



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103857752 B

(45) 授权公告日 2016. 05. 11

(21) 申请号 201280048116. 1

(22) 申请日 2012. 07. 27

(30) 优先权数据

2011-167824 2011. 07. 29 JP

2011-167825 2011. 07. 29 JP

2011-167826 2011. 07. 29 JP

2011-167827 2011. 07. 29 JP

2011-167828 2011. 07. 29 JP

2011-167829 2011. 07. 29 JP

2011-167830 2011. 07. 29 JP

2012-033393 2012. 02. 17 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 03. 31

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2012/069113 2012. 07. 27

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/018680 JA 2013. 02. 07

(73) 专利权人 富士胶片株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 立石桂一 林慎也 山田洋

永田美彰

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

72002

代理人 于辉

(51) Int. Cl.

C07D 403/14(2006. 01)

C09B 33/12(2006. 01)

C09B 67/20(2006. 01)

C09B 67/46(2006. 01)

C09B 67/48(2006. 01)

C09D 17/00(2006. 01)

C09D 11/322(2014. 01)

G03F 7/039(2006. 01)

(56) 对比文件

EP 2474574 A1, 2012. 07. 11,

审查员 卢晗

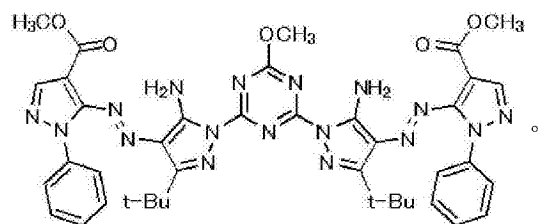
权利要求书2页 说明书150页 附图18页

(54) 发明名称

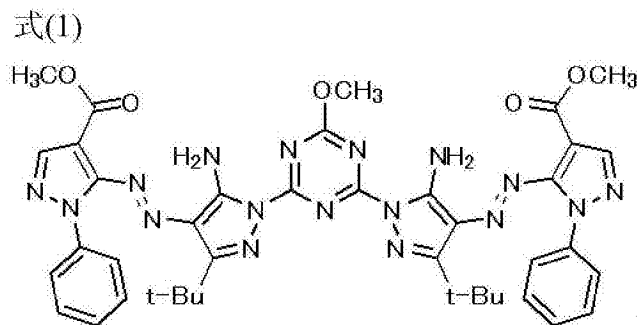
偶氮颜料、偶氮颜料的制备方法、含有偶氮颜料的分散体、着色组合物和喷墨记录用油墨

(57) 摘要

本发明提供了一种由下式 (1) 表示的偶氮颜料或其互变异构体, 其在 CuK α 特征 X 射线衍射中的布拉格角 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) 为 6.5° 、 7.1° 及 21.8° 处具有特征性的 X 射线衍射峰。式 (1)



1. 由下式(1)表示的偶氮颜料或其互变异构体,其在CuK α 特征X射线衍射中的布拉格角($2\theta \pm 0.2^\circ$)为 4.8° 、 7.2° 、 9.7° 、 20.1° 和 26.8° 处具有特征性的X射线衍射峰,

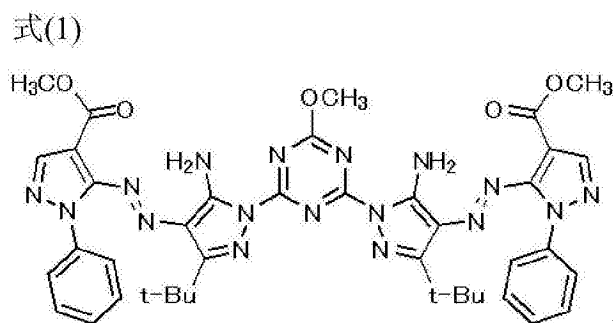


2. 根据权利要求1的偶氮颜料或其互变异构体,其在CuK α 特征X射线衍射中的布拉格角($2\theta \pm 0.2^\circ$)为 4.8° 、 7.2° 、 9.5° 、 9.7° 、 10.7° 、 17.4° 、 19.0° 、 20.1° 和 26.8° 处具有特征性的X射线衍射峰。

3. 根据权利要求1或2的偶氮颜料或其互变异构体,其中利用氮吸附法所得的BET比表面积为 $50\text{m}^2/\text{g}$ 以上。

4. 由下式(1)表示的偶氮颜料或其互变异构体的制备方法,所述偶氮颜料或其互变异构体在CuK α 特征X射线衍射中的布拉格角($2\theta \pm 0.2^\circ$)为 4.8° 、 7.2° 、 9.5° 、 9.7° 、 10.7° 、 17.4° 、 19.0° 、 20.1° 及 26.8° 处具有特征性的X射线衍射峰,所述方法包括:

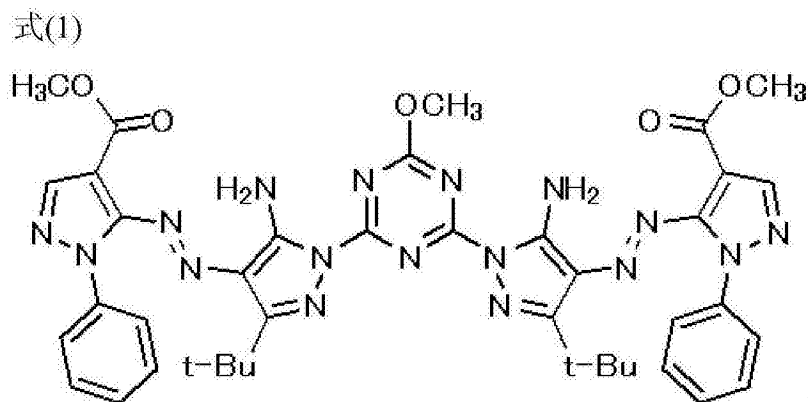
在有机溶剂中及 60°C 以上对所述由下式(1)所表示的偶氮颜料或其互变异构体进行加热搅拌,



5. 根据权利要求4的方法,其中所述有机溶剂为醇类有机溶剂或二醇类有机溶剂。

6. 由下式(1)表示的偶氮颜料或其互变异构体的制备方法,所述方法包括:

对包含由下式(1)所表示的偶氮颜料或其互变异构体、水溶性无机盐、及水溶性有机溶剂的混合物进行捏合,其中所述偶氮颜料或其互变异构体在CuK α 特征X射线衍射中的布拉格角($2\theta \pm 0.2^\circ$)为 4.8° 、 7.2° 、 9.7° 、 20.1° 和 26.8° 处具有特征性的X射线衍射峰,且利用氮吸附法所得的BET比表面积为 $50\text{m}^2/\text{g}$ 以上,



7. 根据权利要求1或2的偶氮颜料或其互变异构体,其根据权利要求4或5的方法来制备。

8. 根据权利要求3的偶氮颜料或其互变异构体,其根据权利要求6的方法来制备。

9. 颜料分散体,其包含根据权利要求1-3、7-8之中任一项的偶氮颜料或其互变异构体。

10. 根据权利要求9的颜料分散体,其中所述颜料分散体中的颜料粒子的体积平均粒径为 $0.01\mu\text{m}$ - $0.2\mu\text{m}$ 。

11. 根据权利要求9或10的含水颜料分散体,其包含水溶性聚合物作为分散剂。

12. 根据权利要求11的含水颜料分散体,其中所述水溶性聚合物分散剂含有至少1个羧基,且具有至少 50mgKOH/g 以上的酸值。

13. 根据权利要求11或12的含水颜料分散体,其中用交联剂交联所述含水颜料分散体。

14. 着色组合物,其包含根据权利要求1-3和7-8之中任一项的偶氮颜料或其互变异构体、根据权利要求9-10之中任一项的颜料分散体、或者根据权利要求11-13之中任一项的含水颜料分散体。

15. 油墨,其包含根据权利要求1-3和7-8之中任一项的偶氮颜料或其互变异构体、根据权利要求9至10之中任一项的颜料分散体、根据权利要求11-13之中任一项的含水颜料分散体、或者根据权利要求14的着色组合物。

16. 喷墨记录用油墨,其包含根据权利要求1-3和7-8之中任一项的偶氮颜料或其互变异构体、根据权利要求9-10之中任一项的颜料分散体、根据权利要求11-13之中任一项的含水颜料分散体、或者根据权利要求14的着色组合物。

偶氮颜料、偶氮颜料的制备方法、含有偶氮颜料的分散体、着色组合物和喷墨记录用油墨

技术领域

[0001] 本发明涉及一种偶氮颜料、偶氮颜料的制备方法、含有偶氮颜料的分散体、着色组合物和喷墨记录用油墨。

背景技术

[0002] 近年来,图像记录材料,尤其以用于形成彩色图像的材料为主流;具体而言,喷墨体系的记录材料、热敏转印体系的记录材料、电子照相体系的记录材料、转印体系的卤化银感光材料、印刷油墨、记录笔等正得到广泛利用。另外,在诸如摄像设备的CCD等的成像装置中或在诸如LCD和PDP的显示器中,使用彩色滤光片来记录和再现彩色图像。在这些彩色图像记录材料和彩色滤光片中,为了显示或记录全色图像,使用所谓的加法混色法或减法混色法的三原色的着色剂(染料或颜料),但迄今尚未找到具有能够实现优选的颜色再现区域的吸收特性且具有足以承受各种使用条件或环境条件的色牢度的着色剂,因而强烈期望加以改善。

[0003] 上述各用途中所使用的染料和颜料需要共同具有如下的性质。即,这些染料和颜料需要具有用于色彩再现性的优选的吸收特性,并在所使用的环境条件下显示出良好的色牢度,例如耐光性、耐热性、对诸如臭氧的氧化性气体的耐受性。此外,在着色剂为颜料的情况下,着色剂也需要具有如下等性质:基本上不溶于水或有机溶剂,显示出良好的耐化学品性,且即使以颗粒形式使用,亦不会损害分子分散状态下的优选的吸收特性。这些所需要的特性可通过改变分子间相互作用的程度来进行控制,但这两种特性呈权衡(trade-off)的关系,因此二者难以同时满足。

[0004] 另外,当使用颜料时,除上述性质之外,颜料亦需要具有为显现期望的透明度而所需的粒径及颗粒形状;在所使用的环境条件下显示出良好的色牢度,例如,耐光性、耐热性、对诸如臭氧的氧化性气体的耐受性、耐水性和对有机溶剂、亚硫酸气体等的耐化学品性;并且具有能够在所使用的介质中均匀分散成微颗粒且保持该分散状态稳定的性质。

[0005] 即,与具有作为着色剂分子所需具有的性能的染料相比,颜料所需的性能需要不仅满足作为着色剂分子的性能,而且满足各个不同领域内作为着色剂分子的聚集体的固体(微细颗粒分散体)的上述所需要的性能。因此,与染料相比,可用作颜料的化合物组极其有限;并且因此即便在将高性能的染料衍生成颜料时,能够满足作为微细颗粒分散体的所需要的性能的数量也非常少,并且不可容易地开发。这一点也可由染料索引中所登记的颜料的数量不满染料的数量 $\frac{1}{10}$ 的事实而得到证实。

[0006] 在这些颜料之中,尤其是偶氮颜料具有高的亮度和优异的耐光性及耐热性,因而广泛用作印刷油墨、喷墨油墨、电子照相材料和彩色滤光片用的颜料。而且,随着用途的扩大,颜料亦需要具有比在印刷油墨、凹印油墨、和着色剂中通常使用的水平的稳定性好得多的与所使用的介质无关的经时稳定性。例如,专利文献1公开了一种具有包含吡唑环的特定结构的偶氮颜料,其中所述偶氮颜料具有优异的色彩特性如颜色和优异的耐光性。

[0007] 同时,在使用彩色滤光片或喷墨油墨时,要求进一步提升清晰度或透明度。为了提升清晰度或透明度,有效的方式是使颜料精细地分散,因此亦需要可形成精细分散体的颜料微细颗粒的高效制备方法。

[0008] 作为有机颜料微细颗粒的制备方法,例如有在合成期间通过选择适当的反应条件来获得微细且尺寸经调节的颗粒(如偶氮颜料)的方法。另外,有如下的方法:通过使合成期间产生的极其微细且已经聚集的颗粒在后续步骤中进行颗粒生长、调节颗粒的尺寸来制备颜料(如酞菁铜绿色颜料)的方法;和通过将合成期间产生的粗糙且不均匀的颗粒在后续步骤中微细粉碎并调节其尺寸来制备颜料(如酞菁铜蓝色颜料)的方法。例如,二酮吡咯并吡咯颜料通常通过使琥珀酸二酯与芳香族腈在有机溶剂中进行反应而以粗制颜料的形式合成得到(参见例如专利文献2)。然后,将该粗制的二酮吡咯并吡咯颜料在水或有机溶剂中进行热处理,随后进行如湿磨等粉碎处理,形成适合于使用的形式(参见例如专利文献3)。此外,专利文献4公开了一种制备包含吡唑环的特定结构的偶氮颜料的方法,其中可高效率且低成本地制备所述偶氮颜料。

[0009] 此外,在这些有机颜料之中,存在一些显示出多形性的颜料;已知这些颜料虽然具有相同的化学组成,但可采呈现2种以上的晶形。例如,在C.I.颜料红254中,已知有 α -晶形和 β -晶形。另外,在C.I.颜料黄181(其为偶氮颜料)中,已知有各种晶形(参见例如专利文献6)。

[0010] 相关的技术文献

[0011] 专利文献

[0012] 专利文献1:日本专利特开2010-31224号公报

[0013] 专利文献2:日本专利特开昭58-210084号公报

[0014] 专利文献3:日本专利特开平5-222314号公报

[0015] 专利文献4:日本专利特开2011-74375号公报

[0016] 专利文献5:日本专利特开平8-48908号公报

[0017] 专利文献6:美国专利申请公布文本第2008/0058531号

发明内容

[0018] 技术问题

[0019] 对于在专利文献5和6中所记载的偶氮颜料,并没有记载发现存在上述晶形。另外,因为亦不存在关于作为颜料所需性能的耐水性的记载,所以存在进一步研究的余地。

[0020] 本发明第1方面的一个目的是提供一种偶氮颜料,其不仅色彩特性(如色调)和耐光性优异,而且耐水性特别优异,且呈现具有含有吡唑环的特定结构的新晶形。

[0021] 另外,因为亦不存在关于作为颜料所需性能的润湿性的记载,所以存在进一步研究的余地。颜料的润湿性是指固体表面与接触所述固体表面的流体之间的界面的亲和性。例如,润湿性是指当制备颜料分散体时颜料颗粒对于液体介质亲密(familiarity)的容易性。当该液体介质与颜料的润湿性差时,因为不能足够好地亲密分散剂等等,所以产生珠状的聚集体或残留残渣,因而无法分散珠状的聚集体或残渣。

[0022] 润湿性亦可通过测定颜料颗粒与液体的接触角来评价。即,可以说当将液体介质滴加至固体表面时,在接触角大的情形下,润湿性差;而在接触角小的情形下,润湿性良好。

但是,当颜料颗粒容易带静电时,因为接触角可能因静电而比实际角度大,所以不能笼统地由接触角来判断润湿性。

[0023] 本发明第2方面的一个目的是提供一种偶氮颜料,其不仅色彩特性(如色调)和耐光性优异,而且润湿性特别优异,且呈现具有含有吡唑环的特定结构的新晶形。

[0024] 另外,因为亦不存在关于作为颜料所需性能的品质稳定性的记载,所以存在进一步研究的余地。

[0025] 本发明第3方面的一个目的是提供一种偶氮颜料,其不仅色彩特性(如色调)和耐光性优异,而且品质稳定性特别优异,且呈现具有含有吡唑环的特定结构的新晶形。

[0026] 另外,对于作为颜料所需性能的单分散性,存在进一步研究的余地。颜料的单分散性可通过使用例如行星式球磨机在达到目标粒径时判定Mv/Mn的值是否接近1进行评价。通常,可将颜料根据其用途而分散于介质中并使用,但为了获得均匀的分散体而需要多个添加剂及处理。由具有极好的单分散性的颜料,可获得含有均匀颗粒且在分散后具有窄粒度分布的颜料分散体。使用含有均匀颗粒的颜料分散体的印刷品因为较少存在由粒径差异所造成的颜色不均或粗糙表面,所以其是有利的。

[0027] 本发明第4方面的一个目的是提供一种偶氮颜料,其不仅色彩特性(如色调)优异,而且单分散性特别优异,且呈现具有含有吡唑环的特定结构的新晶形。

[0028] 另外,因为亦不存在关于作为颜料所需性能的纯度的记载,所以存在进一步研究的余地。纯度高的颜料因为可防止由于含有杂质而引起的诸如色调、耐光性、耐溶剂性的各种性能的恶化,所以其是有利的。

[0029] 本发明第5方面的一个目的是提供一种偶氮颜料,其不仅色彩特性(如色调)和耐光性优异,而且纯度特别高,且呈现具有含有吡唑环的特定结构的新晶形。

[0030] 另外,虽然最近对印刷品的品质提升的要求正逐渐变高,但是需要除耐光性以外耐热性亦优异的颜料;并且因为不存在以足够的水平兼具耐光性与耐热性的颜料,所以存在进一步研究的余地。

[0031] 本发明第6方面的一个目的是提供一种偶氮颜料,其耐热性、色彩特性(如色调)和耐光性优异,且呈现具有含有吡唑环的特定结构的新晶形。

[0032] 另外,因为亦不存在关于作为颜料所需性能的过滤性的记载,所以存在进一步研究的余地。

[0033] 本发明第7方面的一个目的是提供一种偶氮颜料,其不仅具有色彩特性(如色调)和耐光性,而且尤其是过滤性与分散性并存,且呈现具有含有吡唑环的特定结构的新晶形。

[0034] 而且,本发明的一个目的是提供一种具有新晶形的偶氮颜料的制备方法,其中可以再现性良好且高效率地制备所述偶氮颜料,同时将其控制为特定的晶形。

[0035] 另外,本发明的另一个目的是提供一种偶氮颜料的分散体、含有所述偶氮颜料分散体的着色组合物及喷墨记录用油墨。

[0036] 本发明的发明人鉴于上述情况而进行了深入研究,结果发现了下述内容。

[0037] 已发现在特定的位置处具有特征性的X射线衍射峰且通过偶氮基和三嗪环与具有特定取代基的吡唑环连接的偶氮颜料不仅色彩特性(如色调)和耐光性优异,而且耐水性特别优异;且已发现当将分散有颜料的着色组合物用作喷墨记录用油墨时,可获得耐水性优异的印刷品。

[0038] 已发现在CuK α 特征X射线衍射中的布拉格角($2\theta \pm 0.2^\circ$)为 6.3° 、 6.4° 及 22.3° 处具有特征性的X射线衍射峰且由下述式(1)所表示的偶氮颜料或其互变异构体不仅色彩特性(如色调)和耐光性优异,而且润湿性特别优异。此外,已发现当将分散有润湿性优异的颜料的着色组合物用作喷墨记录用油墨时,在分散期间不易残存残渣,因此可获得浓度稳定的印刷品。

[0039] 已发现在CuK α 特征X射线衍射中的布拉格角($2\theta \pm 0.2^\circ$)为 5.9° 及 7.0° 处具有特征性的X射线衍射峰且由下述式(1)所表示的偶氮颜料或其互变异构体不仅色彩特性(如色调)和耐光性优异,而且品质稳定性特别优异。另外,已发现当将分散有品质稳定性优异的颜料的着色组合物用作喷墨记录用油墨时,可获得由批次不同所引起的品质波动小且再现性优异的印刷品。

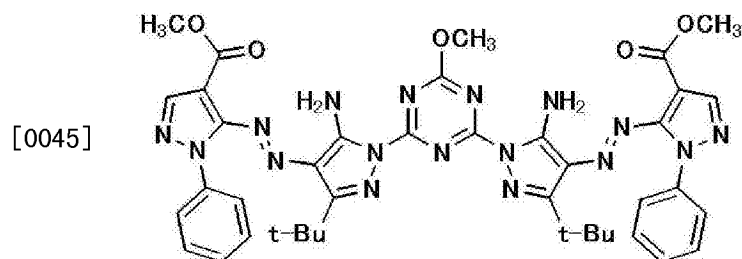
[0040] 已发现在CuK α 特征X射线衍射中的布拉格角($2\theta \pm 0.2^\circ$)为 4.8° 、 7.2° 及 9.7° 处具有特征性的X射线衍射峰且由下述式(1)所表示的偶氮颜料或其互变异构体不仅色彩特性(如色调)和耐光性优异,而且单分散性特别优异。

[0041] 已发现在CuK α 特征X射线衍射中的布拉格角($2\theta \pm 0.2^\circ$)为 4.9° 、 8.8° 及 13.1° 处具有特征性的X射线衍射峰且由下述式(1)所表示的偶氮颜料或其互变异构体不仅具有色彩特性(如色调)和耐光性,而且纯度特别高。另外,已发现当将分散有纯度高的颜料的着色组合物用作喷墨记录用油墨时,引起性能劣化的杂质的含量小,因此可获得由批次所引起的性能不均匀性低的优异的印刷品。

[0042] 已发现在特定的位置处具有特征性的X射线衍射峰且经由偶氮基和三嗪环与具有特定取代基的吡唑环连接的偶氮颜料不仅耐热性优异,而且色彩特性(如色调)和耐光性优异;且已发现当将分散有颜料的着色组合物用作喷墨记录用油墨时,可获得耐水性优异的印刷品。

[0043] 已发现在CuK α 特征X射线衍射中的布拉格角($2\theta \pm 0.2^\circ$)为 4.8° 、 9.2° 及 13.0° 处具有特征性的X射线衍射峰且由下述式(1)所表示的偶氮颜料或其互变异构体不仅具有色彩特性(如色调)和耐光性,而且尤其在制备时具有过滤性和分散性。

[0044] 另外,本发明人发现了制备偶氮颜料的方法,该方法可以再现性良好且高效率地制备偶氮颜料,同时将其控制呈特定的晶形,从而完成了本发明。

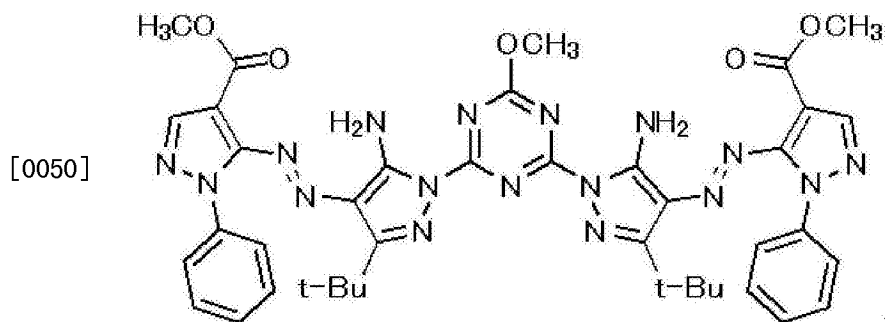


[0046] 解决问题的方案

[0047] 即,本发明如下所述。

[0048] [1]偶氮颜料或其互变异构体,其由下述式(1)表示,且在CuK α 特征X射线衍射中的布拉格角($2\theta \pm 0.2^\circ$)为 6.5° 、 7.1° 及 21.8° 处具有特征性的X射线衍射峰,

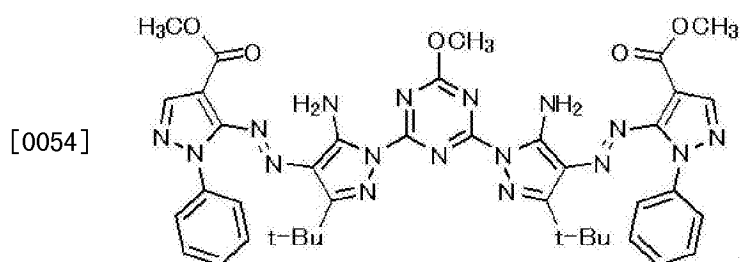
[0049] 式(1)



[0051] [2]如[1]所述的偶氮颜料或其互变异构体,其在CuK α 特征X射线衍射中的布拉格角($2\theta \pm 0.2^\circ$)为 6.5° 、 7.1° 、 14.4° 、 21.8° 及 23.6° 处具有特征性的X射线衍射峰。

[0052] [3]偶氮颜料或其互变异构体,其由下述式(1)表示,且在CuK α 特征X射线衍射中的布拉格角($2\theta \pm 0.2^\circ$)为 6.3° 、 6.4° 及 22.3° 处具有特征性的X射线衍射峰,

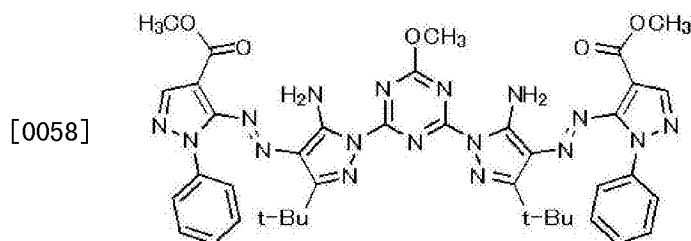
[0053] 式(1)



[0055] [4]如[3]所述的偶氮颜料或其互变异构体,其在CuK α 特征X射线衍射中的布拉格角($2\theta \pm 0.2^\circ$)为 6.3° 、 6.4° 、 12.6° 、 13.0° 及 22.3° 处具有特征性的X射线衍射峰。

[0056] [5]偶氮颜料或其互变异构体,其由下述式(1)表示,且在CuK α 特征X射线衍射中的布拉格角($2\theta \pm 0.2^\circ$)为 5.9° 和 7.0° 处具有特征性的X射线衍射峰,

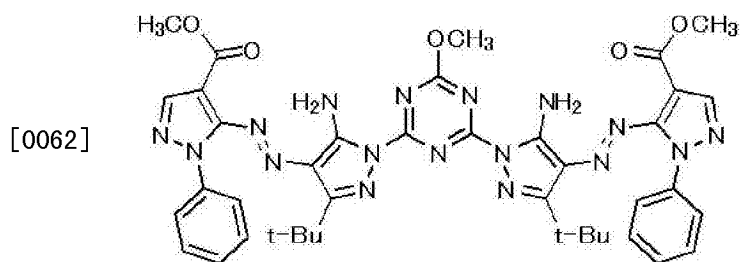
[0057] 式(1)



[0059] [6]如[5]所述的偶氮颜料或其互变异构体,其在CuK α 特征X射线衍射中的布拉格角($2\theta \pm 0.2^\circ$)为 5.9° 、 7.0° 、 10.4° 及 23.5° 处具有特征性的X射线衍射峰。

[0060] [7]偶氮颜料或其互变异构体,其由下述式(1)表示,且在CuK α 特征X射线衍射中的布拉格角($2\theta \pm 0.2^\circ$)为 4.8° 、 7.2° 及 9.7° 处具有特征性的X射线衍射峰,

[0061] 式(1)

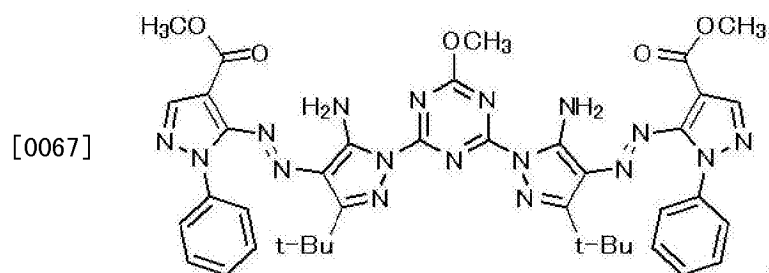


[0063] [8]如[7]所述的偶氮颜料或其互变异构体,其中所述偶氮颜料在CuK α 特征X射线衍射中的布拉格角($2\theta \pm 0.2^\circ$)为 4.8° 、 7.2° 、 9.7° 、 20.1° 和 26.8° 处具有特征性的X射线衍射峰。

[0064] [9]如[7]或[8]所述的偶氮颜料或其互变异构体,其中利用氮吸附法所得的BET比表面积为 $50\text{m}^2/\text{g}$ 以上。

[0065] [10]偶氮颜料或其互变异构体,其由下述式(1)表示,且在CuK α 特征X射线衍射中的布拉格角($2\theta \pm 0.2^\circ$)为 4.9° 、 8.8° 及 13.1° 处具有特征性的X射线衍射峰,

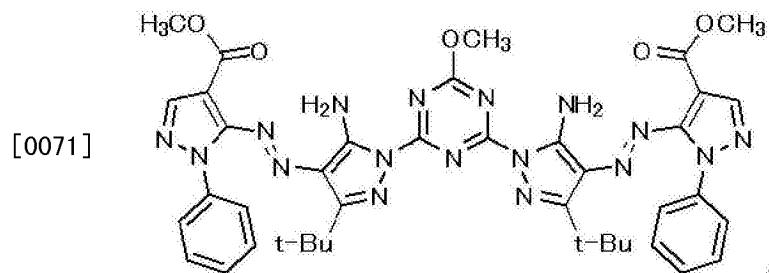
[0066] 式(1)



[0068] [11]如[10]所述的偶氮颜料或其互变异构体,其在CuK α 特征X射线衍射中的布拉格角($2\theta \pm 0.2^\circ$)为 4.9° 、 8.8° 、 13.1° 、 19.7° 及 25.2° 处具有特征性的X射线衍射峰。

[0069] [12]偶氮颜料或其互变异构体,其由下述式(1)表示,且在CuK α 特征X射线衍射中的布拉格角($2\theta \pm 0.2^\circ$)为 6.6° 、 9.2° 和 21.5° 处具有特征性的X射线衍射峰,

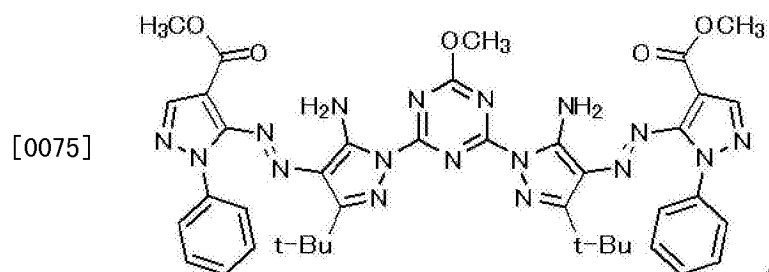
[0070] 式(1)



[0072] [13]如[12]所述的偶氮颜料或其互变异构体,其在CuK α 特征X射线衍射中的布拉格角($2\theta \pm 0.2^\circ$)为 6.6° 、 9.2° 、 10.3° 、 21.5° 及 25.6° 处具有特征性的X射线衍射峰。

[0073] [14]偶氮颜料或其互变异构体,其由下述式(1)表示,且在CuK α 特征X射线衍射中的布拉格角($2\theta \pm 0.2^\circ$)为 4.8° 、 9.2° 及 13.0° 处具有特征性的X射线衍射峰,

[0074] 式(1)

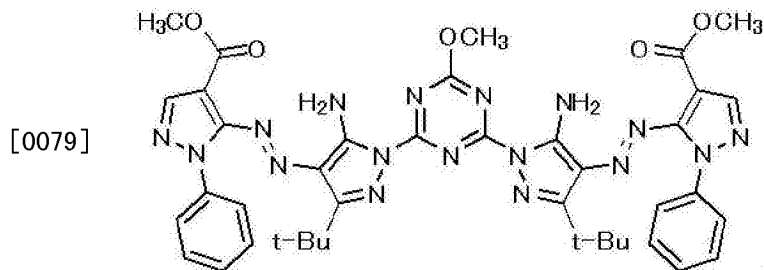


[0076] [15]如[14]所述的偶氮颜料或其互变异构体,其在CuK α 特征X射线衍射中的布拉格角($2\theta \pm 0.2^\circ$)为 4.8° 、 6.5° 、 9.2° 、 9.7° 、 13.0° 及 24.4° 处具有特征性的X射线衍射峰。

[0077] [16]偶氮颜料或其互变异构体的制备方法,所述偶氮颜料或其互变异构体由下述

式(1)表示,且在CuK α 特征X射线衍射中的布拉格角($2\theta \pm 0.2^\circ$)为 6.5° 、 7.1° 及 21.8° 处具有特征性的X射线衍射峰,所述制备方法包括:使在CuK α 特征X射线衍射中的布拉格角($2\theta \pm 0.2^\circ$)为 6.3° 、 6.4° 和 22.3° 处具有特征性的X射线衍射峰且由下述式(1)所表示的偶氮化合物或其互变异构体的溶剂化物去溶剂化,

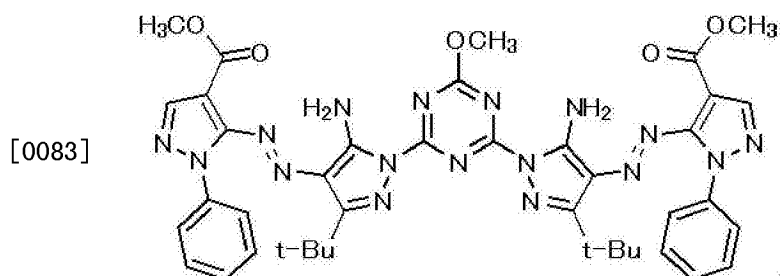
[0078] 式(1)



[0080] [17]如[16]所述的方法,其中通过在 60°C 以上对所述溶剂化物进行加热来进行去溶剂化。

[0081] [18]偶氮颜料或其互变异构体的制备方法,所述偶氮颜料或其互变异构体由下述式(1)表示,且在CuK α 特征X射线衍射中的布拉格角($2\theta \pm 0.2^\circ$)为 6.3° 、 6.4° 和 22.3° 处具有特征性的X射线衍射峰,所述方法包括:对在CuK α 特征X射线衍射中的布拉格角($2\theta \pm 0.2^\circ$)为(i) 6.6° 、 9.2° 和 21.5° , (ii) 4.8° 、 7.2° 和 9.7° ,和(iii) 5.9° 、 7.0° 和 8.9° 之中的任一角度处具有特征性的X射线衍射峰且由下述式(1)所表示的偶氮化合物或其互变异构体进行溶剂加热处理,

[0082] 式(1)

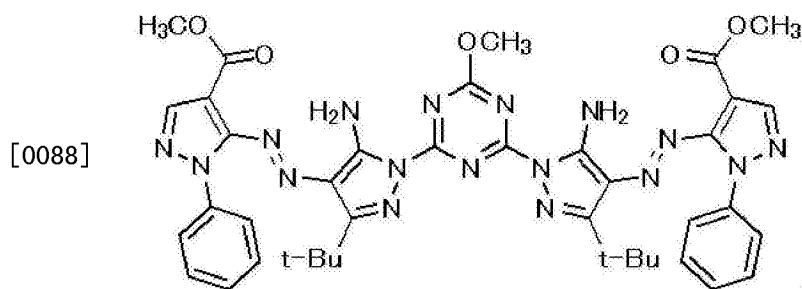


[0084] [19]如[18]所述的方法,其中所述溶剂加热处理通过在有机溶剂中及在 20°C 以上对所述偶氮化合物或其互变异构体进行加热搅拌来进行,所述偶氮化合物或其互变异构体由式(1)表示且在CuK α 特征X射线衍射中的布拉格角($2\theta \pm 0.2^\circ$)为(i) 6.6° 、 9.2° 及 21.5° , (ii) 4.8° 、 7.2° 及 9.7° ,以及(iii) 5.9° 、 7.0° 和 8.9° 之中的任一角度处具有特征性的X射线衍射峰。

[0085] [20]如[19]所述的方法,其中所述有机溶剂为酮类有机溶剂或非质子性有机溶剂。

[0086] [21]偶氮颜料或其互变异构体的制备方法,所述偶氮颜料或其互变异构体由下述式(1)表示,且在CuK α 特征X射线衍射中的布拉格角($2\theta \pm 0.2^\circ$)为 4.8° 、 7.2° 、 9.5° 、 9.7° 、 10.7° 、 17.4° 、 19.0° 、 20.1° 及 26.8° 处具有特征性的X射线衍射峰,所述方法包括:在有机溶剂中及 60°C 以上对由下述式(1)所表示的偶氮颜料或其互变异构体进行加热搅拌,

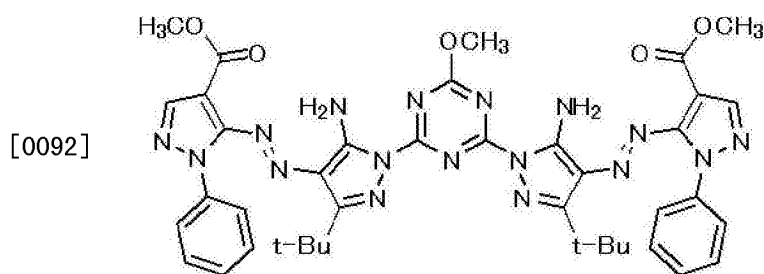
[0087] 式(1)



[0089] [22]如[21]所述的方法,其中所述有机溶剂为醇类有机溶剂或二醇类有机溶剂。

[0090] [23]由下述式(1)表示的偶氮颜料或其互变异构体的制备方法,所述方法包括:对包含由下述式(1)所表示的偶氮颜料或其互变异构体、水溶性无机盐、及水溶性有机溶剂的混合物进行捏合,其中所述偶氮颜料或其互变异构体在CuK α 特征X射线衍射中的布拉格角($2\theta \pm 0.2^\circ$)为 4.8° 、 7.2° 及 9.7° 处具有特征性的X射线衍射峰,且利用氮吸附法所得的BET比表面积为 $50\text{m}^2/\text{g}$ 以上,

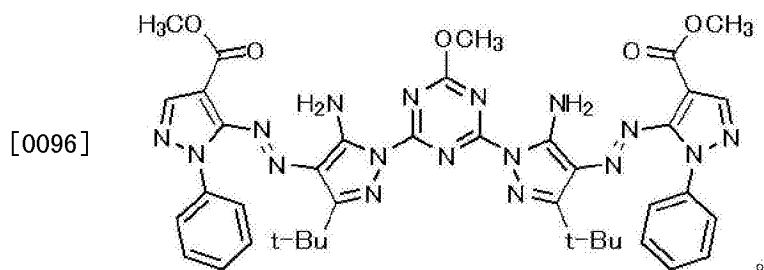
[0091] 式(1)



[0093] [24]如[23]所述的方法,其中所述混合物中所含有的由式(1)所表示的偶氮颜料或其互变异构体在CuK α 特征X射线衍射中的布拉格角($2\theta \pm 0.2^\circ$)为 4.8° 、 7.2° 及 9.7° 处具有特征性的X射线衍射峰。

[0094] [25]偶氮颜料或其互变异构体的制备方法,所述偶氮颜料或其互变异构体由下述式(1)表示,且在CuK α 特征X射线衍射中的布拉格角($2\theta \pm 0.2^\circ$)为 4.9° 、 8.8° 及 13.1° 处具有特征性的X射线衍射峰,所述方法包括:使在CuK α 特征X射线衍射中的布拉格角($2\theta \pm 0.2^\circ$)为 4.8° 、 9.2° 、 13.0° 和 24.4° 处具有特征性的X射线衍射峰且由下述式(1)所表示的偶氮化合物或其互变异构体的溶剂化物去溶剂化,

[0095] 式(1)

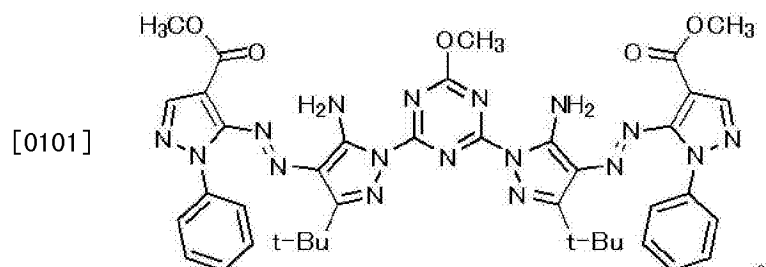


[0097] [26]如[25]所述的方法,其中通过在 60°C 以上对所述溶剂化物进行加热来进行去溶剂化。

[0098] [27]由下述式(1)表示的偶氮颜料或其互变异构体的制备方法,所述偶氮颜料或其互变异构体在CuK α 特征X射线衍射中的布拉格角($2\theta \pm 0.2^\circ$)为 4.8° 、 9.2° 及 13.0° 处具有特征性的X射线衍射峰,所述方法包括:

[0099] 对在CuK α 特征X射线衍射中的布拉格角($2\theta \pm 0.2^\circ$)为(i)6.6°、9.2°及21.5°, (ii) 4.8°、7.2°及9.7°, 以及(iii)5.9°、7.0°和8.9°之中的任一组角度处具有特征性的X射线衍射峰, 且由下述式(1)所表示的偶氮化合物或其互变异构体进行溶剂加热处理,

[0100] 式(1)



[0102] [28]如[1]或[2]所述的偶氮颜料或其互变异构体,其通过如[16]或[17]所述的方法来制备。

[0103] [29]如[3]或[4]所述的偶氮颜料或其互变异构体,其通过如[18]至[20]中任一项所述的方法来制备。

[0104] [30]如[7]或[8]所述的偶氮颜料或其互变异构体,其通过如[21]或[22]所述的方法来制备。

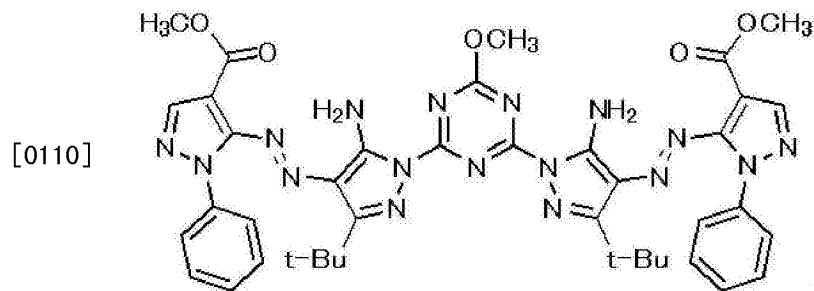
[0105] [31]如[9]所述的偶氮颜料或其互变异构体,其通过如[23]或[24]所述的方法来制备。

[0106] [32]如[10]或[11]所述的偶氮颜料或其互变异构体,其通过如[25]或[26]所述的方法来制备。

[0107] [33]如[14]或[15]所述的偶氮颜料或其互变异构体,其通过如[27]所述的方法来制备。

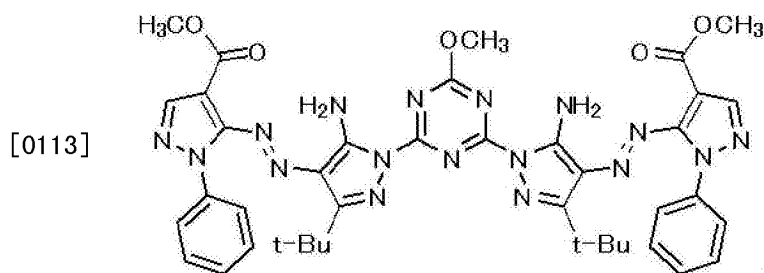
[0108] [34]偶氮化合物或其互变异构体的溶剂化物,所述偶氮化合物或其互变异构体由下述式(1)表示,且在CuK α 特征X射线衍射中的布拉格角($2\theta \pm 0.2^\circ$)为6.3°、6.4°及22.3°处具有特征性的X射线衍射峰,

[0109] 式(1)



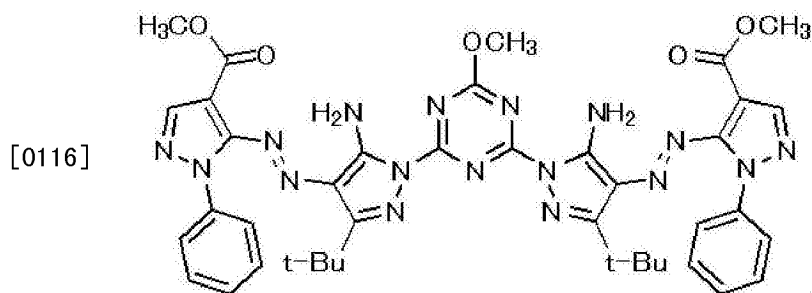
[0111] [35]偶氮化合物或其互变异构体的溶剂化物,所述偶氮化合物或其互变异构体由下述式(1)表示,且在CuK α 特征X射线衍射中的布拉格角($2\theta \pm 0.2^\circ$)为4.8°、9.2°、13.0°及24.4°处具有特征性的X射线衍射峰,

[0112] 式(1)



[0114] [36]偶氮化合物或其互变异构体的丙酮溶剂化物,所述偶氮化合物或其互变异构体由下述式(1)表示,且在CuK α 特征X射线中的布拉格角($2\theta \pm 0.2^\circ$)为 6.6° 、 9.2° 和 21.5° 处具有特征性的X射线衍射峰,

[0115] 式(1)



[0117] [37]颜料分散体,其包含至少一种如[1]至[6]和[10]至[15]之中任一项所述的偶氮颜料作为着色剂。

[0118] [38]如[37]所述的颜料分散体,其中所述颜料分散体中的颜料粒子的体积平均粒径为 $0.01\mu\text{m}$ – $0.2\mu\text{m}$ 。

[0119] [39]颜料分散体,其包含如[7]至[9]、[30]和[31]之中任一项所述的偶氮颜料或其互变异构体。

[0120] [40]如[39]所述的颜料分散体,其中所述颜料分散体中的颜料粒子的体积平均粒径为 $0.01\mu\text{m}$ – $0.2\mu\text{m}$ 。

[0121] [41]如[39]或[40]所述的含水颜料分散体,其包含水溶性聚合物作为分散剂。

[0122] [42]如[41]所述的含水颜料分散体,其中所述水溶性聚合物分散剂包含至少1个羧基,且具有至少50mgKOH/g以上的酸值。

[0123] [43]如[41]或[42]所述的含水颜料分散体,其中用交联剂交联所述含水颜料分散体。

[0124] [44]着色组合物,其包含如[1]至[15]和[28]至[33]之中任一项所述的偶氮颜料或其互变异构体、如[37]至[40]之中任一项所述的颜料分散体、或者如[41]至[43]之中任一项所述的含水颜料分散体。

[0125] [45]油墨,其包含如[1]至[15]和[28]至[33]之中任一项所述的偶氮颜料或其互变异构体、如[37]至[40]之中任一项所述的颜料分散体、如[41]至[43]之中任一项所述的含水颜料分散体、或者如[44]所述的着色组合物。

[0126] [46]喷墨记录用油墨,其包含如[1]至[15]和[28]至[33]之中任一项所述的偶氮颜料或其互变异构体、如[37]至[40]之中任一项所述的颜料分散体、如[41]至[43]之中任一项所述的含水颜料分散体、或者如[44]所述的着色组合物。

[0127] 发明的有益效果

[0128] 根据本发明的第1方面,提供偶氮颜料、所述偶氮颜料的分散体和着色组合物,所述偶氮颜料不仅色彩特性(如色调)和耐光性优异,而且耐水性特别优异,且具有新的晶形并经由偶氮基和三嗪环与具有特定取代基的吡啶环连接。另外,通过将所述偶氮颜料用作喷墨记录用油墨,提供耐水性优异的印刷品。

[0129] 根据本发明的第2方面,提供偶氮颜料、所述偶氮颜料的分散体和着色组合物,所述偶氮颜料不仅色彩特性(如色调)和耐光性优异,而且润湿性特别优异,且具有新的晶形并经由偶氮基和三嗪环与具有特定取代基的吡啶环连接。另外,通过将所述偶氮颜料用作喷墨记录用油墨,提供润湿性优异的印刷品。

[0130] 根据本发明的第3方面,提供偶氮颜料、所述偶氮颜料的分散体和着色组合物及喷墨记录用油墨,所述偶氮颜料不仅色彩特性(如色调)和耐光性优异,而且品质稳定性特别优异,且具有新的晶形并经由偶氮基和三嗪环与具有特定取代基的吡啶环连接。

[0131] 根据本发明的第4方面,提供偶氮颜料、所述偶氮颜料的分散体和着色组合物,所述偶氮颜料不仅色彩特性(如色调)和耐光性优异,而且单分散性特别优异,且具有新的晶形并经由偶氮基和三嗪环与具有特定取代基的吡啶环连接。

[0132] 根据本发明的第5方面,提供偶氮颜料、所述偶氮颜料的分散体和着色组合物,所述偶氮颜料不仅具有色彩特性(如色调)和耐光性,而且纯度特别高,且具有新的晶形并经由偶氮基和三嗪环与具有特定取代基的吡啶环连接。另外,通过将所述偶氮颜料用作喷墨记录用油墨,提供由于批次间差异而所引起的性能不均匀性低的优异的印刷品。

[0133] 根据本发明的第6方面,提供偶氮颜料、所述偶氮颜料的分散体和着色组合物,所述偶氮颜料色彩特性(如色调)和耐光性优异,且具有新的晶形并经由偶氮基和三嗪环与具有特定取代基的吡啶环连接。另外,通过将所述偶氮颜料用作喷墨记录用油墨,提供高品质的印刷品。

[0134] 根据本发明的第7方面,提供偶氮颜料、所述偶氮颜料的分散体和着色组合物,所述偶氮颜料不仅具有色彩特性(如色调)和耐光性,而且尤其是具有过滤性和分散性,且具有新的晶形并经由偶氮基和三嗪环与具有特定取代基的吡啶环连接。

