌1小时。另外两部分进行相同的步骤。将这三种悬浮液合并,过滤并洗涤。这样得到858份浓度22.8%的含水颜料滤饼。将100份该颜料滤饼在80℃下干燥,得到22.8份干颜料。

实施例4c

将103.3份在实施例4b)中制成的22.8%颜料滤饼悬浮在366.8份水中。使用33%浓度的含水氢氧化钠溶液设定pH8.3并随后将悬浮液加热至60℃。

将2.4份来自实施例4a)的具有结构式(XXIII)的颜料分散体悬浮在200份水中,使用33%浓度的含水氢氧化钠溶液调节至pH10.8,并随后加入20份18-水合硫酸铝。将混合物加入处于温度60℃的颜料悬浮液。所得混合物在60℃下搅拌30 min并随后过滤器,然后将固体产物用水洗涤并在80℃下干燥。这样得到25.5份颜料制剂。

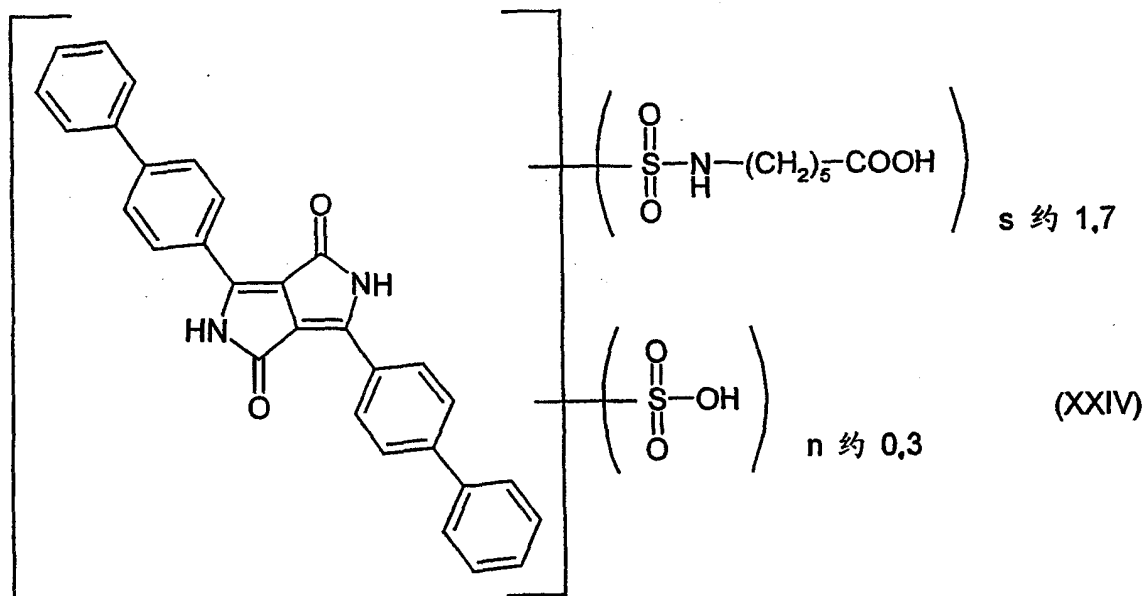
在PUR清漆中,该颜料制剂得到透明的,强烈着色的涂层;该金属涂层被强烈和深深地着色。与由在实施例4b)中制成的干颜料但没有颜料分散剂形成的涂层相比,它明显具有更强的颜色且金属涂层明显更明亮。

实施例5a

向四颈烧瓶中装入250份氯磺酸,并以使得温度不超过25℃的速率加入25份1,4-二酮-3,6-二(4-联苯)吡咯并[3,4-c]吡咯和溶解。随后将19.6份亚硫酸氯在15 min内滴加并将混合物搅拌15 min。在15 min内,将溶液滴加至由1400份冰和200份水制成的1600份冰-水。将沉淀的磺基氯化物过滤并用750份冷水洗涤。向四颈烧瓶装入250份冰,250