[0135] 另外,提供所述偶氮颜料的制备方法,其可以再现性良好且高效率地制造偶氮颜料,同时将其控制为特定的晶形。

附图说明

[0136] 图1是合成实施例 α -1中合成的 ζ 型晶形偶氮颜料 ζ -(1)-101的X射线衍射图。

[0137] 图2是合成实施例 α -1中合成的 α 型晶形偶氮颜料 α -(1)-1的X射线衍射图。

[0138] 图3是合成实施例 α -2中合成的 β 型晶形偶氮颜料 β -(1)-2的X射线衍射图。

[0139] 图4是合成实施例 α -2中合成的 α 型晶形偶氮颜料 α -(1)-2的X射线衍射图。

[0140] 图5是合成实施例 α -3中合成的 β 型晶形偶氮颜料 β -(1)-103的X射线衍射图。

[0141] 图6是合成实施例 α -3中合成的 α 型晶形偶氮颜料 α -(1)-3的X射线衍射图。

[0142] 图7是比较合成实施例 α -1中合成的无定形偶氮化合物1-(1)-4的X射线衍射图。

[0143] 图8是合成实施例 β -1中合成的 β 型晶态偶氮颜料 β -(1)-1的X射线衍射图。

[0144] 图9是合成实施例 β -2中合成的 γ 型晶形偶氮颜料 γ -(1)-102的X射线衍射图。

- [0145] 图10是合成实施例 β -3中合成的 β 型晶形偶氮颜料 β -(1)-3的X射线衍射图。
- [0146] 图11是根据合成实施例 γ -1合成的 γ 型晶形偶氮颜料 γ -(1)-1的X射线衍射图。
- [0147] 图12是根据合成实施例 γ -2合成的 γ 型晶形偶氮颜料 γ -(1)-2的X射线衍射图。
- [0148] 图13是根据合成实施例 γ -3合成的 γ 型晶形偶氮颜料 γ -(1)-3的X射线衍射图。
- [0149] 图14是合成实施例 δ -1中合成的 δ 型晶形偶氮颜料 δ -(1)-1的X射线衍射图。
- [0150] 图15是合成实施例 δ -2中合成的 δ 型晶形偶氮颜料 δ -(1)-2的X射线衍射图。
- [0151] 图16是合成实施例 δ -3中合成的 δ 型晶形偶氮颜料 δ -(1)-3的X射线衍射图。
- [0152] 图17是合成实施例 δ -4中合成的 δ 型晶形偶氮颜料 δ -(1)-4的X射线衍射图。
- [0153] 图18是合成实施例 δ -5中合成的 δ 型晶形偶氮颜料 δ -(1)-5的X射线衍射图。
- [0154] 图19是实施例 δ -6中合成的 δ 型晶形偶氮颜料 δ -(1)-3-A的X射线衍射图。
- [0155] 图20是实施例 δ -7中合成的 δ 型晶形偶氮颜料 δ -(1)-7-A的X射线衍射图。
- [0156] 图21是合成实施例 δ -8中合成的 δ 型晶形偶氮颜料 δ -(1)-1-A的X射线衍射图。
- [0157] 图22是实施例 δ -9中合成的 δ 型晶形偶氮颜料 δ -(1)-5-A的X射线衍射图。
- [0158] 图23是比较实施例 δ -3中合成的 ζ 型晶形偶氮颜料 δ -(1)-101-A的X射线衍射图。
- [0159] 图24是合成实施例 ϵ -1中合成的 ϵ 型晶形偶氮颜料 ϵ -(1)-1的X射线衍射图。
- [0160] 图25是合成实施例 ϵ -2中合成的 η 型晶形偶氮颜料 η -(1)-2的X射线衍射图。
- [0161] 图26是合成实施例 ϵ -2中合成的 ϵ 型晶形偶氮颜料 ϵ -(1)-2的X射线衍射图。
- [0162] 图27是合成实施例 ϵ -3中合成的 ϵ 型晶形偶氮颜料 ϵ -(1)-3的X射线衍射图。
- [0163] 图28是比较合成实施例 ϵ -1中合成的无定形偶氮化合物5-(1)-4的X射线衍射图。
- [0164] 图29是比较合成实施例 ϵ -2中合成的无定形偶氮化合物5-(1)-5的X射线衍射图。
- [0165] 图30是根据合成实施例 ζ -1合成的 ζ 型晶形颜料 ζ -(1)-1的X射线衍射图。
- [0166] 图31是根据合成实施例 ζ -2合成的 ζ 型晶形颜料 ζ -(1)-2的X射线衍射图。
- [0167] 图32是根据合成实施例 ζ -3合成的 ζ 型晶形颜料 ζ -(1)-3的X射线衍射图。
- [0168] 图33是根据合成实施例 ζ -4合成的 ζ 型晶形颜料 ζ -(1)-4的X射线衍射图。
- [0169] 图34是合成实施例 η -1中合成的 η 型晶形偶氮颜料 η -(1)-1的X射线衍射图。
- [0170] 图35是合成实施例 η -3中合成的 η 型晶形偶氮颜料 η -(1)-3的X射线衍射图。

具体实施方式

[0171] 以下,对本发明进行详细说明。

[0172] 本发明的偶氮颜料或其互变异构体可以是它们的水合物、或溶剂化物、或盐。

[0173] 本发明的第1方面中的偶氮颜料是这样一种偶氮颜料或其互变异构体,所述偶氮颜料由下述式(1)表示,且在CuK α 特征X射线衍射中的布拉格角($2\theta \pm 0.2^\circ$)为 6.5° 、 7.1° 及 21.8° 处具有特征性的X射线衍射峰。

[0174] 本发明的第2方面中的偶氮颜料是这样一种偶氮颜料或其互变异构体,所述偶氮颜料由下述式(1)表示,且在CuK α 特征X射线衍射中的布拉格角($2\theta \pm 0.2^\circ$)为 6.3° 、 6.4° 及 22.3° 处具有特征性的X射线衍射峰。

[0175] 本发明的第3方面中的偶氮颜料是这样一种偶氮颜料或其互变异构体,所述偶氮颜料由下述式(1)表示,且在CuK α 特征X射线衍射中的布拉格角($2\theta \pm 0.2^\circ$)为 5.9° 及 7.0° 处具有特征性的X射线衍射峰。

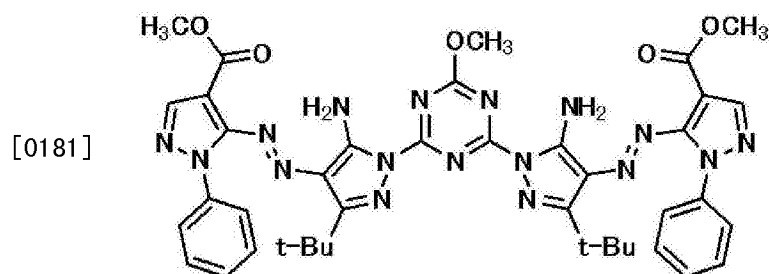
[0176] 本发明的第4方面中的偶氮颜料是这样一种偶氮颜料或其互变异构体,所述偶氮颜料由下述式(1)表示,且在CuK α 特征X射线衍射中的布拉格角($2\theta \pm 0.2^\circ$)为 4.8° 、 7.2° 及 9.7° 处具有特征性的X射线衍射峰。

[0177] 本发明的第5方面中的偶氮颜料是这样一种偶氮颜料或其互变异构体,所述偶氮颜料由下述式(1)表示,且在CuK α 特征X射线衍射中的布拉格角($2\theta \pm 0.2^\circ$)为 4.9° 、 8.8° 及 13.1° 处具有特征性的X射线衍射峰。

[0178] 本发明的第6方面中的偶氮颜料是这样一种偶氮颜料或其互变异构体,所述偶氮颜料由下述式(1)表示,且在CuK α 特征X射线衍射中的布拉格角($2\theta \pm 0.2^\circ$)为 6.6° 、 9.2° 及 21.5° 处具有特征性的X射线衍射峰。

[0179] 本发明的第7方面中的偶氮颜料是这样一种偶氮颜料或其互变异构体,所述偶氮颜料由下述式(1)表示,且在CuK α 特征X射线衍射中的布拉格角($2\theta \pm 0.2^\circ$)为 4.8° 、 9.2° 及 13.0° 处具有特征性的X射线衍射峰。

[0180] 式(1)



[0182] 本说明书中,以下将在CuK α 特征X射线衍射中的布拉格角($2\theta \pm 0.2^\circ$)为 6.5° 、 7.1° 及 21.8° 处具有特征性的X射线衍射峰且由式(1)所表示的偶氮颜料称为 α 型晶形偶氮颜料。

[0183] 另外,将在CuK α 特征X射线衍射中的布拉格角($2\theta \pm 0.2^\circ$)为 6.3° 、 6.4° 及 22.3° 处具有特征性的X射线衍射峰且由式(1)所表示的偶氮颜料称为 β 型晶形偶氮颜料;以及将在CuK α 特征X射线衍射中的布拉格角($2\theta \pm 0.2^\circ$)为 5.9° 及 7.0° 处具有特征性的X射线衍射峰且由式(1)所表示的偶氮颜料称为 γ 型晶形偶氮颜料。

[0184] 将在CuK α 特征X射线衍射中的布拉格角($2\theta \pm 0.2^\circ$)为 4.8° 、 7.2° 及 9.7° 处具有特征性的X射线衍射峰且由式(1)所表示的偶氮颜料称为 δ 型晶形偶氮颜料;以及将在CuK α 特征X射线衍射中的布拉格角($2\theta \pm 0.2^\circ$)为 4.9° 、 8.8° 及 13.1° 处具有特征性的X射线衍射峰且由式(1)所表示的偶氮颜料称为 ϵ 型晶形偶氮颜料。

[0185] 将在CuK α 特征X射线衍射中的布拉格角($2\theta \pm 0.2^\circ$)为 6.6° 、 9.2° 及 21.5° 处具有特征性的X射线衍射峰且由式(1)所表示的偶氮颜料称为 ζ 型晶形偶氮颜料。

[0186] 将在CuK α 特征X射线衍射中的布拉格角($2\theta \pm 0.2^\circ$)为 4.8° 、 9.2° 及 13.0° 处具有特征性的X射线衍射峰且由式(1)所表示的偶氮颜料称为 η 型晶形偶氮颜料。

[0187] 在本发明中,由下述式(1)所表示的 α 型晶形偶氮颜料、 β 型晶形偶氮颜料、 γ 型晶形偶氮颜料、 ϵ 型晶形偶氮颜料、 ζ 型晶形偶氮颜料、及 η 型晶形偶氮颜料的X射线衍射的测定可依据日本工业标准JISK0131(X射线衍射学通则(General Rule of X-ray Diffractometry))利用例如粉末X射线衍射仪RINT2500(Rigaku公司制造)来进行。

[0188] 通过在图1-2中图示X射线衍射图,将对在CuK α 特征X射线衍射中的布拉格角($2\theta \pm 0.2^\circ$)为 6.5° 、 7.1° 及 21.8° 处具有特征性的X射线衍射峰且由式(1)所表示的 α 型晶形偶氮

颜料进行更详细的说明。

[0189] 当偶氮颜料呈单一晶形时,分子间距离变得紧密,以致于分子间相互作用变强。其结果是耐水性、耐溶剂性、热稳定性、耐光性、耐气体性、及印刷密度提高,而且此外色彩再现区域扩大。在这之中,作为耐水性优异的晶形,由式(1)所表示的偶氮颜料及其互变异构体优选具有在CuK α 特征X射线衍射中的布拉格角($2\theta \pm 0.2^\circ$)为 6.5° 、 7.1° 及 21.8° 处具有特征性的X射线衍射峰的晶形。

[0190] 对于在 6.5° 、 7.1° 及 21.8° 处具有特征性的X射线衍射峰的晶形,更优选显示出在 6.5° 、 7.1° 、 14.4° 、 21.8° 及 23.6° 处具有显著X射线衍射线的X射线衍射图案的晶形。在这之中,最优选的是显示出在 6.5° 、 7.1° 、 14.4° 、 15.8° 、 21.8° 、 23.6° 及 28.5° 处具有显著X射线衍射线的X射线衍射图案的晶形。

[0191] 由式(1)所表示的 α 型晶形偶氮颜料的最方便的获得方法为通过用有机溶剂使由式(1)所表示的化合物的溶剂化物去溶剂化来获得 α 型晶形的方法。认为其原因为由式(1)所表示的 α 型晶形偶氮颜料形成亲油的特定晶体结构,而且一般认为所述颜料变得疏水并具有优异的耐水性。

[0192] 当利用透射式显微镜观察初级粒子时,长轴方向的长度优选为 $0.01\mu\text{m}$ 至 $30\mu\text{m}$ 。当该长度为 $0.01\mu\text{m}$ 以上时,耐光或臭氧的色牢度优异,从而抑制聚集且提高分散性。另一方面,当该长度为 $30\mu\text{m}$ 以下时,当分散颗粒以便获得所期望的体积平均粒径时颗粒难以处于超分散状态,因此容易抑制聚集,从而使颜料分散体的储存稳定性优异。

[0193] 当初级粒子的长轴方向的长度处于上述范围内时,初级粒子具有高的耐光或臭氧的色牢度,其颜料分散体具有优异的储存稳定性,这是优选的。

[0194] 因此,当利用透射式显微镜观察由下述式(1)所表示的 α 型晶形偶氮颜料的初级粒子时,长轴方向的长度优选为 $0.01\mu\text{m}$ 至 $30\mu\text{m}$,更优选为 $0.02\mu\text{m}$ 至 $20\mu\text{m}$,最优选为 $0.03\mu\text{m}$ 至 $10\mu\text{m}$ 。

[0195] 此外,本发明亦涉及,在 6.5° 、 7.1° 及 21.8° 处具有特征性的X射线衍射峰且由式(1)所表示的偶氮颜料的制备方法(该方法将在下面描述)中,在 6.3° 、 6.4° 及 22.3° 处具有特征性的X射线衍射峰且由下述式(1)所表示的偶氮颜料或其互变异构体的溶剂化物,该溶剂化物是其中间体。

[0196] 通过在图2-2中图示X射线衍射图,将对在CuK α 特征X射线衍射中的布拉格角($2\theta \pm 0.2^\circ$)为 6.3° 、 6.4° 及 22.3° 处具有特征性的X射线衍射峰且由式(1)所表示的 β 型晶形偶氮颜料进行更详细的说明。

[0197] 当偶氮颜料呈单一的晶形时,分子间距离变得紧密,以致于分子间相互作用变强。其结果是润湿性、耐溶剂性、热稳定性、耐光性、耐气体性、及印刷密度提高,而且此外色彩再现区域扩大。在这之中,作为润湿性优异的晶形,由式(1)所表示的偶氮颜料及其互变异构体优选具有在CuK α 特征X射线衍射中的布拉格角($2\theta \pm 0.2^\circ$)为 6.3° 、 6.4° 及 22.3° 处具有特征性的X射线衍射峰的晶形。

[0198] 对于在 6.3° 、 6.4° 及 22.3° 处具有特征性的X射线衍射峰的晶形,更优选显示出在 6.3° 、 6.4° 、 12.6° 、 13.0° 及 22.3° 处具有显著X射线衍射线的X射线衍射图案的晶形。在这之中,最优选的是显示出在 6.3° 、 6.4° 、 7.5° 、 12.6° 、 13.0° 、 22.3° 及 26.9° 处具有显著X射线衍射线的X射线衍射图案的晶形。

[0199] 一般认为在 6.3° 、 6.4° 及 22.3° 处具有特征性的X射线衍射峰且由式(1)所表示的偶氮颜料具有优异润湿性的理由为,因 β 型晶形偶氮颜料(1)为溶剂化物(特别优选为丙酮溶剂化物),所述晶体中的溶剂提高了与液体介质的亲和性,因而改善了润湿性。

[0200] 由式(1)所表示的 β 型晶形偶氮颜料可以是包含水合物或者溶剂的溶剂化物,其中所述水合物在所述晶体中含有水分子,所述溶剂为例如:诸如丙酮和甲基乙基酮的酮类有机溶剂、诸如乙腈、二甲基亚砷、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、和甲苯的非质子性有机溶剂等,优选丙酮和N-甲基-2-吡咯烷酮,更优选丙酮。

[0201] 当利用透射式显微镜观察初级粒子时,长轴方向的长度优选为 $0.01\mu\text{m}$ 至 $30\mu\text{m}$ 。当该长度为 $0.01\mu\text{m}$ 以上时,耐光或臭氧的色牢度优异,从而抑制聚集且提高分散性。另一方面,当该长度为 $30\mu\text{m}$ 以下时,当分散颗粒以便获得所期望的体积平均粒径时颗粒难以处于超分散状态,因此容易抑制聚集,并且颜料分散体的储存稳定性优异。

[0202] 当初级粒子的长轴方向的长度处于上述范围内时,初级粒子显现高的耐光或臭氧的色牢度,其颜料分散体具有优异的储存稳定性,这是优选的。

[0203] 因此,当利用透射式显微镜观察由下述式(1)所表示的 β 型晶形偶氮颜料的初级粒子时,长轴方向的长度优选为 $0.01\mu\text{m}$ 至 $30\mu\text{m}$,更优选为 $0.02\mu\text{m}$ 至 $20\mu\text{m}$,最优选为 $0.03\mu\text{m}$ 至 $10\mu\text{m}$ 。

[0204] 此外,本发明亦涉及,在 6.3° 、 6.4° 及 22.3° 处具有特征性的X射线衍射峰且由式(1)所表示的偶氮颜料的制备方法(该方法将在下面描述)中,在 6.6° 、 9.2° 、 10.3° 、 21.5° 及 25.6° (ζ 型), 5.9° 、 7.0° 及 8.9° (γ 型),或 4.8° 、 7.2° 、和 9.7° (δ 型)处具有特征性的X射线衍射峰且由下述式(1)所表示的偶氮颜料或其互变异构体的溶剂化物,该溶剂化物是其中间体。

[0205] 通过在图3-1中图示X射线衍射图,将对在CuK α 特征X射线衍射中的布拉格角($2\theta \pm 0.2^\circ$)为 5.9° 及 7.0° 处具有特征性的X射线衍射峰且由式(1)所表示的 γ 型晶形偶氮颜料进行更详细的说明。

[0206] 当偶氮颜料呈单一的晶形时,分子间距离变得紧密,以致于分子间相互作用变强。其结果是品质稳定性、耐溶剂性、热稳定性、耐光性、耐气体性、及印刷密度提高,而且此外色彩再现区域扩大。在这之中,作为品质稳定性优异的晶形,由式(1)所表示的偶氮颜料及其互变异构体优选具有在CuK α 特征X射线衍射中的布拉格角($2\theta \pm 0.2^\circ$)为 5.9° 及 7.0° 处具有特征性的X射线衍射峰的晶形。

[0207] 对于在 5.9° 及 7.0° 处具有特征性的X射线衍射峰的晶形,更优选显示出在 5.9° 、 7.0° 、 8.9° 、及 10.4° 处具有显著X射线衍射线的X射线衍射图案的晶形。在这之中,最优选的是显示出在 5.9° 、 7.0° 、 8.9° 、 10.4° 、 15.5° 及 23.5° 处具有显著X射线衍射线的X射线衍射图案的晶形。

[0208] 在 5.9° 及 7.0° 处具有特征性的X射线衍射峰且由式(1)所表示的偶氮颜料的品质稳定性优异的理由是,所述偶氮颜料在制备期间可在含水条件下有效率地获得,并且一旦沉淀后该偶氮颜料难以溶解于反应溶液中,从而导致晶体生长难以进行。另外,认为因不需要晶体转变(crystal transformation),故可获得品质稳定的粒子。

[0209] 当利用透射式显微镜观察初级粒子时,长轴方向的长度优选为 $0.01\mu\text{m}$ 至 $10\mu\text{m}$ 。当该长度为 $0.01\mu\text{m}$ 以上时,耐光或臭氧的色牢度优异,从而抑制聚集且提高分散性。另一方

面,当该长度为10 μm 以下时,当分散颗粒以便获得所期望的体积平均粒径时颗粒难以处于超分散状态,因此容易抑制聚集,并且颜料分散体的储存稳定性优异。

[0210] 当初级粒子的长轴方向的长度处于上述范围内时,初级粒子显现出高的耐光或臭氧的色牢度,其颜料分散体具有优异的储存稳定性,这是优选的。

[0211] 因此,当利用透射式显微镜观察由下述式(1)所表示的 γ 型晶形偶氮颜料的初级粒子时,长轴方向的长度优选为0.01 μm 至10 μm ,更优选为0.02 μm 至5 μm ,最优选为0.03 μm 至3 μm 。

[0212] 通过在图4-2中图示X射线衍射图,将对在CuK α 特征X射线衍射中的布拉格角($2\theta \pm 0.2^\circ$)为 4.8° 、 7.2° 及 9.7° 处具有特征性的X射线衍射峰且由式(1)所表示的 δ 型晶形偶氮颜料进行更详细的说明。

[0213] 当偶氮颜料具有晶形时,认为分子规则地排列,因此分子间相互作用变强。结果,可以预期单分散性、耐溶剂性、热稳定性、耐光性、耐气体性和印刷密度提高,而且此外色彩再现区域扩大。在这之中,作为单分散性优异的晶形,由式(1)所表示的偶氮颜料及其互变异构体优选具有在CuK α 特征X射线衍射中的布拉格角($2\theta \pm 0.2^\circ$)为 4.8° 、 7.2° 及 9.7° 处具有特征性的X射线衍射峰的晶形。

[0214] 对于在 4.8° 、 7.2° 及 9.7° 处具有特征性的X射线衍射峰的晶形,更优选显示出在 4.8° 、 7.2° 、 9.7° 、 20.1° 及 26.8° 处具有显著X射线衍射线的X射线衍射图案的晶形。在这之中,最优选的是显示出在 4.8° 、 7.2° 、 9.5° 、 9.7° 、 10.7° 、 17.4° 、 19.0° 、 20.1° 及 26.8° 处具有显著X射线衍射线的X射线衍射图案的晶形。

[0215] 认为在 4.8° 、 7.2° 及 9.7° 处具有特征性的X射线衍射峰且由式(1)所表示的偶氮颜料的单分散性优异的理由是, δ 型晶形为最稳定的晶形,且认为甚至小的晶体单元,亦可稳定地存在。因此,预计作为晶体的最小单元的微晶的大小小于其它晶体的大小且是一致的,因此一般认为当将粒子分散并微细化时,无需将颗粒粉碎、甚至粉碎成微晶,其粒径变得相对一致,因此单分散性优异。

[0216] 当利用透射式显微镜观察初级粒子时,长轴方向的长度优选为0.01 μm 至50 μm 。当该长度为0.01 μm 以上时,耐光或臭氧的色牢度优异,从而抑制聚集且提高单分散性。另一方面,当该长度为50 μm 以下时,当分散颗粒以便获得所期望的体积平均粒径时颗粒难以处于超分散状态,因此容易抑制聚集,并且颜料分散体的储存稳定性优异。

[0217] 当初级粒子的长轴方向的长度处于上述范围内时,初级粒子显现高的耐光或臭氧的色牢度,并且其颜料分散体具有优异的储存稳定性,这是优选的。

[0218] 因此,当利用透射式显微镜观察由下述式(1)所表示的 δ 型晶形偶氮颜料的初级粒子时,长轴方向的长度优选为0.01 μm 至50 μm ,更优选为0.02 μm 至30 μm ,最优选为0.03 μm 至10 μm 。

[0219] 出于通过使颜料的分散性更优选来进一步提升着色力的角度,由下述式(1)所表示的 δ 型晶形偶氮颜料的利用氮吸附法所得的BET比表面积优选为50 m^2/g 以上,特别优选为60 m^2/g 以上。

[0220] 此处,所谓利用氮吸附法所得的BET比表面积,是指通过如下方式得到的比表面积:使氮气吸附于粉状粒子以获得吸附平衡状态下的吸附平衡压,并通过BET的关系式来算出单分子层的吸附量。利用氮吸附法所得的BET比表面积例如可根据日本工业标准JIS

Z8830的附录2中所规定的“利用1点法的气体吸附量的测定方法(Method for Measurement of Amount of Gas Adsorbed by One Point Method)”来测定。具体而言,可通过使用比表面积测定装置“MONOSORB MS-17”(Yuasa Ionics有限公司制造)等来测定BET比表面积。

[0221] 通过将利用氮吸附法所得的BET比表面积设定在上述范围内,颜料的初级粒子被充分地微细化,而且甚至在经微细化的状态下的由式(1)所表示的 δ 型晶形偶氮颜料中,分散性及着色力进一步提升而耐光性不劣化。

[0222] 能够优选通过包括如下所述的溶剂盐研磨的方法来制备利用氮吸附法所得的BET比表面积为 $50\text{m}^2/\text{g}$ 以上的由下述式(1)所表示的 δ 型晶形偶氮颜料。

[0223] 通过在图5-2中图示X射线衍射图,将对在CuK α 特征X射线衍射中的布拉格角($2\theta \pm 0.2^\circ$)为 4.9° 、 8.8° 及 13.1° 处具有特征性的X射线衍射峰且由式(1)所表示的 ϵ 型晶形偶氮颜料进行更详细的说明。

[0224] 当偶氮颜料呈单一的晶形时,分子间距离变得紧密,以致于分子间相互作用变强。其结果是纯度高,耐溶剂性、热稳定性、耐光性和耐气体性优异,且印刷密度提高,并且此外色彩再现区域扩大。在这之中,作为高纯度的晶形,由式(1)所表示的偶氮颜料及其互变异构体优选具有在CuK α 特征X射线衍射中的布拉格角($2\theta \pm 0.2^\circ$)为 4.9° 、 8.8° 及 13.1° 处具有特征性的X射线衍射峰的晶形。

[0225] 对于在 4.9° 、 8.8° 及 13.1° 处具有特征性的X射线衍射峰的晶形,更优选显示出在 4.9° 、 6.5° 、 8.8° 、 9.7° 、及 13.1° 处具有显著X射线衍射线的X射线衍射图案的晶形。在这之中,最优选的是显示出在 4.9° 、 6.5° 、 8.8° 、 9.7° 、 13.1° 、 19.7° 及 25.2° 处具有显著X射线衍射线的X射线衍射图案的晶形。

[0226] 可认为在 4.9° 、 8.8° 及 13.1° 处具有特征性的X射线衍射峰且由式(1)所表示的偶氮颜料具有高纯度的理由是,当合成作为前体的溶剂化物(特别优选为丙酮溶剂化物)时,除溶剂以外的杂质比较不可能残存。因此,一般认为经去溶剂的本发明的偶氮颜料(1)的纯度提高。

[0227] 当利用透射式显微镜观察初级粒子时,长轴方向的长度优选为 $0.01\mu\text{m}$ 至 $30\mu\text{m}$ 。当该长度为 $0.01\mu\text{m}$ 以上时,耐光或臭氧的色牢度优异,从而抑制聚集且提高分散性。另一方面,当该长度为 $30\mu\text{m}$ 以下时,当分散颗粒以便获得所期望的体积平均粒径时颗粒难以处于超分散状态,因此容易抑制聚集,并且颜料分散体的储存稳定性优异。

[0228] 当初级粒子的长轴方向的长度处于上述范围内时,初级粒子显现高的耐光或臭氧的色牢度,并且其颜料分散体具有优异的储存稳定性,这是优选的。

[0229] 因此,当利用透射式显微镜观察由下述式(1)所表示的 ϵ 型晶形偶氮颜料的初级粒子时,长轴方向的长度优选为 $0.01\mu\text{m}$ 至 $30\mu\text{m}$,更优选为 $0.02\mu\text{m}$ 至 $20\mu\text{m}$,最优选为 $0.03\mu\text{m}$ 至 $10\mu\text{m}$ 。

[0230] 此外,本发明亦涉及,在 4.9° 、 8.8° 及 13.1° 处具有特征性的X射线衍射峰且由式(1)所表示的偶氮颜料的制备方法(该方法将在下面描述)中,在 4.8° 、 9.2° 、 13.0° 及 24.4° (η 型)处具有特征性的X射线衍射峰且由下述式(1)所表示的偶氮颜料或其互变异构体的溶剂化物,该溶剂化物是其中间体。

[0231] 通过在图6-2中图示X射线衍射图,将对在CuK α 特征X射线衍射中的布拉格角($2\theta \pm 0.2^\circ$)为 6.6° 、 9.2° 及 21.5° 处具有特征性的X射线衍射峰且由式(1)所表示的 ζ 型晶形偶氮

颜料进行更详细的说明。

[0232] 当偶氮颜料呈单一的晶形时,分子间距离变得紧密,以致于分子间相互作用变强。其结果是耐溶剂性、热稳定性、耐光性、耐气体性、及印刷密度提高,并且此外色彩再现区域扩大。作为晶形,由式(1)所表示的偶氮颜料及其互变异构体优选具有在CuK α 特征X射线衍射中的布拉格角($2\theta \pm 0.2^\circ$)为 6.6° 、 9.2° 及 21.5° 处具有特征性的X射线衍射峰的晶形。

[0233] 对于在 6.6° 、 9.2° 及 21.5° 处具有特征性的X射线衍射峰的晶形,更优选显示出在 6.6° 、 9.2° 、 10.3° 、 21.5° 及 25.6° 处具有显著X射线衍射线的X射线衍射图案的晶形。在这之中,最优选的是显示出在 6.6° 、 9.2° 、 10.3° 、 11.7° 、 18.1° 、 21.5° 及 25.6° 处具有显著X射线衍射线的X射线衍射图案的晶形。

[0234] 可认为当使用在 6.6° 、 9.2° 及 21.5° 处具有特征性的X射线衍射峰且由式(1)所表示的偶氮颜料时耐热性优异的理由为,本发明的晶形为稳定的晶形。即,认为本发明的晶形当在制备期间使用有机溶剂或可溶性溶剂时有效率地获得,因此在反应溶剂中以稳定的晶形的形式沉淀出来。认为因本发明的晶形为稳定的晶形,故在晶体中获得热稳定的分子排列。

[0235] 当利用透射式显微镜观察其中分散有所述 ζ 型晶形偶氮颜料的颜料分散体中的颜料初级粒子时,长轴方向的长度优选为 $0.01\mu\text{m}$ 至 $30\mu\text{m}$ 。当该长度为 $0.01\mu\text{m}$ 以上时,耐光或臭氧的色牢度优异,从而抑制聚集且提高分散性。另一方面,当该长度为 $30\mu\text{m}$ 以下时,当分散颗粒以便获得所期望的体积平均粒径时颗粒难以处于超分散状态,因此容易抑制聚集,并且颜料分散体的储存稳定性优异。

[0236] 当初级粒子的长轴方向的长度处于上述范围内时,初级粒子显现高的耐光或臭氧的色牢度,并且其颜料分散体具有优异的储存稳定性,这是优选的。

[0237] 因此,当利用透射式显微镜观察由下述式(1)所表示的 ζ 型晶形偶氮颜料的初级粒子时,长轴方向的长度优选为 $0.01\mu\text{m}$ 至 $30\mu\text{m}$,更优选为 $0.02\mu\text{m}$ 至 $10\mu\text{m}$,最优选为 $0.03\mu\text{m}$ 至 $5\mu\text{m}$ 。

[0238] 通过在图7-2中图示X射线衍射图,将对在CuK α 特征X射线衍射中的布拉格角($2\theta \pm 0.2^\circ$)为 4.8° 、 9.2° 及 13.0° 处具有特征性的X射线衍射峰且由式(1)所表示的 η 型晶形偶氮颜料进行更详细的说明。

[0239] 当偶氮颜料呈单一的晶形时,分子间距离变得紧密,以致于分子间相互作用变强。其结果是过滤性、分散性、耐溶剂性、热稳定性、耐光性、耐气体性、及印刷密度提高,并且此外色彩再现区域扩大。在这之中,作为具有优异过滤性和分散性的晶形,由式(1)所表示的偶氮颜料及其互变异构体优选具有在CuK α 特征X射线衍射中的布拉格角($2\theta \pm 0.2^\circ$)为 4.8° 、 9.2° 及 13.0° 处具有特征性的X射线衍射峰的晶形。

[0240] 对于在 4.8° 、 9.2° 及 13.0° 处具有特征性的X射线衍射峰的晶形,更优选显示出在 4.8° 、 6.5° 、 9.2° 、 9.7° 、 13.0° 及 24.4° 处具有显著X射线衍射线的X射线衍射图案的晶形。在这之中,最优选的是显示出在 4.8° 、 6.5° 、 9.2° 、 9.7° 、 13.0° 、 22.0° 及 24.4° 处具有显著X射线衍射线的X射线衍射图案的晶形。

[0241] 认为在 4.8° 、 9.2° 及 13.0° 处具有特征性的X射线衍射峰且由式(1)所表示的偶氮颜料具有过滤性和分散性的理由为,在该晶形中晶体生长的程度得到控制,由此使得颗粒可以能够改善过滤性的粒径进行过滤。当晶体生长过度进行时,粒径变得过大,因而分散时

的负荷变大。本发明的具有特定晶形的偶氮颜料具有过滤性和分散性,而粒径不会变得过大。可获得此种粒径的原因是,通过采用特定的分子排列而获得所述晶形所特有的溶解性,并且在粒径小时表面积大,因此进行溶解并且变成核的晶体生长。当粒径生长至某种程度时,生长与溶解的速率均衡,从而使晶体难以生长。一般认为由该均衡性使得粒径变得适合于获得过滤性和分散性。

[0242] 由式(1)所表示的 η 型晶形偶氮颜料亦可是包含水合物或者溶剂的溶剂化物,其中所述水合物在所述晶体中含有水分子,所述溶剂例如:诸如丙酮和甲基乙基酮的酮类、诸如乙腈、二甲基亚砷、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮和甲苯的非质子性溶剂等,优选丙酮和N-甲基-2-吡咯烷酮,更优选丙酮。

[0243] 当利用透射式显微镜观察初级粒子时,长轴方向的长度优选为 $0.01\mu\text{m}$ 至 $30\mu\text{m}$ 。当该长度为 $0.01\mu\text{m}$ 以上时,耐光或臭氧的色牢度优异,从而抑制聚集且提高分散性。另一方面,当该长度为 $30\mu\text{m}$ 以下时,当分散颗粒以便获得所期望的体积平均粒径时颗粒难以处于超分散状态,因此容易抑制聚集,从而使颜料分散体的储存稳定性优异。

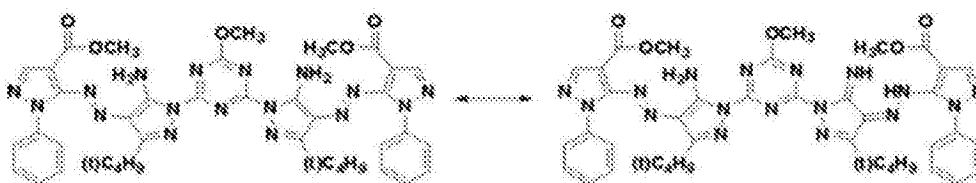
[0244] 当初级粒子的长轴方向的长度为上述范围内时,初级粒子则对光或臭氧显现高的色牢度,其颜料分散体具有优异的储存稳定性,这是优选的。

[0245] 因此,当利用透射式显微镜观察由下述式(1)所表示的 η 型晶形偶氮颜料的初级粒子时,长轴方向的长度优选为 $0.01\mu\text{m}$ 至 $30\mu\text{m}$,更优选为 $0.02\mu\text{m}$ 至 $20\mu\text{m}$,最优选为 $0.03\mu\text{m}$ 至 $10\mu\text{m}$ 。

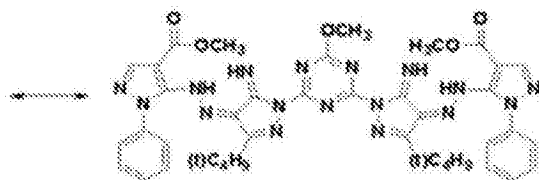
[0246] 此外,本发明亦涉及,在 4.8° 、 9.2° 及 13.0° 处具有特征性的X射线衍射峰且由式(1)所表示的偶氮颜料的制备方法(该方法将在下面描述)中,在 6.6° 、 9.2° 、 10.3° 、 21.5° 及 25.6° (ζ), 5.9° 、 7.0° 及 8.9° (γ),或 4.8° 、 7.2° 、和 9.7° (δ)处具有特征性的X射线衍射峰且由下述式(1)所表示的偶氮颜料或其互变异构体的溶剂化物,该溶剂化物是其中间体。

[0247] 另外,对于由式(1)所示的 α 型、 β 型、 γ 型、 δ 型、 ε 型、 ζ 型、和 η 型晶形偶氮颜料,如方案(1)中的互变异构体(例如,偶氮-脞的互变异构体)或如由方案(2)所示的几何异构体亦包括在本发明的通式中。式(4):

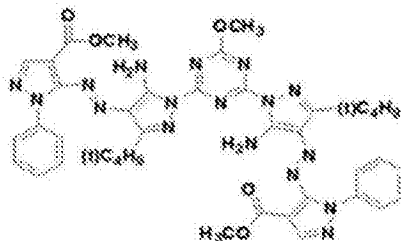
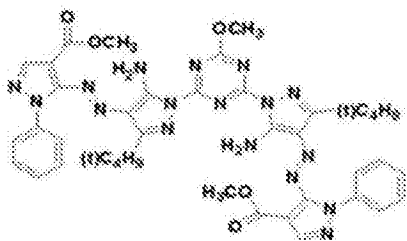
[0248] 方案(1)



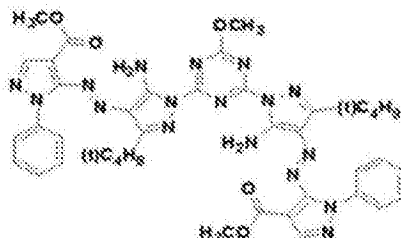
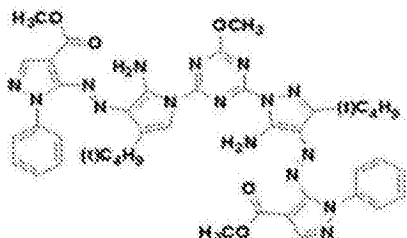
[0249]



[0250] 方案(2)



[0251]



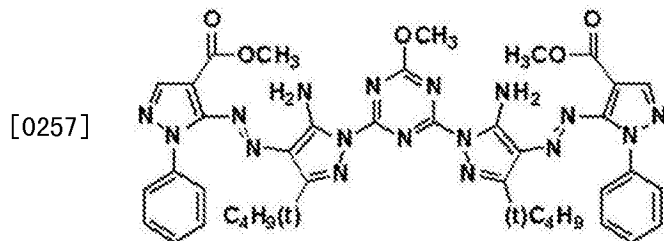
[0252] [α型晶形偶氮颜料的合成]

[0253] 以下,对由式(1)所表示的α型晶形偶氮颜料的合成进行详细说明。

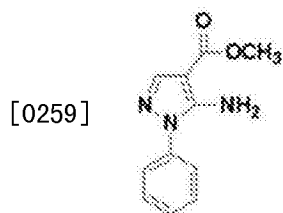
[0254] 由式(1)所表示的α型晶形偶氮颜料(以下,在一些情况下简称为“偶氮颜料”或“颜料”)可由下列制备方法来合成。

[0255] 本发明的制备方法优选包括使由下式(2)所表示的由杂环胺衍生的重氮盐与由下式(3)所表示的化合物进行偶氮偶合反应的方法。

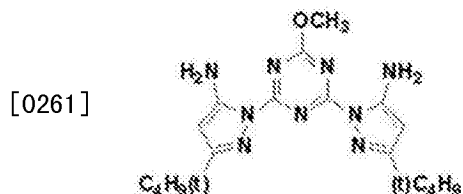
[0256] 式(1)



[0258] 式(2)



[0260] 式(3)



[0262] 本发明的α型晶形偶氮颜料的制备方法优选包括获得粗偶氮颜料的步骤及通过对所述粗偶氮颜料进行溶剂处理从而将该粗偶氮颜料转变成α型晶形偶氮颜料的步骤。

[0263] 粗偶氮颜料的制备方法优选包括(a)使重氮化剂与由式(2)所表示的杂环胺混合

的步骤;和(b)通过将步骤(a)中所获得的反应产物与由式(3)所表示的化合物混合来进行反应并获得已溶解至少一部分由该反应所生成的且由式(1)所示的偶氮化合物的溶液的步骤;更优选该方法还包括(c)将步骤(b)中所获得的溶液与对于由式(1)所表示的偶氮化合物而言的不良溶剂混合、而使由式(1)所表示的颜料进行结晶的步骤。

[0264] 在步骤(b)中,当偶氮化合物溶解的比例高时,则产率变高,因此是优选的。

[0265] 对本发明的步骤(a)进行详细地说明。

[0266] 在步骤(a)中,借由通过使重氮化剂与由式(2)所表示的杂环胺混合而使由式(2)所表示的杂环胺与重氮化剂的反应衍生出重氮化合物。该反应优选在含有酸的介质中进行。在本说明书中,将含有该重氮化合物的液体称为“重氮化合物液体配制物”。由式(2)所表示的杂环胺与酸及重氮化剂的混合方法并无特别的限制,但优选向由式(2)所表示的杂环胺与酸的溶液中添加重氮化剂。步骤(a)中的重氮化剂用以使由式(2)所表示的杂环胺衍生成重氮化合物;对重氮化剂并无限制,只要是具有此种作用的重氮化剂即可。所述重氮化剂的代表性的实例包括亚硝酸酯类(其例子包括亚硝酸异戊酯)、亚硝酸盐(其例子包括亚硝酸钠或亚硝酸钾)、亚硝酸异戊酯、亚硝基硫酸,所述重氮化剂更优选亚硝酸钠、亚硝酸钾、和亚硝基硫酸;并且在这些中,就可稳定且有效率地制备重氮化合物的角度而言,特别优选亚硝基硫酸。

[0267] 步骤(a)中所使用的酸是指即使不能使由式(2)所表示的杂环胺完全溶解亦可使其略微溶解的酸,优选是使氨基化合物完全溶解的酸。作为所述酸,可使用无机酸及有机酸,无机酸的例子包括盐酸、磷酸、和硫酸,无机酸优选为磷酸和硫酸,更优选为硫酸。有机酸的例子包括甲酸、乙酸、丙酸、和甲磺酸,所述有机酸优选为乙酸、丙酸、和甲磺酸,更优选为乙酸和丙酸。另外,这些酸可单独使用,或可以其混合物的形式使用。混合酸的例子包括磷酸/乙酸、硫酸/乙酸、甲磺酸/乙酸、和乙酸/丙酸,混合酸优选为磷酸/乙酸、硫酸/乙酸、硫酸/乙酸/丙酸和乙酸/丙酸;并且在这些之中,特别优选为硫酸/乙酸、和乙酸/丙酸。这些混合酸的质量比优选为1/(0.1-20)、更优选1/(0.5-10)且更加优选为1/(1-10)。

[0268] 在步骤(a)中,相对于由式(2)所表示的杂环胺,酸的添加量以质量比计为1倍-100倍,更优选为2倍-50倍,更加优选为3倍-25倍。当质量比为1倍以上时,则改善了可搅拌性,从而可更可靠地衍生出重氮化合物。另一方面,当质量比为100倍以下时,则生产率提升,从而改善了经济效益。

[0269] 另外,在步骤(a)中,相对于由式(2)所表示的杂环胺,重氮化剂的添加量以摩尔比计为1.0倍-20倍,更优选为1.0倍-10倍,更加优选为1.0倍-5倍。当重氮化剂相对于氨基化合物的量以摩尔比计为1倍以上时,可更可靠地衍生出重氮化合物;而当该量为20倍以下时,可抑制重氮化合物因副反应而发生的分解。

[0270] 步骤(a)中的重氮化剂与由式(2)所表示的杂环胺的混合优选在50℃以下进行,更优选在40℃以下进行,更加优选在30℃以下进行。在高于50℃的高温下制备重氮溶液的过程中,因重氮化剂可能发生分解而令人担忧。使杂环胺衍生成重氮化合物的搅拌时间优选为0.3小时-10小时,更优选为0.5小时-5小时,更加优选为1小时-3小时。当所述搅拌时间为0.3小时以上时,容易使杂环胺完全衍生成重氮化合物;而当所述搅拌时间为10小时以下时,则重氮化合物难以发生分解。另外,在所述混合中可使用通常的搅拌器,对搅拌器并无特别的限制。所述搅拌的转数有时可视制造设备而不同,但优选为30rpm-300rpm,更优选为

40rpm-200rpm、更加优选50rpm-200rpm。当搅拌速度以转数计为30rpm以上时,重氮化合物液体配制物的搅拌效率改善,因此可以可靠地实施所期望的反应。

[0271] 只要衍生出的重氮化合物不发生分解,则对于可在步骤(a)中混合的溶剂并无特别的限制。可混合的溶剂的例子包括,诸如己烷、苯和甲苯的烃类溶剂,诸如二乙醚和四氢呋喃的醚类溶剂,诸如丙酮和甲基乙基酮的酮类溶剂,诸如二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、吡咯烷酮和N-甲基-2-吡咯烷酮的酰胺类溶剂,以及二甲基亚砷、环丁砷、乙腈、和水。

[0272] 步骤(a)中的重氮化合物液体配制物优选的pH为7以下,更优选为5以下,更加优选为3以下。当步骤(a)中的重氮化合物液体配制物的pH高于7时,则因衍生出的重氮化合物可能发生分解而令人担忧。

[0273] 接着,对本发明的步骤(b)进行详细地说明。

[0274] 步骤(b)是将步骤(a)中所获得的反应产物与由式(3)所表示的化合物混合来进行反应并获得已溶解至少一部分由该反应所生成的且由式(1)所表示的偶氮化合物的溶液的步骤。

[0275] 在本说明书中,已溶解至少一部分该偶氮化合物的溶液称为“偶氮化合物溶解溶液”。

[0276] 偶氮化合物溶解溶液的制备方法的例子包括

[0277] (I)包括以下步骤的获得偶氮化合物溶解溶液的方法:通过将步骤(a)中所获得的反应产物与由式(3)所表示的化合物混合来进行偶合反应,然后作为所述反应的结果,将沉淀出的由式(1)所表示的偶氮染料溶解于溶剂中;以及

[0278] (II)包括以下步骤的获得偶氮化合物溶解溶液的方法:通过以使所述偶合反应所获得的且由式(1)所表示的化合物的至少一部分溶解于反应溶液中的方式实施该偶合反应,并将所得反应溶液直接用作偶氮化合物溶解溶液,或者

[0279] 包括以下步骤的获得偶氮化合物溶解溶液的方法:将通过将如此获得的偶氮化合物溶解溶液应用于以下将详述的步骤(c)而获得的(结晶的)偶氮染料进一步溶解于溶剂中。

[0280] 在类型(I)及类型(II)之中的任一类型中,对将步骤(a)中所获得的重氮化合物液体配制物与偶合成分混合的方法无特别限制,但优选使该偶合成分的一部分或全部溶解于溶剂中并将所得的溶液添加到该液体配制物中,或者不使用溶剂将该偶合成分以固体形式添加到该液体配制物中,更优选向步骤(a)中所获得的重氮化合物液体配制物中添加偶合成分的溶液、或者将偶合成分以固体形式添加至步骤(a)中所获得的重氮化合物液体配制物中。

[0281] 另外,步骤(b)中,相对于由式(3)所表示的化合物,在步骤(a)中获得的重氮化合物液体配制物中的重氮化合物的量优选为相对于由式(3)所表示的化合物的偶合位(coupling position)为0.8当量-3当量,更优选为相对于偶合位0.9当量-2当量,更加优选为相对于偶合位0.95当量-1.5当量。当所述量为0.8当量以上时,可抑制具有未反应偶合位的偶合成分的残存,而当所述量为3当量以下时,可抑制未反应的重氮化合物的残存,因此所述数量范围更为经济。

[0282] 与此同时,在类型(II)中,因在步骤(b)中溶解了至少一部分由式(1)所表示的偶氮化合物,故偶合反应更顺利地,从而可制备纯度高的偶氮化合物。认为原因如下。因

为式(3)有2个偶合位,所以例如仅1个偶合位进行反应而形成反应中间体。当该反应中间体在反应体系中沉淀出时,则第2个偶合反应的反应速度变慢。另一方面,因重氮化合物不稳定,故因若经过长时间则可能发生分解而令人担忧。因此,重要的是使偶合反应迅速地进行,因此在步骤(b)中不生成沉淀的所述类型(II)的制备方法更适合于制造高纯度的颜料。

[0283] 在步骤(b)中,偶合成分可不使用溶剂进行添加,或者可与溶剂混合后添加,但优选偶合成分不使用溶剂进行添加。在步骤(b)中,当偶合成分中使用溶剂时,对溶剂并无特别限制,但优选为如下的溶剂:其允许使用所述类型(II),即通过该溶剂可获得已溶解至少一部分所述反应后生成的且由通式(1)所表示的偶氮化合物的溶液。

[0284] 在类型(I)的情况下,即,当使颜料沉淀出来时,作为溶剂的例子,可使用水、有机酸、无机酸和有机溶剂,特别优选有机溶剂,且优选该溶剂在反应期间不会产生液体分离现象并用所述溶剂可提供均匀溶液。其例子包括水,诸如甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、叔丁醇和戊醇的醇类有机溶剂,诸如丙酮和甲基乙基酮的酮类有机溶剂,诸如乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、丙二醇、二丙二醇、和1,3-丙二醇的二醇类有机溶剂,诸如乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚和乙二醇二乙醚的醚类有机溶剂,四氢呋喃,二噁烷,和乙腈等。这些溶剂可为2种以上溶液的混合溶液。

[0285] 该溶剂优选为极性参数(ET)值为40以上的有机溶剂。在这些之中,该有机溶剂可以是一个溶剂分子中具有2个以上羟基的二醇类溶剂、碳原子数为3个以下的醇类溶剂、或者总碳数为5个以下的酮类溶剂,优选为碳原子数为2个以下的醇溶剂(例如甲醇和乙二醇)和总碳数为4个以下的酮类溶剂(例如丙酮和甲基乙基酮)。另外,在有机溶剂中亦包括这些溶剂的混合溶剂。

[0286] 另外,在类型(II)的情况下,即,当以将由式(1)所表示的化合物的至少一部分溶解于反应溶液中的方式进行偶合反应时,溶剂的例子包括:诸如甲醇、异丙醇、和乙二醇的醇类溶剂,诸如丙酮和甲基乙基酮的酮类溶剂,诸如乙酸、丙酸和甲磺酸的有机酸溶剂,诸如硫酸、盐酸和磷酸的无机酸溶剂,诸如二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、吡咯烷酮和N-甲基-2-吡咯烷酮的酰胺类溶剂,二甲基亚砷,环丁砷,和乙腈。在这些之中,优选为诸如丙酮和甲基乙基酮的酮类溶剂,诸如乙酸、丙酸和甲磺酸的有机酸溶剂,以及诸如硫酸、盐酸、和磷酸的无机酸溶剂;更优选为有机酸或无机酸的酸性溶剂,最优选乙酸、甲磺酸、磷酸、和硫酸。另外,上述溶剂的混合溶剂亦适合。

[0287] 尤其在类型(II)的情况下,在步骤(b)中,优选将通过使偶合成分溶解或悬浮于酸性溶剂中而获得的酸性溶液与步骤(a)中所获得的反应产物混合,或者不使用溶剂而将偶合成分添加至步骤(a)中所获得的反应产物中。尤其,优选所述酸性溶剂是含有乙酸及硫酸之中至少一种的溶剂。

[0288] 在类型(I)及类型(II)中的任一类型中,相对于偶合成分,溶剂的添加量以质量比计优选为0.5倍-200倍,更优选为1倍-100倍,更加优选为1倍-50倍。对于相对于偶合成分的溶剂的优选添加量,当所述质量比未满足0.5倍时,则难以于制备机器中对偶合成分与溶剂进行搅拌,所期望的反应不会进行。另外,若所述质量比大于200倍则变得不经济。

[0289] 当偶氮化合物溶解溶液的制备方法为类型(I)时或者当偶氮化合物溶解溶液的制备方法为类型(II)且使偶氮颜料(该偶氮颜料是通过将已溶解至少一部分式(1)所示化合物的偶合反应溶液应用于步骤(c)而获得的)进一步溶解于溶剂中来制备偶氮化合物溶解

溶液时,对于用以溶解所获得的偶氮颜料的溶剂并无特别限制,只要该溶剂可溶解至少一部分偶氮颜料即可,而其例子包括如前在类型(II)中所述的溶剂的优选例子。

[0290] 即使采用类型(I)和类型(II)之中的任一个方法,在步骤(b)中最终所获得的偶氮化合物溶解溶液优选为酸性溶液,特别优选为含有乙酸及硫酸之中至少一种的溶液。

[0291] 对于在步骤(b)中所获得的偶氮化合物溶解溶液,相对于由步骤(b)所生成的偶氮化合物的总量(溶解于偶氮化合物溶解溶液中的由式(1)所表示的偶氮化合物、与从偶氮化合物溶解溶液中沉淀出的由式(1)所表示的偶氮颜料的总和),溶解于偶氮化合物溶解溶液中的由式(1)所表示的偶氮化合物的比例优选为50质量%以上、更优选75质量%以上、更加优选90质量%以上、且最优选100质量%(由步骤(b)所生成的偶氮化合物完全溶解于反应溶液中的状态),因此颜料的粒径具有进一步降低的倾向。另外,若偶氮化合物溶解的比例高,则产率变高,这是优选的。

[0292] 在步骤(b)中,步骤(a)的重氮化合物液体配制物与偶合成分优选在50℃以下、更优选在30℃以下、和更加优选在25℃以下的温度下混合。若混合温度为50℃以上,则因在步骤(a)中衍生出的重氮化合物以及所生成的由式(1)所表示的偶氮化合物发生分解而令人担忧。另外,在混合中可使用通常的搅拌器,对搅拌器并无特别的限制。搅拌的转数有时可视为制造设备而不同,但优选为30rpm-400rpm,更优选为40rpm-300rpm、且更加优选50rpm-200rpm。当搅拌速度以转数计为30rpm以下时,则混合溶液的搅拌效率变差,因此不能进行所期望的反应。步骤(b)中的搅拌时间优选为0.1小时-10小时,更优选为0.3小时-5小时,且更加优选为0.3小时-3小时。当搅拌时间未满足0.1小时时,则难以完全生成颜料,而当搅拌时间长于10小时时,则因由式(1)所表示的偶氮化合物可能发生分解而令人担忧。

[0293] 接着,对本发明的步骤(c)进行详细说明。

[0294] 步骤(c)是通过将步骤(b)中所获得的偶氮化合物溶解溶液与在其中该偶氮化合物具有低溶解度的不良溶剂混合而使颜料进行结晶的步骤。对步骤(b)中所获得的偶氮化合物溶解溶液与不良溶剂的混合方法并无特别限制,但优选将步骤(b)中所获得的偶氮化合物溶解溶液添加至不良溶剂中,此时优选不良溶剂处于搅拌的状态。

[0295] 搅拌速度优选为100rpm-10000rpm、更优选为150rpm-8000rpm、特别优选为200rpm-6000rpm。对于此添加,亦可使用泵等。在这种情况下,可使用液内添加或液外添加,但更优选为液内添加。另外,优选利用泵并经由供给管向液体内部连续供给。

[0296] 对不良溶剂并无特别限制,但优选所述不良溶剂中由式(1)所表示的偶氮化合物的溶解度为1g/L以下,更优选所述不良溶剂中由式(1)所表示的偶氮化合物的溶解度为0.1g/L以下。该溶解度可为当在酸或碱的存在下偶氮化合物溶解时的溶解度。对于步骤(b)中所获得的偶氮化合物溶解溶液与不良溶剂之间的相容性或均匀混合性,基于偶氮化合物在良好溶剂中的溶解量,优选该偶氮化合物在不良溶剂中的溶解量为30质量%以上,和更优选为50质量%以上。在本说明书中,溶解度是指25℃下的溶解度。

[0297] 不良溶剂的例子包括:诸如水、盐酸、氨水和氢氧化钠水溶液的含水溶剂,诸如甲醇、乙醇、异丙醇和1-甲氧基-2-丙醇的醇类溶剂,诸如乙二醇和二乙二醇的二醇类溶剂,如丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮和环己酮的酮化合物溶剂,诸如二乙醚和四氢呋喃的醚类溶剂,诸如己烷、苯和甲苯的烃类溶剂,诸如乙腈的腈类溶剂,诸如二氯甲烷和三氯乙烯的卤素类溶剂,诸如乙酸乙酯、乳酸乙酯、和乙酸2-(1-甲氧基)丙酯的酯类溶剂等;且该不良

溶剂优选为诸如水、盐酸、氨水和氢氧化钠水溶液的含水溶剂,诸如甲醇、乙醇、异丙醇、和1-甲氧基-2-丙醇的醇类溶剂,诸如乙二醇和二乙二醇的二醇类溶剂,和诸如丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮和环己酮的酮化合物溶剂;更优选为诸如水和氨水的含水溶剂,具有1-3个碳原子的醇溶剂,和具有1-6个碳原子的二醇类溶剂。另外,上述溶剂的混合溶剂亦适合。不良溶剂最优选为选自水、具有1-3个碳原子的醇、和具有1-6个碳原子的二醇的1种以上的溶剂。

[0298] 在本发明的方面中,在步骤(b)中所获得的偶氮化合物溶解溶液处于偶氮化合物完全溶解于反应溶液中的状态,且优选碳原子为1-3个的醇(优选甲醇)作为不良溶剂与该偶氮化合物溶解溶液进行混合。通过所述方面制备粗偶氮颜料,可高效地获得最终纯度高的所期望的 α 型晶形偶氮颜料。

[0299] 步骤(b)中所获得的偶氮化合物溶解溶液与不良溶剂的混合比以体积比计优选为1/50至2/3、更优选为1/40至1/2、特别优选为1/20至1/2。当所述体积比为2/3以下时,则颜料充分地结晶,反应产率上升,而当所述体积比为1/50以上,则生产率提升,这是经济的。

[0300] 对步骤(b)中所获得的偶氮化合物溶解溶液与不良溶剂混合时的温度并无特别限制,但优选在-10℃至50℃下进行所述混合,更优选在-5℃至30℃下进行所述混合、且最优选在10℃至25℃下进行所述混合。

[0301] 在将步骤(b)中所获得的偶氮化合物溶解溶液与不良溶剂混合的过程中,通过调节雷诺数(Reynolds number)可控制通过沉淀而生成的有机纳米粒子的粒径。此处,雷诺数是表示流体流动状态的无因次数,由以下公式表示。

[0302] 公式(1): $Re = \rho UL / \mu$

[0303] (在公式(1)中, Re 表示雷诺数, ρ 表示步骤(b)中所获得的偶氮化合物溶解溶液的密度[kg/m^3], U 表示偶氮化合物溶解溶液与不良溶剂汇合时的相对速度[m/s], L 表示偶氮化合物溶解溶液与不良溶剂汇合位置的流动通道或供给入口的等效直径[m], μ 表示偶氮化合物溶解溶液的黏度系数[$\text{Pa} \cdot \text{s}$].)

[0304] 等效直径 L 是指当设想相当于具有任意横截面形状的管的开口直径或流动通道的圆管时的等效圆形管的直径。等效直径 L 由下述公式(2)表示,其中将管的横截面面积设为 A 且将管的湿周长度(周长)或流动通道的外周长设为 p 。

[0305] 公式(2): $L = 4A / p$

[0306] 偶氮化合物溶解溶液与不良溶剂汇合时的相对速度 U 被定义为在与所述两个液体彼此汇合部分的表面相垂直方向上的相对速度。即,例如,当通过向静止的不良溶剂中注入偶氮化合物溶解溶液来混合时,从供给入口注入的速度与相对速度 U 相同。对相对速度 U 的值并无特别限制,但例如优选设定为0.5m/s-100m/s、且更优选设定为1.0m/s-50m/s。

[0307] 偶氮化合物溶解溶液的密度 ρ 为根据所选择的材料的种类来决定的值,但 ρ 例如是0.8 kg/m^3 -2.0 kg/m^3 是切合实际的。另外,偶氮化合物溶解溶液的黏度系数 μ 亦为根据所选择的材料和环境温度等来决定的值,例如优选为0.5 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ -100 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ 的值、和更优选为1.0 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ -50.0 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ 的值。

[0308] 如果雷诺数的值较小,则可能形成层流;而如果雷诺数的值较大,则可能形成湍流。例如,能够通过将雷诺数调节到60以上来控制并获得颜料纳米粒子的粒径,优选将雷诺数调节到100以上,更优选调节到150以上。对雷诺数并无特别上限;但通过将雷诺数调节并

控制在例如100000以下的范围内,则可控制并获得具有所期望的平均粒径的颜料粒子。在这种情况下,在上述范围内,通常通过提高雷诺数可控制并获得粒径较小的颜料粒子。

[0309] 利用透射式显微镜观察通过本发明的制备方法所获得的粗偶氮颜料粒子的初级粒子时,长轴方向的长度优选为1nm-10 μ m、更优选为5nm-5 μ m、更加优选为10nm-2 μ m、特别优选为10nm-1 μ m。

[0310] 与此同时,关于颜料粒子的粒径,存在一种通过测量技术对粒径进行数字化并以一组粒子的平均粒径表达粒径的方法,经常使用的粒径的例子包括:表示分布最大值的众数直径(mode diameter)、对应于积分分布曲线中的中值的中值粒径、各种平均直径(数量平均、长度平均、面积平均、质量平均、和体积平均等)等,且在本发明中,平均粒径是指数量平均粒径,除非另外指明。

[0311] 颜料粒子粒径的测定方法的例子包括:显微镜法、质量法、光散射法、光遮蔽法、电阻法、声学法、和动态光散射法,特别优选显微镜法和动态光散射法。在显微镜法中所使用的显微镜的例子包括扫描式电子显微镜和透射式电子显微镜等。利用动态光散射法的粒子测量装置的例子包括Nikkiso有限公司制造的Nanotracer UPA-EX150、和Otsuka Electronics有限公司制造的动态光散射亮度计DLS-7000系列等。

[0312] 颜料粒子的上述优选的平均粒径可通过适宜地调节(1)步骤(c)中的温度、(2)不良溶剂中偶氮化合物的溶解度、和(3)搅拌速度(或雷诺数)来获得。

[0313] 在使粗偶氮颜料微粒子沉淀出来而制备液体分散体的过程中,偶氮化合物溶解溶液及不良溶剂之中的至少一种可含有分散剂。在这种情况下,优选偶氮化合物溶解溶液中含有分散剂。分散剂具有如下的作用:(1)迅速地吸附于所沉淀出来的颜料的表面,而形成微细的纳米粒子,及(2)防止这些粒子再次聚集。

[0314] 作为分散剂,可使用例如阴离子性、阳离子性、两性、或非离子性的低分子分散剂或聚合物分散剂。

[0315] 对于聚合物分散剂,其质量平均分子量优选为1,000-500,000、更优选为10,000-500,000、和特别优选为10,000-100,000。

[0316] 其具体例子包括聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯醇、聚乙烯甲醚、聚乙二醇、聚丙二醇、聚丙烯酰胺、乙烯醇-乙酸乙烯酯共聚物、部分缩甲醛化的聚乙烯醇、部分缩丁醛化的聚乙烯醇、乙烯基吡咯烷酮-乙酸乙烯酯共聚物、聚氧化乙烯/氧化丙烯嵌段共聚物、聚丙烯酸酯、聚乙烯硫酸盐、聚(4-乙烯基吡啶)盐、聚酰胺、聚烯丙基胺盐、缩合萘磺酸盐、纤维素衍生物、和淀粉衍生物等等。另外,还可以使用天然聚合物,如藻酸盐、明胶、白蛋白、酪蛋白、阿拉伯胶、黄蓍胶(gum traganth)和木素磺酸盐。在它们之中,优选聚乙烯吡咯烷酮。这些聚合物化合物可单独使用、或将其中2种以上组合使用,亦可通过结合低分子量的分散剂而使用。关于用于颜料分散的分散剂,在“颜料分散稳定化与表面处理技术评价(Dispersion Stabilization of Pigment and Surface Treatment Technique Evaluation)”(国际化学信息日本协会(Japan Association for International Chemical Information),2001年12月发行)的第29-46页中有详细记载。

[0317] 阴离子性分散剂(阴离子表面活性剂)的例子包括N-酰基-N-烷基牛磺酸盐、脂肪酸盐、烷基磺酸盐、烷基苯磺酸盐、烷基萘磺酸盐、二烷基磺基琥珀酸盐、烷基膦酸盐、萘磺酸甲醛缩合物、和聚氧乙烯烷基磺酸盐等。在它们之中,优选N-酰基-N-烷基牛磺酸

盐。作为N-酰基-N-烷基牛磺酸盐,优选在日本专利申请未审公开(Laid-open)号H3-273067中所记载的那些。这些阴离子性分散剂可单独使用、或将其中2种以上组合使用。

[0318] 阳离子性分散剂(阳离子表面活性剂)的例子包括:季铵盐、烷氧基化多胺、脂肪族胺聚二醇醚、脂肪族胺、由脂肪族胺与脂肪族醇衍生出的二胺及多胺、由脂肪族酸衍生出的咪唑啉及这些阳离子性物质的盐。这些阳离子性分散剂可单独使用、或将其中2种以上组合使用。

[0319] 两性分散剂是在分子内同时具有在阴离子性分散剂的分子内所具有的阴离子基团部分、和在阳离子性分散剂的分子内所具有的阳离子基团部分的分散剂。

[0320] 非离子性分散剂(非离子表面活性剂)的例子包括:聚氧乙烯烷基醚、聚氧乙烯烷基芳基醚、聚氧乙烯脂肪酸酯、脱水山梨醇脂肪酸酯、聚氧乙烯脱水山梨醇脂肪酸酯、聚氧乙烯烷基胺、和甘油脂肪酸酯等。其中,优选聚氧乙烯烷基芳基醚。这些非离子性分散剂可单独使用、或将其中2种以上组合使用。

[0321] 分散剂的含量,基于100质量份颜料,优选在0.1质量份-1000质量份的范围内,更优选在1质量份-500质量份的范围内,和更加优选在5质量份-200质量份的范围内。另外,分散剂可单独使用,或可将其中多种组合使用。

[0322] 通过上述制备方法,能以粗偶氮颜料形式获得式(1)所表示的化合物。作为获得晶体形式的偶氮颜料的方法,优选进行后处理。该后处理方法的例子包括:通过研磨处理(如溶剂盐研磨、盐研磨、干式研磨、溶剂研磨、和酸糊化(acid pasting)等)、溶剂加热处理和去溶剂化等而实施的颜料粒子控制步骤。

[0323] 例如,将步骤(b)中所获得的偶氮化合物溶解溶液与作为不良溶剂的甲醇混合,由此使 ζ 型晶形的偶氮颜料沉淀出来;并对 ζ 型晶形的偶氮颜料进行晶体转变,由此可获得 β 型晶形的偶氮颜料。

[0324] 以下,将对晶体转变进行说明。

[0325] 本发明中的晶体转变是指转变晶形,在转变前即使无定形亦可具有与转变后的晶形不同的晶形。晶体转变方法的例子包括上述后处理,优选研磨处理(如溶剂盐研磨、盐研磨、干式研磨、溶剂研磨、和酸糊化)、溶剂加热处理和去溶剂化,更优选为盐研磨、溶剂研磨、溶剂加热处理和去溶剂化,特别优选为溶剂加热处理和去溶剂化。

[0326] 根据晶体转变,可将化合物自无定形的状态转变成晶体形式,而且亦可从一种晶形转变成另一种晶形。

[0327] 例如,通过将步骤(b)中获得的偶氮化合物溶解溶液添加至含有30%水的甲醇中,可使 γ 型晶形的偶氮颜料沉淀出来。通过对 γ 型晶形的偶氮颜料进行溶剂加热处理而获得 β 型晶形的偶氮颜料,并通过使该 β 型晶形的偶氮颜料的溶剂化物(优选丙酮溶剂化物)去溶剂化,可获得 α 型晶形的偶氮颜料。

[0328] 另外,通过将步骤(b)中获得的偶氮化合物溶解溶液添加至甲醇中,使 ζ 型晶形的偶氮颜料沉淀出来;通过对 ζ 型晶形的偶氮颜料进行晶体转变,获得 β 型晶形的偶氮颜料;并通过使该 β 型晶形的偶氮颜料去溶剂化,可获得 α 型晶形的偶氮颜料。

[0329] (溶剂加热处理)

[0330] 本发明中的溶剂加热处理具体是指在溶剂中对由式(1)所示的无定形偶氮化合物或晶体偶氮颜料、或其盐、水合物或溶剂化物进行加热并搅拌。

[0331] 通过溶剂加热处理,可高效地进行晶体转变。

[0332] 通过对 ζ 型晶形的偶氮颜料、或 γ 型晶形的偶氮颜料进行加热并搅拌,可获得 β 型晶形的偶氮颜料。

[0333] 作为溶剂加热处理中所使用的溶剂,从抑制晶体生长的角度来看,优选对晶体转变后的由式(1)所示的 α 型晶形偶氮颜料具有低溶解度的溶剂。

[0334] 作为将 ζ 型晶形的偶氮颜料及 γ 型晶形的偶氮颜料晶体转变成 β 型晶形的偶氮颜料时所使用的溶剂,优选例如酮类化合物、芳香族类化合物和乙腈;在它们之中,其例子包括:诸如丙酮、甲基乙基酮、甲苯、乙腈、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺和N-甲基-2-吡咯烷酮或其混合物的极性非质子性有机溶剂;其中优选丙酮、甲基乙基酮、甲苯、乙腈和N-甲基-2-吡咯烷酮,更优选为N-甲基-2-吡咯烷酮或丙酮,更加优选丙酮。向以上所列举的溶剂中,可进一步加入无机的或有机的酸或碱。

[0335] 溶剂加热处理中所使用的溶剂的量,基于由式(1)所表示的无定形偶氮化合物的用量,优选为1倍-100倍、更优选为5倍-50倍、更加优选为8倍-30倍。当所述量少于1倍时无法确保可搅拌性,这是不优选的。另外,当所述量多于100倍时,则生产率变差,经济效益恶化,这是不优选的。

[0336] 溶剂加热处理中的加热搅拌的温度根据所期望的颜料的初级粒径的大小而不同,但优选为15°C-150°C、更优选为20°C-120°C、更加优选为20°C-100°C。在低于15°C的低温下,发生晶体转变所需要的时间长,这是不是高效率的。另一方面,在高于150°C的高温下,则偶氮颜料(1)的一部分发生分解,这是不优选的。

[0337] 对用于晶体转变的搅拌时间并没有特别限制,只要发生晶体转变即可;但优选为5分钟-1500分钟、更优选为10分钟-600分钟、更加优选为30分钟-300分钟。当搅拌时间少于5分钟时,则部分无定形的部分很可能残存,这是不优选的。另一方面,当搅拌时间长于1500分钟时,则所述时间是效率低的,这是不优选的。

[0338] (去溶剂化)

[0339] 通过使 β 型晶形的偶氮颜料去溶剂化,可获得 α 型晶形的偶氮颜料。

[0340] 去溶剂化方法的例子包括:使用不能对式(1)所示的 α 型晶形偶氮颜料进行溶剂化的溶剂而进行的处理、和干燥,该方法优选干燥,最优选在加热和/或减压下的干燥。在通过施加热来进行干燥的情况下,对温度并没有特别限制,只要在该温度下能够去除溶剂即可;但优选为40°C以上,更优选为60°C以上,更加优选为60°C-100°C。

[0341] (溶剂盐研磨)

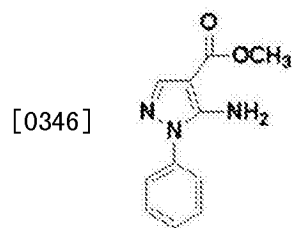
[0342] 溶剂盐研磨的例子包括将粗偶氮颜料、无机盐、及不溶解所述粗偶氮颜料的有机溶剂加入至捏合机中,并在其中实施捏合和研磨的方法。水溶性无机盐可适宜地用作无机盐,并且优选例如使用诸如氯化钠、氯化钾和硫酸钠的无机盐。另外,更优选使用平均粒径为0.5 μ m-50 μ m的无机盐。该无机盐的使用量,基于粗偶氮颜料的用量,优选为3质量倍-20质量倍,更优选为5质量倍-15质量倍。含水有机溶剂可适宜地用作有机溶剂,由于溶剂因捏合时的温度上升而变成容易蒸发的状态,所以从安全性的角度出发,优选为具有高沸点温度的溶剂。这种有机溶剂的例子包括:二乙二醇、甘油、乙二醇、丙二醇、液体聚乙二醇、液体聚丙二醇、2-(甲氧基甲氧基)乙醇、2-丁氧基乙醇、2-(异戊氧基)乙醇、2-(己氧基)乙醇、二乙二醇单甲醚、二乙二醇单乙醚、二乙二醇单丁醚、三乙二醇、三乙二醇单甲醚、1-甲氧基-2-

丙醇、1-乙氧基-2-丙醇、二丙二醇、二丙二醇单乙醚、二丙二醇单甲醚、二丙二醇或它们的混合物。该含水有机溶剂的使用量,基于粗偶氮颜料的用量,优选为0.1质量倍-5质量倍。捏合温度优选为20℃-130℃、特别优选为40℃-110℃。作为捏合机器,例如可使用捏合机或混合碾压机等。

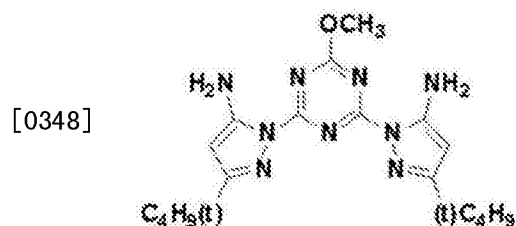
[0343] 本发明的由式(1)所示的 α 型晶形偶氮颜料可进一步进行后处理,可利用例如树脂、表面活性剂及分散剂等进行表面处理。

[0344] 由式(1)所示的偶氮颜料亦可通过以下的方法来制备。即,将由下式(2)所示的杂环胺改性成为重氮盐、并随后与由下式(3)所示的化合物进行偶合反应,由此可制备由式(1)所示的偶氮颜料。

[0345] 式(2)



[0347] 式(3)



[0349] 本发明的偶氮颜料可由例如如下方式来合成:使通过已知方法利用式(2)的重氮成分而制备得到的重氮盐与式(3)的偶合成分之间发生偶氮偶合反应。

[0350] 重氮盐的制备及偶合反应可由常规方法来进行。

[0351] 对于式(2)的重氮盐的制备,可应用例如通过在含有酸(例如盐酸、硫酸、磷酸、乙酸、丙酸、甲磺酸、和三氟甲磺酸等)的反应介质中使用亚硝鎓(nitrosonium)离子源(例如亚硝酸、亚硝酸盐或亚硝基硫酸)来调节重氮盐的常规方法。

[0352] 更优选的酸的例子包括单独使用或组合使用的乙酸、丙酸、甲磺酸、磷酸和硫酸的情况,其中特别优选为磷酸、或乙酸与硫酸组合使用的体系。

[0353] 作为反应介质(溶剂)的优选例子,优选使用有机酸和无机酸,特别优选磷酸、硫酸、乙酸、丙酸和甲磺酸,其中优选乙酸和/或丙酸。

[0354] 作为亚硝鎓离子源的优选例子,在上述优选的含有酸的反应介质中使用亚硝基硫酸(nitrosyl sulfuric acid)是稳定的,并且另外可有效率地制备重氮盐。

[0355] 基于式(2)的重氮成分的用量,溶剂的使用量优选为0.5质量倍-50质量倍,更优选为1质量倍-20质量倍,特别优选为3质量倍-10质量倍。

[0356] 在本发明中,式(2)的重氮成分可根据重氮成分的种类处于分散于溶剂中的状态,或处于溶解溶液的状态。

[0357] 相对于重氮成分,亚硝鎓离子源的使用量优选为0.95当量-5.0当量,更优选为1.00当量-3.00当量,特别优选为1.00当量-1.10当量。

[0358] 反应温度优选为-15℃至30℃、最优选为-10℃至10℃、更加优选为-5℃至5℃。在低于-10℃时,则反应速度显著变慢,合成所需要的时间显著变长,这并不经济,而当在超过30℃的高温下进行合成时,则副产物的生成量增加,这不优选。

[0359] 反应时间优选为30分钟-300分钟,更优选为30分钟-200分钟,更加优选为30分钟-150分钟。

[0360] 偶合反应可在酸性反应介质至碱性反应介质中进行,但是对于本发明的偶氮颜料而言优选在酸性反应介质至中性反应介质中进行,而且尤其是在酸性反应介质中进行偶合反应时可通过抑制重氮盐的分解而使这些组分高效率地衍生成偶氮颜料。

[0361] 作为反应介质(溶剂)的优选例子,可使用有机酸、无机酸、和有机溶剂,特别优选有机溶剂,且优选在反应期间不会出现液体分离现象且用该溶剂可提供均匀溶液的溶剂。其例子包括:诸如甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、叔丁醇和戊醇的醇类有机溶剂,诸如丙酮和甲基乙基酮的酮类有机溶剂,诸如乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、丙二醇、二丙二醇和1,3-丙二醇的二醇类有机溶剂,诸如乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚和乙二醇二乙醚的醚类有机溶剂,四氢呋喃、二噁烷、和乙腈等。这些溶剂可为其中2种以上的混合溶液。

[0362] 该溶剂优选为极性参数(ET)值为40以上的有机溶剂。在这些之中,该溶剂可以是在一个溶剂分子中具有2个以上羟基的二醇类溶剂、或者碳原子数为3个以下的醇类溶剂,优选为碳原子数为2个以下的醇溶剂(例如甲醇和乙二醇)。另外,在有机溶剂中亦包括这些溶剂的混合溶剂。

[0363] 基于式(3)所示的偶合成分的用量,溶剂的使用量优选为1质量倍-100质量倍,更优选为1质量倍-50质量倍,和更加优选为2质量倍-10质量倍。

[0364] 在本发明中,形成式(1)的偶合成分可根据偶合成分的种类处于分散于溶剂中的状态,或处于溶解溶液的状态。

[0365] 对于偶合成分的使用量,优选每偶氮偶合部分,重氮成分为0.95当量-5.0当量,更优选为1.00当量-3.00当量,和特别优选为1.00当量-1.50当量。

[0366] 反应温度优选为-30℃至30℃、更优选为-15℃至10℃,和更加优选为-10℃至5℃。在低于-30℃时,反应速度显著变慢,合成所需要的时间显著变长,这并不经济,而当在超过30℃的高温下进行合成时,副产物的生成量增加,这不优选。

[0367] 反应时间优选为30分钟-300分钟、更优选为30分钟-200分钟,和更加优选为30分钟-150分钟。

[0368] 在本发明的偶氮颜料的合成方法中,可将通过这些反应所获得的产物(粗偶氮颜料)通过有机合成反应的典型后处理方法进行处理,然后进行经纯化或不经纯化而使用。

[0369] 即,例如从反应体系中分离出的产物可不经纯化使用,或者通过实施单独或组合的诸如重结晶和成盐(salt formation)等的纯化操作而使用。

[0370] 另外,在反应完成后,反应溶剂可以通过蒸馏除去或者不通过蒸馏除去,反应溶液可通过将反应溶剂倒出至水或冰中而进行中和或者不进行中和,并且利用有机溶剂/水溶液而分离出或萃取出的产物可不经纯化使用,或者在实施单独或组合的诸如重结晶、结晶和成盐等纯化操作后使用。

[0371] 更详细地对本发明的偶氮颜料组合物的合成方法进行说明。

[0372] 作为本发明的偶氮颜料的制备方法,在通过使式(2)所示的杂环胺改性成重氮盐

而获得的重氮化合物与式(3)所示的化合物之间进行的偶合反应中,优选使该式(3)的化合物进行偶合反应。

[0373] 将式(2)所示的杂环胺改性成重氮盐的反应可例如通过在诸如硫酸、磷酸和乙酸的酸性溶剂中使杂环胺与诸如亚硝酸钠和亚硝基硫酸的试剂在15℃以下的温度下反应10分钟-6小时左右来进行。优选偶合反应通过使在上述方法中获得的重氮盐与由式(3)所示的化合物在40℃以下、优选为在15℃以下反应10分钟-12小时左右来进行。

[0374] 上述互变异构现象和/或结晶多晶型现象可通过偶合反应期间的制备条件来控制。例如,可使用一旦由式(3)所示的化合物在有机溶剂中溶解后就进行偶合反应的方法,或可使用无需溶解上述化合物而进行偶合反应的方法。在这种情况下可使用的有机溶剂的例子包括醇溶剂。作为醇溶剂的例子,优选为甲醇、乙醇、异丙醇、乙二醇、和二乙二醇等,其中特别优选甲醇。

[0375] 制备偶氮颜料的其它方法包括:在通过使式(2)所示的杂环胺改性成重氮盐而获得的重氮化合物与式(3)所示的化合物之间进行的偶合反应中,在极性非质子性溶剂的存在下进行偶合反应。

[0376] 甚至通过在极性非质子性溶剂的存在下进行偶合反应的方法,亦可有效率地制备式(1)的偶氮颜料。极性非质子性溶剂的例子包括:N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、二甲基亚砷、四甲基脲、及它们的混合溶剂等。当使用这些溶剂时,式(3)的化合物可完全溶解于溶剂中,亦可不完全溶解。

[0377] 通过上述制备方法,由式(1)所示的化合物以 ζ 型晶形的偶氮颜料的形式获得。作为获得 α 型晶形的偶氮颜料的方法,优选进行上述后处理。其例子包括:通过使 ζ 型晶形的偶氮颜料进行溶剂加热处理而获得 β 型晶形的偶氮颜料、以及使该 β 型晶形的偶氮颜料去溶剂化的方法。溶剂加热处理及去溶剂化可通过上述方法来进行。

[0378] [β型晶形偶氮颜料的合成]

[0379] 以下,对偶氮颜料的制备方法进行详细说明。

[0380] 优选偶氮颜料的制备方法包括获得粗偶氮颜料的步骤、及通过使粗偶氮颜料进行溶剂处理来使粗偶氮颜料转变成 β 型晶形偶氮颜料的步骤。

[0381] 优选粗偶氮颜料的制备方法包括:(a)使重氮化剂与式(2)所示的杂环胺混合的步骤;和(b)通过将步骤(a)中获得的反应产物与式(3)所示的化合物混合来进行反应并获得已溶解至少一部分该反应所生成的且由式(1)所示的偶氮化合物的溶液的步骤;且更优选该方法还包括(c)通过将步骤(b)中所获得的溶液与对于式(1)所示的偶氮化合物而言的不良溶剂混合,使式(1)所示的颜料进行结晶的步骤。

[0382] 在步骤(b)中,当偶氮化合物溶解的比例高时,则产率变高,这是优选的。

[0383] 对本发明的步骤(a)进行详细说明。

[0384] 在步骤(a)中,通过使重氮化剂与式(2)所示的杂环胺混合而使式(2)所示的杂环胺与重氮化剂反应,衍生出重氮化合物。优选该反应在含有酸的介质中进行。本说明书中,将含有该重氮化合物的液体称为“重氮化合物液体配制物”。对式(2)所示的杂环胺与酸及重氮化剂的混合方法并无特别限制,但优选向式(2)所示的杂环胺与酸的溶液中添加重氮化剂。步骤(a)中的重氮化剂用来将式(2)所示的杂环胺衍生成重氮化合物;对重氮化剂并无限制,只要是其具有此种作用即可。重氮化剂的代表性例子包括亚硝酸酯类(其例子包括

亚硝酸异戊酯)、亚硝酸盐(其例子包括亚硝酸钠或亚硝酸钾)、亚硝酸异戊酯和亚硝基硫酸,且重氮化剂更优选为亚硝酸钠、亚硝酸钾和亚硝基硫酸;其中从可稳定且有效率地制备重氮化合物的角度而言,特别优选为亚硝基硫酸。

[0385] 步骤(a)中所使用的酸是指即使该酸不使式(2)表示的杂环胺完全溶解,亦可使该杂环胺略微溶解的酸,优选为使氨基化合物完全溶解的酸。作为酸,可使用无机酸及有机酸,而无机酸的例子包括盐酸、磷酸和硫酸,且无机酸优选为磷酸和硫酸,更优选为硫酸。有机酸的例子包括甲酸、乙酸、丙酸和甲磺酸,且有机酸优选为乙酸、丙酸和甲磺酸、更优选为乙酸和丙酸。另外,这些酸可单独使用,或可以其混合物的形式使用。混合酸的例子包括磷酸/乙酸、硫酸/乙酸、甲磺酸/乙酸和乙酸/丙酸,混合酸优选为磷酸/乙酸、硫酸/乙酸、硫酸/乙酸/丙酸和乙酸/丙酸,其中特别优选硫酸/乙酸和乙酸/丙酸。这些混合酸的质量比优选为1/(0.1-20),更优选为1/(0.5-10),更加优选为1/(1-10)。

[0386] 在步骤(a)中,相对于式(2)所示的杂环胺,酸的添加量以质量比计为1倍-100倍,更优选为2倍-50倍,和更加优选为3倍-25倍。当所述质量比为1倍以上时,则可搅拌性变佳,可更可靠地衍生出重氮化合物。另一方面,当所述质量比为100倍以下时,则生产率提升而改善经济效益。

[0387] 另外,在步骤(a)中,相对于式(2)所示的杂环胺,重氮化剂的添加量以摩尔比计为1.0倍-20倍,更优选为1.0倍-10倍,和更加优选为1.0倍-5倍。当以摩尔比计重氮化剂相对于氨基化合物的用量为1倍以上时,则可更可靠地衍生出重氮化合物,而当其用量为20倍以下时,则可抑制重氮化合物因副反应而发生的分解。

[0388] 步骤(a)中的重氮化剂与式(2)所示的杂环胺的混合优选在50℃以下实施,更优选在40℃以下实施,更加优选在30℃以下实施。在高于50℃的高温下制备重氮溶液的过程中,因重氮化剂可能发生分解而令人担忧。使杂环胺衍生为重氮化合物的搅拌时间优选为0.3小时-10小时,更优选为0.5小时-5小时,和更加优选为1小时-3小时。当所述搅拌时间为0.3小时以上时,则容易使杂环胺完全地衍生成重氮化合物,而当所述搅拌时间为10小时以下时,则重氮化合物不易发生分解。另外,所述混合中可使用通常的搅拌器,对搅拌器并无特别限制。搅拌的转数有时可取决于制造设备而不同,但优选为30rpm-300rpm,更优选为40rpm-200rpm,和更加优选为50rpm-200rpm。当搅拌速度以转数计为30rpm以上时,则重氮化合物液体配制物的搅拌效率改善,因此可可靠地进行所期望的反应。

[0389] 对可在步骤(a)中混合的溶剂并无特别限制,只要衍生的重氮化合物不会发生分解即可。可混合的溶剂的例子包括:诸如己烷、苯和甲苯的烃类溶剂,诸如二乙醚和四氢呋喃的醚类溶剂,诸如丙酮和甲基乙基酮的酮类溶剂,诸如二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、吡咯烷酮和N-甲基-2-吡咯烷酮的酰胺类溶剂,二甲基亚砷、环丁砷、乙腈、和水。

[0390] 步骤(a)中的重氮化合物液体配制物的pH优选为7以下,更优选为5以下,和更加优选为3以下。当步骤(a)中的重氮化合物液体配制物的pH高于7时,则因衍生出的重氮化合物可能发生分解而令人担忧。

[0391] 接着,对本发明的步骤(b)进行详细说明。

[0392] 步骤(b)是将步骤(a)中所获得的反应产物与式(3)所示的化合物混合来进行反应、以及获得已溶解至少一部分由该反应所生成的且由式(1)所示的偶氮化合物的溶液的步骤。

[0393] 在本说明书中,已溶解至少一部分该偶氮化合物的溶液称为“偶氮化合物溶解溶液”。

[0394] 偶氮化合物溶解溶液的制备方法的例子包括

[0395] (I)包括以下步骤的获得偶氮化合物溶解溶液的方法:通过将步骤(a)中所获得的反应产物与由式(3)所表示的化合物混合来进行偶合反应,并作为该反应的结果,将沉淀出来的由式(1)所表示的偶氮颜料溶解于溶剂;以及

[0396] (II)包括以下步骤的获得偶氮化合物溶解溶液的方法:通过以使偶合反应所获得的且由式(1)所表示的化合物的至少一部分溶解于反应溶液中的方式实施该偶合反应、并将所得反应溶液直接用作偶氮化合物溶解溶液的方法,或者

[0397] 包括以下步骤的获得偶氮化合物溶解溶液的方法:通过将如此获得的偶氮化合物溶解溶液应用于以下将详述的步骤(c)中而获得的(结晶的)偶氮颜料进一步溶解于溶剂中。

[0398] 在类型(I)及类型(II)之中的任一类型中,对将步骤(a)中所获得的重氮化合物液体配制物与由式(3)所示的化合物混合的方法均无特别限制,但优选使式(3)所示的化合物的一部分或全部溶解于溶剂中并将所得的溶液添加到该液体配制物中,或者不使用溶剂将式(3)所示的化合物以固体形式添加到该液体配制物中,更优选向步骤(a)中所获得的重氮化合物液体配制物中添加式(3)所示的化合物的溶液、或者将偶合成分以固体形式添加至步骤(a)中所获得的重氮化合物液体配制物中。

[0399] 另外,在步骤(b)中,相对于由式(3)所表示的化合物,在步骤(a)中获得的重氮化合物液体配制物中的重氮化合物的量优选为相对于由式(3)所表示的化合物的偶合位0.8当量-3当量,更优选为相对于偶合位0.9当量-2当量,更加优选为相对于偶合位0.95当量-1.5当量。当所述量为0.8当量以上时,可抑制具有未反应偶合位的偶合成分残存,而当所述量为3当量以下时,可抑制未反应的重氮化合物残存,因此该数量范围更为经济。

[0400] 与此同时,在类型(II)中,因在步骤(b)中已溶解了至少一部分由式(1)所表示的偶氮化合物,故偶合反应更顺利地地进行,从而可制造纯度高的偶氮化合物。认为原因如下。因为有2个偶合位,所以例如仅1个偶合位进行反应而形成反应中间体。当该反应中间体在反应体系中沉淀出来时,则第2个偶合反应的反应速度变慢。另一方面,因重氮化合物不稳定,故因若经过长时间则可能发生分解而令人担忧。因此,重要的是使偶合反应迅速地地进行,因此在步骤(b)中不生成沉淀物的类型(II)的制备方法更适合于制造高纯度的颜料。

[0401] 在步骤(b)中,偶合成分可不使用溶剂而添加,但是优选偶合成分与溶剂混合而添加。在步骤(b)中,当偶合成分中使用溶剂时,对溶剂并无特别限制,但优选为如下的溶剂:其允许使用类型(II),即通过该溶剂可获得已溶解至少一部分反应后生成的且由通式(1)所表示的偶氮化合物的溶液。

[0402] 在类型(I)的情况下,即,当使颜料沉淀出来时,作为溶剂的例子,可使用水、有机酸、无机酸和有机溶剂,特别优选有机溶剂,且优选在反应期间不会产生液体分离现象并用所述溶剂能提供均匀溶液的溶剂。其例子包括:水,诸如甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、叔丁醇和戊醇的醇类有机溶剂,诸如丙酮和甲基乙基酮的酮类有机溶剂,诸如乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、丙二醇、二丙二醇、和1,3-丙二醇的二醇类有机溶剂,诸如乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚和乙二醇二乙醚的醚类有机溶剂,四氢呋喃,二噁烷,和乙腈等。这些溶剂亦可

为其中2种以上的混合溶液。

[0403] 该溶剂优选为极性参数(ET)值为40以上的有机溶剂。在这些之中,该有机溶剂可以是一个溶剂分子中具有2个以上羟基的二醇类溶剂、碳原子数为3个以下的醇类溶剂、或者总碳数为5个以下的酮类溶剂,优选为碳原子数为2个以下的醇溶剂(例如甲醇和乙二醇)和总碳数为4个以下的酮类溶剂(例如丙酮和甲基乙基酮)。另外,在有机溶剂中亦包括这些溶剂的混合溶剂。

[0404] 另外,在类型(II)的情况下,即,当以由式(1)所表示的化合物的至少一部分溶解于反应溶液中的方式进行偶合反应时,溶剂的例子包括:诸如甲醇、异丙醇、和乙二醇的醇类溶剂,诸如丙酮和甲基乙基酮的酮类溶剂,诸如乙酸、丙酸和甲磺酸的有机酸溶剂,诸如硫酸、盐酸和磷酸的无机酸溶剂,诸如二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、吡咯烷酮和N-甲基-2-吡咯烷酮的酰胺类溶剂,二甲基亚砷、环丁砷、和乙腈。在这些之中,优选为诸如丙酮和甲基乙基酮的酮类溶剂,诸如乙酸、丙酸和甲磺酸的有机酸溶剂,诸如硫酸、盐酸、和磷酸的无机酸溶剂;更优选为有机酸或无机酸的酸性溶剂;最优选乙酸、甲磺酸、磷酸、和硫酸。另外,上述溶剂的混合溶剂亦适合。

[0405] 尤其在类型(II)的情况下,在步骤(b)中,优选将通过使偶合成分溶解或悬浮于酸性溶剂中而获得的酸性溶液与步骤(a)中所获得的反应产物混合。尤其优选,酸性溶剂是含有乙酸及硫酸之中至少一种的溶剂。

[0406] 在类型(I)及类型(II)的任一类型中,相对于偶合成分,优选溶剂的添加量以质量比计优选为0.5倍-200倍,更优选为1倍-100倍,更加优选为1倍-50倍。对于基于偶合成分的溶剂的优选添加量,当所述质量比未满足0.5倍时,则难以于制备机器中对偶合成分与溶剂进行搅拌,所期望的反应不会进行。另外,若所述质量比大于200倍则不经济。

[0407] 当偶氮化合物溶解溶液的制备方法为类型(I)时或者当偶氮化合物溶解溶液的制备方法为类型(II)且使偶氮颜料(该偶氮颜料是通过将已溶解至少一部分式(1)所示化合物的偶合反应溶液应用于步骤(c)而获得的)进一步溶解于溶剂来制备偶氮化合物溶解溶液时,对于用以溶解所获得的偶氮颜料的溶剂并无特别限制,只要该溶剂可溶解至少一部分偶氮颜料即可,但其例子包括如前在类型(II)中所述的优选例子。

[0408] 对于在步骤(b)中所获得的偶氮化合物溶解溶液,相对于由步骤(b)所生成的偶氮化合物的总量(溶解于偶氮化合物溶解溶液中的由式(1)所表示的偶氮化合物、与从偶氮化合物溶解溶液中沉淀出来的由式(1)所表示的偶氮颜料的总和),溶解于偶氮化合物溶解溶液中的由式(1)所表示的偶氮化合物的比例优选为50%质量以上、更优选75%质量以上、更加优选90%质量以上、和最优选100%质量(由步骤(b)所生成的偶氮化合物完全溶解于反应溶液中的状态),因此颜料的粒径具有进一步降低的倾向。

[0409] 在步骤(b)中,步骤(a)的重氮化合物液体配制物与偶合成分优选在50℃以下、更优选在30℃以下、更加优选在25℃以下的温度下混合。当混合温度为50℃以上时,则因在步骤(a)中衍生出的重氮化合物、以及所生成的由式(1)所表示的偶氮化合物可能发生分解而令人担忧。另外,在混合中可使用通常的搅拌器,对搅拌器并无特别的限制。搅拌的转数有时可视制造设备而不同,但优选为30rpm-400rpm,更优选为40rpm-300rpm、和更加优选50rpm-200rpm。当搅拌速度以转数计为30rpm以下时,则混合溶液的搅拌效率变差,因此不能进行所期望的反应。步骤(b)中的搅拌时间优选为0.1小时-10小时,更优选为0.3小时-5

小时,和更加优选为0.3小时-3小时。当搅拌时间未满足0.1小时时,则难以完全衍生成颜料,而当搅拌时间长于10小时时,则因由式(1)所表示的偶氮化合物可能发生分解而令人担忧。

[0410] 接着,对本发明的步骤(c)进行详细说明。

[0411] 步骤(c)是通过将步骤(b)中所获得的偶氮化合物溶解溶液与对该偶氮化合物具有低溶解度的不良溶剂混合、而使颜料进行结晶的步骤。对将步骤(b)中所获得的偶氮化合物溶解溶液与不良溶剂混合的方法并无特别限制,但优选将步骤(b)中所获得的偶氮化合物溶解溶液添加至不良溶剂中,此时优选不良溶剂处于搅拌的状态。

[0412] 搅拌速度优选为100rpm-10000rpm、更优选为150rpm-8000rpm、特别优选为200rpm-6000rpm。对于所述添加,亦可使用泵等。在这种情况下,可使用液内添加或液外添加,但更优选为液内添加。另外,优选通过利用泵并经由供给管向液体内部连续供给。

[0413] 对不良溶剂并无特别限制,但优选不良溶剂中由式(1)所表示的偶氮化合物的溶解度为1g/L以下,更优选不良溶剂中由式(1)所表示的偶氮化合物的溶解度为0.1g/L以下。该溶解度亦可为当在酸或碱的存在下偶氮化合物溶解时的溶解度。对于步骤(b)中所获得的偶氮化合物溶解溶液与不良溶剂之间的相容性或均匀混合性,基于偶氮化合物在良好溶剂中的溶解量,优选该偶氮化合物在不良溶剂中的溶解量为30质量%以上,和更优选为50质量%以上。在本说明书中,溶解度是指25℃下的溶解度。

[0414] 不良溶剂的例子包括:诸如水、盐酸、氨水和氢氧化钠水溶液的含水溶剂,诸如甲醇、乙醇、异丙醇和1-甲氧基-2-丙醇的醇类溶剂,诸如丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮和环己酮的酮化合物溶剂,诸如二乙醚和四氢呋喃的醚类溶剂,诸如己烷、苯和甲苯的烃类溶剂,诸如乙腈的腈类溶剂,诸如二氯甲烷和三氯乙烯的卤素类溶剂,和诸如乙酸乙酯、乳酸乙酯、和乙酸2-(1-甲氧基)丙酯的酯类溶剂;且该不良溶剂优选为诸如水、盐酸、氨水和氢氧化钠水溶液的含水溶剂,诸如甲醇、乙醇、异丙醇和1-甲氧基-2-丙醇的醇类溶剂,和诸如丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮和环己酮的酮化合物溶剂;更优选为诸水和氨水的含水溶剂、以及具有1-3个碳原子的醇溶剂。另外,上述溶剂的混合溶剂亦适合。不良溶剂最优选为选自水及具有1-3个碳原子的醇的1种以上的溶剂。

[0415] 步骤(b)中所获得的偶氮化合物溶解溶液与不良溶剂的混合比以体积比计优选为1/50至2/3、更优选为1/40至1/2、特别优选为1/20至1/2。当所述体积比为2/3以下时,则颜料充分结晶,反应产率上升,而当所述体积比为1/50以上时,则生产率提升,这是经济的。

[0416] 对步骤(b)中所获得的偶氮化合物溶解溶液与不良溶剂混合的温度并无特别限制,但优选在-10℃至50℃下进行混合,更优选在-5℃至30℃下进行混合、和最优选在-5℃至25℃下进行混合。

[0417] 在将步骤(b)中所获得的偶氮化合物溶解溶液与不良溶剂混合的过程中,通过调节雷诺数可控制通过沉淀而生成的有机纳米粒子的粒径。此处,雷诺数是表示流体流动状态的无因次数,且由以下公式表示。

[0418] 公式(1): $Re = \rho UL / \mu$

[0419] (在公式(1)中, Re 表示雷诺数, ρ 表示步骤(b)中所获得的偶氮化合物溶解溶液的密度[kg/m^3], U 表示偶氮化合物溶解溶液与不良溶剂汇合时的相对速度[m/s], L 表示偶氮化合物溶解溶液与不良溶剂汇合位置的流动通道或供给入口的等效直径[m], μ 表示偶氮化合物溶解溶液的黏度系数[$\text{Pa} \cdot \text{s}$].)