份水, 38.4份6-氨基己酸和38.6份33%浓度的含水氢氧化钠溶液并将磺基氯化物滤饼在0-5℃下加入。混合物随后在0-5℃下搅拌1h, 在30 min内加热至25℃, 在25℃下搅拌30 min, 在30 min内加热至50℃, 在50℃下搅拌30 min, 在30 min内加热至70℃和在70℃下搅拌30 min。使用163.8份10%浓度的含水氢氯酸, 设定pH1.8。将产物过滤, 水洗并在80℃下干燥。这样得到42.1份颜料分散剂。

在D₂SO₄中的¹H NMR光谱显示了芳族环体系在7.6和7.9 ppm之间的预期信号和5个亚甲基基团在1.1; 1.4; 2.5和3.1 ppm处的四个信号, 其中在1.4 ppm处的信号的强度是其它三个脂族信号的2倍。由强度计算的酰胺化度s是约1.7。按照实施例1 b, 两个磺酸基团在磺基氯化物作用中被引入, 即, s+n=2和因此, 通过计算, n=约0.3。

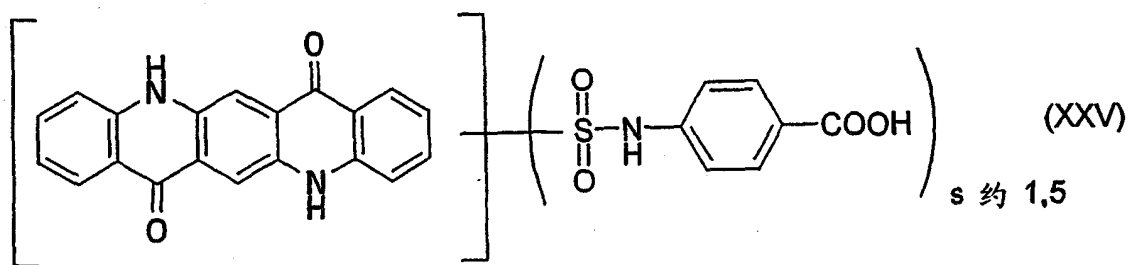


实施例5d

将40份商业蒽醌颜料P. R. 177与2份根据实施例5a制成的具有结构式(XXIV)的颜料分散剂混合以形成颜料制剂。在PE清漆中, 该颜料制

剂得到强烈着色的涂层;该金属涂层被强烈着色而且明亮。

实施例6a



向四颈烧瓶中装入360份氯磺酸,并将30份商业喹吡啶酮颜料P. V. 19在10分钟内加入并溶解。溶液随后加热至100℃并在100℃下搅拌4小时。在已冷却至75℃之后,将29.8份亚硫酸氯在25 min内滴加并随后将溶液在85℃下搅拌2小时。溶液冷却至室温并滴加至由1600份冰和200份水制成的1800份冰-水。将沉淀的磺基氯化物过滤。向四颈烧瓶中装入500份冰,500份水,138.6份4-氨基苯甲酸和133.3份33%浓度的含水氢氧化钠溶液并将磺基氯化物滤饼在0-5℃下加入。混合物随后在0-5℃下搅拌1h,在30 min内加热至25℃,在25℃下搅拌过夜,在30 min内加热至50℃,在50℃下搅拌30 min,在30 min内加热至70℃和在70℃下搅拌30 min,在30 min内加热至90℃和在90℃下搅拌30 min;通过在温度程序过程中加入约175份33%浓度的含水氢氧化钠溶液,使pH保持>10。使用728.8份10%浓度的含水氢氯酸,设定pH1.8。将产物过滤,悬浮在400份10%浓度的含水氢氯酸中并过滤,然后在减压下在80℃下干燥。这样得到61.8份颜料分散剂。

在D₂SO₄中的¹H NMR光谱显示了芳族环体系在9.2;8.95;8.15;