[0420] 等效直径 L 是指当设想相当于具有任意横截面形状的管的开口直径或流动通道的圆管时的等效圆形管的直径。等效直径 L 由下述公式(2)表示,其中将管的横截面面积设为 A 且将管的湿周长度(周长)或流动通道的外周长设为 p 。

[0421] 公式(2): $L=4A/p$

[0422] 偶氮化合物溶解溶液与不良溶剂汇合时的相对速度 U 被定义为在与这两个液体彼此汇合位置的表面相垂直方向上的相对速度。即,例如当通过向静止的不良溶剂中注入偶氮化合物溶解溶液来混合时,从供给入口注入的速度与相对速度 U 相同。对相对速度 U 的值并无特别限制,但例如优选设定为 0.5m/s – 100m/s 、和更优选设定为 1.0m/s – 50m/s 。

[0423] 偶氮化合物溶解溶液的密度 ρ 为根据所选择的材料的种类来决定的值,但 ρ 例如是 0.8kg/m^3 – 2.0kg/m^3 是切合实际的。另外,偶氮化合物溶解溶液的黏度系数 μ 亦为根据所选择的材料和环境温度等来决定的值,例如优选为 $0.5\text{mPa}\cdot\text{s}$ – $100\text{mPa}\cdot\text{s}$ 的值、和更优选为 $1.0\text{mPa}\cdot\text{s}$ – $50.0\text{mPa}\cdot\text{s}$ 的值。

[0424] 若雷诺数的值较小,则很可能形成层流,而若雷诺数的值较大,则很可能形成湍流。例如,通过将雷诺数调节到60以上可控制并获得颜料纳米粒子的粒径,优选将雷诺数调节到100以上,更优选调节到150以上。对雷诺数并无特别上限,但通过将雷诺数调节并控制例如在100000以下的范围内,可控制并获得具有所期望的平均粒径的颜料粒子。在这种情况下,在上述范围内,通常通过提高雷诺数可控制并获得粒径较小的颜料粒子。

[0425] 利用透射式显微镜观察由本发明的制备方法所获得的粗偶氮颜料粒子的初级粒子时,长轴方向的长度优选为 1nm – $10\mu\text{m}$ 、更优选为 5nm – $5\mu\text{m}$ 、更加优选为 10nm – $2\mu\text{m}$ 、特别优选为 10nm – $1\mu\text{m}$ 。

[0426] 与此同时,关于颜料粒子的粒径,存在一种通过测量技术对粒径进行数字化并以一组粒子的平均粒径表达粒径的方法,经常使用的粒径的例子包括:表示分布最大值的众数直径、相当于积分分布曲线的中值的中值粒径、各种平均直径(数量平均、长度平均、面积平均、质量平均、和体积平均等)等,且在本发明中,平均粒径是指数量平均粒径,除非另有说明。

[0427] 颜料粒子粒径的测定方法的例子包括:显微镜法、质量法、光散射法、光遮蔽法、电阻法、声学法、和动态光散射法,特别优选显微镜法和动态光散射法。在显微镜法中所使用的显微镜的例子包括扫描式电子显微镜和透射式电子显微镜等。利用动态光散射法的粒子测量装置的例子包括Nikkiso有限公司制造的Nanotracer UPA-EX150、和Otsuka Electronics有限公司制造的动态光散射亮度计DLS-7000系列等。

[0428] 颜料粒子的上述优选的平均粒径可通过适宜地调节(1)步骤(c)中的温度、(2)不良溶剂中偶氮化合物的溶解度、和(3)搅拌速度(或雷诺数)来获得。

[0429] 在使粗偶氮颜料微粒子沉淀出来而制备液体分散体的过程中,偶氮化合物溶解溶液及不良溶剂之中的至少任一种可含有分散剂。在这种情况下,优选偶氮化合物溶解溶液中含有分散剂。分散剂具有如下的作用:(1)迅速地吸附于所沉淀出来的颜料的表面,而形成微细的纳米粒子,及(2)防止这些粒子再次聚集。

[0430] 作为分散剂,可使用例如阴离子性、阳离子性、两性、或非离子性的低分子分散剂或聚合物分散剂。

[0431] 作为聚合物分散剂,其质量平均分子量优选为 $1,000$ – $500,000$ 、更优选为 $10,000$ –

500,000、和最优选为10,000-100,000。

[0432] 其具体的例子包括聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯醇、聚乙烯甲醚、聚乙二醇、聚丙二醇、聚丙烯酰胺、乙烯醇-乙酸乙烯酯共聚物、部分缩甲醛化的聚乙烯醇、部分缩丁醛化的聚乙烯醇、乙烯基吡咯烷酮-乙酸乙烯酯共聚物、聚氧化乙烯/氧化丙烯嵌段共聚物、聚丙烯酸酯、聚乙烯硫酸盐、聚(4-乙烯基吡啶)盐、聚酰胺、聚烯丙基胺盐、缩合萘磺酸盐、纤维素衍生物、和淀粉衍生物等等。另外,还可以使用天然聚合物,如藻酸盐、明胶、白蛋白、酪蛋白、阿拉伯胶、黄蓍胶和木素磺酸盐。在它们之中,优选聚乙烯吡咯烷酮。这些聚合物化合物可单独使用、或将其中2种以上组合使用,亦可通过结合低分子量的分散剂而使用。关于用于颜料分散的分散剂,在“颜料分散稳定化与表面处理技术评价(Dispersion Stabilization of Pigment and Surface Treatment Technique Evaluation)”(国际化学信息日本协会(Japan Association for International Chemical Information),2001年12月发行)的第29-46页中有详细记载。

[0433] 阴离子性分散剂(阴离子表面活性剂)的例子包括N-酰基-N-烷基牛磺酸盐、脂肪酸盐、烷基磺酸盐、烷基苯磺酸盐、烷基萘磺酸盐、二烷基磺基琥珀酸盐、烷基膦酸盐、萘磺酸甲醛缩合物、和聚氧乙烯烷基磺酸盐等。在它们之中,优选N-酰基-N-烷基牛磺酸盐。作为N-酰基-N-烷基牛磺酸盐,优选在日本专利申请未审公开号H3-273067中所记载的那些。这些阴离子性分散剂可单独使用、或将其中2种以上组合使用。

[0434] 阳离子性分散剂(阳离子表面活性剂)的例子包括:季铵盐、烷氧基化多胺、脂肪族胺聚二醇醚、脂肪族胺、由脂肪族胺与脂肪族醇衍生出的二胺及多胺、由脂肪族酸衍生出的咪唑啉及这些阳离子性物质的盐。这些阳离子性分散剂可单独使用、或将其中2种以上组合使用。

[0435] 两性分散剂是在其分子内同时具有在阴离子性分散剂的分子内所具有的阴离子基团部分、和在阳离子性分散剂的分子内所具有的阳离子基团部分的分散剂。非离子性分散剂(非离子表面活性剂)的例子包括:聚氧乙烯烷基醚、聚氧乙烯烷基芳基醚、聚氧乙烯脂肪酸酯、脱水山梨醇脂肪酸酯、聚氧乙烯脱水山梨醇脂肪酸酯、聚氧乙烯烷基胺、和甘油脂肪酸酯等。其中,优选聚氧乙烯烷基芳基醚。这些非离子性分散剂可单独使用、或将其中2种以上组合使用。

[0436] 分散剂的含量基于100质量份颜料优选在0.1质量份-1000质量份的范围内,更优选在1质量份-500质量份的范围内,和更加优选在5质量份-200质量份的范围内。另外,分散剂可单独使用,亦可将其中多种组合使用。

[0437] 在本发明的方面中,在步骤(b)中所获得的偶氮化合物溶解溶液处于偶氮化合物完全溶解于反应溶液中的状态,且优选将碳原子为1-3个的醇(优选甲醇)作为不良溶剂与该偶氮化合物溶解溶液进行混合。通过由此方面制备的粗偶氮颜料,可高效率地获得最终所期望的具有小粒径的β型晶形偶氮颜料。

[0438] 通过上述制备方法,能以粗偶氮颜料形式获得式(1)所表示的化合物。作为获得晶体形式的偶氮颜料的方法,优选进行后处理。该后处理方法的例子包括:通过研磨处理(如溶剂盐研磨、盐研磨、干式研磨、溶剂研磨、和酸糊化)、溶剂加热处理和去溶剂化而实施的颜料粒子控制步骤。

[0439] 例如,将步骤(b)中所获得的偶氮化合物溶解溶液与作为不良溶剂的甲醇混合,由

此使 ζ 型晶形的偶氮颜料沉淀出来,并对 ζ 型晶形的偶氮颜料进行晶体转变,由此可获得 β 型晶形的偶氮颜料。

[0440] 以下,将对晶体转变进行说明。

[0441] 本发明中的晶体转变是指转变晶形,在转变前即使无定形亦可具有与转变后的晶形不同的晶形。晶体转变方法的例子包括上述后处理,优选为研磨处理(如溶剂盐研磨、盐研磨、干式研磨、溶剂研磨和酸糊化)和溶剂加热处理;更优选为盐研磨、溶剂研磨和溶剂加热处理,特别优选为溶剂加热处理。

[0442] 根据晶体转变,可将化合物自无定形的状态转变成晶体形式,而且亦可从一种晶形转变成另一种晶形。

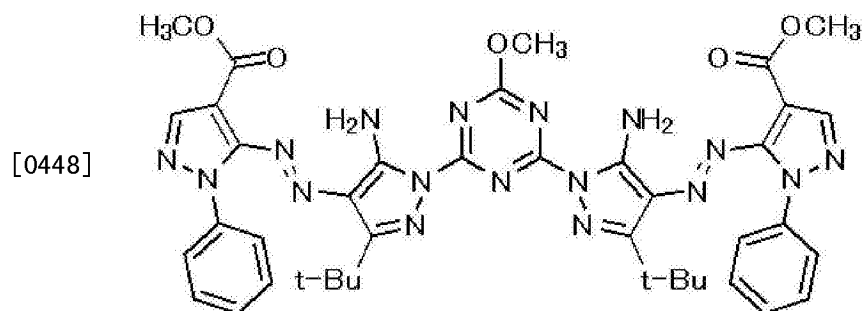
[0443] 根据本发明的偶氮颜料或其互变异构体的制备方法(其中所述该偶氮颜料由下述式(1)表示且在CuK α 特征X射线衍射中的布拉格角($2\theta \pm 0.2^\circ$)为 6.3° 、 6.4° 和 22.3° 处具有特征性的X射线衍射峰)的特征在于对在CuK α 特征X射线衍射中的布拉格角($2\theta \pm 0.2^\circ$)的以下(i)、(ii)和(iii)角度之中的任一组处具有特征性的X射线衍射峰且由下述式(1)所表示的偶氮化合物或其互变异构体进行溶剂加热处理:

[0444] (i) 6.6° 、 9.2° 和 21.5° (ζ 型晶形的偶氮颜料),

[0445] (ii) 4.8° 、 7.2° 和 9.7° (δ 型晶形的偶氮颜料),和

[0446] (iii) 5.9° 、 7.0° 和 8.9° (γ 型晶形的偶氮颜料)。

[0447] 式(1)



[0449] (溶剂加热处理)

[0450] 本发明中的溶剂加热处理具体是指在溶剂中对由式(1)所示的无定形偶氮化合物或晶体偶氮颜料、或其盐、水合物或溶剂化物进行加热搅拌。

[0451] 通过溶剂加热处理,可高效率地进行晶体转变。

[0452] 通过对 ζ 型晶形的偶氮颜料、 δ 型晶形的偶氮颜料、和 γ 型晶形的偶氮颜料之中的任一种进行溶剂加热处理,可获得 β 型晶形的偶氮颜料。

[0453] 例如,可由上述制备方法获得 ζ 型晶形的偶氮颜料和 δ 型晶形的偶氮颜料。另外, γ 型晶形的偶氮颜料可由下述的制备方法来获得。

[0454] 作为溶剂加热处理中所使用的溶剂,就抑制晶体生长的角度而言,优选对晶体转变后的由式(1)所示的偶氮颜料具有低溶解度的溶剂。

[0455] 作为将 ζ 型晶形的偶氮颜料、 δ 型晶形的偶氮颜料及 γ 型晶形的偶氮颜料晶体转变成 β 型晶形的偶氮颜料时所使用的溶剂,例如优选酮类化合物、芳香族类化合物和乙腈;在它们之中,其例子包括:诸如丙酮、甲基乙基酮、甲苯、乙腈、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺和N-甲基-2-吡咯烷酮或其混合物的极性非质子性有机溶剂;其中优选丙酮、甲基乙

基酮、甲苯、乙腈和N-甲基-2-吡咯烷酮,更优选为N-甲基-2-吡咯烷酮或丙酮,更加优选丙酮。向以上所列举的溶剂中,亦可进一步加入无机或有机的酸或碱,且该溶剂可以是与其它种类的溶剂(如诸甲醇、乙醇、2-丙醇和叔丁醇的醇类有机溶剂)的混合溶剂。

[0456] 溶剂加热处理中所使用的溶剂的量,基于由式(1)所表示的无定形偶氮化合物的用量,优选为1倍-100倍、更优选为5倍-50倍、更加优选为8倍-30倍。当所述用量少于1倍时无法确保可搅拌性,这是不优选的。另外,当所述用量多于100倍时,则生产率变差,经济效益变差,这是不优选的。

[0457] 溶剂加热处理中的加热搅拌的温度根据所期望的颜料的初级粒径的大小而不同,但优选为15°C-150°C、更优选为20°C-120°C、更加优选为20°C-100°C。在低于15°C的低温下,则发生晶体转变所需要的时间长,这不是高效率的。另一方面,在高于150°C的高温下,偶氮颜料(1)的一部分发生分解,这是不优选的。溶剂加热处理最优选在回流下进行。

[0458] 对用于晶体转变的搅拌时间并没有特别限制,只要发生晶体转变即可,但优选为5分钟-1500分钟、更优选为10分钟-600分钟、更加优选为30分钟-300分钟。当搅拌时间少于5分钟时,则部分无定形的部位很可能残存,这不优选。另一方面,当搅拌时间长于1500分钟时,则所述时间是效率低的,这不优选。

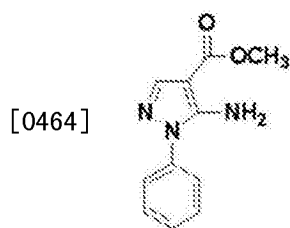
[0459] (溶剂盐研磨)

[0460] 溶剂盐研磨的例子包括将粗偶氮颜料、无机盐、及不溶解所述粗偶氮颜料的有机溶剂加入至捏合机中、并在其中进行捏合研磨的方法。水溶性无机盐可适宜地用作无机盐,优选使用例如诸如氯化钠、氯化钾和硫酸钠的无机盐。另外,更优选使用平均粒径为0.5 μ m-50 μ m的无机盐。该无机盐的使用量,基于粗偶氮颜料的用量,优选为3质量倍-20质量倍,更优选为5质量倍-15质量倍。含水有机溶剂可适宜地用作有机溶剂;由于溶剂可能因捏合时的温度上升而容易蒸发,所以就安全性的角度而言,优选为具有高沸点温度的溶剂。这种有机溶剂的例子包括:二乙二醇、甘油、乙二醇、丙二醇、液体聚乙二醇、液体聚丙二醇、2-(甲氧基甲氧基)乙醇、2-丁氧基乙醇、2-(异戊氧基)乙醇、2-(己氧基)乙醇、二乙二醇单甲醚、二乙二醇单乙醚、二乙二醇单丁醚、三乙二醇、三乙二醇单甲醚、1-甲氧基-2-丙醇、1-乙氧基-2-丙醇、二丙二醇、二丙二醇单乙醚、二丙二醇单甲醚、二丙二醇或它们的混合物。该含水有机溶剂的使用量,基于粗偶氮颜料的用量,优选为0.1质量倍-5质量倍。捏合温度优选为20°C-130°C、特别优选为40°C-110°C。作为捏合机器,例如可使用捏合机或混合碾压机等。

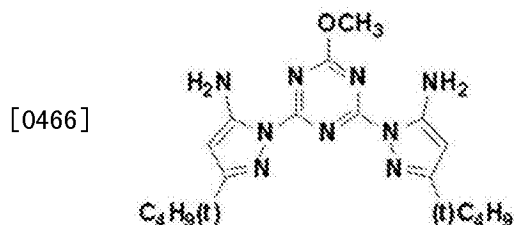
[0461] 本发明的由式(1)所示的 α 型晶形偶氮颜料可进一步进行后处理,可利用例如树脂、表面活性剂及分散剂等进行表面处理。

[0462] 由式(1)所示的偶氮颜料亦可由以下的方法来制备。即,将由下式(2)所示的杂环胺改性成为重氮盐、并随后与由下式(3)所示的化合物进行偶合反应,由此可制备由式(1)所示的偶氮颜料。

[0463] 式(2)



[0465] 式(3)



[0467] 本发明的偶氮颜料可由例如如下方式来合成：使由已知方法利用式(2)的重氮成分而制备得到的重氮盐与式(3)的偶合成分进行偶氮偶合反应。

[0468] 重氮盐的制备及偶合反应可由常规方法来进行。

[0469] 对于式(2)的重氮盐的制备，可应用例如通过在含有酸(例如盐酸、硫酸、磷酸、乙酸、丙酸、甲磺酸、和三氟甲磺酸等)的反应介质中使用亚硝鎗离子源(例如亚硝酸、亚硝酸盐或亚硝基硫酸)来调节重氮盐的常规方法。

[0470] 更优选的酸的例子包括单独使用或组合使用的乙酸、丙酸、甲磺酸、磷酸和硫酸的情况，其中特别优选为磷酸、或乙酸与硫酸组合使用的体系。

[0471] 作为反应介质(溶剂)的优选例子，优选使用有机酸和无机酸，特别优选磷酸、硫酸、乙酸、丙酸和甲磺酸，其中优选乙酸和/或丙酸。

[0472] 作为亚硝鎗离子源的优选例子，在上述优选含有酸的反应介质中使用亚硝基硫酸是稳定的，并且另外可有效制备重氮盐。

[0473] 基于式(2)的重氮成分的用量，溶剂的使用量优选为0.5质量倍-50质量倍，更优选为1质量倍-20质量倍，特别优选为3质量倍-10质量倍。

[0474] 在本发明中，式(2)的重氮成分可根据重氮成分的种类处于分散于溶剂中的状态，或处于溶解溶液的状态。

[0475] 相对于重氮成分，亚硝鎗离子源的使用量优选为0.95当量-5.0当量，更优选为1.00当量-3.00当量，特别优选为1.00当量-1.10当量。

[0476] 反应温度优选为-15℃至30℃、最优选为-10℃至10℃、更加优选为-5℃至5℃。在低于-10℃时，反应速度显著变慢，合成所需要的时间显著变长，这并不经济，而当在超过30℃的高温下进行合成时，副产物的生成量增加，这不优选。

[0477] 反应时间优选为30分钟-300分钟，更优选为30分钟-200分钟，更加优选为30分钟-150分钟。

[0478] 偶合反应可在酸性反应介质至碱性反应介质中进行，但是对于本发明的偶氮颜料而言优选在酸性反应介质至中性反应介质中进行，而且尤其是在酸性反应介质中进行偶合反应时可通过抑制重氮盐的分解而使这些组分高效率地衍生成偶氮颜料。

[0479] 作为反应介质(溶剂)的优选例子，可使用有机酸、无机酸、和有机溶剂，特别优选有机溶剂，且优选在反应期间不会出现液体分离现象且用所述溶剂能提供均匀溶液的溶

剂。其例子包括：诸如甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、叔丁醇和戊醇的醇类有机溶剂，诸如丙酮和甲基乙基酮的酮类有机溶剂，诸如乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、丙二醇、二丙二醇和1,3-丙二醇的二醇类有机溶剂，诸如乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚和乙二醇二乙醚的醚类有机溶剂，四氢呋喃，二噁烷，和乙腈等。这些溶剂亦可为其中2种以上的混合溶液。

[0480] 该溶剂优选为极性参数(ET)值为40以上的有机溶剂。在这些之中，该溶剂可以是在一个溶剂分子中具有2个以上羟基的二醇类溶剂、或者碳原子数为3个以下的醇类溶剂，优选为碳原子数为2个以下的醇溶剂(例如甲醇和乙二醇)。另外，在有机溶剂中亦包括这些溶剂的混合溶剂。

[0481] 基于式(3)所示的偶合成分的用量，溶剂的使用量优选为1质量倍-100质量倍，更优选为1质量倍-50质量倍，和更加优选为2质量倍-10质量倍。

[0482] 在本发明中，形成式(1)的偶合成分可根据偶合成分的种类处于分散于溶剂中的状态，或处于溶解溶液的状态。

[0483] 对于偶合成分的使用量，优选每偶氮偶合部分，重氮成分为0.95当量-5.0当量，更优选为1.00当量-3.00当量，和特别优选为1.00当量-1.50当量。

[0484] 反应温度优选为-30℃至30℃、更优选为-15℃至10℃，和更加优选为-10℃至5℃。在低于-30℃时，反应速度显著变慢，合成所需要的时间显著变长，这并不经济，而当在超过30℃的高温下进行合成时，副产物的生成量增加，这不优选。

[0485] 反应时间优选为30分钟-300分钟、更优选为30分钟-200分钟，和更加优选为30分钟-150分钟。

[0486] 在本发明的偶氮颜料的合成方法中，可将这些反应所获得的产物(粗偶氮颜料)通过有机合成反应的通常后处理方法进行处理，然后经纯化或不经纯化而使用。

[0487] 即，例如从反应体系中分离出的产物可不经纯化使用，或者通过实施进行单独或组合的诸如重结晶和成盐的纯化操作而使用。

[0488] 另外，在反应完成后，反应溶剂可以通过蒸馏除去或者不通过蒸馏除去，反应溶液可通过将反应溶剂倒出至水或冰中而进行中和或者不进行中和，并且利用有机溶剂/水溶液而分离出或萃取出的产物可不经纯化而使用，或者在实施单独或组合的诸如重结晶、结晶和成盐的纯化操作后使用。

[0489] 更详细地对本发明的偶氮颜料组合物的合成方法进行说明。

[0490] 本发明的偶氮颜料的制备方法包括：在通过使式(2)所示的杂环胺改性成重氮盐而获得的重氮化合物与式(3)所示的化合物之间进行的偶合反应中，在有机溶剂中溶解式(3)所示的化合物，然后进行偶合反应。

[0491] 将式(2)所示的杂环胺改性成重氮盐的反应可例如通过在酸性溶剂(如硫酸、磷酸和乙酸等)中使杂环胺与诸如亚硝酸钠和亚硝基硫酸的试剂在15℃以下的温度下反应10分钟-6小时左右来进行。偶合反应优选通过使在上述方法中获得的重氮盐与由式(3)所示的化合物在40℃以下、优选为在15℃以下反应10分钟-12小时左右来进行。

[0492] 上述互变异构现象和/或结晶多晶型现象可由偶合反应期间的制备条件来控制。作为制备β型晶体的方法，例如优选使用包括以下步骤的本发明的方法：使式(3)所示的化合物在有机溶剂中溶解一次，然后进行偶合反应。在这种情况下可使用的有机溶剂的例子包括醇溶剂。作为醇溶剂的例子，优选为甲醇、乙醇、异丙醇、乙二醇、和二乙二醇等，其中特

别优选甲醇。

[0493] 偶氮颜料的其它制备方法包括：在通过使式(2)所示的杂环胺改性成重氮盐而获得的重氮化合物与式(3)所示的化合物之间进行的偶合反应中，在极性非质子性溶剂的存在下进行偶合反应。

[0494] 甚至通过在极性非质子性溶剂的存在下进行偶合反应的方法，亦可有效率地制备β型晶体。极性非质子性溶剂的例子包括：N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、二甲基亚砜、四甲基脲、及它们的混合溶剂等。当使用这些溶剂时，式(3)的化合物可完全溶解于溶剂中，或者可不完全溶解。

[0495] 通过上述制备方法，由式(1)所示的化合物能以粗偶氮颜料形式获得，且当使用该化合物作为本发明的颜料时，优选进行后处理。该后处理方法的例子包括：通过利用研磨处理（如溶剂盐研磨、盐研磨、干式研磨、溶剂研磨和酸糊化）和溶剂加热处理等的颜料粒子控制步骤；以及利用树脂、表面活性剂及分散剂等实施表面处理的步骤。

[0496] 优选使本发明的由式(1)所示的化合物进行溶剂加热处理和/或溶剂盐研磨作为后处理。

[0497] 溶剂加热处理及溶剂盐研磨的方法及条件与如上所述的方法及条件相同。

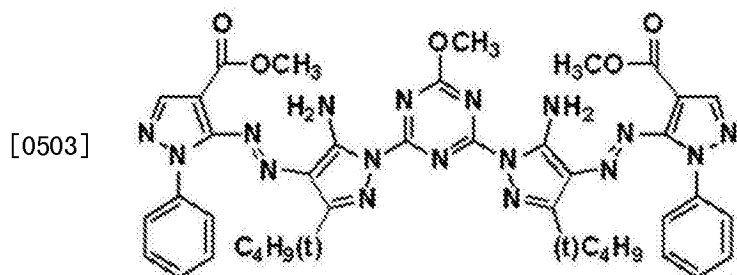
[0498] [γ型晶形偶氮颜料的合成]

[0499] 以下，对由式(1)所示的γ型晶形偶氮颜料的合成进行详细说明。

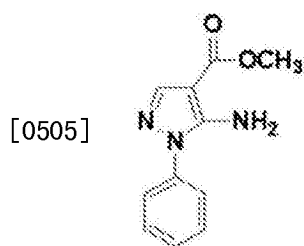
[0500] 由式(1)所示的γ型晶形偶氮颜料（以下，有时简称为“偶氮颜料”或“颜料”）可由下述的制备方法来合成。

[0501] 本发明的制备方法优选包括使由下述式(2)所示的杂环胺衍生出的重氮盐、与由式(3)所示的化合物进行偶氮偶合反应的步骤。

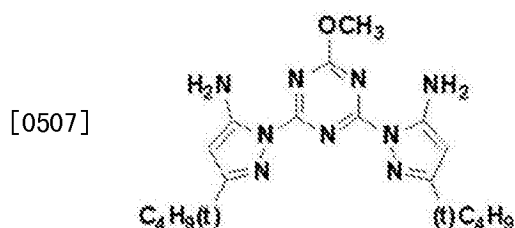
[0502] 式(1)



[0504] 式(2)



[0506] 式(3)



[0508] 以下,对本发明的制备方法进行详细说明。

[0509] 本发明偶氮颜料的制备方法优选包括获得粗偶氮颜料的步骤、及使粗偶氮颜料进行溶剂处理来使粗偶氮颜料转变成 γ 型晶形偶氮颜料的步骤。

[0510] 粗偶氮颜料的制备方法优选包括:(a)使重氮化剂与式(2)所示的杂环胺混合的步骤;和(b)将步骤(a)中获得的反应产物与式(3)所示的化合物混合来进行反应并获得已溶解至少一部分该反应所生成的且由式(1)所示的偶氮化合物的溶液的步骤,且更优选该方法还包括(c)通过将步骤(b)中所获得的溶液与对于式(1)所示的偶氮化合物而言的不良溶剂混合、而使式(1)所示的颜料进行结晶的步骤。

[0511] 在步骤(b)中,当偶氮化合物溶解的比例高时,则产率变高,这是优选的。

[0512] 对本发明的步骤(a)进行详细说明。

[0513] 在步骤(a)中,通过使重氮化剂与式(2)所示的杂环胺混合,而使式(2)所示的杂环胺与重氮化剂反应衍生出重氮化合物。该反应优选在含有酸的介质中进行。本说明书中,将含有该重氮化合物的液体称为“重氮化合物液体配制物”。对式(2)所示的杂环胺与酸及重氮化剂混合的方法并无特别限制,但优选向式(2)所示的杂环胺与酸的溶液中添加重氮化剂。步骤(a)中的重氮化剂用来将式(2)所示的杂环胺衍生成重氮化合物,对重氮化剂并无限制,只要是具有此种作用即可。重氮化剂的代表性的例子包括亚硝酸酯类(例子包括亚硝酸异戊酯)、亚硝酸盐(例子包括亚硝酸钠或亚硝酸钾)、亚硝酸异戊酯和亚硝基硫酸,且重氮化剂更优选为亚硝酸钠、亚硝酸钾和亚硝基硫酸,其中就可稳定且有效率地制备重氮化合物的角度而言,特别优选为亚硝基硫酸。

[0514] 步骤(a)中所使用的酸是指即使该酸不使式(2)表示的杂环胺完全溶解、亦可使该杂环胺略微溶解的酸,优选为使氨基化合物完全溶解的酸。作为酸,可使用无机酸及有机酸,而无机酸的例子包括盐酸、磷酸和硫酸,且无机酸优选为磷酸和硫酸,更优选为硫酸。有机酸的例子包括甲酸、乙酸、丙酸和甲磺酸,且有机酸优选为乙酸、丙酸和甲磺酸、更优选为乙酸和丙酸。另外,这些酸可单独使用,或可以其混合物的形式使用。混合酸的例子包括磷酸/乙酸、硫酸/乙酸、甲磺酸/乙酸和乙酸/丙酸,混合酸优选为磷酸/乙酸、硫酸/乙酸、硫酸/乙酸/丙酸和乙酸/丙酸,其中特别优选硫酸/乙酸和乙酸/丙酸。这些混合酸的质量比优选为1/(0.1-20),更优选为1/(0.5-10),更加优选为1/(1-10)。

[0515] 在步骤(a)中,相对于式(2)所示的杂环胺,酸的添加量以质量比计为1倍-100倍,更优选为2倍-50倍,和更加优选为3倍-25倍。当所述质量比为1倍以上时,则可搅拌性改善,可更可靠地衍生出重氮化合物。另一方面,当所述质量比为100倍以下时,则生产率提升而改善经济效益。

[0516] 另外,在步骤(a)中,相对于式(2)所示的杂环胺,重氮化剂的添加量以摩尔比计为1.0倍-20倍,更优选为1.0倍-10倍,和更加优选为1.0倍-5倍。当以摩尔比计重氮化剂相对于氨基化合物的用量为1倍以上时,则可更可靠地衍生出重氮化合物,而当所述用量为20倍

以下时,则可抑制重氮化合物因副反应而发生的分解。

[0517] 步骤(a)中的重氮化剂与式(2)所示的杂环胺的混合优选在50℃以下实施,更优选在40℃以下实施,更加优选在30℃以下实施。在高于50℃的高温下制备重氮溶液的过程中,因重氮化剂可能发生分解而令人担忧。使杂环胺衍生为重氮化合物的搅拌时间优选为0.3小时-10小时,更优选为0.5小时-5小时,和更加优选为1小时-3小时。当搅拌时间为0.3小时以上时,则容易使杂环胺完全地衍生成重氮化合物,而当搅拌时间为10小时以下时,则重氮化合物不易发生分解。另外,所述混合中可使用通常的搅拌器,对搅拌器并无特别限制。搅拌的转数可有时取决于制造设备而不同,但优选为30rpm-300rpm,更优选为40rpm-200rpm,和更加优选为50rpm-200rpm。当搅拌速度以转数计为30rpm以上时,则重氮化合物液体配制物的搅拌效率改善,因此可可靠地进行所期望的反应。

[0518] 对步骤(a)中可混合的溶剂并无特别限制,只要衍生的重氮化合物不发生分解即可。可混合的溶剂的例子包括:诸如己烷、苯和甲苯的烃类溶剂,诸如二乙醚和四氢呋喃的醚类溶剂,诸如丙酮和甲基乙基酮的酮类溶剂,诸如二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、吡咯烷酮和N-甲基-2-吡咯烷酮的酰胺类溶剂,二甲基亚砜、环丁砜、乙腈、和水。

[0519] 步骤(a)中的重氮化合物液体配制物的优选的pH优选为7以下,更优选为5以下,和更加优选为3以下。当步骤(a)中的重氮化合物液体配制物的pH高于7时,则因衍生出的重氮化合物可能发生分解而令人担忧。

[0520] 接着,对本发明的步骤(b)进行详细说明。

[0521] 步骤(b)是将上述步骤(a)中所获得的反应产物与式(3)所示的化合物混合来进行反应、以及获得已溶解至少一部分由该反应所生成的且由式(1)所示的偶氮化合物的溶液的步骤。

[0522] 在本说明书中,已溶解至少一部分该偶氮化合物的溶液称为“偶氮化合物溶解溶液”。

[0523] 偶氮化合物溶解溶液的制备方法的例子包括

[0524] (I)包括以下步骤的获得偶氮化合物溶解溶液的方法:通过将步骤(a)中所获得的反应产物与由式(3)所表示的化合物混合来进行偶合反应,以及作为所述反应的结果,将沉淀出来的由式(1)所表示的偶氮颜料溶解于溶剂;以及

[0525] (II)包括以下步骤的获得偶氮化合物溶解溶液的方法:通过以使通过偶合反应所获得的且由式(1)所表示的化合物的至少一部分溶解于反应溶液中的方式实施该偶合反应,并将所得反应溶液直接用作偶氮化合物溶解溶液的方法,或者

[0526] 包括以下步骤的获得偶氮化合物溶解溶液的方法:将如此获得的偶氮化合物溶解溶液应用于以下将详述的步骤(c)中,使由此所获得的(结晶的)偶氮颜料进一步溶解于溶剂中。

[0527] 在类型(I)及类型(II)之中的任一类型中,对步骤(a)中所获得的重氮化合物液体配制物与由式(3)所示的化合物混合的方法均无特别限制;但优选使式(3)所示的化合物的一部分或全部溶解于溶剂中并将所得的溶液添加到该液体配制物中,或者不使用溶剂将式(3)所示的化合物以固体形式添加到该液体配制物中;更优选向步骤(a)中所获得的重氮化合物液体配制物中添加式(3)所示的化合物的溶液、或者将偶合成分以固体形式添加至步骤(a)中所获得的重氮化合物液体配制物中。

[0528] 另外,在步骤(b)中,相对于由式(3)所表示的化合物,在步骤(a)中获得的重氮化合物液体配制物中的重氮化合物的量优选为相对于由式(3)所表示的化合物的偶合位0.8当量-3当量,更优选为相对于偶合位0.9当量-2当量,更加优选为相对于偶合位0.95当量-1.5当量。当所述量为0.8当量以上时,可抑制具有未反应偶合位的偶合成分的残存,而当所述量为3当量以下时,可抑制未反应的重氮化合物的残存,因此所述数量范围更为经济。

[0529] 与此同时,在类型(II)中,因在步骤(b)中已溶解了至少一部分由式(1)所表示的偶氮化合物,故偶合反应更顺利地地进行,从而可制造纯度高的偶氮化合物。认为原因如下。因为有2个偶合位,因此例如仅1个偶合位进行反应而形成反应中间体。当该反应中间体在反应体系中沉淀出来时,则第2个偶合反应的反应速度变慢。另一方面,因重氮化合物不稳定,故因若经过长时间则可能发生分解而令人担忧。因此,重要的是使偶合反应迅速地进行,因此在步骤(b)中不生成沉淀物的类型(II)的制备方法更适合于制造高纯度的颜料。

[0530] 在步骤(b)中,偶合成分可不使用溶剂进行添加,但是该偶合成分优选与溶剂混合进行添加。在步骤(b)中,当偶合成分中使用溶剂时,对溶剂并无特别限制,但优选为如下的溶剂:其允许使用类型(II),即通过该溶剂可获得已溶解至少一部分反应后生成的且由通式(1)所表示的偶氮化合物的溶液。

[0531] 在类型(I)的情况下,即,当使颜料沉淀出来时,作为溶剂的例子,可使用水、有机酸、无机酸和有机溶剂,特别优选有机溶剂,且优选该溶剂在反应期间不会产生液体分离现象并用所述溶剂能提供均匀溶液。其例子包括:水,诸如甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、叔丁醇和戊醇的醇类有机溶剂,诸如丙酮和甲基乙基酮的酮类有机溶剂,诸如乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、丙二醇、二丙二醇、和1,3-丙二醇的二醇类有机溶剂,诸如乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚和乙二醇二乙醚的醚类有机溶剂,四氢呋喃,二噁烷,和乙腈等。这些溶剂亦可为其中2种以上的混合溶液。

[0532] 该溶剂优选为极性参数(ET)值为40以上的有机溶剂。在这些之中,该有机溶剂可以是一个溶剂分子中具有2个以上羟基的二醇类溶剂、碳原子数为3个以下的醇类溶剂、或者总碳数为5个以下的酮类溶剂,优选为碳原子数为2个以下的醇溶剂(例如甲醇和乙二醇)和总碳数为4个以下的酮类溶剂(例如丙酮和甲基乙基酮)。另外,在有机溶剂中亦包括这些溶剂的混合溶剂。

[0533] 另外,在类型(II)的情况下,即,当以由式(1)所表示的化合物的至少一部分溶解于反应溶液中的方式进行偶合反应时,溶剂的例子包括:诸如甲醇、异丙醇、和乙二醇的醇类溶剂,诸如丙酮和甲基乙基酮的酮类溶剂,诸如乙酸、丙酸和甲磺酸的有机酸溶剂,诸如硫酸、盐酸和磷酸的无机酸溶剂,诸如二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、吡咯烷酮和N-甲基-2-吡咯烷酮的酰胺类溶剂,二甲基亚砜,环丁砜,和乙腈。在这些之中,优选为诸如丙酮和甲基乙基酮的酮类溶剂,诸如乙酸、丙酸和甲磺酸的有机酸溶剂,和诸如硫酸、盐酸、和磷酸的无机酸溶剂,更优选为有机酸或无机酸的酸性溶剂,最优选乙酸、甲磺酸、磷酸、和硫酸。另外,上述溶剂的混合溶剂亦适合。

[0534] 尤其在类型(II)的情况下,在步骤(b)中,优选将使偶合成分溶解或悬浮于酸性溶剂中而获得的酸性溶液、与步骤(a)中所获得的反应产物混合。尤其优选,酸性溶剂是含有乙酸及硫酸之中至少一种的溶剂。

[0535] 在类型(I)及类型(II)的任一类型中,基于偶合成分,优选溶剂的添加量以质量比

计优选为0.5倍-200倍,更优选为1倍-100倍,更加优选为1倍-50倍。对于基于偶氮成分的溶剂的优选添加量,当所述质量比未满足0.5倍时,则难以于制备机器中对偶氮成分与溶剂进行搅拌,所期望的反应不会进行。另外,若所述质量比大于200倍的情况则不经济。

[0536] 当偶氮化合物溶解溶液的制备方法为类型(I)时或者当偶氮化合物溶解溶液的制备方法为类型(II)且使偶氮颜料(该偶氮颜料是将已溶解至少一部分式(1)所示化合物的偶合反应溶液应用于步骤(c)而获得的)进一步溶解于溶剂来制备偶氮化合物溶解溶液时,对于用以溶解所获得的偶氮颜料的溶剂并无特别限制,只要该溶剂可溶解至少一部分偶氮颜料即可,但其例子包括如前在类型(II)中所述的溶剂的优选例子。

[0537] 对于在步骤(b)中所获得的偶氮化合物溶解溶液,相对于由步骤(b)所生成的偶氮化合物的总量(溶解于偶氮化合物溶解溶液中的由式(1)所表示的偶氮化合物、与从偶氮化合物溶解溶液中沉淀出来的由式(1)所表示的偶氮颜料的总和),溶解于偶氮化合物溶解溶液中的由式(1)所表示的偶氮化合物的比例优选为50%质量以上、更优选75%质量以上、更加优选90%质量以上、和最优选100%质量(处于步骤(b)所生成的偶氮化合物完全溶解于反应溶液中的状态),因此颜料的粒径具有进一步降低的倾向。

[0538] 在步骤(b)中,步骤(a)的重氮化合物液体配制物与偶氮成分优选在50℃以下、更优选在30℃以下、更加优选在25℃以下的温度下进行混合。当混合温度为50℃以上时,则因在步骤(a)中衍生出的重氮化合物、以及所生成的由式(1)所表示的偶氮化合物发生分解而令人担忧。另外,在混合中可使用通常的搅拌器,对搅拌器并无特别的限制。搅拌的转数有时可视制造设备而不同,但优选为30rpm-400rpm,更优选为40rpm-300rpm、和更加优选50rpm-200rpm。当搅拌速度以转数计为30rpm以下时,则混合溶液的搅拌效率变差,因此不能进行所期望的反应。步骤(b)中的搅拌时间优选为0.1小时-10小时,更优选为0.3小时-5小时,和更加优选为0.3小时-3小时。当搅拌时间未满足0.1小时时,则难以完全衍生成颜料,而当搅拌时间长于10小时时,则因式(1)所表示的偶氮化合物可能发生分解而令人担忧。

[0539] 接着,对本发明的步骤(c)进行详细说明。

[0540] 步骤(c)是将步骤(b)中所获得的偶氮化合物溶解溶液与对该偶氮化合物具有低溶解度的不良溶剂混合、而使颜料进行结晶的步骤。对步骤(b)中所获得的偶氮化合物溶解溶液与不良溶剂混合的方法并无特别限制,但优选将步骤(b)中所获得的偶氮化合物溶解溶液添加至不良溶剂中,此时优选不良溶剂处于搅拌的状态。

[0541] 搅拌速度优选为100rpm-10000rpm、更优选为150rpm-8000rpm、特别优选为200rpm-6000rpm。对于所述添加,亦可使用泵等。在这种情况下,可使用液内添加或液外添加,但更优选为液内添加。另外,优选通过利用泵并经由供给管向液体内部连续供给。

[0542] 对不良溶剂并无特别限制,但优选不良溶剂中由式(1)所表示的偶氮化合物的溶解度为1g/L以下,更优选不良溶剂中由式(1)所表示的偶氮化合物的溶解度为0.1g/L以下。该溶解度亦可为当在酸或碱的存在下偶氮化合物溶解时的溶解度。对于步骤(b)中所获得的偶氮化合物溶解溶液与不良溶剂之间的相容性或均匀混合性,基于偶氮化合物在良好溶剂中的溶解量,优选该偶氮化合物在不良溶剂中的溶解量为30质量%以上,和更优选为50质量%以上。在本说明书中,溶解度是指25℃下的溶解度。

[0543] 不良溶剂的例子包括:诸如水、盐酸、氨水和氢氧化钠水溶液的含水溶剂,诸如甲醇、乙醇、异丙醇和1-甲氧基-2-丙醇的醇类溶剂,诸如乙二醇和二乙二醇的二醇类溶剂,诸

如丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮和环己酮的酮化合物溶剂,诸如二乙醚和四氢呋喃的醚类溶剂,诸如己烷、苯和甲苯的烃类溶剂,诸如乙腈的腈类溶剂,诸如二氯甲烷和三氯乙烯的卤素类溶剂,和诸如乙酸乙酯、乳酸乙酯、和乙酸2-(1-甲氧基)丙酯的酯类溶剂;且该不良溶剂优选为诸如水、盐酸、氨水和氢氧化钠水溶液的含水溶剂,诸如甲醇、乙醇、异丙醇和1-甲氧基-2-丙醇的醇类溶剂,诸如乙二醇和二乙二醇的二醇类溶剂,和诸如丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮和环己酮的酮化合物溶剂;更优选为诸如水和氨水的含水溶剂、具有1-3个碳原子的醇溶剂、以及具有1-6个碳原子的二醇类溶剂。另外,上述溶剂的混合溶剂亦适合。不良溶剂最优选为选自水、具有1-3个碳原子的醇及具有1-6个碳原子的二醇的1种以上的溶剂。

[0544] 步骤(b)中所获得的偶氮化合物溶解溶液与不良溶剂的混合比以体积比计优选为1/50至2/3、更优选为1/40至1/2、特别优选为1/20至1/2。当体积比为2/3以下时,则颜料充分结晶,反应产率上升,而当体积比为1/50以上,则生产率提升,这是经济的。

[0545] 对步骤(b)中所获得的偶氮化合物溶解溶液与不良溶剂混合的温度并无特别限制,但优选在-10℃至50℃下进行混合,更优选在-5℃至30℃下进行混合、和最优选在-5℃至25℃下进行混合。

[0546] 在将步骤(b)中所获得的偶氮化合物溶解溶液与不良溶剂混合的过程中,通过调节雷诺数可控制沉淀出来生成的有机纳米粒子的粒径。此处,雷诺数是表示流体流动状态的无因次数,且由以下公式表示。

[0547] 公式(1): $Re = \rho UL / \mu$

[0548] (在公式(1)中, Re 表示雷诺数, ρ 表示步骤(b)中所获得的偶氮化合物溶解溶液的密度[kg/m^3], U 表示偶氮化合物溶解溶液与不良溶剂汇合时的相对速度[m/s], L 表示偶氮化合物溶解溶液与不良溶剂汇合位置的流动通道或供给口的等效直径[m], μ 表示偶氮化合物溶解溶液的黏度系数[$\text{Pa} \cdot \text{s}$].)

[0549] 等效直径 L 是指当设想相当于具有任意横截面形状的管的开口直径或流动通道的圆管时的等效圆形管的直径。等效直径 L 由下述公式(2)表示,其中将管的横截面面积设为 A 且将管的湿周长度(周长)或流动通道的外周长设为 p 。

[0550] 公式(2): $L = 4A / p$

[0551] 偶氮化合物溶解溶液与不良溶剂汇合时的相对速度 U 被定义为在与两个液体彼此汇合位置的表面相垂直方向上的相对速度。即,例如当向静止的不良溶剂中注入偶氮化合物溶解溶液来混合时,从供给入口注入的速度与相对速度 U 相同。对相对速度 U 的值并无特别限制,但例如优选设定为0.5m/s-100m/s、和更优选设定为1.0m/s-50m/s。

[0552] 偶氮化合物溶解溶液的密度 ρ 为根据所选择的材料的种类来决定的值,但 ρ 例如是0.8 kg/m^3 -2.0 kg/m^3 是切合实际的。另外,偶氮化合物溶解溶液的黏度系数 μ 亦为根据所选择的材料和环境温度等来决定的值,例如优选为0.5 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ -100 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ 的值、和更优选为1.0 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ -50.0 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ 的值。

[0553] 如果雷诺数的值较小,则可能形成层流;而如果雷诺数的值较大,则可能形成湍流。例如,能够通过将雷诺数调节到60以上来控制并获得颜料纳米粒子的粒径,优选将雷诺数调节到100以上,更优选调节到150以上。对雷诺数并无特别上限;但通过将雷诺数调节并控制在例如100000以下的范围内,则可控制并获得具有所期望的平均粒径的颜料粒子。在

这种情况下,在上述范围内通过提高雷诺数通常可控制并获得粒径较小的颜料粒子。

[0554] 利用透射式显微镜观察由本发明的制备方法所获得的粗偶氮颜料粒子的初级粒子时,长轴方向的长度优选为1nm-10 μ m、更优选为5nm-5 μ m、更加优选为10nm-2 μ m、特别优选为10nm-1 μ m。

[0555] 与此同时,关于颜料粒子的粒径,存在一种通过测量技术对粒径进行数字化并以一组粒子的平均粒径表达粒径的方法,经常使用的粒径的例子包括:表示分布最大值的众数直径、相当于积分分布曲线的中值的中值粒径、各种平均直径(数量平均、长度平均、面积平均、质量平均、和体积平均等)等,且在本发明中,平均粒径是指数量平均粒径,除非另有说明。

[0556] 颜料粒子粒径的测定方法的例子包括:显微镜法、质量法、光散射法、光遮蔽法、电阻法、声学法、和动态光散射法,特别优选显微镜法和动态光散射法。在显微镜法中所使用的显微镜的例子包括扫描式电子显微镜和透射式电子显微镜等。利用动态光散射法的粒子测量装置的例子包括Nikkiso有限公司制造的Nanotracer UPA-EX150、和Otsuka Electronics有限公司制造的动态光散射亮度计DLS-7000系列等。

[0557] 颜料粒子的上述优选的平均粒径可通过适宜地调节(1)步骤(c)中的温度、(2)不良溶剂中偶氮化合物的溶解度、和(3)搅拌速度(或雷诺数)来获得。

[0558] 在使粗偶氮颜料微粒子沉淀出来而制备液体分散体的过程中,偶氮化合物溶解溶液及不良溶剂之中的至少任一种可含有分散剂。在这种情况下,优选使偶氮化合物溶解溶液含有分散剂。分散剂具有如下的作用:(1)迅速地吸附于所沉淀出来的颜料表面,而形成微细的纳米粒子,及(2)防止这些粒子再次聚集。

[0559] 作为分散剂,例如可使用阴离子性、阳离子性、两性、或非离子性的低分子分散剂或聚合物分散剂。

[0560] 作为聚合物分散剂,其质量平均分子量优选为1,000-500,000、更优选为10,000-500,000、和最优选为10,000-100,000。

[0561] 其具体的例子包括聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯醇、聚乙烯甲醚、聚乙二醇、聚丙二醇、聚丙烯酰胺、乙烯醇-乙酸乙烯酯共聚物、部分缩甲醛化的聚乙烯醇、部分缩丁醛化的聚乙烯醇、乙烯基吡咯烷酮-乙酸乙烯酯共聚物、聚氧化乙烯/氧化丙烯嵌段共聚物、聚丙烯酸酯、聚乙烯硫酸盐、聚(4-乙烯基吡啶)盐、聚酰胺、聚烯丙基胺盐、缩合萘磺酸盐、纤维素衍生物、和淀粉衍生物等等。另外,还可以使用天然聚合物,如藻酸盐、明胶、白蛋白、酪蛋白、阿拉伯胶、黄耆胶和木素磺酸盐。在它们之中,优选聚乙烯吡咯烷酮。这些聚合物化合物可单独使用、或将其中2种以上组合使用,亦可通过结合低分子量的分散剂而使用。关于用于颜料分散的分散剂,在“颜料分散稳定化与表面处理技术评价(Dispersion Stabilization of Pigment and Surface Treatment Technique Evaluation)”(国际化学信息日本协会(Japan Association for International Chemical Information),2001年12月发行)的第29-46页中有详细记载。

[0562] 阴离子性分散剂(阴离子表面活性剂)的例子包括N-酰基-N-烷基牛磺酸盐、脂肪酸盐、烷基磺酸酯盐、烷基苯磺酸盐、烷基萘磺酸盐、二烷基磺基琥珀酸盐、烷基膦酸酯盐、萘磺酸甲醛缩合物、和聚氧乙烯烷基磺酸酯盐等。在它们之中,优选N-酰基-N-烷基牛磺酸盐。作为N-酰基-N-烷基牛磺酸盐,优选在日本专利申请未审公开号H3-273067中所记载的

那些。这些阴离子性分散剂可单独使用、或将其中2种以上组合使用。

[0563] 阳离子性分散剂(阳离子表面活性剂)的例子包括:季铵盐、烷氧基化多胺、脂肪族胺聚二醇醚、脂肪族胺、由脂肪族胺与脂肪族醇衍生出的二胺及多胺、由脂肪族酸衍生出的咪唑啉及这些阳离子性物质的盐。这些阳离子性分散剂可单独使用、或将其中2种以上组合使用。

[0564] 两性分散剂是在分子内同时具有在阴离子性分散剂的分子内所具有的阴离子基团部分、和在阳离子性分散剂的分子内所具有的阳离子基团部分的分散剂。

[0565] 非离子性分散剂(非离子表面活性剂)的例子包括:聚氧乙烯烷基醚、聚氧乙烯烷基芳基醚、聚氧乙烯脂肪酸酯、脱水山梨醇脂肪酸酯、聚氧乙烯脱水山梨醇脂肪酸酯、聚氧乙烯烷基胺、和甘油脂肪酸酯等。其中,优选聚氧乙烯烷基芳基醚。这些非离子性分散剂可单独使用、或将其中2种以上组合使用。

[0566] 分散剂的含量基于100质量份颜料优选为0.1质量份-1000质量份的范围,更优选1质量份-500质量份的范围,和更加优选为5质量份-200质量份的范围。另外,分散剂可单独使用,或可将其中多种组合使用。

[0567] 在本发明的方面中,在步骤(b)中所获得的偶氮化合物溶解溶液处于偶氮化合物完全溶解于反应溶液中的状态,且优选碳原子为1-3个的醇、优选甲醇作为不良溶剂与该偶氮化合物溶解溶液进行混合。通过由此方面制备的粗偶氮颜料,可高效率地获得最终所期望的具有小粒径的 γ 型晶形偶氮颜料。

[0568] 通过上述制备方法,能以粗偶氮颜料形式获得式(1)所表示的化合物。作为获得晶形的偶氮颜料的方法,优选进行后处理。该后处理方法的例子包括:利用研磨处理(如溶剂盐研磨、盐研磨、干式研磨、溶剂研磨、和酸糊化)和溶剂加热处理等的颜料粒子控制步骤。

[0569] 本发明中的晶体转变是指转变晶形,在转变前即使无定形亦可具有与转变后的晶形不同的晶形。晶体转变方法的例子包括上述后处理,优选为研磨处理(如溶剂盐研磨、盐研磨、干式研磨、溶剂研磨和酸糊化)、和溶剂加热处理;更优选为盐研磨、溶剂研磨和溶剂加热处理,特别优选为溶剂加热处理。

[0570] 根据晶体转变,可将化合物自无定形的状态转变成晶体形式,而且亦可从一种晶形转变成另一种晶形。

[0571] (溶剂加热处理)

[0572] 本发明中的溶剂加热处理具体是指在溶剂中对由式(1)所示的无定形偶氮化合物或晶体偶氮颜料、或其盐、水合物或溶剂化物进行加热搅拌。

[0573] 通过溶剂加热处理,可高效地进行晶体转变。

[0574] 作为溶剂加热处理中所使用的溶剂,就抑制晶体生长的角度而言,优选对晶体转变后的由式(1)所示的偶氮颜料具有低溶解度的溶剂。

[0575] 作为在晶体转变期间所使用的溶剂,例如优选酮类化合物、芳香族类化合物和乙腈;在它们之中,其例子包括:诸如丙酮、甲基乙基酮、甲苯、乙腈、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺和N-甲基-2-吡咯烷酮或其混合物的极性非质子性有机溶剂;其中优选丙酮、甲基乙基酮、甲苯、乙腈和N-甲基-2-吡咯烷酮;更优选为N-甲基-2-吡咯烷酮或丙酮;更加优选丙酮。在上述所示例的溶剂中,可进一步加入无机或有机的酸或碱。

[0576] 溶剂加热处理中所使用的溶剂的量,基于由式(1)所表示的无定形偶氮化合物的

用量,优选为1倍-100倍、更优选为5倍-50倍、更加优选为8倍-30倍。当所述用量少于1倍时无法确保可搅拌性,这是不优选的。另外,当所述用量多于100倍时,则生产率变差,经济效益变差,这是不优选的。

[0577] 溶剂加热处理中的加热搅拌的温度根据所期望的颜料的初级粒径的大小而不同,但优选为15℃-150℃、更优选为20℃-120℃、更加优选为20℃-100℃。在低于15℃的低温下,则发生晶体转变所需要的时间长,这不是有效率的。另一方面,在高于150℃的高温下,则偶氮颜料(1)的一部分分解,这是不优选的。溶剂加热处理最优选在回流下进行。

[0578] 对用于晶体转变的搅拌时间并没有特别限制,只要发生晶体转变即可,但优选为5分钟-1500分钟、更优选为10分钟-600分钟、更加优选为30分钟-300分钟。当搅拌时间少于5分钟时,则存在部分无定形的部位可能残存,这是不优选。另一方面,当搅拌时间长于1500分钟时,则所述时间是效率低的,这不优选。

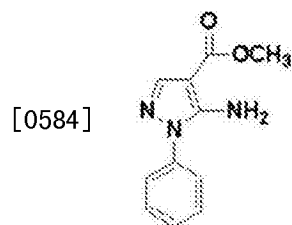
[0579] (溶剂盐研磨)

[0580] 溶剂盐研磨的例子包括将粗偶氮颜料、无机盐、及不溶解所述粗偶氮颜料的有机溶剂加入至捏合机中、并在其中进行捏合研磨的方法。水溶性无机盐可适宜地用作无机盐,例如优选使用诸如氯化钠、氯化钾和硫酸钠的无机盐。另外,更优选使用平均粒径为0.5μm-50μm的无机盐。该无机盐的使用量,基于粗偶氮颜料的用量,优选为3质量倍-20质量倍,更优选为5质量倍-15质量倍。含水有机溶剂可适宜地用作有机溶剂;由于溶剂可因捏合时的温度上升而容易蒸发,因此就安全性的角度而言,优选具有高沸点温度的溶剂。这种有机溶剂的例子包括:二乙二醇、甘油、乙二醇、丙二醇、液体聚乙二醇、液体聚丙二醇、2-(甲氧基甲氧基)乙醇、2-丁氧基乙醇、2-(异戊氧基)乙醇、2-(己氧基)乙醇、二乙二醇单甲醚、二乙二醇单乙醚、二乙二醇单丁醚、三乙二醇、三乙二醇单甲醚、1-甲氧基-2-丙醇、1-乙氧基-2-丙醇、二丙二醇、二丙二醇单乙醚、二丙二醇单甲醚、二丙二醇或它们的混合物。该水溶性有机溶剂的使用量,基于粗偶氮颜料的用量,优选为0.1质量倍-5质量倍。捏合温度优选为20℃-130℃、特别优选为40℃-110℃。作为捏合机器,例如可使用捏合机或混合碾压机等。

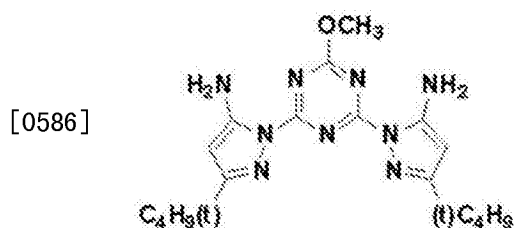
[0581] 本发明的由式(1)所示的α型晶形偶氮颜料可进一步进行后处理,可利用例如树脂、表面活性剂及分散剂等进行表面处理。

[0582] 由式(1)所示的偶氮颜料亦可由以下的方法来制备。即,将由下式(2)所示的杂环胺改性为重氮盐、随后与由下式(3)所示的化合物进行偶合反应,由此可制备由式(1)所示的偶氮颜料。

[0583] 式(2)



[0585] 式(3)



[0587] 本发明的偶氮颜料例如可由如下方式来合成：使由已知方法利用式(2)的重氮成分而制备得到的重氮盐与式(3)的偶合成分进行偶氮偶合反应。

[0588] 重氮盐的制备及偶合反应可由常规方法来进行。

[0589] 对于式(2)的重氮盐的制备，可应用例如通过在含有酸（例如盐酸、硫酸、磷酸、乙酸、丙酸、甲磺酸、和三氟甲磺酸等）的反应介质中使用亚硝鎗离子源（例如亚硝酸、亚硝酸盐或亚硝基硫酸）来调节重氮盐的常规方法。

[0590] 更优选的酸的例子包括单独使用或组合使用的乙酸、丙酸、甲磺酸、磷酸和硫酸的情况，其中特别优选为磷酸、或乙酸与硫酸组合使用的体系。

[0591] 作为反应介质（溶剂）的优选例子，优选使用有机酸和无机酸，特别优选磷酸、硫酸、乙酸、丙酸和甲磺酸，其中优选乙酸和/或丙酸。

[0592] 作为亚硝鎗离子源的优选例子，在上述优选含有酸的反应介质中使用亚硝基硫酸是稳定的，并且另外可有效率制备重氮盐。

[0593] 基于式(2)的重氮成分的用量，溶剂的使用量优选为0.5质量倍-50质量倍，更优选为1质量倍-20质量倍，特别优选为3质量倍-10质量倍。

[0594] 在本发明中，式(2)的重氮成分可根据重氮成分的种类处于分散于溶剂中的状态，或处于溶解溶液的状态。

[0595] 相对于重氮成分，亚硝鎗离子源的使用量优选为0.95当量-5.0当量，更优选为1.00当量-3.00当量，特别优选为1.00当量-1.10当量。

[0596] 反应温度优选为-15℃至30℃、最优选为-10℃至10℃、更加优选为-5℃至5℃。在低于-10℃时，则反应速度显著变慢，合成所需要的时间显著变长，这并不经济，而当在超过30℃的高温下进行合成时，则副产物的生成量增加，这不优选。

[0597] 反应时间优选为30分钟-300分钟，最优选为30分钟-200分钟，更加优选为30分钟-150分钟。

[0598] 偶合反应可在酸性反应介质至碱性反应介质中进行，但是对于本发明的偶氮颜料而言优选在酸性反应介质至中性反应介质中进行，而且尤其是在酸性反应介质中进行偶合反应时可通过抑制重氮盐的分解而使这些组分高效率地衍生成偶氮颜料。

[0599] 作为反应介质（溶剂）的优选例子，可使用有机酸、无机酸、和有机溶剂，特别优选有机溶剂，且优选在反应期间不会出现液体分离现象且用所述溶剂能提供均匀溶液的溶剂。其例子包括：诸如甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、叔丁醇和戊醇的醇类有机溶剂，诸如丙酮和甲基乙基酮的酮类有机溶剂，诸如乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、丙二醇、二丙二醇和1,3-丙二醇的二醇类有机溶剂，诸如乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚和乙二醇二乙醚的醚类有机溶剂，四氢呋喃，二噁烷，和乙腈等。这些溶剂亦可为其中2种以上的混合溶液。

[0600] 该溶剂优选为极性参数(ET)值为40以上的有机溶剂。在这些之中，该溶剂可以是在一个溶剂分子中具有2个以上羟基的二醇类溶剂、或者碳原子数为3个以下的醇类溶剂，

优选为碳原子数为2个以下的醇溶剂(例如甲醇和乙二醇)。另外,在有机溶剂中亦包括这些溶剂的混合溶剂。

[0601] 基于式(3)所示的偶合成分的用量,溶剂的使用量优选为1质量倍-100质量倍,更优选为1质量倍-50质量倍,和更加优选为2质量倍-10质量倍。

[0602] 在本发明中,形成式(1)的偶合成分可根据偶合成分的种类处于分散于溶剂中的状态,或处于溶解溶液的状态。

[0603] 对于偶合成分的使用量,优选每偶氮偶合部分,重氮成分为0.95当量-5.0当量,更优选为1.00当量-3.00当量,和特别优选为1.00当量-1.50当量。

[0604] 反应温度优选为-30℃至30℃、更优选为-15℃至10℃,和更加优选为-10℃至5℃。在低于-30℃时,反应速度显著变慢,合成所需要的时间显著变长,这并不经济,而当在超过30℃的高温下进行合成时,副产物的生成量增加,这不优选。

[0605] 反应时间优选为30分钟-300分钟、更优选为30分钟-200分钟,和更加优选为30分钟-150分钟。

[0606] 在本发明的偶氮颜料的合成方法中,可将这些反应所获得的产物(粗偶氮颜料)通过有机合成反应通常的后处理方法进行处理,然后经纯化或不经纯化而使用。

[0607] 即,例如从反应体系中分离出的产物可不经纯化来使用,或者通过实施单独或组合的诸如重结晶和成盐的纯化操作而使用。

[0608] 另外,在反应完成后,反应溶剂可以通过蒸馏除去或者不通过蒸馏除去,反应溶液可通过将反应溶剂倒出至水或冰中进行中和或者不进行中和,且利用有机溶剂/水溶液而分离出或萃取出的产物可不经纯化而使用,或者通过实施单独或组合的诸如重结晶、结晶和成盐的纯化操作而使用。

[0609] 更详细地对本发明的偶氮颜料组合物的合成方法进行说明。

[0610] 本发明的偶氮颜料的制备方法包括:在通过使式(2)所示的杂环胺改性成重氮盐而获得的重氮化合物与式(3)所示的化合物之间进行的偶合反应中,在有机溶剂中溶解式(3)所示的化合物,然后进行偶合反应。

[0611] 将式(2)所示的杂环胺改性成重氮盐的反应例如可通过在诸如硫酸、磷酸和乙酸的酸性溶剂中使杂环胺与诸如亚硝酸钠和亚硝基硫酸的试剂在15℃以下的温度下反应10分钟-6小时左右来进行。偶合反应优选通过使在上述方法中获得的重氮盐与由式(3)所示的化合物在40℃以下、优选为在15℃以下反应10分钟-12小时左右来进行。

[0612] 上述互变异构现象和/或结晶多晶型现象可由偶合反应期间的制备条件来控制。作为制备 γ 型结晶的方法,例如优选使用包括以下步骤的本发明的方法:使式(3)所示的化合物在有机溶剂中溶解一次,然后进行偶合反应。在这种情况下可使用的有机溶剂的例子包括醇溶剂。作为醇溶剂的例子,优选为甲醇、乙醇、异丙醇、乙二醇、和二乙二醇等,其中特别优选甲醇。

[0613] 偶氮颜料的其它制备方法包括:在通过使式(2)所示的杂环胺改性成重氮盐而获得的重氮化合物与式(3)所示的化合物之间进行的偶合反应中,在极性非质子性溶剂的存在下进行偶合反应。

[0614] 甚至通过在极性非质子性溶剂的存在下进行偶合反应的方法,亦可有效地制备 β 型晶体。极性非质子性溶剂的例子包括:N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基-2-

吡咯烷酮、二甲基亚砷、四甲基脲、及它们的混合溶剂等。当使用这些溶剂时，式(3)的化合物可完全溶解于溶剂中，亦可不完全溶解。

[0615] 通过上述制备方法，由式(1)所示的化合物能以粗偶氮颜料形式而获得，且当使用该化合物作为本发明的颜料时，优选进行后处理。该后处理方法的例子包括：利用研磨处理)如溶剂盐研磨、盐研磨、干式研磨、溶剂研磨、酸糊化)和溶剂加热处理等的颜料粒子控制步骤；以及利用树脂、表面活性剂及分散剂等的表面处理步骤。

[0616] 优选使本发明的由式(1)所示的化合物进行溶剂加热处理和/或溶剂盐研磨作为后处理。

[0617] 溶剂加热处理及溶剂盐研磨的方法及条件与如上所述的方法及条件相同。

[0618] [δ型晶形偶氮颜料的合成]

[0619] 以下，对本发明的制备方法进行详细说明。

[0620] 本发明偶氮颜料的制备方法优选包括获得粗偶氮颜料的步骤、及使粗偶氮颜料进行溶剂处理来使粗偶氮颜料转变成δ型晶形偶氮颜料的步骤。

[0621] 粗偶氮颜料的制备方法优选包括：(a)使重氮化剂与式(2)所示的杂环胺混合的步骤；和(b)将步骤(a)中获得的反应产物与式(3)所示的化合物混合来进行反应并获得已溶解至少一部分该反应所生成的且由式(1)所示的偶氮化合物的溶液的步骤，且更优选该方法还包括(c)通过将步骤(b)中所获得的溶液与对于式(1)所示的偶氮化合物而言的不良溶剂混合、而使式(1)所示的颜料进行结晶的步骤。

[0622] 在步骤(b)中，当偶氮化合物溶解的比例高时，则产率变高，这是优选的。

[0623] 对本发明的步骤(a)进行详细说明。

[0624] 在步骤(a)中，通过使重氮化剂与式(2)所示的杂环胺混合而使式(2)所示的杂环胺与重氮化剂反应，衍生出重氮化合物。该反应优选在含有酸的介质中进行。本说明书中，将含有该重氮化合物的液体称为“重氮化合物液体配制物”。对式(2)所示的杂环胺与酸及重氮化剂混合的方法并无特别限制，但优选向式(2)所示的杂环胺与酸的溶液中添加重氮化剂。步骤(a)中的重氮化剂用来将式(2)所示的杂环胺衍生成重氮化合物，对重氮化剂并无限制，只要是具有此种作用即可。重氮化剂的代表性例子包括亚硝酸酯类(其例子包括亚硝酸异戊酯)、亚硝酸盐(其例子包括亚硝酸钠或亚硝酸钾)、亚硝酸异戊酯和亚硝基硫酸，且重氮化剂更优选为亚硝酸钠、亚硝酸钾和亚硝基硫酸，其中就可稳定且有效率地制备重氮化合物的角度而言，特别优选为亚硝基硫酸。

[0625] 步骤(a)中所使用的酸是指即使该酸不使式(2)表示的杂环胺完全溶解亦可使该杂环胺略微溶解的酸，优选为使氨基化合物完全溶解的酸。作为酸，可使用无机酸及有机酸，而无机酸的例子包括盐酸、磷酸和硫酸，且无机酸优选为磷酸和硫酸，更优选为硫酸。有机酸的例子包括甲酸、乙酸、丙酸和甲磺酸，且有机酸优选为乙酸、丙酸和甲磺酸、更优选为乙酸和丙酸。另外，这些酸可单独使用，或可以其混合物的形式使用。混合酸的例子包括磷酸/乙酸、硫酸/乙酸、甲磺酸/乙酸和乙酸/丙酸，混合酸优选为磷酸/乙酸、硫酸/乙酸、硫酸/乙酸/丙酸和乙酸/丙酸，其中特别优选硫酸/乙酸和乙酸/丙酸。这些混合酸的质量比优选为1/(0.1-20)，更优选为1/(0.5-10)，更加优选为1/(1-10)。

[0626] 在步骤(a)中，相对于式(2)所示的杂环胺，酸的添加量以质量比计为1倍-100倍，更优选为2倍-50倍，和更加优选为3倍-25倍。当质量比为1倍以上时，则可搅拌性改善，可更

可靠地衍生出重氮化合物。另一方面,当质量比为100倍以下时,则生产率提升而改善经济效益。

[0627] 另外,在步骤(a)中,相对于式(2)所示的杂环胺,重氮化剂的添加量以摩尔比计为1.0倍-20倍,更优选为1.0倍-10倍,和更加优选为1.0倍-5倍。当以摩尔比计重氮化剂相对于氨基化合物的用量为1倍以上时,则可更可靠地衍生出重氮化合物,而当所述量为20倍以下时,则可抑制重氮化合物因副反应而发生的分解。

[0628] 步骤(a)中的重氮化剂与式(2)所示的杂环胺的混合优选在50℃以下实施,更优选在40℃以下实施,更加优选在30℃以下实施。在高于50℃下制备重氮溶液的过程中,重氮化剂可能发生分解而令人担忧。使杂环胺衍生为重氮化合物的搅拌时间优选为0.3小时-10小时,更优选为0.5小时-5小时,和更加优选为1小时-3小时。当搅拌时间为0.3小时以上时,则容易完全地使杂环胺衍生成重氮化合物,而当搅拌时间为10小时以下时,则重氮化合物不易发生分解。另外,混合中可使用通常的搅拌器,对搅拌器并无特别限制。搅拌的转数有时可取决于制造设备而不同,但优选为30rpm-300rpm,更优选为40rpm-200rpm,和更加优选为50rpm-200rpm。当搅拌速度以转数计为30rpm以上时,则重氮化合物液体配制物的搅拌效率改善,因此可可靠地进行所期望的反应。

[0629] 对步骤(a)中可混合的溶剂并无特别限制,只要衍生的重氮化合物不会发生分解即可。可混合的溶剂的例子包括:诸如己烷、苯和甲苯的烃类溶剂,诸如二乙醚和四氢呋喃的醚类溶剂,诸如丙酮和甲基乙基酮的酮类溶剂,诸如二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、吡咯烷酮和N-甲基-2-吡咯烷酮的酰胺类溶剂,二甲基亚砜、环丁砜、乙腈、和水。

[0630] 步骤(a)中的重氮化合物液体配制物的优选的pH优选为7以下,更优选为5以下,和更加优选为3以下。当步骤(a)中的重氮化合物液体配制物的pH高于7时,则因衍生出的重氮化合物可能分解而令人担忧。

[0631] 接着,对本发明的步骤(b)进行详细说明。

[0632] 步骤(b)是将上述步骤(a)中所获得的反应产物与式(3)所示的化合物混合来进行反应、以及获得已溶解至少一部分由该反应所生成的且由式(1)所示的偶氮化合物的溶液的步骤。

[0633] 在本说明书中,已溶解至少一部分该偶氮化合物的溶液称为“偶氮化合物溶解溶液”。

[0634] 偶氮化合物溶解溶液的制备方法的例子包括

[0635] (I)包括以下步骤的获得偶氮化合物溶解溶液的方法:通过将步骤(a)中所获得的反应产物与由式(3)所表示的化合物混合来进行偶合反应,以及作为所述反应的结果,将沉淀出来的由式(1)所表示的偶氮染料溶解于溶剂中;以及

[0636] (II)包括以下步骤的获得偶氮化合物溶解溶液的方法包括:通过以使偶合反应所获得的且由式(1)所表示的化合物的至少一部分溶解于反应溶液中的方式实施该偶合反应、并后将所得反应溶液直接用作偶氮化合物溶解溶液,或者

[0637] 包括以下步骤的获得偶氮化合物溶解溶液的方法:

[0638] 将如此获得的偶氮化合物溶解溶液应用于以下将详述的步骤(c)中,使由此所获得的(结晶的)偶氮染料进一步溶解于溶剂中。

[0639] 在类型(I)及类型(II)之中的任一类型中,对步骤(a)中所获得的重氮化合物液体

配制物与由式(3)所示的化合物混合的方法均无特别限制,但优选使式(3)所示的化合物溶解于溶剂中并将所得的溶液添加到该液体配制物中,更优选向步骤(a)中所获得的重氮化合物液体配制物中添加式(3)所示的化合物的溶液。

[0640] 另外,在步骤(b)中,相对于由式(3)所表示的化合物,在步骤(a)中获得的重氮化合物液体配制物中的重氮化合物的量优选为相对于由式(3)所表示的化合物的偶合位0.8当量-3当量,更优选为相对于偶合位0.9当量-2当量,更加优选为相对于偶合位0.95当量-1.5当量。当实施量为0.8当量以上时,可抑制具有未反应偶合位的偶合成分的残存,而当所述量为3当量以下时,可抑制未反应的重氮化合物的残存,因此所述数量范围更为经济。

[0641] 与此同时,在类型(II)中,因在步骤(b)中已溶解了至少一部分由式(1)所表示的偶氮化合物,故偶合反应更顺利地,从而可制造纯度高的偶氮化合物。认为原因如下。因为有2个偶合位,因此例如仅1个偶合位进行反应而形成反应中间体。当该反应中间体在反应体系中沉淀出来时,则第2个偶合反应的反应速度变慢。另一方面,因重氮化合物不稳定,故因若经过长时间则可能发生分解而令人担忧。因此,重要的是使偶合反应迅速地进行,因此在步骤(b)中不生成沉淀物的类型(II)的制备方法更适合于制造高纯度的颜料。

[0642] 在步骤(b)中,偶合成分可不使用溶剂进行添加,并且可与溶剂混合并添加所得到的溶液,但是优选不使用溶剂添加该偶合成分。在步骤(b)中,当偶合成分中使用溶剂时,对溶剂并无特别限制,但优选为如下的溶剂:其允许使用类型(II),即通过该溶剂可获得已溶解至少一部分反应后生成的且由通式(1)所表示的偶氮化合物的溶液。

[0643] 在类型(I)的情况下,即,当使颜料沉淀出来时,作为溶剂的例子,可使用水、有机酸、无机酸和有机溶剂,特别优选有机溶剂,且优选该溶剂在反应期间不会产生液体分离现象并用所述溶剂能提供均匀溶液。其例子包括:水,乙酸,诸如甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、叔丁醇和戊醇的醇类有机溶剂,诸如丙酮和甲基乙基酮的酮类有机溶剂,诸如乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、丙二醇、二丙二醇、和1,3-丙二醇的二醇类有机溶剂,诸如乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚和乙二醇二乙醚的醚类有机溶剂,四氢呋喃,二噁烷,和乙腈等。这些溶剂亦可为其中2种以上的混合溶液。

[0644] 该溶剂优选为极性参数(ET)值为40以上的有机溶剂。在这些之中,该有机溶剂可以是一个溶剂分子中具有2个以上羟基的二醇类溶剂、碳原子数为3个以下的醇类溶剂、或者总碳数为5个以下的酮类溶剂,优选为碳原子数为2个以下的醇溶剂(例如甲醇和乙二醇)和总碳数为4个以下的酮类溶剂(例如丙酮和甲基乙基酮)。另外,在有机溶剂中亦包括这些溶剂的混合溶剂。

[0645] 另外,在类型(II)的情况下,即,当以由式(1)所表示的化合物的至少一部分溶解于反应溶液中的方式进行偶合反应时,溶剂的例子包括:诸如甲醇、异丙醇、和乙二醇的醇类溶剂,诸如丙酮和甲基乙基酮的酮类溶剂,诸如乙酸、丙酸和甲磺酸的有机酸溶剂,诸如硫酸、盐酸和磷酸的无机酸溶剂,诸如二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、吡咯烷酮和N-甲基-2-吡咯烷酮的酰胺类溶剂,二甲基亚砷,环丁砷,和乙腈。在这些之中,优选为诸如丙酮和甲基乙基酮的酮类溶剂,诸如乙酸、丙酸和甲磺酸的有机酸溶剂,和诸如硫酸、盐酸、和磷酸的无机酸溶剂,更优选为有机酸或无机酸的酸性溶剂,最优选乙酸、甲磺酸、磷酸、和硫酸。另外,上述溶剂的混合溶剂亦适合。

[0646] 尤其在类型(II)的情况下,在步骤(b)中,优选将使偶合成分溶解或悬浮于酸性溶

剂中而获得的酸性溶液、与步骤(a)中所获得的反应产物混合,或者不使用溶剂而将偶合成分添加至步骤(a)中所获得的反应产物中。尤其优选,酸性溶剂是含有乙酸及硫酸之中至少一种的溶剂。

[0647] 在类型(I)及类型(II)的任一类型中,基于偶合成分,优选溶剂的添加量以质量比计优选为0.5倍-200倍,更优选为1倍-100倍,更加优选为1倍-50倍。对于基于偶合成分的溶剂的优选添加量,当所述质量比未满足0.5倍时,则难以于制备机器中对偶合成分与溶剂进行搅拌,所期望的反应不会进行。另外,若所述质量比大于200倍则不经济。

[0648] 当偶氮化合物溶解溶液的制备方法为类型(I)时或者当偶氮化合物溶解溶液的制备方法为类型(II)且使偶氮颜料(该偶氮颜料是将已溶解至少一部分式(1)所示化合物的偶合反应溶液应用于步骤(c)而获得的)进一步溶解于溶剂中来制备偶氮化合物溶解溶液时,对于用以溶解所获得的偶氮颜料的溶剂并无特别限制,只要该溶剂可溶解至少一部分偶氮颜料即可,但其例子包括如前在类型(II)中所述的溶剂的优选例子。

[0649] 对于在步骤(b)中所获得的偶氮化合物溶解溶液,相对于由步骤(b)所生成的偶氮化合物的总量(溶解于偶氮化合物溶解溶液中的由式(1)所表示的偶氮化合物、与从偶氮化合物溶解溶液中沉淀出来的由式(1)所表示的偶氮颜料的总和),溶解于偶氮化合物溶解溶液中的由式(1)所表示的偶氮化合物的比例优选为50%质量以上、更优选75%质量以上、更加优选90%质量以上、和最优选100%质量(由步骤(b)所生成的偶氮化合物完全溶解于反应溶液中的状态),因此颜料的粒径具有进一步降低的倾向。

[0650] 在步骤(b)中,步骤(a)的重氮化合物液体配制物与偶合成分优选在50℃以下、更优选在30℃以下、更加优选在25℃以下的温度下进行混合。当混合温度为50℃以上时,则因在步骤(a)中衍生出的重氮化合物、以及所生成的由式(1)所表示的偶氮化合物发生分解而令人担忧。另外,在混合中可使用通常的搅拌器,对搅拌器并无特别的限制。搅拌的转数有时可视制造设备而不同,但优选为30rpm-300rpm、更优选为40rpm-200rpm、和更加优选50rpm-200rpm。当搅拌速度以转数计为30rpm以下时,则混合溶液的搅拌效率变差,因此不能进行所期望的反应。步骤(b)中的搅拌时间优选为0.1小时-10小时,更优选为0.3小时-5小时,和更加优选为0.3小时-3小时。当搅拌时间未满足0.1小时时,则难以完全衍生成颜料,而当搅拌时间长于10小时时,则因由式(1)所表示的偶氮化合物可能发生分解而令人担忧。

[0651] 接着,对本发明的步骤(c)进行详细说明。

[0652] 步骤(c)是将步骤(b)中所获得的偶氮化合物溶解溶液与对该偶氮化合物具有低溶解度的不良溶剂混合、而使颜料进行结晶的步骤。对步骤(b)中所获得的偶氮化合物溶解溶液与不良溶剂混合的方法并无特别限制,但优选将步骤(b)中所获得的偶氮化合物溶解溶液添加至不良溶剂中,此时优选不良溶剂处于搅拌的状态。

[0653] 搅拌速度优选为100rpm-10000rpm、更优选为150rpm-8000rpm、特别优选为200rpm-6000rpm。对于所述添加,亦可使用泵等。在这种情况下,可使用液内添加或液外添加,但更优选为液内添加。另外,优选通过利用泵并经由供给管向液体内部连续供给。

[0654] 对不良溶剂并无特别限制,但优选不良溶剂中由式(1)所表示的偶氮化合物的溶解度为1g/L以下,更优选不良溶剂中由式(1)所表示的偶氮化合物的溶解度为0.1g/L以下。该溶解度亦可为当在酸或碱的存在下偶氮化合物溶解时的溶解度。对于步骤(b)中所获得的偶氮化合物溶解溶液与不良溶剂之间的相容性或均匀混合性,基于偶氮化合物在良好溶

剂中的溶解量,优选该偶氮化合物在不良溶剂中的溶解量为30质量%以上,和更优选为50质量%以上。在本说明书中,溶解度是指25℃下的溶解度。

[0655] 不良溶剂的例子包括:诸如水、盐酸、氨水和氢氧化钠水溶液的含水溶剂,诸如甲醇、乙醇、异丙醇和1-甲氧基-2-丙醇的醇类溶剂,诸如丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮和环己酮的酮化合物溶剂,诸如二乙醚和四氢呋喃的醚类溶剂,诸如己烷、苯和甲苯的烃类溶剂,诸如乙腈的腈类溶剂,诸如二氯甲烷和三氯乙烯的卤素类溶剂,和诸如乙酸乙酯、乳酸乙酯、和乙酸2-(1-甲氧基)丙酯的酯类溶剂;且该不良溶剂优选为诸如水、盐酸、氨水和氢氧化钠水溶液的含水溶剂,诸如甲醇、乙醇、异丙醇和1-甲氧基-2-丙醇的醇类溶剂,和诸如丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮和环己酮的酮化合物溶剂,更优选为诸水和氨水的含水溶剂以及具有1-3个碳原子的醇溶剂。另外,上述溶剂的混合溶剂亦适合。不良溶剂最优选为选自水及具有1-3个碳原子的醇的1种以上的溶剂。

[0656] 在本发明的方面中,在步骤(b)中所获得的偶氮化合物溶解溶液为偶氮化合物完全溶解于反应溶液中的状态,且优选水或碳原子为1-3个的醇(优选水、甲醇、或其混合溶剂)作为不良溶剂与该偶氮化合物溶解溶液混合。通过由此方面制备的粗偶氮颜料,可高效地获得最终期望的小粒径的 δ 型晶形偶氮颜料。

[0657] 步骤(b)中所获得的偶氮化合物溶解溶液与不良溶剂的混合比以体积比计优选为1/50至2/3、更优选为1/40至1/2、特别优选为1/20至1/2。当所述体积比为2/3以下时,则颜料充分结晶,反应产率上升,而当所述体积比为1/50以上,则生产率提升,这是经济的。

[0658] 对步骤(b)中所获得的偶氮化合物溶解溶液与不良溶剂混合的温度并无特别限制,但优选在-10℃至50℃下进行混合,更优选在-5℃至30℃下进行混合、和最优选在-5℃至15℃下进行混合。

[0659] 在将步骤(b)中所获得的偶氮化合物溶解溶液与不良溶剂混合的过程中,通过调节雷诺数可控制沉淀出来生成的有机纳米粒子的粒径。此处,雷诺数是表示流体流动状态的无因次数,且由以下公式表示。

[0660] 公式(1): $Re = \rho UL / \mu$

[0661] (在公式(1)中, Re 表示雷诺数, ρ 表示步骤(b)中所获得的偶氮化合物溶解溶液的密度[kg/m^3], U 表示偶氮化合物溶解溶液与不良溶剂汇合时的相对速度[m/s], L 表示偶氮化合物溶解溶液与不良溶剂汇合位置的流动通道或供给口的等效直径[m], μ 表示偶氮化合物溶解溶液的黏度系数[$\text{Pa} \cdot \text{s}$])。

[0662] 等效直径 L 是指当设想相当于具有任意横截面形状的管的开口直径或流动通道的圆管时的等效圆形管的直径。等效直径 L 由下述公式(2)表示,其中将管的横截面面积设为 A 且将管的湿周长度(周长)或流动通道的外周长设为 p 。

[0663] 公式(2): $L = 4A / p$

[0664] 偶氮化合物溶解溶液与不良溶剂汇合时的相对速度 U 被定义为在与两个液体彼此汇合位置的表面相垂直方向上的相对速度。即,例如当向静止的不良溶剂中注入偶氮化合物溶解溶液来混合时,从供给入口注入的速度与相对速度 U 相同。对相对速度 U 的值并无特别限制,但例如优选设定为0.5m/s-100m/s、和更优选设定为1.0m/s-50m/s。

[0665] 偶氮化合物溶解溶液的密度 ρ 为根据所选择的材料的种类来决定的值,但 ρ 例如是0.8 kg/m^3 -2.0 kg/m^3 是切合实际的。另外,偶氮化合物溶解溶液的黏度系数 μ 亦为根据所选择

的材料和环境温度等来决定的值,例如优选为 $0.5\text{mPa}\cdot\text{s}$ – $100\text{mPa}\cdot\text{s}$ 的值、和更优选为 $1.0\text{mPa}\cdot\text{s}$ – $50.0\text{mPa}\cdot\text{s}$ 的值。

[0666] 如果雷诺数的值较小,则可能形成层流;而如果雷诺数的值较大,则可能形成湍流。例如,能够通过将雷诺数调节到60以上来控制并获得颜料纳米粒子的粒径,优选将雷诺数调节到100以上,更优选调节到150以上。对雷诺数并无特别上限;通过将雷诺数调节并控制在例如100000以下的范围内,则可控制并获得具有所期望的平均粒径的颜料粒子。在这种情况下,在上述范围内,通常通过提高雷诺数可控制并获得粒径较小的颜料粒子。

[0667] 利用透射式显微镜观察由本发明的制备方法所获得的粗偶氮颜料粒子的初级粒子时,长轴方向的长度优选为 1nm – $1\mu\text{m}$ 、更优选为 5nm – $3\mu\text{m}$ 、更加优选为 10nm – 500nm 、特别优选为 10nm – 300nm 。

[0668] 与此同时,关于颜料粒子的粒径,存在一种通过测量技术对粒径进行数字化并以一组粒子的平均粒径表达粒径的方法,经常使用的粒径的例子包括:表示分布最大值的众数直径、相当于积分分布曲线的中值的中值粒径、各种平均直径(数量平均、长度平均、面积平均、质量平均、和体积平均等)等,且在本发明中,平均粒径是指数量平均粒径,除非另有说明。

[0669] 颜料粒子粒径的测定方法的例子包括:显微镜法、质量法、光散射法、光遮蔽法、电阻法、声学法、和动态光散射法,特别优选显微镜法和动态光散射法。在显微镜法中所使用的显微镜的例子包括扫描式电子显微镜和透射式电子显微镜等。利用动态光散射法的粒子测量装置的例子包括Nikkiso有限公司制造的Nanotracer UPA-EX150、和Otsuka Electronics有限公司制造的动态光散射亮度计DLS-7000系列等。

[0670] 上述颜料粒子的优选的平均粒径可通过适宜地调节(1)步骤(c)中的温度、(2)不良溶剂中偶氮化合物的溶解度、和(3)搅拌速度(或雷诺数)来获得。

[0671] 在使粗偶氮颜料微粒子沉淀出来而制备液体分散体的过程中,偶氮化合物溶解溶液及不良溶剂之中的至少任一种可含有分散剂。在这种情况下,优选使偶氮化合物溶解溶液含有分散剂。分散剂具有如下的作用:(1)迅速地吸附于所沉淀出来的颜料表面,而形成微细的纳米粒子,及(2)防止这些粒子再次聚集。

[0672] 作为分散剂,例如可使用阴离子性、阳离子性、两性、或非离子性的低分子分散剂或聚合物分散剂。

[0673] 作为聚合物分散剂,其质量平均分子量优选为 $1,000$ – $500,000$ 、更优选为 $10,000$ – $500,000$ 、和最优选为 $10,000$ – $100,000$ 。

[0674] 其具体的例子包括聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯醇、聚乙烯甲醚、聚乙二醇、聚丙二醇、聚丙烯酰胺、乙烯醇–乙酸乙烯酯共聚物、部分缩甲醛化的聚乙烯醇、部分缩丁醛化的聚乙烯醇、乙烯基吡咯烷酮–乙酸乙烯酯共聚物、聚氧化乙烯/氧化丙烯嵌段共聚物、聚丙烯酸酯、聚乙烯硫酸盐、聚(4-乙烯基吡啶)盐、聚酰胺、聚烯丙基胺盐、缩合萘磺酸盐、纤维素衍生物、和淀粉衍生物等等。另外,还可以使用天然聚合物,如藻酸盐、明胶、白蛋白、酪蛋白、阿拉伯胶、黄蓍胶和木素磺酸盐。在它们之中,优选聚乙烯吡咯烷酮。这些聚合物化合物可单独使用、或将其中2种以上组合使用,亦可通过结合低分子量的分散剂而使用。关于用于颜料分散的分散剂,在“颜料分散稳定化与表面处理技术评价(Dispersion Stabilization of Pigment and Surface Treatment Technique Evaluation)”(国际化学信息日本协会

(Japan Association for International Chemical Information), 2001年12月发行)的第29-46页中有详细记载。

[0675] 阴离子性分散剂(阴离子表面活性剂)的例子包括N-酰基-N-烷基牛磺酸盐、脂肪酸盐、烷基磺酸盐、烷基苯磺酸盐、烷基萘磺酸盐、二烷基磺基琥珀酸盐、烷基膦酸盐、磺酸甲酯缩合物、和聚氧乙烯烷基磺酸盐等。在它们之中,优选N-酰基-N-烷基牛磺酸盐。作为N-酰基-N-烷基牛磺酸盐,优选在日本专利申请未审公开号H3-273067中所记载的那些。这些阴离子性分散剂可单独使用、或将其中2种以上组合使用。

[0676] 阳离子性分散剂(阳离子表面活性剂)的例子包括:季铵盐、烷氧基化多胺、脂肪族胺聚二醇醚、脂肪族胺、由脂肪族胺与脂肪族醇衍生出的二胺及多胺、由脂肪族酸衍生出的咪唑啉及这些阳离子性物质的盐。这些阳离子性分散剂可单独使用、或将其中2种以上组合使用。

[0677] 两性分散剂是在分子内同时具有在阴离子性分散剂的分子内所具有的阴离子基团部分、和在阳离子性分散剂的分子内所具有的阳离子基团部分的分散剂。

[0678] 非离子性分散剂(非离子表面活性剂)的例子包括:聚氧乙烯烷基醚、聚氧乙烯烷基芳基醚、聚氧乙烯脂肪酸酯、脱水山梨醇脂肪酸酯、聚氧乙烯脱水山梨醇脂肪酸酯、聚氧乙烯烷基胺、和甘油脂肪酸酯等。其中,优选聚氧乙烯烷基芳基醚。这些非离子性分散剂可单独使用、或将其中2种以上组合使用。

[0679] 分散剂的含量基于100质量份颜料优选为0.1质量份-1000质量份的范围,更优选1质量份-500质量份的范围,和更加优选为5质量份-200质量份的范围。另外,分散剂可单独使用,亦可将其中多种组合使用。

[0680] (溶剂加热处理)

[0681] 本发明中的溶剂加热处理具体是指在溶剂中对由式(1)所示的无定形偶氮化合物或晶体偶氮颜料、或其盐、水合物或溶剂化物进行加热搅拌。

[0682] 通过溶剂加热处理,可高效率地进行晶体转变。例如,通过对无定形偶氮颜料的溶剂化物进行加热搅拌,可获得 δ 型晶形的偶氮颜料。

[0683] 在本发明中,优选将由式(1)所示的偶氮颜料晶体转变成在CuK α 特性X射线衍射中的布拉格角($2\theta \pm 0.2^\circ$)为 4.8° 、 7.2° 及 9.7° 处具有特征性的X射线衍射峰的晶形。

[0684] 可通过使该偶氮颜料转变成上述具有特征性X射线衍射峰的 δ 型晶形偶氮颜料来提升单分散性,即,可在短时间内分散至目标的粒径。

[0685] 而且在CuK α 特性X射线衍射中的布拉格角($2\theta \pm 0.2^\circ$)为 4.8° 、 7.2° 及 9.7° 处具有特征性的X射线衍射峰的晶形更优选是在 4.8° 、 7.2° 、 9.7° 、 20.1° 及 26.8° 处具有特征性的X射线衍射峰的晶形。其中最优选特别是在 4.8° 、 7.2° 、 9.5° 、 9.7° 、 10.7° 、 17.4° 、 19.0° 、 20.1° 及 26.8° 处具有特征性的X射线衍射峰的晶形。

[0686] 对于可在本发明晶体转变期间所使用的溶剂,就在晶体转变期间抑制晶体生长的角度而言,优选对晶体转变后的由式(1)所示的偶氮颜料具有低溶解度的溶剂。可使用水、有机酸、无机酸和有机溶剂,但优选水及有机溶剂。更优选的溶剂的例子包括水、甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、异丁醇、乙二醇、二乙二醇、二乙二醇二乙醚、二乙二醇单甲醚、二丙二醇、乙酸、丙酸、硫酸、或其混合溶剂,更优选该溶剂为乙二醇、水、乙酸、硫酸、或其混合溶剂,最优选为乙二醇。

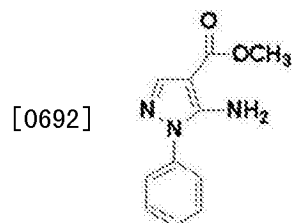
[0687] 溶剂加热处理中所使用的溶剂的量,基于由式(1)所表示的偶氮颜料的用量,优选为1倍-100倍、更优选为5倍-50倍、更加优选为8倍-30倍。当所述量多于1倍时可确保可搅拌性,这是优选。另外,当所述量少于100倍时,则生产率提升,提高了经济效益,这是优选。

[0688] 溶剂加热处理中的加热搅拌的温度根据所期望的颜料的初级粒径的大小而不同,但优选为15°C-150°C、更优选为20°C-120°C、更加优选为20°C-100°C。当所述温度为15°C以上时,则不需要长的时间即可发生晶体转变,这是有效率的。另一方面,当所述温度为15°C以下时,则可抑制一部分偶氮颜料(1)发生分解,这是优选的。

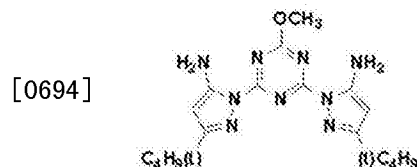
[0689] 对用于晶体转变的搅拌时间并没有特别限制,只要发生晶体转变即可,但优选为5分钟-1500分钟、更优选为10分钟-600分钟、更加优选为30分钟-300分钟。当所述时间为5分钟以上时,则可抑制部分无定形的部位的残存,这是优选的。另一方面,当所述时间为1500分钟以下时,则所述时间是有效率的,这是优选的。

[0690] 由式(1)所示的偶氮颜料亦可由以下的方法来制备。即,将由下式(2)所示的杂环胺改性成为重氮盐、并随后与由下式(3)所示的化合物进行偶合反应,由此可制备由式(1)所示的偶氮颜料。

[0691] 式(2)



[0693] 式(3)



[0695] 本发明的偶氮颜料可由例如如下方式来合成:使由已知方法利用式(2)的重氮成分而制备得到的重氮盐与式(3)的偶合成分进行偶氮偶合反应。

[0696] 重氮盐的制备及偶合反应可由常规方法来进行。

[0697] 对于式(2)的重氮盐的制备,可应用例如通过在含有酸(例如盐酸、硫酸、磷酸、乙酸、丙酸、甲磺酸、和三氟甲磺酸等)的反应介质中使用亚硝鎗离子源(例如亚硝酸、亚硝酸盐或亚硝基硫酸)来调节重氮盐的常规方法。

[0698] 更优选的酸的例子包括单独使用或组合使用的乙酸、丙酸、甲磺酸、磷酸和硫酸的情况,其中特别优选为磷酸、或乙酸与硫酸组合使用的体系。

[0699] 作为反应介质(溶剂)的优选例子,优选使用有机酸和无机酸,特别优选磷酸、硫酸、乙酸、丙酸和甲磺酸,其中优选乙酸和/或丙酸。

[0700] 作为亚硝鎗离子源的优选例子,在上述优选含有酸的反应介质中使用亚硝基硫酸是稳定的,并且另外可有效率地制备重氮盐。

[0701] 基于式(2)的重氮成分的用量,溶剂的使用量优选为0.5质量倍-50质量倍,更优选为1质量倍-20质量倍,特别优选为3质量倍-10质量倍。

[0702] 在本发明中,式(2)的重氮成分可根据重氮成分的种类处于分散于溶剂中的状态,或处于溶解溶液的状态。

[0703] 相对于重氮成分,亚硝鎓离子源的使用量优选为0.95当量-5.0当量,更优选为1.00当量-3.00当量,特别优选为1.00当量-1.10当量。

[0704] 反应温度优选为-15℃至30℃、最优选为-10℃至10℃、更加优选为-5℃至5℃。在低于-15℃时,则反应速度显著变慢,合成所需要的时间显著变长,这并不经济,而当在超过30℃的高温下进行合成时,则副产物的生成量增加,这不优选。