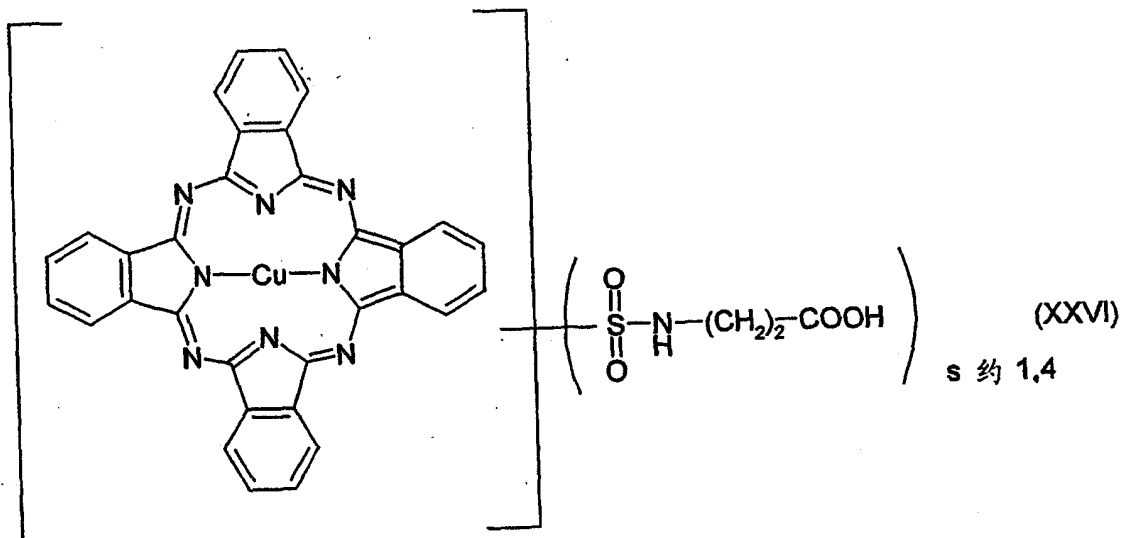
7.9;7.75;7.3和7.0 ppm处的预期信号。由强度计算的取代度s,是约1.5。

实施例6b

将4份按照实施例6a)制成的具有结构式(XXV)的颜料分散剂与40份商业喹吡啶酮颜料P. R. 122混合以形成颜料制剂。

与用于混合物的商业喹吡啶酮颜料P. R. 122相比,在PUR清漆中,该颜料制剂得到更透明的,更强烈着色,和更清洁的涂层;该金属涂层颜色较强且更明亮。在HS和PE清漆中,也得到更明亮和更强烈着色的金属涂层。在HS清漆中颜料分散剂降低了粘度(1.5 s对4.7 s),而光泽增加(62对47)。在PE清漆中,粘度也下降(2.9 s对5.0 s)。

实施例7a



向四颈烧瓶中装入372.8份氯磺酸,然后将57.6份铜酞菁P. 蓝15的粗颜料加入并溶解。溶液随后加热至95℃并在95℃下搅拌4小时。在它已冷却至75℃之后,将53.6份亚硫酸氯在75℃下在25 min内滴加。溶液随后加热至85℃并在85℃下搅拌2小时。在它已冷却至 $T < 40^\circ\text{C}$ 之后,将溶液滴加至由1850份冰和200份水制成的2050份冰-水。将沉淀的磺基氯化物过滤并用750份冷水洗涤。向四颈烧瓶中装入375份

冰, 375份水, 54.6份98% - 纯 β -丙氨酸和80份33%浓度的含水氢氧化钠溶液并将磺基氯化物滤饼在0-5℃下加入。混合物随后在0-5℃下搅拌1h, 在30 min内加热至25℃, 在25℃下搅拌30 min, 在30 min内加热至50℃, 在50℃下搅拌30 min, 在30 min内加热至70℃和在70℃下搅拌30 min。使用404.9份10%浓度的含水氢氯酸, 将pH调节至1.9。将产物过滤, 水洗并在80℃下干燥。这样得到71.4份颜料制剂。

元素分析得到的结果是5.6%硫和16.8%氮。这对应于取代度s约1.4。

实施例7b

铜酞菁P. 蓝15的磨碎的商业粗颜料通过用12%重量按照实施例7a制成的结构式(XXVI)的颜料分散剂在50%异丁醇中在pH>12下搅拌而制成, 然后将该制剂在压力下在130℃下搅拌。在冷却之后, 异丁醇通过蒸汽蒸馏而去除并将颜料制剂分离和干燥。

在硝基纤维素印刷油墨清漆中, 该颜料制剂得到强烈着色的、微红的、透明的印刷品; 在醇酸-蜜胺清漆体系中, 得到具有优异的外涂牢度的强烈着色的, 透明的, 和光泽的涂层。