[0705] 反应时间优选为30分钟-300分钟,最优选为30分钟-200分钟,更加优选为30分钟-150分钟。

[0706] 偶合反应可在酸性反应介质至碱性反应介质中进行,但是对于本发明的偶氮颜料而言优选在酸性反应介质至中性反应介质中进行,而且尤其是在酸性反应介质中进行偶合反应时可通过抑制重氮盐的分解而使这些组分高效率地衍生成偶氮颜料。

[0707] 作为反应介质(溶剂)的优选例子,可使用有机酸、无机酸、和有机溶剂,特别优选有机溶剂,且优选在反应期间不会出现液体分离现象且用所述溶剂能提供均匀溶液的溶剂。其例子包括:诸如甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、叔丁醇和戊醇的醇类有机溶剂,诸如丙酮和甲基乙基酮的酮类有机溶剂,诸如乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、丙二醇、二丙二醇和1,3-丙二醇的二醇类有机溶剂,诸如乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚和乙二醇二乙醚的醚类有机溶剂,四氢呋喃,二噁烷,和乙腈等。这些溶剂可为其中2种以上的混合溶液。

[0708] 该溶剂优选为极性参数(ET)值为40以上的有机溶剂。在这些之中,该溶剂可以是在一个溶剂分子中具有2个以上羟基的二醇类溶剂、或者碳原子数为3个以下的醇类溶剂,优选为碳原子数为2个以下的醇溶剂(例如甲醇和乙二醇)。另外,在有机溶剂中亦包括这些溶剂的混合溶剂。

[0709] 基于式(3)所示的偶合成分的用量,溶剂的使用量优选为1质量倍-100质量倍,更优选为1质量倍-50质量倍,和更加优选为2质量倍-10质量倍。

[0710] 在本发明中,形成式(1)的偶合成分可根据偶合成分的种类处于分散于溶剂中的状态,或处于溶解溶液的状态。

[0711] 对于偶合成分的使用量,优选每偶氮偶合部分,重氮成分为0.95当量-5.0当量,更优选为1.00当量-3.00当量,和特别优选为1.00当量-1.50当量。

[0712] 反应温度优选为-30℃至30℃、更优选为-15℃至10℃,和更加优选为-10℃至5℃。在低于-30℃时,反应速度显著变慢,合成所需要的时间显著变长,这并不经济,而当在超过30℃的高温下进行合成时,副产物的生成量增加,这不优选。

[0713] 反应时间优选为30分钟-300分钟、更优选为30分钟-200分钟,和更加优选为30分钟-150分钟。

[0714] 在本发明的偶氮颜料的合成方法中,可将这些反应所获得的产物(粗偶氮颜料)通过有机合成反应的通常后处理方法进行处理,然后经纯化或不经纯化而使用。

[0715] 即,例如从反应体系中分离出的产物经纯化而使用,或者通过实施单独或组合的诸如重结晶和成盐的纯化操作而使用。

[0716] 另外,在反应完成后,反应溶剂可以通过蒸馏除去或者不通过蒸馏除去,反应溶液可通过将反应溶剂倒出至水或冰中进行中和或者不进行中和,并利用有机溶剂/水溶液而

分离出或萃取出的产物可不经纯化而使用,或者在实施单独或组合的诸如重结晶、结晶和成盐等的纯化操作后而使用。

[0717] 更详细地对本发明的偶氮颜料的合成方法进行说明。

[0718] 本发明的偶氮颜料的制备方法包括:在通过使式(2)所示的杂环胺改性成重氮盐而获得的重氮化合物与式(3)所示的化合物之间进行的偶合反应中,在有机溶剂中溶解式(3)所示的化合物,然后进行偶合反应。

[0719] 将式(2)所示的杂环胺改性成重氮盐的反应例如可通过在诸如硫酸、磷酸和乙酸的酸性溶剂中使杂环胺与诸如亚硝酸钠和亚硝基硫酸的试剂在15℃以下的温度下反应10分钟-6小时左右来进行。偶合反应优选通过使在上述方法中获得的重氮盐与由式(3)所示的化合物在40℃以下、优选为在15℃以下反应10分钟-12小时左右来进行。

[0720] 上述互变异构现象和/或结晶多晶型现象可由偶合反应期间的制备条件来控制。作为制备 δ 型(其是更优选的类型)晶体的方法,例如优选使用包括以下步骤的本发明的方法:使式(3)所示的化合物在有机溶剂中溶解一次,然后进行偶合反应。作为在这种情况下可使用的有机溶剂的例子包括醇溶剂。作为醇溶剂的例子,优选为甲醇、乙醇、异丙醇、乙二醇、和二乙二醇等,其中特别优选甲醇。

[0721] 本发明偶氮颜料的其它制备方法包括:通过使式(2)所示的杂环胺改性成重氮盐而获得的重氮化合物与式(3)所示的化合物之间进行的偶合反应,其中在极性非质子性溶剂的存在下进行偶合反应。

[0722] 甚至通过在极性非质子性溶剂的存在下进行偶合反应的方法,亦可有效率地制备 δ 型晶体。极性非质子性溶剂的例子包括:N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、二甲基亚砷、四甲基脲、及它们的混合溶剂等。当使用这些溶剂时,式(3)的化合物可完全溶解于溶剂中,或可不完全溶解。

[0723] 通过上述制备方法,由式(1)所示的化合物能以粗偶氮颜料的形式而获得,且当使用该化合物作为本发明的颜料时,优选进行后处理。该后处理方法的例子包括:利用研磨处理(如溶剂盐研磨、盐研磨、干式研磨、溶剂研磨和酸糊化)和溶剂加热处理等的颜料粒子控制步骤;以及利用树脂、表面活性剂及分散剂而实施表面处理的步骤。

[0724] 本发明的制备方法是在CuK α 特性X射线衍射中的布拉格角($2\theta \pm 0.2^\circ$)为 4.8° 、 7.2° 及 9.7° 处具有特征性的X射线衍射峰的由式(1)所示的偶氮颜料或其互变异构体的制备方法,所述方法包括在有机溶剂中将由式(1)所示的偶氮颜料在60℃以上的温度下进行加热搅拌(溶剂加热处理)。优选本发明的制备方法是在CuK α 特性X射线衍射中的布拉格角($2\theta \pm 0.2^\circ$)为 4.8° 、 7.2° 、 9.7° 、 20.1° 及 26.8° 处具有特征性的X射线衍射峰的由式(1)所示的偶氮颜料或其互变异构体的制备方法,所述方法包括在有机溶剂中将由式(1)所示的偶氮颜料在60℃以上的温度下进行加热搅拌(溶剂加热处理)。

[0725] 优选使本发明的由式(1)所示的化合物进行溶剂加热处理和/或溶剂盐研磨作为后处理。

[0726] (溶剂加热处理)

[0727] 本发明中的溶剂加热处理具体是指在溶剂中对由式(1)所示的无定形偶氮化合物或晶体偶氮颜料、或其盐、水合物或溶剂化物进行加热搅拌。

[0728] 作为溶剂加热处理中所使用的溶剂,就抑制晶体生长的角度而言,优选对晶体转

变后的由式(1)所示的偶氮颜料具有低溶解度的溶剂。可使用水、有机酸、无机酸和有机溶剂,但优选水及有机溶剂。更优选的溶剂的例子包括:水,诸如甲醇、乙醇、异丙醇和异丁醇的醇类有机溶剂,诸如乙二醇、二乙二醇、二乙二醇二乙醚、二乙二醇单甲醚和二丙二醇的二醇类有机溶剂,乙酸、丙酸、醋酸丁酯或其混合物;该溶剂更优选为乙二醇、异丁醇和乙酸丁酯,最优选为乙二醇。在上述所列举的溶剂中,亦可进一步加入无机或有机的酸或碱。

[0729] 溶剂加热处理中所使用的溶剂的量,基于由式(1)所表示的偶氮化合物的用量,优选为1倍量-100倍量、更优选为5倍量-50倍量。

[0730] 溶剂加热处理中的加热搅拌的温度根据所期望的颜料的初级粒径的大小而不同,但优选为40℃-150℃、更优选为60℃以上、更加优选为60℃-100℃。另外,处理时间优选为30分钟至24小时。

[0731] (溶剂盐研磨)

[0732] 溶剂盐研磨的例子包括:包括以下步骤的方法:将包含偶氮颜料(以下,有时将进行捏合研磨前的偶氮颜料称为“粗偶氮颜料”)、无机盐、及不溶解所述偶氮颜料的有机溶剂的混合物加入至捏合机中,并在其中进行捏合研磨。水溶性无机盐可适宜地用作无机盐,例如优选使用诸如氯化钠、氯化钾、硫酸钠和硫酸钾的无机盐。另外,对该含水无机盐的粒径并无特别限制,但就控制偶氮颜料的二级聚集体的粒径的角度而言,该含水无机盐的粒径以以体积基准的中值粒径计优选是0.5 μ m-50 μ m、更优选是1 μ m-20 μ m、和更加优选是1 μ m-10 μ m。该无机盐的使用量,基于粗偶氮颜料的用量,优选是1质量倍-30质量倍;并且从生产率的角度出发,优选为3质量倍-20质量倍,更优选为5质量倍-15质量倍。含水有机溶剂可适宜地用作有机溶剂,由于溶剂因捏合时的温度上升而容易蒸发,因此就安全性的角度而言,优选具有高沸点温度的溶剂。这种有机溶剂的例子包括:二乙二醇、甘油、乙二醇、丙二醇、液体聚乙二醇、液体聚丙二醇、2-(甲氧基甲氧基)乙醇、2-丁氧基乙醇、2-(异戊氧基)乙醇、2-(己氧基)乙醇、二乙二醇单甲醚、二乙二醇单乙醚、二乙二醇单丁醚、三乙二醇、三乙二醇单甲醚、1-甲氧基-2-丙醇、1-乙氧基-2-丙醇、二丙二醇、二丙二醇单乙醚、二丙二醇单甲醚、二丙二醇或它们的混合物。另外,作为其它含水有机溶剂,亦可适宜地使用一元醇类溶剂,如丙醇、2-丁醇和叔丁醇。该含水有机溶剂的使用量,基于粗偶氮颜料的用量,优选为0.1质量倍-5质量倍和更优选为2质量倍-3质量倍。捏合温度优选为20℃-130℃、特别优选为40℃-110℃。作为捏合机器,例如可使用捏合机或混合碾压机等;具体而言,可使用间歇式捏合机如捏合机、间歇式捏合机如高速混合器(KAWATA MFG有限公司制造)或三臂行星搅拌器(trimix)(INOUE MFG., Inc. 制造)等、及连续式捏合机如连续式单轴捏合机KCK磨机(ASADA IRON WORKS有限公司制造)。

[0733] 作为连续式捏合机,例如,优选该捏合机具有可使其研磨部分对粗颜料赋予捏合和分散所需要素的压缩、剪切、混合(替换)这三种作用的固定刀片与旋转刀片。另外,在固定刀片与旋转刀片的峰与峰形成裂缝(间隙),且在该间隙中产生剪切作用,而且进一步优选在旋转刀片与固定刀片之间的凹部中的材料彼此受到凹穴切割(cavity slice)。

[0734] 对固定刀片与旋转刀片的形状并无特别限制,但优选为各自选自菊型、扇型及杯状型这3种类型。优选使固定刀片与旋转刀片在多级交替地重叠,由此可在各个刀片的两侧呈放射状地形成凹穴。另外,优选将旋转刀片与中间螺杆交替地插入旋转轴上,且通过连接杆将固定刀片固定于剪切室圆筒或給料圆筒上,因此,可利用固定刀片与旋转刀片及螺杆

的组合来挤出捏合产物。

[0735] 另外,连续式捏合机优选在混合物的输入装置、研磨装置及挤出装置中具有至少6个温度控制单元。因此,可较宽地设定粗偶氮颜料的研磨步骤中的温度范围。

[0736] 对研磨步骤中的处理温度并无特别限制,例如可以为5℃-200℃,但就偶氮颜料粒子的变色和粒度分布的角度而言,优选为5℃-50℃、更优选为10℃-35℃。

[0737] 另外,在连续式捏合机中,优选可根据粗偶氮颜料、含水无机盐及含水有机溶剂的混合比例或轴转数来改变排出量。通过改变排出量,可容易地将偶氮颜料的研磨粒径控制到所期望的粒径。

[0738] 本发明的研磨的偶氮颜料的制备方法,除包括研磨步骤以外,视需要还可包括其它步骤。其它步骤的例子包括:通过在研磨步骤后将所述混合物投入至水等中进行搅拌、然后利用过滤等将研磨的偶氮颜料分离来去除含水无机盐及含水有机溶剂的洗涤步骤;和对上述洗涤步骤中所获得的研磨的偶氮颜料进行干燥的干燥步骤等。

[0739] 在这些洗涤步骤及干燥步骤中,甚至可无特别限制地将所谓的溶剂盐研磨法中通常所使用的方法应用于本发明中。

[0740] 本发明中研磨的偶氮颜料的初级粒子的粒径优选为80nm以下,更优选为30nm-50nm。另外,由初级粒子聚集而成的二级粒子的粒径优选为120nm以下,更优选为60nm-100nm。

[0741] 研磨的偶氮颜料物的初级粒子及二级粒子的粒径是使用透射式电子显微镜(TEM)来测定的。

[0742] 本发明亦涉及由式(1)所示的偶氮颜料或其互变异构体的制备方法,该方法包括:将由式(1)所示的偶氮颜料或其互变异构体与含有含水无机盐、及含水有机溶剂的混合物进行捏合的步骤,其中该偶氮颜料或其互变异构体在CuK α 特性X射线衍射中的布拉格角($2\theta \pm 0.2^\circ$)为 4.8° 、 7.2° 及 9.7° 处具有特征性的X射线衍射峰,且利用氮吸附法所得的BET比表面积为 $50\text{m}^2/\text{g}$ 以上。

[0743] 作为含水无机盐及含水有机溶剂,可使用如上所述的那些,且优选的范围也相同。类似地,在用于捏合中的捏合机中,可使用如上所述的捏合机。

[0744] 就通过使颜料的分散性进一步优选而进一步提升着色力的角度而言,在混合物中所含有的由上述式(1)所表示的偶氮颜料或其互变异构体优选在CuK α 特性X射线衍射中的布拉格角($2\theta \pm 0.2^\circ$)为 4.8° 、 7.2° 及 9.7° 处具有特征性的X射线衍射峰。

[0745] 另外,本发明亦涉及由上述制备方法所制备的偶氮颜料或其互变异构体。

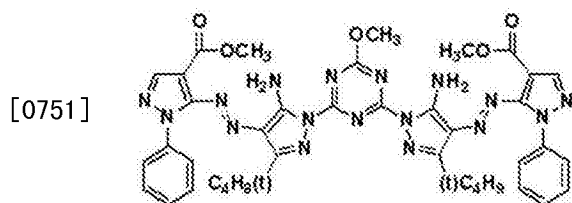
[0746] [ε型晶形偶氮颜料的合成]

[0747] 以下,对式(1)所示的ε型晶形偶氮颜料的合成进行详细说明。

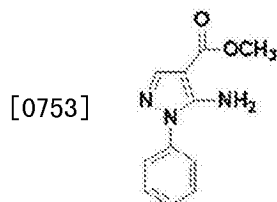
[0748] 由式(1)所表示的ε型晶形偶氮颜料(以下,有时简称为“偶氮颜料”或“颜料”)可由下述的制备方法来合成。

[0749] 本发明的制备方法优选包括使由下述式(2)所示的杂环胺衍生出的重氮盐、与由式(3)所示的化合物进行偶氮偶合反应的步骤。

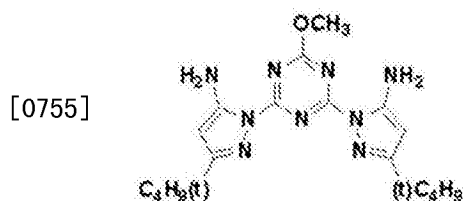
[0750] 式(1)



[0752] 式(2)



[0754] 式(3)



[0756] 以下,对本发明的制备方法进行详细说明。

[0757] 本发明偶氮颜料的制备方法优选包括获得粗偶氮颜料的步骤、及使粗偶氮颜料进行溶剂处理来使粗偶氮颜料转变成 η 型晶形偶氮颜料的步骤。

[0758] 粗偶氮颜料的制备方法优选包括:(a)使重氮化剂与式(2)所示的杂环胺混合的步骤;和(b)将步骤(a)中获得的反应产物与式(3)所示的化合物混合来进行反应并获得已溶解至少一部分该反应所生成的且由式(1)所示的偶氮化合物的溶液的步骤,且更优选该方法还包括(c)通过将步骤(b)中所获得的溶液与对于式(1)所示的偶氮化合物而言的不良溶剂混合、而使式(1)所示的颜料进行结晶的步骤。

[0759] 在步骤(b)中,当偶氮化合物溶解的比例高时,则产率变高,这是优选的。

[0760] 对本发明的步骤(a)进行详细说明。

[0761] 在步骤(a)中,通过使重氮化剂与式(2)所示的杂环胺混合而使式(2)所示的杂环胺与重氮化剂反应,衍生出重氮化合物。该反应优选在含有酸的介质中进行。本说明书中,将含有该重氮化合物的液体称为“重氮化合物液体配制物”。对式(2)所示的杂环胺与酸及重氮化剂混合的方法并无特别限制,但优选向式(2)所示的杂环胺与酸的溶液中添加重氮化剂。步骤(a)中的重氮化剂用来将式(2)所示的杂环胺衍生成重氮化合物,对重氮化剂并无限制,只要是具有此种作用即可。重氮化剂的代表性例子包括亚硝酸酯类(其例子包括亚硝酸异戊酯)、亚硝酸盐(其例子包括亚硝酸钠或亚硝酸钾)、亚硝酸异戊酯和亚硝基硫酸;且重氮化剂更优选为亚硝酸钠、亚硝酸钾和亚硝基硫酸;其中就可稳定且有效率地制备重氮化合物的角度而言,特别优选为亚硝基硫酸。

[0762] 步骤(a)中所使用的酸是指即使该酸不使式(2)表示的杂环胺完全溶解亦可使该杂环胺略微溶解的酸,优选为使氨基化合物完全溶解的酸。作为酸,可使用无机酸及有机酸,而无机酸的例子包括盐酸、磷酸和硫酸,且无机酸优选为磷酸和硫酸,更优选为硫酸。有机酸的例子包括甲酸、乙酸、丙酸和甲磺酸,且有机酸优选为乙酸、丙酸和甲磺酸、更优选为

乙酸和丙酸。另外,这些酸可单独使用,或可以其混合物的形式使用。混合酸的例子包括磷酸/乙酸、硫酸/乙酸、甲磺酸/乙酸和乙酸/丙酸,混合酸优选为磷酸/乙酸、硫酸/乙酸、硫酸/乙酸/丙酸和乙酸/丙酸,其中特别优选硫酸/乙酸和乙酸/丙酸。这些混合酸的质量比优选为1/(0.1-20),更优选为1/(0.5-10),更加优选为1/(1-10)。

[0763] 在步骤(a)中,相对于式(2)所示的杂环胺,酸的添加量以质量比计为1倍-100倍,更优选为2倍-50倍,和更加优选为3倍-25倍。当所述质量比为1倍以上时,则可搅拌性改善,可更可靠地衍生出重氮化合物。另一方面,当所述质量比为100倍以下时,则生产率提升而改善经济效益。

[0764] 另外,在步骤(a)中,相对于式(2)所示的杂环胺,重氮化剂的添加量以摩尔比计为1.0倍-20倍,更优选为1.0倍-10倍,和更加优选为1.0倍-5倍。当以摩尔比计重氮化剂相对于氨基化合物的用量为1倍以上时,则可更可靠地衍生出重氮化合物,而当所述用量为20倍以下时,则可抑制重氮化合物因副反应而发生的分解。

[0765] 步骤(a)的重氮化剂与式(2)所示的杂环胺的混合优选在50℃以下实施,更优选在40℃以下实施,更加优选在30℃以下实施。在高于50℃的高温下制备重氮溶液的过程中,因重氮化剂可能发生分解而令人担忧。使杂环胺衍生为重氮化合物的搅拌时间优选为0.3小时-10小时,更优选为0.5小时-5小时,和更加优选为1小时-3小时。当搅拌时间为0.3小时以上时,则容易使杂环胺完全地衍生成重氮化合物,而当搅拌时间为10小时以下时,则重氮化合物不易发生分解。另外,混合中可使用通常的搅拌器,对搅拌器并无特别限制。搅拌的转数有时可取决于制造设备而不同,但优选为30rpm-300rpm,更优选为40rpm-200rpm,和更加优选为50rpm-200rpm。当搅拌速度以转数计为30rpm以上时,则重氮化合物液体配制物的搅拌效率改善,因此可可靠地进行所期望的反应。

[0766] 对步骤(a)中混合的溶剂并无特别限制,只要衍生的重氮化合物不会发生分解即可。可混合的溶剂的例子包括:诸如己烷、苯和甲苯的烃类溶剂,诸如二乙醚和四氢呋喃的醚类溶剂,诸如丙酮和甲基乙基酮的酮类溶剂,诸如二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、吡咯烷酮和N-甲基-2-吡咯烷酮的酰胺类溶剂,二甲基亚砜、环丁砜、乙腈、和水。

[0767] 步骤(a)中的重氮化合物液体配制物的优选的pH优选为7以下,更优选为5以下,和更加优选为3以下。当步骤(a)中的重氮化合物液体配制物的pH高于7时,则因衍生出的重氮化合物可能发生分解而令人担忧。

[0768] 接着,对本发明的步骤(b)进行详细说明。

[0769] 步骤(b)是将上述步骤(a)中所获得的反应产物与式(3)所示的化合物混合来进行反应、以及获得已溶解至少一部分由该反应所生成的且由式(1)所示的偶氮化合物的溶液的步骤。

[0770] 在本说明书中,已溶解至少一部分该偶氮化合物的溶液称为“偶氮化合物溶解溶液”。

[0771] 偶氮化合物溶解溶液的制备方法的例子包括

[0772] (I)包括以下步骤的获得偶氮化合物溶解溶液的方法:通过将步骤(a)中所获得的反应产物与由式(3)所表示的化合物混合来进行偶合反应,以及作为所述反应的结果,将沉淀出来的由式(1)所表示的偶氮染料溶解于溶剂中;以及

[0773] (II)包括以下步骤的获得偶氮化合物溶解溶液的方法:通过以使偶合反应所获得

的且由式(1)所表示的化合物的至少一部分溶解于反应溶液中的方式实施该偶合反应,以及将其反应溶液直接用作偶氮化合物溶解溶液的方法,或者

[0774] 包括以下步骤的获得偶氮化合物溶解溶液的方法:将由此获得的偶氮化合物溶解溶液应用于以下将详述的步骤(c)中,使由此所获得的(结晶的)偶氮颜料进一步溶解于溶剂中。

[0775] 在类型(I)及类型(II)之中的任一类型中,对步骤(a)中所获得的重氮化合物液体配制物与偶合成分混合的方法均无特别限制,但优选使偶合成分的一部分或全部溶解于溶剂中并将所得的溶液添加到该液体配制物中,或者不使用溶剂将偶合成分以固体形式添加到该液体配制物中,更优选向步骤(a)中所获得的重氮化合物液体配制物中添加偶合成分的溶液、或者将偶合成分以固体形式添加至步骤(a)中所获得的重氮化合物液体配制物中。

[0776] 另外,在步骤(b)中,相对于由式(3)所表示的化合物,在步骤(a)中获得的重氮化合物液体配制物中的重氮化合物的量优选为相对于由式(3)所表示的化合物的偶合位0.8当量-3当量,更优选为相对于偶合位0.9当量-2当量,更加优选为相对于偶合位0.95当量-1.5当量。当所述量为0.8当量以上时,可抑制具有未反应偶合位的偶合成分的残存,而当所述量为3当量以下时,可抑制未反应的重氮化合物的残存,因此所述数量范围更为经济。

[0777] 与此同时,在类型(II)中,因在步骤(b)中已溶解了至少一部分由式(1)所表示的偶氮化合物,故偶合反应更顺利地,从而可制造纯度高的偶氮化合物。认为原因如下。因为有2个偶合位,所以例如仅1个偶合位进行反应而形成反应中间体。当该反应中间体在反应体系中沉淀出来时,则第2个偶合反应的反应速度变慢。另一方面,因重氮化合物不稳定,故因若经过长时间则可能发生分解而令人担忧。因此,重要的是使偶合反应迅速地进行,因此在步骤(b)中不生成沉淀物的类型(II)的制备方法更适合于制造高纯度的颜料。

[0778] 在步骤(b)中,偶合成分可不使用溶剂进行添加,但是该偶合成分优选与溶剂混合进行添加。在步骤(b)中,当偶合成分中使用溶剂时,对溶剂并无特别限制,但优选为如下的溶剂:其允许使用类型(II),即通过该溶剂可获得已溶解至少一部分反应后生成的且由通式(1)所表示的偶氮化合物的溶液。

[0779] 在类型(I)的情况下,即,当使颜料沉淀出来时,作为溶剂的例子,可使用水、有机酸、无机酸和有机溶剂,特别优选有机溶剂,且优选该溶剂在反应期间不会产生液体分离现象并用所述溶剂能提供均匀溶液。其例子包括:水,诸如甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、叔丁醇和戊醇的醇类有机溶剂,诸如丙酮和甲基乙基酮的酮类有机溶剂,诸如乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、丙二醇、二丙二醇、和1,3-丙二醇的二醇类有机溶剂,诸如乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚和乙二醇二乙醚的醚类有机溶剂,四氢呋喃,二噁烷,和乙腈等。这些溶剂亦可为其中2种以上的混合溶液。

[0780] 该溶剂优选为极性参数(ET)值为40以上的有机溶剂。在这些之中,该有机溶剂可以是一个溶剂分子中具有2个以上羟基的二醇类溶剂、碳原子数为3个以下的醇类溶剂、或者总碳数为5个以下的酮类溶剂,优选为碳原子数为2个以下的醇溶剂(例如甲醇和乙二醇)和总碳数为4个以下的酮类溶剂(例如丙酮和甲基乙基酮)。另外,在有机溶剂中亦包括这些溶剂的混合溶剂。

[0781] 另外,在类型(II)的情况下,即,当以由式(1)所表示的化合物的至少一部分溶解于反应溶液中的方式进行偶合反应时,溶剂的例子包括:诸如甲醇、异丙醇、和乙二醇的醇

类溶剂,诸如丙酮和甲基乙基酮的酮类溶剂,诸如乙酸、丙酸和甲磺酸的有机酸溶剂,诸如硫酸、盐酸和磷酸的无机酸溶剂,诸如二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、吡咯烷酮和N-甲基-2-吡咯烷酮的酰胺类溶剂,二甲基亚砷,环丁砷,和乙腈。在这些之中,优选为诸如丙酮和甲基乙基酮的酮类溶剂,诸如乙酸、丙酸和甲磺酸的有机酸溶剂,和诸如硫酸、盐酸、和磷酸的无机酸溶剂,更优选为有机酸或无机酸的酸性溶剂,最优选乙酸、甲磺酸、磷酸、和硫酸。另外,上述溶剂的混合溶剂亦适合。

[0782] 尤其在类型(II)的情况下,在步骤(b)中,优选将使偶合成分溶解或悬浮于酸性溶剂中而获得的酸性溶液、与步骤(a)中所获得的反应产物混合,或者不使用溶剂而将偶合成分添加至步骤(a)中所获得的反应产物中。尤其优选,酸性溶剂是含有乙酸及硫酸之中至少一种的溶剂。

[0783] 在类型(I)及类型(II)的任一类型中,基于偶合成分,优选溶剂的添加量以质量比计优选为0.5倍-200倍,更优选为1倍-100倍,更加优选为1倍-50倍。对于基于偶合成分的溶剂的优选添加量,当所述质量比未满足0.5倍时,则难以于制备机器中对偶合成分与溶剂进行搅拌,所期望的反应不会进行。另外,若所述质量比大于200倍的情况则不经济。

[0784] 当偶氮化合物溶解溶液的制备方法为类型(I)时或者当偶氮化合物溶解溶液的制备方法为类型(II)且使偶氮颜料(该偶氮颜料是将已溶解至少一部分式(1)所示化合物的偶合反应溶液应用于步骤(c)而获得的)进一步溶解于溶剂来制备偶氮化合物溶解溶液时,对于用以溶解所获得的偶氮颜料的溶剂并无特别限制,只要该溶剂可溶解至少一部分偶氮颜料即可,但其例子包括如前在类型(II)中所述的溶剂的优选例子。

[0785] 不论采用类型(I)和类型(II)之中的任一个方法,在步骤(b)中最终所获得的偶氮化合物溶解溶液优选为酸性溶液,特别优选为含有乙酸及硫酸之中至少一种的溶液。

[0786] 对于在步骤(b)中所获得的偶氮化合物溶解溶液,相对于由步骤(b)所生成的偶氮化合物的总量(溶解于偶氮化合物溶解溶液中的由式(1)所表示的偶氮化合物、与从偶氮化合物溶解溶液中沉淀出来的由式(1)所表示的偶氮颜料的总和),溶解于偶氮化合物溶解溶液中的由式(1)所表示的偶氮化合物的比例优选为50%质量以上、更优选75%质量以上、更加优选90%质量以上、和最优选100%质量(由步骤(b)所生成的偶氮化合物完全溶解于反应溶液中的状态),因此颜料的粒径具有进一步降低的倾向。另外,若偶氮化合物溶解的比例高,则产率变高,这是优选的。

[0787] 在步骤(b)中,步骤(a)的重氮化合物液体配制物与偶合成分优选在50℃以下、更优选在30℃以下、更加优选在25℃以下的温度下进行混合。当混合温度为50℃以上时,则因在步骤(a)中衍生出的重氮化合物、以及所生成的由式(1)所表示的偶氮化合物发生分解而令人担忧。另外,在混合中可使用通常的搅拌器,对搅拌器并无特别的限制。搅拌的转数有时可视制造设备而不同,但优选为30rpm-400rpm,更优选为40rpm-300rpm、和更加优选50rpm-200rpm。当搅拌速度以转数计为30rpm以下时,则混合溶液的搅拌效率变差,因此不能进行所期望的反应。步骤(b)中的搅拌时间优选为0.1小时-10小时,更优选为0.3小时-5小时,和更加优选为0.3小时-3小时。当搅拌时间未满足0.1小时时,则难以完全生成颜料,而当搅拌时间长于10小时时,则因由式(1)所表示的偶氮化合物可能发生分解而令人担忧。

[0788] 接着,对本发明的步骤(c)进行详细说明。

[0789] 步骤(c)是将步骤(b)中所获得的偶氮化合物溶解溶液与对该偶氮化合物具有低

溶解度的不良溶剂混合、而使颜料进行结晶的步骤。对步骤(b)中所获得的偶氮化合物溶解溶液与不良溶剂混合的方法并无特别限制,但优选将步骤(b)中所获得的偶氮化合物溶解溶液添加至不良溶剂中,此时优选不良溶剂处于搅拌的状态。

[0790] 搅拌速度优选为100rpm-10000rpm、更优选为150rpm-8000rpm、特别优选为200rpm-6000rpm。对于所述添加,亦可使用泵等。在这种情况下,可使用液内添加或液外添加,但更优选为液内添加。另外,优选利用泵并经由供给管向液体内部连续供给。

[0791] 对不良溶剂并无特别限制,但优选不良溶剂中由式(1)所表示的偶氮化合物的溶解度为1g/L以下,更优选不良溶剂中由式(1)所表示的偶氮化合物的溶解度为0.1g/L以下。该溶解度亦可为当在酸或碱的存在下偶氮化合物溶解时的溶解度。对于步骤(b)中所获得的偶氮化合物溶解溶液与不良溶剂之间的相容性或均匀混合性,基于偶氮化合物在良好溶剂中的溶解量,优选该偶氮化合物在不良溶剂中的溶解量为30质量%以上,和更优选为50质量%以上。在本说明书中,溶解度是指25℃下的溶解度。

[0792] 不良溶剂的例子包括:诸如水、盐酸、氨水和氢氧化钠水溶液的含水溶剂,诸如甲醇、乙醇、异丙醇和1-甲氧基-2-丙醇的醇类溶剂,诸如乙二醇和二乙二醇的二醇类溶剂,诸如丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮和环己酮的酮化合物溶剂,诸如二乙醚和四氢呋喃的醚类溶剂,诸如己烷、苯和甲苯的烃类溶剂,诸如乙腈的腈类溶剂,诸如二氯甲烷和三氯乙烯的卤素类溶剂,和诸如乙酸乙酯、乳酸乙酯、和乙酸2-(1-甲氧基)丙酯的酯类溶剂;且该不良溶剂优选为诸如水、盐酸、氨水和氢氧化钠水溶液的含水溶剂,诸如甲醇、乙醇、异丙醇和1-甲氧基-2-丙醇的醇类溶剂,诸如乙二醇和二乙二醇的二醇类溶剂,和诸如丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮和环己酮的酮化合物溶剂;更优选为诸如水和氨水的含水溶剂、具有1-3个碳原子的醇溶剂、以及具有1-6个碳原子的二醇类溶剂。另外,上述溶剂的混合溶剂亦适合。不良溶剂最优选为选自水、具有1-3个碳原子的醇及具有1-6个碳原子的二醇的1种以上的溶剂。

[0793] 步骤(b)中所获得的偶氮化合物溶解溶液与不良溶剂的混合比以体积比计优选为1/50至2/3、更优选为1/40至1/2、特别优选为1/20至1/2。当所述体积比为2/3以下时,则颜料充分结晶,反应产率上升,而当所述体积比为1/50以上,则生产率提升,这是经济的。

[0794] 对步骤(b)中所获得的偶氮化合物溶解溶液与不良溶剂混合的温度并无特别限制,但优选在-10℃至50℃下进行混合,更优选在-5℃至30℃下进行混合、和最优选在-5℃至25℃下进行混合。

[0795] 在将步骤(b)中所获得的偶氮化合物溶解溶液与不良溶剂混合的过程中,通过调节雷诺数可控制沉淀出来生成的有机纳米粒子的粒径。此处,雷诺数是表示流体流动状态的无因次数,且由以下公式表示。

[0796] 公式(1): $Re = \rho UL / \mu$

[0797] (在公式(1)中,Re表示雷诺数, ρ 表示步骤(b)中所获得的偶氮化合物溶解溶液的密度[kg/m³],U表示偶氮化合物溶解溶液与不良溶剂汇合时的相对速度[m/s],L表示偶氮化合物溶解溶液与不良溶剂汇合位置的流动通道或供给口的等效直径[m], μ 表示偶氮化合物溶解溶液的黏度系数[Pa·s]。)

[0798] 等效直径L是指当设想相当于具有任意横截面形状的管的开口直径或流动通道的圆管时的等效圆形管的直径。等效直径L由下述公式(2)表示,其中将管的横截面面积设为A

且将管的湿周长度(周长)或流动通道的外周长设为 p 。

[0799] 公式(2): $L=4A/p$

[0800] 偶氮化合物溶解溶液与不良溶剂汇合时的相对速度 U 被定义为在与两个液体彼此汇合位置的表面相垂直方向上的相对速度。即,例如当向静止的不良溶剂中注入偶氮化合物溶解溶液来混合时,从供给入口注入的速度与相对速度 U 相同。对相对速度 U 的值并无特别限制,但例如优选设定为 0.5m/s – 100m/s 、和更优选设定为 1.0m/s – 50m/s 。

[0801] 偶氮化合物溶解溶液的密度 ρ 为根据所选择的材料的种类来决定的值,但 ρ 例如是 0.8kg/m^3 – 2.0kg/m^3 是切合实际的。另外,偶氮化合物溶解溶液的黏度系数 μ 亦为根据所选择的材料和环境温度等来决定的值,例如优选为 $0.5\text{mPa}\cdot\text{s}$ – $100\text{mPa}\cdot\text{s}$ 的值、和更优选为 $1.0\text{mPa}\cdot\text{s}$ – $50.0\text{mPa}\cdot\text{s}$ 的值。

[0802] 如果雷诺数的值较小,则可能形成层流;而如果雷诺数的值较大,则可能形成湍流。例如,能够通过将雷诺数调节到60以上来控制并获得颜料纳米粒子的粒径,优选将雷诺数调节到100以上,更优选调节到150以上。对雷诺数并无特别上限,通过将雷诺数调节并控制在例如100000以下的范围内,则可控制并获得具有所期望的平均粒径的颜料粒子。在这种情况下,在上述范围内,通常通过提高雷诺数可控制并获得粒径较小的颜料粒子。

[0803] 利用透射式显微镜观察由本发明的制备方法所获得的粗偶氮颜料粒子的初级粒子时,长轴方向的长度优选为 1nm – $10\mu\text{m}$ 、更优选为 5nm – $5\mu\text{m}$ 、更加优选为 10nm – $2\mu\text{m}$ 、特别优选为 10nm – $1\mu\text{m}$ 。

[0804] 与此同时,关于颜料粒子的粒径,存在一种通过测量技术对粒径进行数字化并以一组粒子的平均粒径表达粒径的方法,经常使用的粒径经常使用的粒径的例子包括,表示分布最大值的众数直径、相当于积分分布曲线的中值的中值粒径、各种平均直径(数量平均、长度平均、面积平均、质量平均、和体积平均等)等,且在本发明中,平均粒径是指数量平均粒径,除非另有说明。

[0805] 颜料粒子粒径的测定方法的例子包括:显微镜法、质量法、光散射法、光遮蔽法、电阻法、声学法、和动态光散射法,特别优选显微镜法和动态光散射法。在显微镜法中所使用的显微镜的例子包括扫描式电子显微镜和透射式电子显微镜等。利用动态光散射法的粒子测量装置的例子包括Nikkiso有限公司制造的Nanotracer UPA-EX150、和Otsuka Electronics有限公司制造的动态光散射亮度计DLS-7000系列等。

[0806] 上述颜料粒子的优选的平均粒径可通过适宜地调节(1)步骤(c)中的温度、(2)不良溶剂中偶氮化合物的溶解度、和(3)搅拌速度(或雷诺数)来获得。

[0807] 在使粗偶氮颜料微粒子沉淀出来而制备液体分散体的过程中,偶氮化合物溶解溶液及不良溶剂之中的至少任一种可含有分散剂。在这种情况下,优选偶氮化合物溶解溶液中含有分散剂。分散剂具有如下的作用:(1)迅速地吸附于所沉淀出来的颜料表面,而形成微细的纳米粒子,及(2)防止这些粒子再次聚集。

[0808] 作为分散剂,例如可使用阴离子性、阳离子性、两性、或非离子性的低分子分散剂或聚合物分散剂。

[0809] 作为聚合物分散剂,其质量平均分子量优选为 $1,000$ – $500,000$ 、更优选为 $10,000$ – $500,000$ 、和最优选为 $10,000$ – $100,000$ 。

[0810] 其具体的例子包括聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯醇、聚乙烯甲醚、聚乙二醇、聚丙二醇、

聚丙烯酰胺、乙烯醇-乙酸乙烯酯共聚物、部分缩甲醛化的聚乙烯醇、部分缩丁醛化的聚乙烯醇、乙烯基吡咯烷酮-乙酸乙烯酯共聚物、聚氧化乙烯/氧化丙烯嵌段共聚物、聚丙烯酸酯、聚乙烯硫酸盐、聚(4-乙烯基吡啶)盐、聚酰胺、聚烯丙基胺盐、缩合萘磺酸盐、纤维素衍生物、和淀粉衍生物等等。另外,还可以使用天然聚合物,如藻酸盐、明胶、白蛋白、酪蛋白、阿拉伯胶、黄蓍胶和木素磺酸盐。在它们之中,优选聚乙烯吡咯烷酮。这些聚合物化合物可单独使用、或将其中2种以上组合使用,亦可通过结合低分子量的分散剂而使用。关于用于颜料分散的分散剂,在“颜料分散稳定化与表面处理技术评价(Dispersion Stabilization of Pigment and Surface Treatment Technique Evaluation)”(国际化学信息日本协会(Japan Association for International Chemical Information),2001年12月发行)的第29-46页中有详细记载。

[0811] 阴离子性分散剂(阴离子表面活性剂)的例子包括N-酰基-N-烷基牛磺酸盐、脂肪酸盐、烷基磺酸酯盐、烷基苯磺酸盐、烷基萘磺酸盐、二烷基磺基琥珀酸盐、烷基膦酸酯盐、萘磺酸甲醛缩合物、和聚氧乙烯烷基磺酸酯盐等。在它们之中,优选N-酰基-N-烷基牛磺酸盐。作为N-酰基-N-烷基牛磺酸盐,优选在日本专利申请未审公开号H3-273067中所记载的那些。这些阴离子性分散剂可单独使用、或将其中2种以上组合使用。

[0812] 阳离子性分散剂(阳离子表面活性剂)的例子包括:季铵盐、烷氧基化多胺、脂肪族胺聚二醇醚、脂肪族胺、由脂肪族胺与脂肪族醇衍生出的二胺及多胺、由脂肪族酸衍生出的咪唑啉及这些阳离子性物质的盐。这些阳离子性分散剂可单独使用、或将其中2种以上组合使用。

[0813] 两性分散剂是在分子内同时具有在阴离子性分散剂的分子内所具有的阴离子基团部分、和在阳离子性分散剂的分子内所具有的阳离子基团部分的分散剂。

[0814] 非离子性分散剂(非离子表面活性剂)的例子包括:聚氧乙烯烷基醚、聚氧乙烯烷基芳基醚、聚氧乙烯脂肪酸酯、脱水山梨醇脂肪酸酯、聚氧乙烯脱水山梨醇脂肪酸酯、聚氧乙烯烷基胺、和甘油脂肪酸酯等。其中,优选聚氧乙烯烷基芳基醚。这些非离子性分散剂可单独使用、或将其中2种以上组合使用。

[0815] 分散剂的含量基于100质量份颜料优选为0.1质量份-1000质量份的范围,更优选1质量份-500质量份的范围,和更加优选为5质量份-200质量份的范围。另外,分散剂可单独使用,亦可将其中多种组合使用。

[0816] 通过上述制备方法,能以粗偶氮颜料形式获得式(1)所表示的化合物。作为获得晶体形式的偶氮颜料的方法,优选进行后处理。该后处理方法的例子包括:利用研磨处理(如溶剂盐研磨、盐研磨、干式研磨、溶剂研磨、和酸糊化)、溶剂加热处理和去溶剂化等的颜料粒子控制步骤。

[0817] 例如,将步骤(b)中所获得的偶氮化合物溶解溶液与作为不良溶剂的甲醇混合,由此使 ζ 型晶形的偶氮颜料沉淀出来;并对 ζ 型晶形的偶氮颜料进行晶体转变,由此可获得 η 型晶形的偶氮颜料。

[0818] 以下,将对晶体转变进行说明。

[0819] 本发明中的晶体转变是指转变晶形,在转变前即使无定形亦可具有与转变后的晶形不同的晶形。晶体转变方法的例子包括上述后处理;优选为研磨处理(如溶剂盐研磨、盐研磨、干式研磨、溶剂研磨和酸糊化)、溶剂加热处理和去溶剂化;更优选为盐研磨、溶剂研

磨、溶剂加热处理和去溶剂化,特别优选为溶剂加热处理和去溶剂化。

[0820] 根据晶体转变,可将化合物自无定形的状态转变成晶体形式,而且亦可从一种晶形转变成另一种晶形。

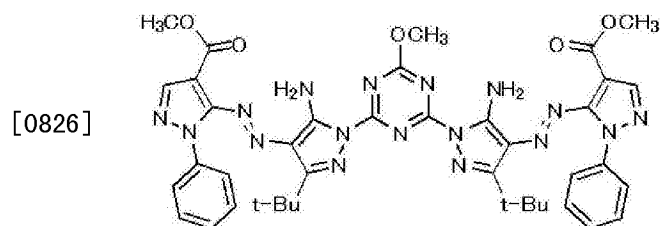
[0821] 例如,通过将步骤(b)中获得的偶氮化合物溶解溶液添加至含有30%水的甲醇中,可使 γ 型晶形的偶氮颜料沉淀出来。通过对 γ 型晶形的偶氮颜料进行晶体转变,可获得 η 型晶形的偶氮颜料。

[0822] 另外,通过将步骤(b)中获得的偶氮化合物溶解溶液添加至甲醇中,而使 ζ 型晶形的偶氮颜料沉淀出来;并通过对 ζ 型晶形的偶氮颜料进行晶体转变,由此获得 η 型晶形的偶氮颜料。

[0823] 例如通过使该 η 型晶形的偶氮颜料的溶剂化物(优选丙酮溶剂化物)去溶剂化,由此可获得 ϵ 型晶形的偶氮颜料。

[0824] 根据本发明的偶氮颜料或其互变异构体的制备方法(该偶氮颜料或其互变异构体由下述式(1)表示且在CuK α 特征X射线衍射中的布拉格角($2\theta \pm 0.2^\circ$)为 4.9° 、 8.8° 和 13.1° 处具有特征性的X射线衍射峰)的特征在于对在CuK α 特征X射线衍射中的布拉格角($2\theta \pm 0.2^\circ$)的 4.8° 、 9.2° 、 13.0° 和 24.4° 处具有特征性的X射线衍射峰且由下述式(1)所表示的偶氮化合物或其互变异构体的溶剂化物进行去溶剂化:

[0825] 式(1)

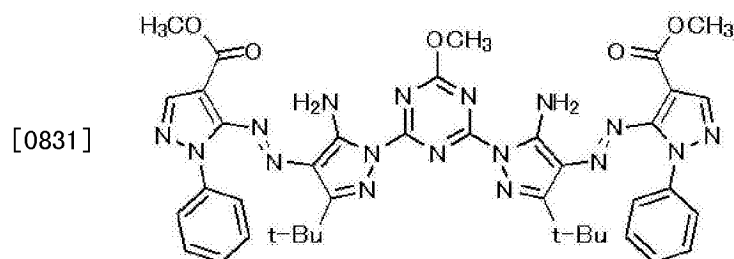


[0827] (溶剂加热处理)

[0828] 本发明中的溶剂加热处理具体是指在溶剂中对由式(1)所示的无定形偶氮化合物或晶体偶氮颜料、或其盐、水合物或溶剂化物进行加热搅拌。

[0829] 本发明亦涉及在CuK α 特征X射线衍射中的布拉格角($2\theta \pm 0.2^\circ$)为 4.8° 、 9.2° 、 13.0° 和 24.4° 处具有特征性的X射线衍射峰且由下述式(1)所表示的偶氮化合物或其互变异构体的溶剂化物:

[0830] 式(1)



[0832] 通过溶剂加热处理,可高效率地进行晶体转变。

[0833] 通过如上所述的制备方法可获得 γ 型和 ζ 型晶形的偶氮颜料。

[0834] 作为溶剂加热处理中所使用的溶剂,就抑制晶体生长的角度而言,优选对晶体转变后的由式(1)所示的偶氮颜料具有低溶解度的溶剂。

[0835] 作为将 γ 型和 ζ 型晶形的偶氮颜料晶体转变成 η 型晶形的偶氮颜料时所使用的溶剂,例如优选酮类化合物、芳香族类化合物和乙腈;在它们之中,其例子包括:诸如丙酮、甲基乙基酮、甲苯、乙腈、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺和N-甲基-2-吡咯烷酮或其混合物的极性非质子性有机溶剂等;其中优选丙酮、甲基乙基酮、甲苯、乙腈和N-甲基-2-吡咯烷酮;更优选为N-甲基-2-吡咯烷酮或丙酮,更加优选丙酮。在以上所例举的溶剂中,亦可进一步加入无机或有机的酸或碱。

[0836] 溶剂加热处理中所使用的溶剂的量,基于由式(1)所表示的无定形偶氮化合物的用量,优选为1倍-100倍、更优选为5倍-50倍、更加优选为8倍-30倍。当所述用量少于1倍时无法确保可搅拌性,这是不优选的。另外,当所述用量多于100倍时,则生产率变差,经济效益变差,这是不优选的。

[0837] 溶剂加热处理中的加热搅拌的温度根据所期望的颜料的初级粒径的大小而不同,但优选为15°C-150°C、更优选为20°C-120°C、更加优选为20°C-100°C。在低于15°C的低温下,则发生晶体转变所需要的时间长,这不是高效率的。另一方面,在高于150°C的高温下,则一部分偶氮颜料(1)发生分解,这是不优选的。溶剂加热处理优选在回流下进行。

[0838] 对用于晶体转变的搅拌时间并没有特别限制,只要发生晶体转变即可,但优选为5分钟-1500分钟、更优选为10分钟-600分钟、更加优选为30分钟-300分钟。当搅拌时间少于5分钟时,则部分无定形的部位很可能残存,这不优选。另一方面,当搅拌时间长于1500分钟时,则所述时间是效率低的,这不优选。

[0839] (去溶剂化)

[0840] 通过使 η 型晶形的偶氮颜料去溶剂化,可获得 ϵ 型晶形的偶氮颜料。

[0841] 去溶剂化方法的例子包括:使用不能对式(1)所示的 ϵ 型晶形偶氮颜料进行溶剂化的溶剂而进行的处理、和干燥,该方法优选干燥,最优选在加热和/或减压下的干燥。在施加加热来进行干燥的情况下,对温度并没有特别限制,只要在该温度下溶剂被去除即可,但优选为40°C以上,更优选为60°C以上,更加优选为60°C-100°C。

[0842] (溶剂盐研磨)

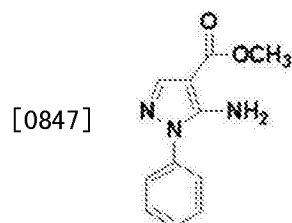
[0843] 溶剂盐研磨的例子包括将粗偶氮颜料、无机盐、及不溶解所述粗偶氮颜料的有机溶剂加入至捏合机中、并在其中进行捏合研磨的方法。水溶性无机盐可适宜地用作无机盐,优选例如使用诸如氯化钠、氯化钾和硫酸钠的无机盐。另外,更优选使用平均粒径为0.5 μ m-50 μ m的无机盐。该无机盐的使用量,基于粗偶氮颜料的用量,优选为3质量倍-20质量倍,更优选为5质量倍-15质量倍。含水有机溶剂可适宜地用作有机溶剂;由于溶剂可能因捏合时的温度上升而容易蒸发,因此就安全性的角度而言,优选为具有高沸点温度的溶剂。这种有机溶剂的例子包括:二乙二醇、甘油、乙二醇、丙二醇、液体聚乙二醇、液体聚丙二醇、2-(甲氧基甲氧基)乙醇、2-丁氧基乙醇、2-(异戊氧基)乙醇、2-(己氧基)乙醇、二乙二醇单甲醚、二乙二醇单乙醚、二乙二醇单丁醚、三乙二醇、三乙二醇单甲醚、1-甲氧基-2-丙醇、1-乙氧基-2-丙醇、二丙二醇、二丙二醇单乙醚、二丙二醇单甲醚、二丙二醇或它们的混合物。该含水有机溶剂的使用量,基于粗偶氮颜料的用量,优选为0.1质量倍-5质量倍。捏合温度优选为20°C-130°C、特别优选为40°C-110°C。作为捏合机器,例如可使用捏合机或混合碾压机等。

[0844] 本发明的由式(1)所示的 ϵ 型晶形偶氮颜料可进一步进行后处理,并可利用例如树

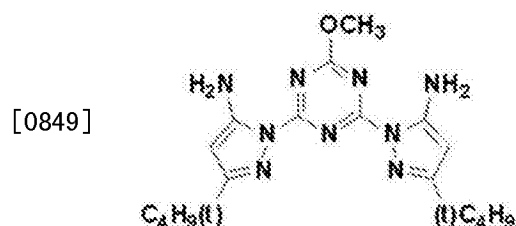
脂、表面活性剂及分散剂等进行表面处理。

[0845] 由式(1)所示的偶氮颜料亦可由以下的方法来制备。即,将由下式(2)所示的杂环胺改性为重氮盐、并随后与由下式(3)所示的化合物进行偶合反应,由此可制备由式(1)所示的偶氮颜料。

[0846] 式(2)



[0848] 式(3)



[0850] 本发明的偶氮颜料可例如由如下方式来合成:使由已知方法利用式(2)的重氮成分而制备得到的重氮盐与式(3)的偶合成分进行偶氮偶合反应。

[0851] 重氮盐的制备及偶合反应可由常规方法来进行。

[0852] 对于式(2)的重氮盐的制备,可应用例如通过在含有酸(例如盐酸、硫酸、磷酸、乙酸、丙酸、甲磺酸、和三氟甲磺酸等)的反应介质中使用亚硝鎓离子源(例如亚硝酸、亚硝酸盐或亚硝基硫酸)来调节重氮盐的常规方法。

[0853] 更优选的酸的例子包括单独使用或组合使用的乙酸、丙酸、甲磺酸、磷酸和硫酸的情况,其中特别优选为磷酸、或乙酸与硫酸组合使用的体系。

[0854] 作为反应介质(溶剂)的优选例子,优选使用有机酸和无机酸,特别优选磷酸、硫酸、乙酸、丙酸和甲磺酸,其中优选乙酸和/或丙酸。

[0855] 作为亚硝鎓离子源的优选例子,在上述优选含有酸的反应介质中使用亚硝基硫酸是稳定的,并且另外可有效率制备重氮盐。

[0856] 基于式(2)的重氮成分的用量,溶剂的使用量优选为0.5质量倍-50质量倍,更优选为1质量倍-20质量倍,特别优选为3质量倍-10质量倍。

[0857] 在本发明中,式(2)的重氮成分可根据重氮成分的种类处于分散于溶剂中的状态,或处于溶解溶液的状态。

[0858] 相对于重氮成分,亚硝鎓离子源的使用量优选为0.95当量-5.0当量,更优选为1.00当量-3.00当量,特别优选为1.00当量-1.10当量。

[0859] 反应温度优选为-15℃至30℃、最优选为-10℃至10℃、更加优选为-5℃至5℃。在低于-10℃时,则反应速度显著变慢,合成所需要的时间显著变长,这并不经济,而当在超过30℃的高温下进行合成时,则副产物的生成量增加,这不优选。

[0860] 反应时间优选为30分钟-300分钟,最优选为30分钟-200分钟,更加优选为30分钟-150分钟。

[0861] 偶合反应可在酸性反应介质至碱性反应介质中进行,但是对于本发明的偶氮颜料而言优选在酸性反应介质至中性反应介质中进行,而且尤其是在酸性反应介质中进行偶合反应时可通过抑制重氮盐的分解而使这些组分高效率地衍生成偶氮颜料。

[0862] 作为反应介质(溶剂)的优选例子,可使用有机酸、无机酸、和有机溶剂,特别优选有机溶剂,且优选在反应期间不会出现液体分离现象且用所述溶剂能提供均匀溶液的溶剂。其例子包括:诸如甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、叔丁醇和戊醇的醇类有机溶剂,诸如丙酮和甲基乙基酮的酮类有机溶剂,诸如乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、丙二醇、二丙二醇和1,3-丙二醇的二醇类有机溶剂,诸如乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚和乙二醇二乙醚的醚类有机溶剂,四氢呋喃,二噁烷,和乙腈等。这些溶剂亦可为其中2种以上的混合溶液。

[0863] 该溶剂优选为极性参数(ET)值为40以上的有机溶剂。在这些之中,该溶剂可以是在一个溶剂分子中具有2个以上羟基的二醇类溶剂、或者碳原子数为3个以下的醇类溶剂,优选为碳原子数为2个以下的醇溶剂(例如甲醇和乙二醇)。另外,在有机溶剂中亦包括这些溶剂的混合溶剂。

[0864] 基于式(3)所示的偶合成分的用量,溶剂的使用量优选为1质量倍-100质量倍,更优选为1质量倍-50质量倍,和更加优选为2质量倍-10质量倍。

[0865] 在本发明中,形成式(1)的偶合成分可以根据偶合成分的种类处于分散于溶剂中的状态,或处于溶解溶液的状态。

[0866] 对于偶合成分的使用量,优选每偶氮偶合部分,重氮成分为0.95当量-5.0当量,更优选为1.00当量-3.00当量,和特别优选为1.00当量-1.50当量。

[0867] 反应温度优选为-30℃至30℃、更优选为-15℃至10℃,和更加优选为-10℃至5℃。在低于-30℃时,反应速度显著变慢,合成所需要的时间显著变长,这并不经济,而当在超过30℃的高温下进行合成时,副产物的生成量增加,这不优选。

[0868] 反应时间优选为30分钟-300分钟、更优选为30分钟-200分钟,和更加优选为30分钟-150分钟。

[0869] 在本发明的偶氮颜料的合成方法中,可将这些反应所获得的产物(粗偶氮颜料)通过有机合成反应的通常后处理方法进行处理,然后经纯化或不经纯化使用。

[0870] 即,例如从反应体系中分离出的产物可不经纯化使用,或者通过实施单独或组合的诸如重结晶和成盐等的纯化操作而使用。

[0871] 另外,在反应完成后,反应溶剂可以通过蒸馏除去或者不通过蒸馏除去,反应溶液可通过将反应溶剂倒出至水或冰中而进行中和或者不进行中和,并且利用有机溶剂/水溶液而分离出或萃取出的产物可不经纯化使用,或者在实施单独或组合的诸如重结晶、结晶和成盐等纯化操作后使用。

[0872] 更详细地对本发明的偶氮颜料组合物的合成方法进行说明。

[0873] 优选本发明的偶氮颜料的制备方法包括:在通过使式(2)所示的杂环胺改性成重氮盐而获得的重氮化合物与式(3)所示的化合物之间进行的偶合反应中,在有机溶剂中溶解式(3)所示的化合物,然后进行偶合反应。

[0874] 将式(2)所示的杂环胺改性成重氮盐的反应可例如通过在诸如硫酸、磷酸和乙酸的酸性溶剂中使杂环胺与诸如亚硝酸钠和亚硝基硫酸的试剂在15℃以下的温度下反应10分钟-6小时左右来进行。偶合反应优选通过使在上述方法中获得的重氮盐与由式(3)所示

的化合物在40℃以下、优选为在15℃以下反应10分钟-12小时左右来进行。

[0875] 上述互变异构现象和/或结晶多晶型现象可由偶合反应期间的制备条件来控制。作为制备ε型结晶的方法,例如优选使用包括以下步骤的本发明的方法:使式(3)所示的化合物在有机溶剂中溶解一次,然后进行偶合反应。作为在这种情况下可使用的有机溶剂的例子包括醇溶剂。作为醇溶剂的例子,优选为甲醇、乙醇、异丙醇、乙二醇、和二乙二醇等,其中特别优选甲醇。

[0876] 偶氮颜料的其它制备方法包括:在通过使式(2)所示的杂环胺改性成重氮盐而获得的重氮化合物与式(3)所示的化合物之间进行的偶合反应中,在极性非质子性溶剂的存在下进行偶合反应。

[0877] 甚至通过在极性非质子性溶剂的存在下进行偶合反应的方法,亦可有效率地制备ε型晶体。极性非质子性溶剂的例子包括:N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、二甲基亚砜、四甲基脲、及它们的混合溶剂等。当使用这些溶剂时,式(3)的化合物可完全溶解于溶剂中,亦可不完全溶解。

[0878] 通过上述制备方法,由式(1)所示的化合物能以ζ型晶形偶氮颜料的形式获得。作为获得ε型晶形的偶氮颜料的方法,优选进行上述后处理。其例子包括:通过将ζ型晶形的偶氮颜料或γ型晶形的偶氮颜料进行溶剂加热处理而得到η型晶形的偶氮颜料、以及将该η型晶形的偶氮颜料进行去溶剂化的方法。可用如上所述的方法进行溶剂加热处理及去溶剂化。

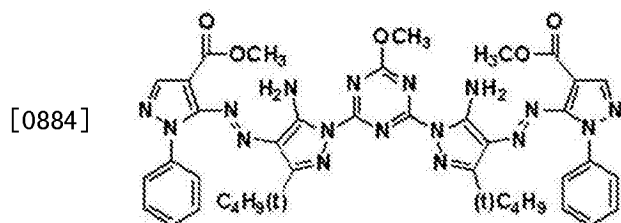
[0879] [ζ型晶形偶氮颜料的合成]

[0880] 以下,对由式(1)所示的ζ型晶形偶氮颜料的合成进行详细说明。

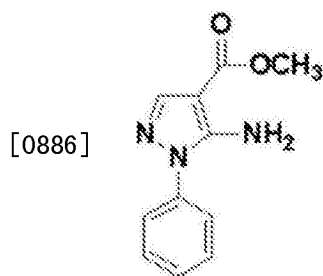
[0881] 由式(1)所示的ζ型晶形偶氮颜料(以下,有时简称为“偶氮颜料”或“颜料”)可由本发明的制备方法来合成。

[0882] 本发明的制备方法优选包括使由下述式(2)所示的杂环胺衍生出的重氮盐、与由下式(3)所示的化合物进行偶氮偶合反应的步骤。

[0883] 式(1)

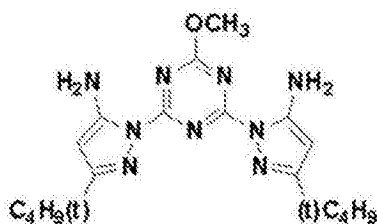


[0885] 式(2)



[0887] 式(3)

[0888]



[0889] 本发明偶氮颜料的制备方法包括：(a)使重氮化剂与式(2)所示的杂环胺混合的步骤；和(b)将步骤(a)中获得的反应产物与式(3)所示的化合物混合来进行反应并获得已溶解至少一部分该反应所生成的且由式(1)所示的偶氮化合物的溶液的步骤；和(c)通过将步骤(b)中所获得的溶液与对于式(1)所示的偶氮化合物而言的不良溶剂混合、而使式(1)所示的颜料进行结晶的步骤。

[0890] 对本发明的步骤(a)进行详细说明。

[0891] 在步骤(a)中,通过使重氮化剂与式(2)所示的杂环胺混合而使式(2)所示的杂环胺与重氮化剂反应,衍生出重氮化合物。该反应优选在含有酸的介质中进行。本说明书中,将含有该重氮化合物的液体称为“重氮化合物液体配制物”。对式(2)所示的杂环胺与酸及重氮化剂混合的方法并无特别限制,但优选向式(2)所示的杂环胺与酸的溶液中添加重氮化剂。步骤(a)中的重氮化剂用来将式(2)所示的杂环胺衍生成重氮化合物,对重氮化剂并无限制,只要是具有此种作用即可。重氮化剂的代表性例子包括亚硝酸酯类(其例子包括亚硝酸异戊酯)、亚硝酸盐(其例子包括亚硝酸钠或亚硝酸钾)、亚硝酸异戊酯和亚硝基硫酸;重氮化剂更优选为亚硝酸钠、亚硝酸钾和亚硝基硫酸;其中就可稳定且有效率地制备重氮化合物的角度而言,特别优选为亚硝基硫酸。

[0892] 步骤(a)中所使用的酸是指即使该酸不使式(2)表示的杂环胺完全溶解亦可使该杂环胺略微溶解的酸,优选为使氨基化合物完全溶解的酸。作为酸,可使用无机酸及有机酸,而无机酸的例子包括盐酸、磷酸和硫酸,且无机酸优选为磷酸和硫酸,更优选为硫酸。有机酸的例子包括甲酸、乙酸、丙酸和甲磺酸,且有机酸优选为乙酸、丙酸和甲磺酸、更优选为乙酸和丙酸。另外,这些酸可单独使用,或可以其混合物的形式使用。混合酸的例子包括磷酸/乙酸、硫酸/乙酸、甲磺酸/乙酸和乙酸/丙酸,混合酸优选为磷酸/乙酸、硫酸/乙酸、硫酸/乙酸/丙酸和乙酸/丙酸,其中特别优选硫酸/乙酸和乙酸/丙酸。这些混合酸的质量比优选为1/(0.1-20),更优选为1/(0.5-10),更加优选为1/(1-10)。

[0893] 在步骤(a)中,相对于式(2)所示的杂环胺,酸的添加量以质量比计为1倍-100倍,更优选为2倍-50倍,和更加优选为3倍-25倍。当所述质量比为1倍以上时,则可搅拌性改善,可更可靠地衍生出重氮化合物。另一方面,当所述质量比为100倍以下时,则生产率提升而改善经济效益。

[0894] 另外,在步骤(a)中,相对于式(2)所示的杂环胺,重氮化剂的添加量以摩尔比计为1.0倍-20倍,更优选为1.0倍-10倍,和更加优选为1.0倍-5倍。当以摩尔比计重氮化剂相对于氨基化合物的用量为1倍以上时,则可更可靠地衍生出重氮化合物,而当所述用量为20倍以下时,则可抑制重氮化合物因副反应而发生的分解。

[0895] 步骤(a)中的重氮化剂与式(2)所示的杂环胺的混合优选在50℃以下实施,更优选在40℃以下实施,更加优选在30℃以下实施。在高于50℃下制备重氮溶液的过程中,因重氮化剂可能发生分解而令人担忧。使杂环胺衍生为重氮化合物的搅拌时间优选为0.3小时-10

小时,更优选为0.5小时-5小时,和更加优选为1小时-3小时。当搅拌时间为0.3小时以上时,则容易使杂环胺完全地衍生成重氮化合物,而当搅拌时间为10小时以下时,则重氮化合物不易发生分解。另外,混合中使用通常的搅拌器,对搅拌器并无特别限制。搅拌的转数有时可取决于制造设备而不同,但优选为30rpm-300rpm,更优选为40rpm-200rpm,和更加优选为50rpm-200rpm。当搅拌速度以转数计为30rpm以上时,则重氮化合物液体配制物的搅拌效率改善,因此可可靠地进行所期望的反应。

[0896] 对步骤(a)中可混合的溶剂并无特别限制,只要衍生的重氮化合物不发生分解即可。可混合的溶剂的例子包括:诸如己烷、苯和甲苯的烃类溶剂,诸如二乙醚和四氢呋喃的醚类溶剂,诸如丙酮和甲基乙基酮的酮类溶剂,诸如二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、吡咯烷酮和N-甲基-2-吡咯烷酮的酰胺类溶剂,二甲基亚砷、环丁砷、乙腈、和水。

[0897] 步骤(a)中的重氮化合物液体配制物的优选的pH优选为7以下,更优选为5以下,和更加优选为3以下。当步骤(a)中的重氮化合物液体配制物的pH高于7时,则因衍生出的重氮化合物可能发生分解而令人担忧。

[0898] 接着,对本发明的步骤(b)进行详细说明。

[0899] 步骤(b)是将上述步骤(a)中所获得的反应产物与式(3)所示的化合物混合来进行反应、以及获得已溶解至少一部分由该反应所生成的且由式(1)所示的偶氮化合物的溶液的步骤。

[0900] 在本说明书中,已溶解至少一部分该偶氮化合物的溶液称为“偶氮化合物溶解溶液”。

[0901] 偶氮化合物溶解溶液的制备方法的例子包括

[0902] (I)包括以下步骤的获得偶氮化合物溶解溶液的方法:通过将步骤(a)中所获得的反应产物与由式(3)所表示的化合物混合来进行偶合反应,以及作为所述反应的结果,将沉淀出来的由式(1)所表示的偶氮颜料溶解于溶剂中;以及

[0903] (II)包括以下步骤的获得偶氮化合物溶解溶液的方法:通过以使偶合反应所获得的且由式(1)所表示的化合物的至少一部分溶解于反应溶液中的方式实施该偶合反应、以及将所得反应溶液直接用作偶氮化合物溶解溶液的方法,或者

[0904] 包括以下步骤的获得偶氮化合物溶解溶液的方法:将由此获得的偶氮化合物溶解溶液应用于以下将详述的步骤(c)中,使由此所获得的(结晶的)偶氮颜料进一步溶解于溶剂中。

[0905] 在类型(I)及类型(II)之中的任一类型中,对步骤(a)中所获得的重氮化合物液体配制物与由式(3)所示的化合物混合的方法均无特别限制,但优选使式(3)所示的化合物溶解于溶剂中并将所得的溶液添加到该液体配制物中,更优选向步骤(a)中所获得的重氮化合物液体配制物中添加式(3)所示的化合物的溶液。

[0906] 另外,在步骤(b)中,相对于由式(3)所表示的化合物,在步骤(a)中获得的重氮化合物液体配制物中的重氮化合物的量优选为相对于由式(3)所表示的化合物的偶合位0.8当量-3当量,更优选为相对于偶合位0.9当量-2当量,更加优选为相对于偶合位0.95当量-1.5当量。当所述量为0.8当量以上时,可抑制具有未反应偶合位的偶合成分的残存,而当所述量为3当量以下时,可抑制未反应的重氮化合物的残存,因此所述数量范围更为经济。

[0907] 与此同时,在类型(II)中,因在步骤(b)中已溶解了至少一部分由式(1)所表示的

偶氮化合物,故偶合反应更顺利地地进行,从而可制造纯度高的偶氮化合物。认为原因如下。因为有2个偶合位,因此例如仅1个偶合位进行反应而形成反应中间体。当该反应中间体在反应体系中沉淀出来时,则第2个偶合反应的反应速度变慢。另一方面,因重氮化合物不稳定,故因若经过长时间则可能发生分解而令人担忧。因此,重要的是使偶合反应迅速地进行,因此在步骤(b)中不生成沉淀物的类型(II)的制备方法更适合于制造高纯度的颜料。

[0908] 在步骤(b)中,偶合成分可不使用溶剂进行添加,但是优选该偶合成分与溶剂混合进行添加。在步骤(b)中,当偶合成分中使用溶剂时,对溶剂并无特别限制,但优选为如下的溶剂:其允许使用类型(II),即通过该溶剂可获得已溶解至少一部分反应后生成的且由通式(1)所表示的偶氮化合物的溶液。

[0909] 在类型(I)的情况下,即,当使颜料沉淀出来时,作为溶剂的例子,可使用水、有机酸、无机酸和有机溶剂,特别优选有机溶剂,且优选该溶剂在反应期间不会产生液体分离现象并用所述溶剂能提供均匀溶液。其例子包括:水,诸如甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、叔丁醇和戊醇的醇类有机溶剂,诸如丙酮和甲基乙基酮的酮类有机溶剂,诸如乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、丙二醇、二丙二醇、和1,3-丙二醇的二醇类有机溶剂,诸如乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚和乙二醇二乙醚的醚类有机溶剂,四氢呋喃,二噁烷,和乙腈等。这些溶剂亦可为其中2种以上的混合溶液。

[0910] 该溶剂优选为极性参数(ET)值为40以上的有机溶剂。在这些之中,该有机溶剂可以是一个溶剂分子中具有2个以上羟基的二醇类溶剂、碳原子数为3个以下的醇类溶剂、或者总碳数为5个以下的酮类溶剂,优选为碳原子数为2个以下的醇溶剂(例如甲醇和乙二醇)和总碳数为4个以下的酮类溶剂(例如丙酮和甲基乙基酮)。另外,在有机溶剂中亦包括这些溶剂的混合溶剂。

[0911] 另外,在类型(II)的情况下,即,当以由式(1)所表示的化合物的至少一部分溶解于反应溶液中的方式进行偶合反应时,溶剂的例子包括:诸如甲醇、异丙醇、和乙二醇的醇类溶剂,诸如丙酮和甲基乙基酮的酮类溶剂,诸如乙酸、丙酸和甲磺酸的有机酸溶剂,诸如硫酸、盐酸和磷酸的无机酸溶剂,诸如二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、吡咯烷酮和N-甲基-2-吡咯烷酮的酰胺类溶剂,二甲基亚砷,环丁砷,和乙腈。在这些之中,优选为诸如丙酮和甲基乙基酮的酮类溶剂,诸如乙酸、丙酸和甲磺酸的有机酸溶剂,和诸如硫酸、盐酸、和磷酸的无机酸溶剂;更优选为有机酸或无机酸的酸性溶剂;最优选乙酸、甲磺酸、磷酸、和硫酸。另外,上述溶剂的混合溶剂亦适合。

[0912] 尤其在类型(II)的情况下,在步骤(b)中,优选将使偶合成分溶解或悬浮于酸性溶剂中而获得的酸性溶液、与步骤(a)中所获得的反应产物混合。尤其优选,酸性溶剂是含有乙酸及硫酸之中至少一种的溶剂。

[0913] 在类型(I)及类型(II)的任一类型中,基于偶合成分,优选溶剂的添加量以质量比计优选为0.5倍-200倍,更优选为1倍-100倍,更加优选为1倍-50倍。对于基于偶合成分的溶剂的优选添加量,当所述质量比未满足0.5倍时,则难以于制备机器中对偶合成分与溶剂进行搅拌,所期望的反应不会进行。另外,若所述质量比大于200倍的情况则不经济。

[0914] 当偶氮化合物溶解溶液的制备方法为类型(I)时或者当偶氮化合物溶解溶液的制备方法为类型(II)且使偶氮颜料(该偶氮颜料是将已溶解至少一部分式(1)所示化合物的偶合反应溶液应用于步骤(c)而获得的)进一步溶解于溶剂来制备偶氮化合物溶解溶液时,

对于用以溶解所获得的偶氮颜料的溶剂并无特别限制,只要该溶剂可溶解至少一部分偶氮颜料即可,但其例子包括如前在类型(II)中所述的溶剂的优选例子。

[0915] 对于在步骤(b)中所获得的偶氮化合物溶解溶液,相对于由步骤(b)所生成的偶氮化合物的总量(溶解于偶氮化合物溶解溶液中的由式(1)所表示的偶氮化合物、与从偶氮化合物溶解溶液中沉淀出来的由式(1)所表示的偶氮颜料的总和),溶解于偶氮化合物溶解溶液中的由式(1)所表示的偶氮化合物的比例优选为50%质量以上、更优选75%质量以上、更加优选90%质量以上、和最优选100%质量(由步骤(b)所生成的偶氮化合物完全溶解于反应溶液中的状态),因此颜料的粒径具有进一步降低的倾向。

[0916] 在步骤(b)中,步骤(a)的重氮化合物液体配制物与偶合成分优选在50℃以下、更优选在30℃以下、更加优选在25℃以下的温度下进行混合。当混合温度为50℃以上时,则因在步骤(a)中衍生出的重氮化合物、以及所生成的由式(1)所表示的偶氮化合物发生分解而令人担忧。另外,在混合中可使用通常的搅拌器,对搅拌器并无特别的限制。搅拌的转数有时可视制造设备而不同,但优选为30rpm-300rpm,更优选为40rpm-200rpm、和更加优选50rpm-200rpm。当搅拌速度以转数计为30rpm以下时,则混合溶液的搅拌效率变差,因此不能进行所期望的反应。步骤(b)中的搅拌时间优选为0.1小时-10小时,更优选为0.3小时-5小时,和更加优选为0.3小时-3小时。当搅拌时间未满足0.1小时时,则难以完全衍生成颜料,而当搅拌时间长于10小时时,则因由式(1)所表示的偶氮化合物可能发生分解而令人担忧。

[0917] 接着,对本发明的步骤(c)进行详细说明。

[0918] 步骤(c)是将步骤(b)中所获得的偶氮化合物溶解溶液与对该偶氮化合物具有低溶解度的不良溶剂混合、而使颜料进行结晶的步骤。对步骤(b)中所获得的偶氮化合物溶解溶液与不良溶剂混合的方法并无特别限制,但优选将步骤(b)中所获得的偶氮化合物溶解溶液添加至不良溶剂中,此时优选不良溶剂处于搅拌的状态。

[0919] 搅拌速度优选为100rpm-10000rpm、更优选为150rpm-8000rpm、特别优选为200rpm-6000rpm。对于所述添加,亦可使用泵等。在这种情况下,可使用液内添加或液外添加,但更优选为液内添加。另外,优选利用泵并经由供给管向液体内部连续供给。

[0920] 对不良溶剂并无特别限制,但优选不良溶剂中由式(1)所表示的偶氮化合物的溶解度为1g/L以下,更优选不良溶剂中由式(1)所表示的偶氮化合物的溶解度为0.1g/L以下。该溶解度亦可为当在酸或碱的存在下偶氮化合物溶解时的溶解度。对于步骤(b)中所获得的偶氮化合物溶解溶液与不良溶剂之间的相容性或均匀混合性,基于偶氮化合物在良好溶剂中的溶解量,优选该偶氮化合物在不良溶剂中的溶解量为30质量%以上,和更优选为50质量%以上。在本说明书中,溶解度是指25℃下的溶解度。

[0921] 不良溶剂的例子包括:诸如水、盐酸、氨水和氢氧化钠水溶液的含水溶剂,诸如甲醇、乙醇、异丙醇和1-甲氧基-2-丙醇的醇类溶剂,诸如乙二醇和二乙二醇的二醇类溶剂,诸如丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮和环己酮的酮化合物溶剂,诸如二乙醚和四氢呋喃的醚类溶剂,诸如己烷、苯和甲苯的烃类溶剂,诸如乙腈的腈类溶剂,诸如二氯甲烷和三氯乙烯的卤素类溶剂,和诸如乙酸乙酯、乳酸乙酯、和乙酸2-(1-甲氧基)丙酯的酯类溶剂;且该不良溶剂优选为诸如水、盐酸、氨水和氢氧化钠水溶液的含水溶剂,诸如甲醇、乙醇、异丙醇和1-甲氧基-2-丙醇的醇类溶剂,诸如乙二醇和二乙二醇的二醇类溶剂,和诸如丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮和环己酮的酮化合物溶剂;更优选为诸如水和氨水的含水溶剂、具有1-

3个碳原子的醇溶剂、以及具有1-6个碳原子的二醇类溶剂。另外,上述溶剂的混合溶剂亦适合。不良溶剂最优选为选自水、具有1-3个碳原子的醇及具有1-6个碳原子的二醇中的1种以上的溶剂。

[0922] 在本发明的方面中,在步骤(b)中所获得的偶氮化合物溶解溶液处于偶氮化合物完全溶解于反应溶液中的状态,且优选碳原子为1-3个的醇(优选甲醇)作为不良溶剂与该偶氮化合物溶解溶液进行混合。通过由此方面制备的粗偶氮颜料,可高效率地获得最终期望的小粒径的 ζ 型晶形偶氮颜料。

[0923] 步骤(b)中所获得的偶氮化合物溶解溶液与不良溶剂之间的混合比以体积比计优选为1/50至2/3、更优选为1/40至1/2、特别优选为1/20至1/2。当所述体积比为2/3以下时,则颜料充分结晶,反应产率上升,而当所述体积比为1/50以上,则生产率提升,这是经济的。

[0924] 对步骤(b)中所获得的偶氮化合物溶解溶液与不良溶剂混合的温度并无特别限制,但优选在-10℃至50℃下进行混合,更优选在-5℃至30℃下进行混合、和最优选在-5℃至15℃下进行混合。

[0925] 在将步骤(b)中所获得的偶氮化合物溶解溶液与不良溶剂混合的过程中,通过调节雷诺数可控制沉淀出来生成的有机纳米粒子的粒径。此处,雷诺数是表示流体流动状态的无因次数,且由以下公式表示。

[0926] 公式(1): $Re = \rho UL / \mu$

[0927] (在公式(1)中, Re 表示雷诺数, ρ 表示步骤(b)中所获得的偶氮化合物溶解溶液的密度[kg/m^3], U 表示偶氮化合物溶解溶液与不良溶剂汇合时的相对速度[m/s], L 表示偶氮化合物溶解溶液与不良溶剂汇合位置的流动通道或供给口的等效直径[m], μ 表示偶氮化合物溶解溶液的黏度系数[$\text{Pa} \cdot \text{s}$].)

[0928] 等效直径 L 是指当设想相当于具有任意横截面形状的管的开口直径或流动通道的圆管时的等效圆形管的直径。等效直径 L 由下述公式(2)表示,其中将管的横截面面积设为 A 且将管的湿周长度(周长)或流动通道的外周长设为 p 。

[0929] 公式(2): $L = 4A / p$

[0930] 偶氮化合物溶解溶液与不良溶剂汇合时的相对速度 U 被定义为在与两个液体彼此汇合位置的表面相垂直方向上的相对速度。即,例如当向静止的不良溶剂中注入偶氮化合物溶解溶液来混合时,从供给入口注入的速度与相对速度 U 相同。对相对速度 U 的值并无特别限制,但例如优选设定为0.5m/s-100m/s、和更优选设定为1.0m/s-50m/s。

[0931] 偶氮化合物溶解溶液的密度 ρ 为根据所选择的材料的种类来决定的值,但 ρ 例如是0.8 kg/m^3 -2.0 kg/m^3 是切合实际的。另外,偶氮化合物溶解溶液的黏度系数 μ 亦为根据所选择的材料和环境温度等来决定的值,例如优选为0.5 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ -100 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ 的值、和更优选为1.0 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ -50.0 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ 的值。

[0932] 如果雷诺数的值较小,则可能形成层流;而如果雷诺数的值较大,则可能形成湍流。例如,能够通过将雷诺数调节到60以上来控制并获得颜料纳米粒子的粒径,优选将雷诺数调节到100以上,更优选调节到150以上。对雷诺数并无特别上限,通过将雷诺数调节并控制在例如100000以下的范围内,则可控制并获得具有所期望的平均粒径的颜料粒子。在这种情况下,在上述范围内,通常通过提高雷诺数可控制并获得粒径更小的颜料粒子。

[0933] 利用透射式显微镜观察由本发明的制备方法所获得的粗偶氮颜料粒子的初级粒

子时,长轴方向的长度优选为1nm-1 μ m、更优选为5nm-700nm、更加优选为10nm-500nm、特别优选为10nm-300nm。

[0934] 与此同时,关于颜料粒子的粒径,存在一种通过测量技术对粒径进行数字化并以一组粒子的平均粒径表达粒径的方法,经常使用的粒径的例子包括:表示分布最大值的众数直径、相当于积分分布曲线的中值的中值粒径、各种平均直径(数量平均、长度平均、面积平均、质量平均、和体积平均等)等,且在本发明中,平均粒径是指数量平均粒径,除非另有说明。

[0935] 颜料粒子粒径的测定方法的例子包括:显微镜法、质量法、光散射法、光遮蔽法、电阻法、声学法、和动态光散射法,特别优选显微镜法和动态光散射法。在显微镜法中所使用的显微镜的例子包括扫描式电子显微镜和透射式电子显微镜等。利用动态光散射法的粒子测量装置的例子包括Nikkiso有限公司制造的Nanotracer UPA-EX150、和Otsuka Electronics有限公司制造的动态光散射亮度计DLS-7000系列等。

[0936] 颜料粒子的上述优选的平均粒径可通过适宜地调节(1)步骤(c)中的温度、(2)不良溶剂中偶氮化合物的溶解度、和(3)搅拌速度(或雷诺数)来获得。

[0937] 在使粗偶氮颜料微粒子沉淀出来而制备液体分散体的过程中,偶氮化合物溶解溶液及不良溶剂之中的至少任一种可含有分散剂。在这种情况下,优选偶氮化合物溶解溶液中含有分散剂。分散剂具有如下的作用:(1)迅速地吸附于所沉淀出来的颜料表面,而形成微细的纳米粒子,及(2)防止这些粒子再次聚集。

[0938] 作为分散剂,例如可使用阴离子性、阳离子性、两性、或非离子性的低分子分散剂或聚合物分散剂。

[0939] 作为聚合物分散剂,其质量平均分子量优选为1,000-500,000、更优选为10,000-500,000、和最优选为10,000-100,000。

[0940] 其具体的例子包括聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯醇、聚乙烯甲醚、聚乙二醇、聚丙二醇、聚丙烯酰胺、乙烯醇-乙酸乙烯酯共聚物、部分缩甲醛化的聚乙烯醇、部分缩丁醛化的聚乙烯醇、乙烯基吡咯烷酮-乙酸乙烯酯共聚物、聚氧化乙烯/氧化丙烯嵌段共聚物、聚丙烯酸酯、聚乙烯硫酸盐、聚(4-乙烯基吡啶)盐、聚酰胺、聚烯丙基胺盐、缩合萘磺酸盐、纤维素衍生物、和淀粉衍生物等等。另外,还可以使用天然聚合物,如藻酸盐、明胶、白蛋白、酪蛋白、阿拉伯胶、黄蓍胶和木素磺酸盐。在它们之中,优选聚乙烯吡咯烷酮。这些聚合物化合物可单独使用、或将其中2种以上组合使用,亦可通过结合低分子量的分散剂而使用。关于用于颜料分散的分散剂,在“颜料分散稳定化与表面处理技术评价(Dispersion Stabilization of Pigment and Surface Treatment Technique Evaluation)”(国际化学信息日本协会(Japan Association for International Chemical Information),2001年12月发行)的第29-46页中有详细记载。

[0941] 阴离子性分散剂(阴离子表面活性剂)的例子包括N-酰基-N-烷基牛磺酸盐、脂肪酸盐、烷基磺酸盐、烷基苯磺酸盐、烷基萘磺酸盐、二烷基磺基琥珀酸盐、烷基膦酸盐、萘磺酸甲醛缩合物、和聚氧乙烯烷基磺酸盐等。在它们之中,优选N-酰基-N-烷基牛磺酸盐。作为N-酰基-N-烷基牛磺酸盐,优选在日本专利申请未审公开号H3-273067中所记载的那些。这些阴离子性分散剂可单独使用、或将其中2种以上组合使用。

[0942] 阳离子性分散剂(阳离子表面活性剂)的例子包括:季铵盐、烷氧基化多胺、脂肪族

胺聚二醇醚、脂肪族胺、由脂肪族胺与脂肪族醇衍生出的二胺及多胺、由脂肪族酸衍生出的咪唑啉及这些阳离子性物质的盐。这些阳离子性分散剂可单独使用、或将其中2种以上组合使用。

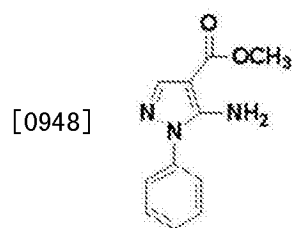
[0943] 两性分散剂是在分子内同时具有在阴离子性分散剂的分子内所具有的阴离子基团部分、和在阳离子性分散剂的分子内所具有的阳离子基团部分的分散剂。

[0944] 非离子性分散剂(非离子表面活性剂)的例子包括:聚氧乙烯烷基醚、聚氧乙烯烷基芳基醚、聚氧乙烯脂肪酸酯、脱水山梨醇脂肪酸酯、聚氧乙烯脱水山梨醇脂肪酸酯、聚氧乙烯烷基胺、和甘油脂肪酸酯等。其中,优选聚氧乙烯烷基芳基醚。这些非离子性分散剂可单独使用、或将其中2种以上组合使用。

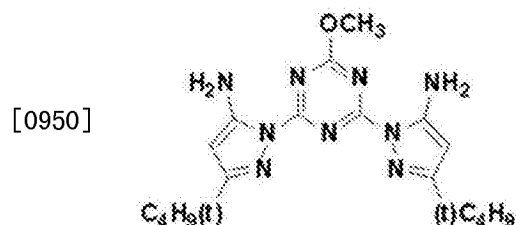
[0945] 分散剂的含量基于100质量份颜料优选在0.1质量份-1000质量份的范围内,更优选在1质量份-500质量份的范围内,和更加优选在5质量份-200质量份的范围内。另外,分散剂可单独使用,或可将其中多种组合使用。

[0946] 由式(1)所示的偶氮颜料亦可由以下的方法来制备。即,将由下式(2)所示的杂环胺改性为重氮盐、以及随后与由下式(3)所示的化合物进行偶合反应,由此可制备由式(1)所示的偶氮颜料。

[0947] 式(2)



[0949] 式(3)



[0951] 本发明的偶氮颜料可由例如如下方式来合成:使由已知方法利用式(2)的重氮成分而制备得到的重氮盐与式(3)的偶合成分进行偶氮偶合反应。

[0952] 重氮盐的制备及偶合反应可由常规方法来进行。

[0953] 对于式(2)的重氮盐的制备,可应用例如通过在含有酸(例如盐酸、硫酸、磷酸、乙酸、丙酸、甲磺酸、和三氟甲磺酸等)的反应介质中使用亚硝鎗离子源(例如亚硝酸、亚硝酸盐或亚硝基硫酸)来调节重氮盐的常规方法。

[0954] 更优选的酸的例子包括单独使用或组合使用的乙酸、丙酸、甲磺酸、磷酸和硫酸的情况,其中特别优选为磷酸、或乙酸与硫酸组合使用的体系。

[0955] 作为反应介质(溶剂)的优选例子,优选使用有机酸和无机酸,特别优选磷酸、硫酸、乙酸、丙酸和甲磺酸,其中优选乙酸和/或丙酸。

[0956] 作为亚硝鎗离子源的优选例子,在上述优选含有酸的反应介质中使用亚硝基硫酸是稳定的,并且另外可有效制备重氮盐。

[0957] 基于式(2)的重氮成分的用量,溶剂的使用量优选为0.5质量倍-50质量倍,更优选为1质量倍-20质量倍,特别优选为3质量倍-10质量倍。

[0958] 在本发明中,式(2)的重氮成分可根据重氮成分的种类处于分散于溶剂中的状态,或处于溶解溶液的状态。

[0959] 相对于重氮成分,亚硝鎓离子源的使用量优选为0.95当量-5.0当量,更优选为1.00当量-3.00当量,特别优选为1.00当量-1.10当量。

[0960] 反应温度优选为-15℃至30℃、最优选为-10℃至10℃、更加优选为-5℃至5℃。在低于-10℃时,则反应速度显著变慢,合成所需要的时间显著变长,这并不经济,而当在超过30℃的高温下进行合成时,则副产物的生成量增加,这不优选。

[0961] 反应时间优选为30分钟-300分钟,最优选为30分钟-200分钟,更加优选为30分钟-150分钟。

[0962] 偶合反应可在酸性反应介质至碱性反应介质中进行,但是对于本发明的偶氮颜料而言优选在酸性反应介质至中性反应介质中进行,而且尤其是在酸性反应介质中进行偶合反应时可通过抑制重氮盐的分解而使这些组分高效率地衍生成偶氮颜料。

[0963] 作为反应介质(溶剂)的优选例子,可使用有机酸、无机酸、和有机溶剂,特别优选有机溶剂,且优选在反应期间不会出现液体分离现象且用所述溶剂能提供均匀溶液的溶剂。其例子包括:诸如甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、叔丁醇和戊醇的醇类有机溶剂,诸如丙酮和甲基乙基酮的酮类有机溶剂,诸如乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、丙二醇、二丙二醇和1,3-丙二醇的二醇类有机溶剂,诸如乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚和乙二醇二乙醚的醚类有机溶剂,四氢呋喃,二噁烷,和乙腈等。这些溶剂亦可为其中2种以上的混合溶液。

[0964] 该溶剂优选为极性参数(ET)值为40以上的有机溶剂。在这些之中,该溶剂可以是在一个溶剂分子中具有2个以上羟基的二醇类溶剂、或者碳原子数为3个以下的醇类溶剂,优选为碳原子数为2个以下的醇溶剂(例如甲醇和乙二醇)。另外,在有机溶剂中亦包括这些溶剂的混合溶剂。

[0965] 基于式(3)所示的偶合成分的用量,溶剂的使用量优选为1质量倍-100质量倍,更优选为1质量倍-50质量倍,和更加优选为2质量倍-10质量倍。

[0966] 在本发明中,形成式(1)的偶合成分可根据偶合成分的种类处于分散于溶剂中的状态,或处于溶解溶液的状态。

[0967] 对于偶合成分的使用量,优选每偶氮偶合部分,重氮成分为0.95当量-5.0当量,更优选为1.00当量-3.00当量,和特别优选为1.00当量-1.50当量。

[0968] 反应温度优选为-30℃至30℃、更优选为-15℃至10℃,和更加优选为-10℃至5℃。在低于-30℃时,反应速度显著变慢,合成所需要的时间显著变长,这并不经济,而当在超过30℃的高温下进行合成时,副产物的生成量增加,这不优选。

[0969] 反应时间优选为30分钟-300分钟、更优选为30分钟-200分钟,和更加优选为30分钟-150分钟。

[0970] 在本发明的偶氮颜料的合成方法中,可将这些反应所获得的产物(粗偶氮颜料)通过有机合成反应的通常后处理方法进行处理,然后经纯化或不经纯化使用。

[0971] 即,例如从反应体系中分离出的产物可不经纯化使用,或者通过实施单独或组合的诸如重结晶和成盐等的纯化操作而使用。

[0972] 另外,在反应完成后,反应溶剂可以通过蒸馏除去或者不通过蒸馏除去,反应溶液可通过将反应溶剂倒出至水或冰中而进行中和或者不进行中和,并且利用有机溶剂/水溶液而分离出或萃取出的产物可不经纯化使用,或者在实施单独或组合的诸如重结晶、结晶和成盐等的纯化操作后使用。

[0973] 更详细地对本发明的偶氮颜料组合物的合成方法进行说明。

[0974] 本发明的偶氮颜料的制备方法包括:在通过使式(2)所示的杂环胺改性成重氮盐而获得的重氮化合物与式(3)所示的化合物之间进行的偶合反应中,在有机溶剂中溶解式(3)所示的化合物,然后进行偶合反应。

[0975] 将式(2)所示的杂环胺改性成重氮盐的反应可例如通过在诸如硫酸、磷酸和乙酸的酸性溶剂中使杂环胺与诸如亚硝酸钠和亚硝基硫酸的试剂在15℃以下的温度下反应10分钟-6小时左右来进行。偶合反应优选通过使在上述方法中获得的重氮盐与由式(3)所示的化合物在40℃以下、优选为在15℃以下反应10分钟-12小时左右来进行。

[0976] 上述互变异构现象和/或结晶多晶型现象可由偶合反应期间的制备条件来控制。作为制备 ζ 型晶体(其是更优选的类型)的方法,例如优选使用包括以下步骤的本发明的方法:使式(3)所示的化合物在有机溶剂中溶解一次,然后进行偶合反应。在这种情况下可使用的有机溶剂的例子包括醇溶剂。作为醇溶剂的例子,优选为甲醇、乙醇、异丙醇、乙二醇、和二乙二醇等,其中特别优选甲醇。

[0977] 本发明偶氮颜料的其它制备方法包括:在通过使式(2)所示的杂环胺改性成重氮盐而获得的重氮化合物与式(3)所示的化合物之间进行的偶合反应中,在极性非质子性溶剂的存在下进行偶合反应。

[0978] 甚至通过在极性非质子性溶剂的存在下进行偶合反应的方法,亦可有效率地制备 ζ 型晶体。极性非质子性溶剂的例子包括:N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、二甲基亚砷、四甲基脲、及它们的混合溶剂等。当使用这些溶剂时,式(3)的化合物可完全溶解于溶剂中,亦可不完全溶解。

[0979] 通过上述制备方法,能以粗偶氮颜料形式获得式(1)所表示的化合物;且当使用该化合物作为本发明的颜料时,优选进行后处理。该后处理方法的例子包括:利用研磨处理(如溶剂盐研磨、盐研磨、干式研磨、溶剂研磨和酸糊化)和溶剂加热处理等的颜料粒子控制步骤;以及利用树脂、表面活性剂及分散剂等实施表面处理的步骤。

[0980] (溶剂盐研磨)

[0981] 优选使本发明由式(1)所示的化合物进行溶剂盐研磨。

[0982] 溶剂盐研磨的例子包括将粗偶氮颜料、无机盐、及不溶解所述粗偶氮颜料的有机溶剂加入至捏合机器中、并在其中进行捏合研磨的方法。水溶性无机盐可适宜地用作无机盐,优选使用例如诸如氯化钠、氯化钾和硫酸钠的无机盐。另外,更优选使用平均粒径为0.5 μm -50 μm 的无机盐。该无机盐的使用量,基于粗偶氮颜料的用量,优选为3质量倍-20质量倍,更优选为5质量倍-15质量倍。含水有机溶剂可适宜地用作有机溶剂;由于溶剂因捏合时的温度上升而容易蒸发,所以就安全性的角度而言,优选为具有高沸点温度的溶剂。这种有机溶剂的例子包括:二乙二醇、甘油、乙二醇、丙二醇、液体聚乙二醇、液体聚丙二醇、2-(甲氧基甲氧基)乙醇、2-丁氧基乙醇、2-(异戊氧基)乙醇、2-(己氧基)乙醇、二乙二醇单甲醚、二乙二醇单乙醚、二乙二醇单丁醚、三乙二醇、三乙二醇单甲醚、1-甲氧基-2-丙醇、1-乙氧基-

2-丙醇、二丙二醇、二丙二醇单乙醚、二丙二醇单甲醚、二丙二醇或它们的混合物。该水溶性有机溶剂的使用量,基于粗偶氮颜料的用量,优选为0.1质量倍-5质量倍。捏合温度优选为20℃-130℃、特别优选为40℃-110℃。作为捏合机器,例如可使用捏合机或混合碾压机等。

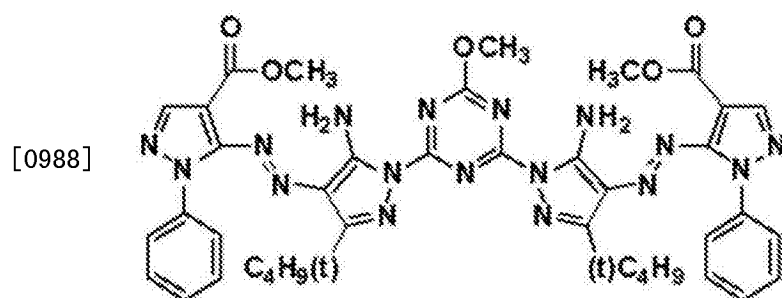
[0983] [η型晶形偶氮颜料的合成]

[0984] 以下,对式(1)所示的η型晶形偶氮颜料的合成进行详细说明。

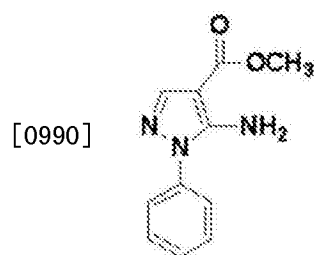
[0985] 由式(1)所表示的η型晶形偶氮颜料(以下,有时简称为“偶氮颜料”或“颜料”)可由下述的制备方法来合成。

[0986] 本发明的制备方法优选包括使由下述式(2)所示的杂环胺衍生出的重氮盐、与由下式(3)所示的化合物进行偶氮偶合反应的步骤。

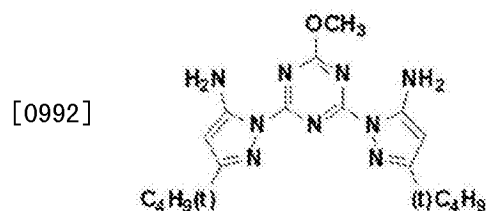
[0987] 式(1)



[0989] 式(2)



[0991] 式(3)



[0993] 以下,对本发明的制备方法进行详细说明。

[0994] 本发明偶氮颜料的制备方法优选包括获得粗偶氮颜料的步骤、及使粗偶氮颜料进行溶剂处理来使粗偶氮颜料转变成η型晶形偶氮颜料的步骤。

[0995] 粗偶氮颜料的制备方法优选包括:(a)使重氮化剂与式(2)所示的杂环胺混合的步骤;和(b)将步骤(a)中获得的反应产物与式(3)所示的化合物混合来进行反应以及获得已溶解至少一部分该反应所生成的且由式(1)所示的偶氮化合物的溶液的步骤;且更优选该方法还包括(c)通过将步骤(b)中所获得的溶液与对于式(1)所示的偶氮化合物而言的不良溶剂混合、而使式(1)所示的颜料进行结晶的步骤。

[0996] 在步骤(b)中,当偶氮化合物溶解的比例高时,则产率变高,这是优选的。

[0997] 对本发明的步骤(a)进行详细说明。

[0998] 在步骤(a)中,通过使重氮化剂与式(2)所示的杂环胺混合而使式(2)所示的杂环胺与重氮化剂反应,衍生出重氮化合物。该反应优选在含有酸的介质中进行。本说明书中,将含有该重氮化合物的液体称为“重氮化合物液体配制物”。对式(2)所示的杂环胺与酸及重氮化剂混合的方法并无特别限制,但优选向式(2)所示的杂环胺与酸的溶液中添加重氮化剂。步骤(a)中的重氮化剂用来将式(2)所示的杂环胺衍生成重氮化合物,对重氮化剂并无限制,只要是具有此种作用即可。重氮化剂的代表性例子包括亚硝酸酯类(其例子包括亚硝酸异戊酯)、亚硝酸盐(其例子包括亚硝酸钠或亚硝酸钾)、亚硝酸异戊酯和亚硝基硫酸,且重氮化剂更优选为亚硝酸钠、亚硝酸钾和亚硝基硫酸;其中就可稳定且有效率地制备重氮化合物的角度而言,特别优选为亚硝基硫酸。

[0999] 步骤(a)中所使用的酸是指即使该酸不使式(2)表示的杂环胺完全溶解亦可使该杂环胺略微溶解的酸,优选为使氨基化合物完全溶解的酸。作为酸,可使用无机酸及有机酸,而无机酸的例子包括盐酸、磷酸和硫酸,且无机酸优选为磷酸和硫酸,更优选为硫酸。有机酸的例子包括甲酸、乙酸、丙酸和甲磺酸,且有机酸优选为乙酸、丙酸和甲磺酸、更优选为乙酸和丙酸。另外,这些酸可单独使用,或可以其混合物的形式使用。混合酸的例子包括磷酸/乙酸、硫酸/乙酸、甲磺酸/乙酸和乙酸/丙酸,混合酸优选为磷酸/乙酸、硫酸/乙酸、硫酸/乙酸/丙酸和乙酸/丙酸,其中特别优选硫酸/乙酸和乙酸/丙酸。这些混合酸的质量比优选为1/(0.1-20),更优选为1/(0.5-10),更加优选为1/(1-10)。

[1000] 在步骤(a)中,相对于式(2)所示的杂环胺,酸的添加量以质量比计为1倍-100倍,更优选为2倍-50倍,和更加优选为3倍-25倍。当所述质量比为1倍以上时,则可搅拌性改善,可更可靠地衍生出重氮化合物。另一方面,当所述质量比为100倍以下时,则生产率提升而改善经济效益。

[1001] 另外,在步骤(a)中,相对于式(2)所示的杂环胺,重氮化剂的添加量以摩尔比计为1.0倍-20倍,更优选为1.0倍-10倍,和更加优选为1.0倍-5倍。当以摩尔比计重氮化剂相对于氨基化合物的用量为1倍以上时,则可更可靠地衍生出重氮化合物,而当所述用量为20倍以下时,则可抑制重氮化合物因副反应而发生的分解。

[1002] 步骤(a)的重氮化剂与式(2)所示的杂环胺的混合优选在50℃以下实施,更优选在40℃以下实施,更加优选在30℃以下实施。在高于50℃的高温下制备重氮溶液的过程中,因重氮化剂可能发生分解而令人担忧。使杂环胺衍生为重氮化合物的搅拌时间优选为0.3小时-10小时,更优选为0.5小时-5小时,和更加优选为1小时-3小时。当搅拌时间为0.3小时以上时,则容易使杂环胺完全地衍生成重氮化合物,而当搅拌时间为10小时以下时,则重氮化合物不易发生分解。另外,混合中可使用通常的搅拌器,对搅拌器并无特别限制。搅拌的转数有时取决于制造设备而可不同,但优选为30rpm-300rpm,更优选为40rpm-200rpm,和更加优选为50rpm-200rpm。当搅拌速度以转数计为30rpm以上时,则重氮化合物液体配制物的搅拌效率改善,因此可可靠地进行所期望的反应。

[1003] 对步骤(a)中混合的溶剂并无特别限制,只要衍生的重氮化合物不会发生分解即可。可混合的溶剂的例子包括:诸如己烷、苯和甲苯的烃类溶剂,诸如二乙醚和四氢呋喃等醚类溶剂,诸如丙酮和甲基乙基酮的酮类溶剂,诸如二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、吡咯烷酮和N-甲基-2-吡咯烷酮的酰胺类溶剂,二甲基亚砷、环丁砷、乙腈、和水。

[1004] 步骤(a)中的重氮化合物液体配制物的优选的pH优选为7以下,更优选为5以下,和

更加优选为3以下。当步骤(a)中的重氮化合物液体配制物的pH高于7时,则因衍生出的重氮化合物可能发生分解而令人担忧。

[1005] 接着,对本发明的步骤(b)进行详细说明。

[1006] 步骤(b)是将上述步骤(a)中所获得的反应产物与式(3)所示的化合物混合来进行反应、以及获得已溶解至少一部分由该反应所生成的且由式(1)所示的偶氮化合物的溶液的步骤。

[1007] 在本说明书中,已溶解至少一部分该偶氮化合物的溶液称为“偶氮化合物溶解溶液”。

[1008] 偶氮化合物溶解溶液的制备方法的例子包括

[1009] (I)包括以下步骤的获得偶氮化合物溶解溶液的方法:通过将步骤(a)中所获得的反应产物与由式(3)所表示的化合物混合来进行偶合反应,以及作为所述反应的结果,将沉淀出来的由式(1)所表示的偶氮颜料溶解于溶剂中;以及

[1010] (II)包括以下步骤的获得偶氮化合物溶解溶液的方法:通过以使偶合反应所获得的且由式(1)所表示的化合物的至少一部分溶解于反应溶液中的方式实施该偶合反应,以及将所述反应溶液直接用作偶氮化合物溶解溶液,或者

[1011] 包括以下步骤的获得偶氮化合物溶解溶液的方法:将由此获得的偶氮化合物溶解溶液应用于以下将详述的步骤(c)中,使由此所获得的(结晶的)偶氮颜料进一步溶解于溶剂中。

[1012] 在类型(I)及类型(II)之中的任一类型中,对步骤(a)中所获得的重氮化合物液体配制物与偶合成分混合的方法均无特别限制,但更优选使偶合成分的一部分或全部溶解于溶剂中并将所得的溶液添加到该液体配制物中,或者将偶合成分以固体形式添加至步骤(a)中所获得的重氮化合物液体配制物中。

[1013] 另外,在步骤(b)中,相对于由式(3)所表示的化合物,在步骤(a)中获得的重氮化合物液体配制物中的重氮化合物的量优选为相对于由式(3)所表示的化合物的偶合位0.8当量-3当量,更优选为相对于偶合位0.9当量-2当量,更加优选为相对于偶合位0.95当量-1.5当量。当所述量为0.8当量以上时,可抑制具有未反应偶合位的偶合成分的残存,而当所述量为3当量以下时,可抑制未反应的重氮化合物的残存,因此所述数量范围更为经济。

[1014] 与此同时,在类型(II)中,因在步骤(b)中已溶解了至少一部分由式(1)所表示的偶氮化合物,故偶合反应更顺利地,从而可制造纯度高的偶氮化合物。认为原因如下。因为有2个偶合位,因此例如仅1个偶合位进行反应而形成反应中间体。当该反应中间体在反应体系中沉淀出来时,则第2个偶合反应的反应速度变慢。另一方面,因重氮化合物不稳定,故因若经过长时间则可能发生分解而令人担忧。因此,重要的是使偶合反应迅速地进行,因此在步骤(b)中不生成沉淀物的类型(II)的制备方法更适用于制造高纯度的颜料。

[1015] 在步骤(b)中,偶合成分可不使用溶剂进行添加,但是优选该偶合成分与溶剂混合进行添加。在步骤(b)中,当偶合成分中使用溶剂时,对溶剂并无特别限制,但优选为如下的溶剂:其允许使用类型(II),即通过该溶剂可获得已溶解至少一部分反应后生成的且由通式(1)所表示的偶氮化合物的溶液。

[1016] 在类型(I)的情况下,即,当使颜料沉淀出来时,作为溶剂的例子,可使用水、有机酸、无机酸和有机溶剂,特别优选有机溶剂,且优选该溶剂在反应期间不会产生液体分离现

象并用所述溶剂能提供均匀溶液。其例子包括：水，诸如甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、叔丁醇和戊醇的醇类有机溶剂，诸如丙酮和甲基乙基酮的酮类有机溶剂，诸如乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、丙二醇、二丙二醇、和1,3-丙二醇的二醇类有机溶剂，诸如乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚和乙二醇二乙醚的醚类有机溶剂，四氢呋喃，二噁烷，和乙腈等。这些溶剂亦可为其中2种以上的混合溶液。

[1017] 该溶剂优选为极性参数(ET)值为40以上的有机溶剂。在这些之中，该有机溶剂可以是一个溶剂分子中具有2个以上羟基的二醇类溶剂、碳原子数为3个以下的醇类溶剂、或者总碳数为5个以下的酮类溶剂，优选为碳原子数为2个以下的醇溶剂(例如甲醇和乙二醇)和总碳数为4个以下的酮类溶剂(例如丙酮和甲基乙基酮)。另外，在有机溶剂中亦包括这些溶剂的混合溶剂。

[1018] 另外，在类型(II)的情况下，即，当以由式(1)所表示的化合物的至少一部分溶解于反应溶液中的方式进行偶合反应时，溶剂的例子包括，诸如甲醇、异丙醇、和乙二醇的醇类溶剂，诸如丙酮和甲基乙基酮的酮类溶剂，诸如乙酸、丙酸和甲磺酸的有机酸溶剂，诸如硫酸、盐酸和磷酸的无机酸溶剂，诸如二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、吡咯烷酮和N-甲基-2-吡咯烷酮的酰胺类溶剂，二甲基亚砷，环丁砷，和乙腈。在这些之中，优选为诸如丙酮和甲基乙基酮的酮类溶剂，诸如乙酸、丙酸和甲磺酸的有机酸溶剂，和诸如硫酸、盐酸、和磷酸的无机酸溶剂；更优选为有机酸或无机酸的酸性溶剂，最优选乙酸、甲磺酸、磷酸、和硫酸。另外，上述溶剂的混合溶剂亦适合。

[1019] 尤其在类型(II)的情况下，在步骤(b)中，优选将使偶合成分溶解或悬浮于酸性溶剂中而获得的酸性溶液、与步骤(a)中所获得的反应产物混合，或者不使用溶剂而将偶合成分添加至步骤(a)中所获得的反应产物中。尤其优选，酸性溶剂是含有乙酸及硫酸之中至少一种的溶剂。

[1020] 在类型(I)及类型(II)的任一类型中，基于偶合成分，优选溶剂的添加量以质量比计优选为0.5倍-200倍，更优选为1倍-100倍，更加优选为1倍-50倍。对于基于偶合成分的溶剂的优选添加量，当所述质量比未满足0.5倍时，则难以于制备机器中对偶合成分与溶剂进行搅拌，所期望的反应不会进行。另外，若所述质量比大于200倍的情况则不经济。

[1021] 当偶氮化合物溶解溶液的制备方法为类型(I)时或者当偶氮化合物溶解溶液的制备方法为类型(II)且使偶氮颜料(该偶氮颜料是将已溶解至少一部分式(1)所示化合物的偶合反应溶液应用于步骤(c)而获得的)进一步溶解于溶剂中来制备偶氮化合物溶解溶液时，对于用以溶解所获得的偶氮颜料的溶剂并无特别限制，只要该溶剂可溶解至少一部分偶氮颜料即可，但其例子包括如前在类型(II)中所述的溶剂的优选例子。

[1022] 即使采用类型(I)和类型(II)之中的任一个方法，在步骤(b)中最终所获得的偶氮化合物溶解溶液优选为酸性溶液，特别优选为含有乙酸及硫酸之中至少一种的溶液。

[1023] 对于在步骤(b)中所获得的偶氮化合物溶解溶液，相对于由步骤(b)所生成的偶氮化合物的总量(溶解于偶氮化合物溶解溶液中的由式(1)所表示的偶氮化合物、与从偶氮化合物溶解溶液中沉淀出来的由式(1)所表示的偶氮颜料的总和)，溶解于偶氮化合物溶解溶液中的由式(1)所表示的偶氮化合物的比例优选为50%质量以上、更优选75%质量以上、更加优选90%质量以上、和最优选100%质量(由步骤(b)所生成的偶氮化合物完全溶解于反应溶液中的状态)，因此颜料的粒径具有进一步降低的倾向。另外，若偶氮化合物溶解的比例高，

则产率变高,这是优选的。

[1024] 在步骤(b)中,步骤(a)的重氮化合物液体配制物与偶合成分优选在50℃以下、更优选在30℃以下、更加优选在25℃以下的温度下进行混合。当混合温度为50℃以上时,则因在步骤(a)中衍生出的重氮化合物、以及所生成的由式(1)所表示的偶氮化合物发生分解而令人担忧。另外,在混合中可使用通常的搅拌器,对搅拌器并无特别的限制。搅拌的转数有时可视制造设备而不同,但优选为30rpm-400rpm,更优选为40rpm-300rpm、和更加优选50rpm-200rpm。当搅拌速度以转数计为30rpm以下时,则混合溶液的搅拌效率变差,因此不能进行所期望的反应。步骤(b)中的搅拌时间优选为0.1小时-10小时,更优选为0.3小时-5小时,和更加优选为0.3小时-3小时。当搅拌时间未滿0.1小时时,则难以完全生成颜料,而当搅拌时间长于10小时时,则因由式(1)所表示的偶氮化合物可能发生分解而令人担忧。

[1025] 接着,对本发明的步骤(c)进行详细说明。

[1026] 步骤(c)是将步骤(b)中所获得的偶氮化合物溶解溶液与对该偶氮化合物具有低溶解度的不良溶剂混合、而使颜料进行结晶的步骤。对步骤(b)中所获得的偶氮化合物溶解溶液与不良溶剂混合的方法并无特别限制,但优选将步骤(b)中所获得的偶氮化合物溶解溶液添加至不良溶剂中,此时优选不良溶剂处于搅拌的状态。

[1027] 搅拌速度优选为100rpm-10000rpm、更优选为150rpm-8000rpm、特别优选为200rpm-6000rpm。对于所述添加,亦可使用泵等。在这种情况下,可使用液内添加或液外添加,但更优选为液内添加。另外,优选利用泵并经由供给管向液体内部连续供给。

[1028] 对不良溶剂并无特别限制,但优选不良溶剂中由式(1)所表示的偶氮化合物的溶解度为1g/L以下,更优选不良溶剂中由式(1)所表示的偶氮化合物的溶解度为0.1g/L以下。该溶解度亦可为当在酸或碱的存在下偶氮化合物溶解时的溶解度。对于步骤(b)中所获得的偶氮化合物溶解溶液与不良溶剂之间的相容性或均匀混合性,基于偶氮化合物在良好溶剂中的溶解量,优选该偶氮化合物在不良溶剂中的溶解量为30质量%以上,和更优选为50质量%以上。在本说明书中,溶解度是指25℃下的溶解度。

[1029] 不良溶剂的例子包括:诸如水、盐酸、氨水和氢氧化钠水溶液的含水溶剂,诸如甲醇、乙醇、异丙醇和1-甲氧基-2-丙醇的醇类溶剂,诸如乙二醇和二乙二醇的二醇类溶剂,诸如丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮和环己酮的酮化合物溶剂,诸如二乙醚和四氢呋喃的醚类溶剂,诸如己烷、苯和甲苯的烃类溶剂,诸如乙腈的腈类溶剂,诸如二氯甲烷和三氯乙烯的卤素类溶剂,和诸如乙酸乙酯、乳酸乙酯、和乙酸2-(1-甲氧基)丙酯的酯类溶剂;且该不良溶剂优选为诸如水、盐酸、氨水和氢氧化钠水溶液的含水溶剂,诸如甲醇、乙醇、异丙醇和1-甲氧基-2-丙醇的醇类溶剂,诸如乙二醇和二乙二醇的二醇类溶剂,和诸如丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮和环己酮的酮化合物溶剂;更优选为诸如水和氨水的含水溶剂、具有1-3个碳原子的醇溶剂、以及具有1-6个碳原子的二醇类溶剂。另外,上述溶剂的混合溶剂亦适合。不良溶剂最优选为选自水、具有1-3个碳原子的醇及具有1-6个碳原子的二醇中的1种以上的溶剂。

[1030] 步骤(b)中所获得的偶氮化合物溶解溶液与不良溶剂之间的混合比以体积比计优选为1/50至2/3、更优选为1/40至1/2、特别优选为1/20至1/2。当所述体积比为2/3以下时,则颜料充分结晶,反应产率上升,而当所述体积比为1/50以上,则生产率提升,这是经济的。

[1031] 对步骤(b)中所获得的偶氮化合物溶解溶液与不良溶剂混合的温度并无特别限

制,但优选在 -10°C 至 50°C 下进行混合,更优选在 -5°C 至 30°C 下进行混合、和最优选在 -5°C 至 25°C 下进行混合。

[1032] 在将步骤(b)中所获得的偶氮化合物溶解溶液与不良溶剂混合的过程中,通过调节雷诺数可控制沉淀出来生成的有机纳米粒子的粒径。此处,雷诺数是表示流体流动状态的无因次数,且由以下公式表示。

[1033] 公式(1): $\text{Re}=\rho UL/\mu$

[1034] (在公式(1)中, Re 表示雷诺数, ρ 表示步骤(b)中所获得的偶氮化合物溶解溶液的密度 $[\text{kg}/\text{m}^3]$, U 表示偶氮化合物溶解溶液与不良溶剂汇合时的相对速度 $[\text{m}/\text{s}]$, L 表示偶氮化合物溶解溶液与不良溶剂汇合位置的流动通道或供给口的等效直径 $[\text{m}]$, μ 表示偶氮化合物溶解溶液的黏度系数 $[\text{Pa}\cdot\text{s}]$ 。)

[1035] 等效直径 L 是指当设想相当于具有任意横截面形状的管的开口直径或流动通道的圆管时的等效圆形管的直径。等效直径 L 由下述公式(2)表示,其中将管的横截面面积设为 A 且将管的湿周长度(周长)或流动通道的外周长设为 p 。

[1036] 公式(2): $L=4A/p$

[1037] 偶氮化合物溶解溶液与不良溶剂汇合时的相对速度 U 被定义为在与两个液体彼此汇合位置的表面相垂直方向上的相对速度。即,例如当向静止的不良溶剂中注入偶氮化合物溶解溶液来混合时,从供给入口注入的速度与相对速度 U 相同。对相对速度 U 的值并无特别限制,但例如优选设定为 $0.5\text{m}/\text{s}$ – $100\text{m}/\text{s}$ 、和更优选设定为 $1.0\text{m}/\text{s}$ – $50\text{m}/\text{s}$ 。

[1038] 偶氮化合物溶解溶液的密度 ρ 为根据所选择的材料的种类来决定的值,但 ρ 例如是 $0.8\text{kg}/\text{m}^3$ – $2.0\text{kg}/\text{m}^3$ 是切合实际的。另外,偶氮化合物溶解溶液的黏度系数 μ 亦为根据所选择的材料和环境温度等来决定的值,例如优选为 $0.5\text{mPa}\cdot\text{s}$ – $100\text{mPa}\cdot\text{s}$ 的值、和更优选为 $1.0\text{mPa}\cdot\text{s}$ – $50.0\text{mPa}\cdot\text{s}$ 的值。

[1039] 如果雷诺数的值较小,则可能形成层流;而如果雷诺数的值较大,则可能形成湍流。例如,能够通过将雷诺数调节到60以上来控制并获得颜料纳米粒子的粒径,优选将雷诺数调节到100以上,更优选调节到150以上。对雷诺数并无特别上限;通过将雷诺数调节并控制在例如100000以下的范围内,则可控制并获得具有所期望的平均粒径的颜料粒子。在这种情况下,在上述范围内,通常通过提高雷诺数可控制并获得粒径更小的颜料粒子。

[1040] 利用透射式显微镜观察由本发明的制备方法所获得的粗偶氮颜料粒子的初级粒子时,长轴方向的长度优选为 1nm – $10\mu\text{m}$ 、更优选为 5nm – $5\mu\text{m}$ 、更加优选为 10nm – $2\mu\text{m}$ 、特别优选为 10nm – $1\mu\text{m}$ 。

[1041] 与此同时,关于颜料粒子的粒径,存在一种通过测量技术对粒径进行数字化并以一组粒子的平均粒径表达粒径的方法,经常使用的粒径的例子包括:表示分布最大值的众数直径、相当于积分分布曲线的中值的中值粒径、各种平均直径(数量平均、长度平均、面积平均、质量平均、和体积平均等)等,且在本发明中,平均粒径是指数量平均粒径,除非另有说明。

[1042] 颜料粒子粒径的测定方法的例子包括:显微镜法、质量法、光散射法、光遮蔽法、电阻法、声学法、和动态光散射法,特别优选显微镜法和动态光散射法。在显微镜法中所使用的显微镜的例子包括扫描式电子显微镜和透射式电子显微镜等。利用动态光散射法的粒子测量装置的例子包括Nikkiso有限公司制造的Nanotracer UPA-EX150、和Otsuka

Electronics有限公司制造的动态光散射亮度计DLS-7000系列等。

[1043] 颜料粒子的上述优选的平均粒径可通过适宜地调节(1)步骤(c)中的温度、(2)不良溶剂中偶氮化合物的溶解度、和(3)搅拌速度(或雷诺数)来获得。

[1044] 在使粗偶氮颜料微粒子沉淀出来而制备液体分散体的过程中,偶氮化合物溶解溶液及不良溶剂之中的至少任一种可含有分散剂。在这种情况下,优选偶氮化合物溶解溶液中含有分散剂。分散剂具有如下的作用:(1)迅速地吸附于所沉淀出来的颜料表面,而形成微细的纳米粒子,及(2)防止这些粒子再次聚集。

[1045] 作为分散剂,例如可使用阴离子性、阳离子性、两性、或非离子性的低分子分散剂或聚合物分散剂。

[1046] 作为聚合物分散剂,其质量平均分子量优选为1,000-500,000、更优选为10,000-500,000、和最优选为10,000-100,000。

[1047] 其具体的例子包括聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯醇、聚乙烯甲醚、聚乙二醇、聚丙二醇、聚丙烯酰胺、乙烯醇-乙酸乙烯酯共聚物、部分缩甲醛化的聚乙烯醇、部分缩丁醛化的聚乙烯醇、乙烯基吡咯烷酮-乙酸乙烯酯共聚物、聚氧化乙烯/氧化丙烯嵌段共聚物、聚丙烯酸酯、聚乙烯硫酸盐、聚(4-乙烯基吡啶)盐、聚酰胺、聚烯丙基胺盐、缩合萘磺酸盐、纤维素衍生物、和淀粉衍生物等等。另外,还可以使用天然聚合物,如藻酸盐、明胶、白蛋白、酪蛋白、阿拉伯胶、黄蓍胶和木素磺酸盐。在它们之中,优选聚乙烯吡咯烷酮。这些聚合物化合物可单独使用、或将其中2种以上组合使用,亦可通过结合低分子量的分散剂而使用。关于用于颜料分散的分散剂,在“颜料分散稳定化与表面处理技术评价(Dispersion Stabilization of Pigment and Surface Treatment Technique Evaluation)”(国际化学信息日本协会(Japan Association for International Chemical Information),2001年12月发行)的第29-46页中有详细记载。

[1048] 阴离子性分散剂(阴离子表面活性剂)的例子包括N-酰基-N-烷基牛磺酸盐、脂肪酸盐、烷基磺酸酯盐、烷基苯磺酸盐、烷基萘磺酸盐、二烷基磺基琥珀酸盐、烷基膦酸酯盐、萘磺酸甲醛缩合物、和聚氧乙烯烷基磺酸酯盐等。在它们之中,优选N-酰基-N-烷基牛磺酸盐。作为N-酰基-N-烷基牛磺酸盐,优选在日本专利申请未审公开号H3-273067中所记载的那些。这些阴离子性分散剂可单独使用、或将其中2种以上组合使用。

[1049] 阳离子性分散剂(阳离子表面活性剂)的例子包括:季铵盐、烷氧基化多胺、脂肪族胺聚二醇醚、脂肪族胺、由脂肪族胺与脂肪族醇衍生出的二胺及多胺、由脂肪族酸衍生出的咪唑啉及这些阳离子性物质的盐。这些阳离子性分散剂可单独使用、或将其中2种以上组合使用。

[1050] 两性分散剂是在分子内同时具有在阴离子性分散剂的分子内所具有的阴离子基团部分、和在阳离子性分散剂的分子内所具有的阳离子基团部分的分散剂。

[1051] 非离子性分散剂(非离子表面活性剂)的例子包括:聚氧乙烯烷基醚、聚氧乙烯烷基芳基醚、聚氧乙烯脂肪酸酯、脱水山梨醇脂肪酸酯、聚氧乙烯脱水山梨醇脂肪酸酯、聚氧乙烯烷基胺、和甘油脂肪酸酯等。其中,优选聚氧乙烯烷基芳基醚。这些非离子性分散剂可单独使用、或将其中2种以上组合使用。

[1052] 分散剂的含量基于100质量份颜料优选在0.1质量份-1000质量份的范围内,更优选在1质量份-500质量份的范围内,和更加优选在5质量份-200质量份的范围内。另外,分散

剂可单独使用,或可将其中多种组合使用。

[1053] 在本发明的方面中,在步骤(b)中所获得的偶氮化合物溶解溶液处于偶氮化合物完全溶解于反应溶液中的状态,且优选碳原子为1-3个的醇(优选甲醇)作为不良溶剂与该偶氮化合物溶解溶液混合。通过由此方面制备的粗偶氮颜料,可高效率地获得最终所期望的具有小粒径的 η 型晶形偶氮颜料。

[1054] 通过上述制备方法,能以粗偶氮颜料形式获得式(1)所表示的化合物。作为获得晶体形式的偶氮颜料的方法,优选进行后处理。该后处理方法的例子包括:利用研磨处理(如溶剂盐研磨、盐研磨、干式研磨、溶剂研磨、和酸糊化)和溶剂加热处理等的颜料粒子控制步骤。

[1055] 例如,将步骤(b)中所获得的偶氮化合物溶解溶液与作为不良溶剂的甲醇混合,由此使无定形偶氮颜料沉淀出来;并对无定形偶氮颜料进行晶体转变,由此可获得 η 型晶形的偶氮颜料。

[1056] 将步骤(b)中所获得的偶氮化合物溶解溶液与作为不良溶剂的甲醇混合,由此使 ζ 型晶形的偶氮颜料沉淀出来;并对 ζ 型晶形的偶氮颜料进行晶体转变,由此可获得晶形的偶氮颜料。

[1057] 以下,将对晶体转变进行说明。

[1058] 本发明中的晶体转变是指转变晶形,在转变前即使无定形亦可具有与转变后的晶形不同的晶形。晶体转变方法的例子包括上述后处理,优选为研磨处理(如溶剂盐研磨、盐研磨、干式研磨、溶剂研磨和酸糊化等)和溶剂加热处理;更优选为盐研磨、溶剂研磨和溶剂加热处理,特别优选为溶剂加热处理。

[1059] 根据晶体转变,可将化合物自无定形的状态转变成晶体形式,而且亦可从一种晶形转变成另一种晶形。

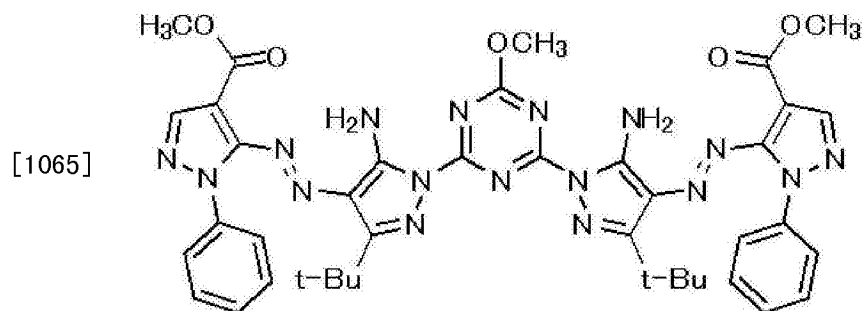
[1060] 根据本发明的偶氮颜料或其互变异构体的制备方法(该偶氮颜料或其互变异构体由下述式(1)表示且在CuK α 特征X射线衍射中的布拉格角($2\theta \pm 0.2^\circ$)为 4.8° 、 9.2° 和 13.0° 处具有特征性的X射线衍射峰)包括:对在CuK α 特征X射线衍射中的布拉格角($2\theta \pm 0.2^\circ$)的以下(i)、(ii)和(iii)角度之中的任一组处具有特征性的X射线衍射峰且由下述式(1)所表示的偶氮化合物或其互变异构体进行溶剂加热处理,然后通过加热使该所示的偶氮化合物或其互变异构体进行溶剂化:

[1061] (i) 6.6° 、 9.2° 和 21.5° (ζ 型晶形的偶氮颜料),

[1062] (ii) 4.8° 、 7.2° 和 9.7° (δ 型晶形的偶氮颜料),和

[1063] (iii) 5.9° 、 7.0° 和 8.9° (γ 型晶形的偶氮颜料),

[1064] 式(1)



[1066] (溶剂加热处理)

[1067] 本发明中的溶剂加热处理具体是指在溶剂中对由式(1)所示的无定形偶氮化合物或晶体偶氮颜料、或其盐、水合物或溶剂化物进行加热搅拌。

[1068] 通过溶剂加热处理,可高效率地进行晶体转变。例如,通过对无定形偶氮颜料的溶剂化物进行加热搅拌,可获得 δ 型晶形的偶氮颜料。

[1069] 通过对 ζ 型晶形的偶氮颜料、 δ 型晶形的偶氮颜料、和 γ 型晶形的偶氮颜料之中的任一种进行溶剂加热处理,可获得 η 型晶形的偶氮颜料。

[1070] 另外,可由上述制备方法获得 ζ 型晶形的偶氮颜料。另外, γ 型晶形的偶氮颜料可由下述的制备方法来获得。

[1071] 作为溶剂加热处理中所使用的溶剂,就抑制晶体生长的角度而言,优选对晶体转变后的由式(1)所示的偶氮颜料具有低溶解度的溶剂。

[1072] 作为将 ζ 型晶形的偶氮颜料及 γ 型晶形的偶氮颜料晶体转变成 η 型晶形的偶氮颜料时所使用的溶剂,例如优选酮类化合物、芳香族类化合物和乙腈;在它们之中,其例子包括:诸如丙酮、甲基乙基酮、甲苯、乙腈、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺和N-甲基-2-吡咯烷酮或其混合物的极性非质子性有机溶剂;其中优选丙酮、甲基乙基酮、甲苯、乙腈和N-甲基-2-吡咯烷酮;更优选为N-甲基-2-吡咯烷酮或丙酮;更加优选丙酮。在上述所列举的溶剂中,亦可进一步加入无机或有机的酸或碱,且该溶剂可以是与其它种类的溶剂(诸如甲醇、乙醇、2-丙醇和叔丁醇的醇类有机溶剂)的混合溶剂。

[1073] 溶剂加热处理中所使用的溶剂的量,基于由式(1)所表示的无定形偶氮化合物的用量,优选为1倍-100倍、更优选为5倍-50倍、更加优选为8倍-30倍。当所述用量少于1倍时无法确保搅拌性,这是不优选的。另外,当所述用量多于100倍时,则生产率变差,经济效益变差,这是不优选的。

[1074] 溶剂加热处理中的加热搅拌的温度根据所期望的颜料的初级粒径的大小而不同,但优选为15℃-150℃、更优选为20℃-120℃、更加优选为20℃-100℃。在低于15℃的低温时,则发生晶体转变所需要的时间长,因此不是有效率的。另一方面,在高于150℃的高温下,则一部分偶氮颜料(1)发生分解,这是不优选的。溶剂加热处理优选在回流下进行。

[1075] 对用于晶体转变的搅拌时间并没有特别限制,只要发生晶体转变即可,但优选为5分钟-1500分钟、更优选为10分钟-600分钟、更加优选为30分钟-300分钟。当搅拌时间少于5分钟时,则部分无定形的部位很可能残存,这不优选。另一方面,当搅拌时间长于1500分钟时,则所述时间是效率低的,这不优选。

[1076] (溶剂盐研磨)

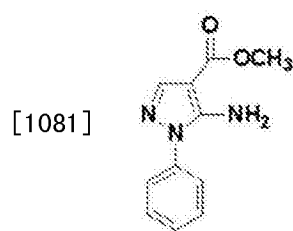
[1077] 溶剂盐研磨的例子包括将粗偶氮颜料、无机盐、及不溶解所述粗偶氮颜料的有机溶剂加入至捏合机中、并在其中进行捏合研磨的方法。水溶性无机盐可适宜地用作无机盐,例如优选使用诸如氯化钠、氯化钾和硫酸钠等无机盐。另外,更优选使用平均粒径为0.5 μm -50 μm 的无机盐。该无机盐的使用量,基于粗偶氮颜料的用量,优选为3质量倍-20质量倍,更优选为5质量倍-15质量倍。含水有机溶剂可适宜地用作有机溶剂;由于溶剂因捏合时的温度上升而容易蒸发,因此就安全性的角度而言,优选为具有高沸点温度的溶剂。这种有机溶剂的例子包括:二乙二醇、甘油、乙二醇、丙二醇、液体聚乙二醇、液体聚丙二醇、2-(甲氧基甲氧基)乙醇、2-丁氧基乙醇、2-(异戊氧基)乙醇、2-(己氧基)乙醇、二乙二醇单甲醚、二乙

二醇单乙醚、二乙二醇单丁醚、三乙二醇、三乙二醇单甲醚、1-甲氧基-2-丙醇、1-乙氧基-2-丙醇、二丙二醇、二丙二醇单乙醚、二丙二醇单甲醚、二丙二醇或它们的混合物。该水溶性有机溶剂的使用量,基于粗偶氮颜料的用量,优选为0.1质量倍-5质量倍。捏合温度优选为20℃-130℃、特别优选为40℃-110℃。作为捏合机器,例如可使用捏合机或混合碾压机等。

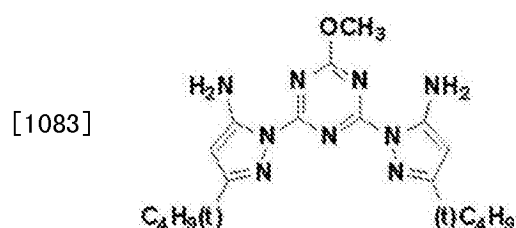
[1078] 本发明的由式(1)所示的η型晶形偶氮颜料可进一步进行后处理,可利用例如树脂、表面活性剂及分散剂等进行表面处理。

[1079] 由式(1)所示的偶氮颜料亦可由以下的方法来制备。即,将由下式(2)所示的杂环胺改性成为重氮盐、以及随后与由下式(3)所示的化合物进行偶合反应,由此可制备由式(1)所示的偶氮颜料。

[1080] 式(2)



[1082] 式(3)



[1084] 本发明的偶氮颜料可由例如如下方式来合成:使由已知方法利用式(2)的重氮成分而制备得到的重氮盐与式(3)的偶合成分进行偶氮偶合反应。

[1085] 重氮盐的制备及偶合反应可由常规方法来进行。

[1086] 对于式(2)的重氮盐的制备,可应用例如通过在含有酸(例如盐酸、硫酸、磷酸、乙酸、丙酸、甲磺酸、和三氟甲磺酸等)的反应介质中使用亚硝鎢离子源(例如亚硝酸、亚硝酸盐或亚硝基硫酸)来调节重氮盐的常规方法。

[1087] 更优选的酸的例子包括单独使用或组合使用的乙酸、丙酸、甲磺酸、磷酸和硫酸的情况,其中特别优选为磷酸、或乙酸与硫酸组合使用的体系。

[1088] 作为反应介质(溶剂)的优选例子,优选使用有机酸和无机酸,特别优选磷酸、硫酸、乙酸、丙酸和甲磺酸,其中优选乙酸和/或丙酸。

[1089] 作为亚硝鎢离子源的优选例子,在上述含有酸的优选反应介质中使用亚硝基硫酸是稳定的,并且另外可有效率地制备重氮盐。

[1090] 基于式(2)的重氮成分的用量,溶剂的使用量优选为0.5质量倍-50质量倍,更优选为1质量倍-20质量倍,特别优选为3质量倍-10质量倍。

[1091] 在本发明中,式(2)的重氮成分可根据重氮成分的种类处于分散于溶剂中的状态,或处于溶解溶液的状态。

[1092] 相对于重氮成分,亚硝鎢离子源的使用量优选为0.95当量-5.0当量,更优选为1.00当量-3.00当量,特别优选为1.00当量-1.10当量。

[1093] 反应温度优选为-15℃至30℃、最优选为-10℃至10℃、更加优选为-5℃至5℃。在低于-10℃时,则反应速度显著变慢,合成所需要的时间显著变长,这并不经济,而当在超过30℃的高温下进行合成时,则副产物的生成量增加,这不优选。

[1094] 反应时间优选为30分钟-300分钟,最优选为30分钟-200分钟,更加优选为30分钟-150分钟。

[1095] 偶合反应可在酸性反应介质至碱性反应介质中进行,但是对于本发明的偶氮颜料而言优选在酸性反应介质至中性反应介质中进行,而且尤其是在酸性反应介质中进行偶合反应时可通过抑制重氮盐的分解而使这些组分高效率地衍生成偶氮颜料。

[1096] 作为反应介质(溶剂)的优选例子,可使用有机酸、无机酸、和有机溶剂,特别优选有机溶剂,且优选在反应期间不会出现液体分离现象且用所述溶剂能提供均匀溶液的溶剂。其例子包括:诸如甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、叔丁醇和戊醇的醇类有机溶剂,诸如丙酮和甲基乙基酮的酮类有机溶剂,诸如乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、丙二醇、二丙二醇和1,3-丙二醇的二醇类有机溶剂,诸如乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚和乙二醇二乙醚的醚类有机溶剂,四氢呋喃,二噁烷,和乙腈等。这些溶剂亦可为其中2种以上的混合溶液。

[1097] 该溶剂优选为极性参数(ET)值为40以上的有机溶剂。在这些之中,该溶剂可以是在一个溶剂分子中具有2个以上羟基的二醇类溶剂、或者碳原子数为3个以下的醇类溶剂,优选为碳原子数为2个以下的醇溶剂(例如甲醇和乙二醇)。另外,在有机溶剂中亦包括这些溶剂的混合溶剂。

[1098] 基于式(3)所示的偶合成分的用量,溶剂的使用量优选为1质量倍-100质量倍,更优选为1质量倍-50质量倍,和更加优选为2质量倍-10质量倍。

[1099] 在本发明中,形成式(1)的偶合成分可根据偶合成分的种类处于分散于溶剂中的状态,或处于溶解溶液的状态。

[1100] 对于偶合成分的使用量,优选每偶氮偶合部分,重氮成分为0.95当量-5.0当量,更优选为1.00当量-3.00当量,和特别优选为1.00当量-1.50当量。

[1101] 反应温度优选为-30℃至30℃、更优选为-15℃至10℃,和更加优选为-10℃至5℃。在低于-30℃时,反应速度显著变慢,合成所需要的时间显著变长,这并不经济,而当在超过30℃的高温下进行合成时,副产物的生成量增加,这不优选。

[1102] 反应时间优选为30分钟-300分钟、更优选为30分钟-200分钟,和更加优选为30分钟-150分钟。

[1103] 在本发明的偶氮颜料的合成方法中,可将这些反应所获得的产物(粗偶氮颜料)通过有机合成反应的通常后处理方法进行处理,然后经纯化或不经纯化使用。

[1104] 即,例如从反应体系中分离出的产物可不经纯化使用,或者通过实施单独或组合的诸如重结晶和成盐等的纯化操作而使用。

[1105] 另外,在反应完成后,反应溶剂可以通过蒸馏除去或者不通过蒸馏除去,反应溶液可通过将反应溶剂倒出至水或冰中而进行中和或者不进行中和,并且利用有机溶剂/水溶液而分离出或萃取出的产物可不经纯化使用,或者在实施单独或组合的诸如重结晶、结晶和成盐的纯化操作后使用。

[1106] 更详细地对本发明的偶氮颜料的合成方法进行说明。

[1107] 作为本发明的偶氮颜料的制备方法,在通过使式(2)所示的杂环胺改性成重氮盐

而获得的重氮化合物与式(3)所示的化合物之间进行的偶合反应中,优选在有机溶剂中溶解式(3)所示的化合物,然后进行偶合反应。

[1108] 将式(2)所示的杂环胺改性成重氮盐的反应例如可通过在诸如硫酸、磷酸和乙酸的酸性溶剂中使杂环胺与诸如亚硝酸钠和亚硝基硫酸的试剂在15℃以下的温度下反应10分钟-6小时左右来进行。偶合反应优选通过使在上述方法中获得的重氮盐与由式(3)所示的化合物在40℃以下、优选为在15℃以下反应10分钟-12小时左右来进行。

[1109] 上述互变异构现象和/或结晶多晶型现象可由偶合反应期间的制备条件来控制。作为制备 η 型晶体的方法,例如优选使用包括以下步骤的本发明的方法:使式(3)所示的化合物在有机溶剂中溶解一次,然后进行偶合反应。作为在这种情况下可使用的有机溶剂的例子包括醇溶剂。作为醇溶剂的例子,优选为甲醇、乙醇、异丙醇、乙二醇、和二乙二醇等,其中特别优选甲醇。

[1110] 偶氮颜料的其它制备方法包括:在通过使式(2)所示的杂环胺改性成重氮盐而获得的重氮化合物与式(3)所示的化合物之间进行的偶合反应中,在极性非质子性溶剂的存在下进行偶合反应。

[1111] 甚至通过在极性非质子性溶剂的存在下进行偶合反应的方法,亦可有效率地制备 η 型晶体。极性非质子性溶剂的例子包括:N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、二甲基亚砷、四甲基脲、及它们的混合溶剂等。当使用这些溶剂时,式(3)的化合物可完全溶解于溶剂中,或可不完全溶解。

[1112] 通过上述制备方法,由式(1)所示的化合物能以粗偶氮颜料形式获得,且当使用该化合物作为本发明的颜料时,优选进行后处理。该后处理方法的例子包括:利用研磨处理(如溶剂盐研磨、盐研磨、干式研磨、溶剂研磨和酸糊化)和溶剂加热处理等的颜料粒子控制步骤;以及利用树脂、表面活性剂及分散剂等进行表面处理的步骤。

[1113] 优选使本发明的由式(1)所示的化合物进行溶剂加热处理和/或溶剂盐研磨作为后处理。

[1114] 溶剂加热处理及溶剂盐研磨的方法及条件与如上所述的方法及条件相同。

[1115] [颜料分散体]

[1116] 本发明的颜料分散体包含至少1种本发明的偶氮颜料或其互变异构体。因此,可制成色彩特性、耐久性、分散稳定性优异的颜料分散体。

[1117] 本发明的颜料分散体可为含水的或不含水的,但优选为含水的颜料分散体。作为本发明含水颜料分散体中用于分散颜料的含水液体,可使用含有水的混合物作为主要成分、且视需要添加亲水性有机溶剂。亲水性有机溶剂的例子包括:诸如甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、异丁醇、仲丁醇、叔丁醇、戊醇、己醇、环己醇和苄醇的醇类,诸如乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、聚乙二醇、丙二醇、二丙二醇、聚丙二醇、丁二醇、己二醇、戊二醇、甘油、己三醇和硫二甘醇的多元醇类,诸如乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、乙二醇单丁醚、二乙二醇单甲醚、二乙二醇单丁醚、丙二醇单甲醚、丙二醇单丁醚、二丙二醇单甲醚、三乙二醇单甲醚、乙二醇二乙酸酯、乙二醇单甲醚乙酸酯、三乙二醇单乙醚和乙二醇单苯醚的二醇衍生物,诸如乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、N-甲基二乙醇胺、N-乙基二乙醇胺、吗啉、N-乙基吗啉、乙二胺、二乙三胺、三乙四胺、聚乙烯亚胺和四甲基丙二胺等胺,甲酰胺,N,N-二甲基甲酰胺,N,N-二甲基乙酰胺、二甲基亚砷,环丁砷,2-吡咯烷酮,N-甲基-2-吡咯烷酮,N-乙基-2-吡咯

烷酮,2-恶唑烷酮,1,3-二甲基-2-咪唑烷酮,乙腈,和丙酮等。

[1118] 另外,本发明的含水颜料分散体中可含有含水树脂。含水树脂的例子包括:溶解于水中的水溶性树脂、分散于水中的水分散性树脂、胶态分散树脂、或其混合物。含水树脂的具体例子包括:丙烯酰基类树脂、苯乙烯-丙烯酰基类树脂、聚酯类树脂、聚酰胺类树脂、聚氨酯类树脂、和氟类树脂等。

[1119] 本发明中的分散剂可从低分子和聚合物之中以及水溶性及水不溶性分散剂之中任意选择,但就印刷品的图像品质的角度而言,优选聚合物分散剂。此外,因用含水分散剂进行分散,故就分散性和分散体稳定性的角度而言,优选为水溶性分散剂。本发明中的分散剂特别优选为水溶性聚合物。

[1120] 另外,本发明中的“分散剂”亦指处于通过交联剂而被交联的状态的分散剂。在本发明的颜料分散体中,优选该分散剂吸附于颜料上。

[1121] 因分散剂因其分子中的电荷排斥而产生效果,因此就分散体的储存稳定性的角度而言,优选该分散剂具有1个以上、优选为10个以上的羧基。当交联剂具有2个环氧基时,由于环氧基与羧基通过交联反应而进行交联,因此羧基的数量减少,故聚合物优选具有10个以上的羧基。

[1122] 聚合物中的羧基可为酸($-COOH$)形式或盐形式。盐的例子包括:金属离子、铵、取代铵、季铵或吡啶盐等。该盐优选为金属离子和铵,更优选为钾离子和钠离子。

[1123] 本发明的聚合物分散剂包括聚氨酯、聚酯和聚乙烯,更优选为聚氨酯、聚酯和聚乙烯,最优选聚乙烯(乙烯基聚合物)。在本发明中,可组合2种以上的聚合物。

[1124] 通过使包含至少一个羧基的单体共聚而将羧基引入聚合物中。在优选的聚乙烯中,使用衣康酸、马来酸、富马酸、巴豆酸、甲基丙烯酸、丙烯酸和丙烯酸 β -羧基乙酯作为单体,优选使用甲基丙烯酸、丙烯酸和丙烯酸 β -羧基乙酯。

[1125] 聚合物中的羧基首先具有与交联剂中的可交联基团进行交联的作用。可交联基团的例子包括酸酐和环氧基,特别优选环氧基。其原因是因反应性高,因此环氧基可在温和的条件下与可交联基团进行交联。另外,在最终微粒子分散体的沉降及聚集的稳定性方面,未反应的羧基是有效的。羧基在极性溶剂(特别是水溶剂)中作为稳定基团是有效的。当羧基为有助于颜料分散体中稳定性的唯一基团时,若所有羧基与交联剂进行交联,则分散体的稳定性显著下降。因此,优选羧基相对于环氧基维持摩尔过量以便在交联反应完成后还残存未反应的羧基,羧基相对于环氧基的摩尔比优选为30:1-1:1、更优选25:1-1.1:1,特别优选20:1-2:1。

[1126] 聚合物可具有其它的稳定基团。稳定基团的选择及其量极大地取决于溶剂的种类。稳定基团实际上取决于该溶剂为亲水性的(例如极性溶剂)、还是疏水性的(例如非极性溶剂)。

[1127] 优选的聚合物分散剂可由亲水性单体和疏水性单体两者获得。

[1128] 亲水性单体是具有亲水性的单体,其是离子基团或非离子基团。离子基团可为阳离子,但优选为阴离子。阳离子基团及阴离子基团均能赋予分散剂两性稳定化。优选的阴离子基团为苯氧基、磺酸、硫酸、膦酸、聚磷酸和磷酸的基团(亦可为盐)。优选的阳离子基团为季铵、苯甲烃铵、胍、双胍、及吡啶盐。这些阳离子基团可以是诸如氢氧化物、硫酸盐、硝酸盐、氯化物、溴化物、碘化物及氟化物的盐的形式。优选的非离子基团为糖苷、糖、吡咯烷酮、

丙烯酰胺,和特别是羟基和聚(氧化烯)基团,更优选聚(氧化乙烯)基团或聚(氧化丙烯)基团,和特别是 $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ 或 $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{C}_{1-4}$ 烷基。此处, n 表示3-200(优选为4-20)。在下文中,例如 C_{1-4} 的表述是表示“1-4个碳原子”。聚合物可仅包含非离子基团,在整个聚合物中包含多个非离子基团,和一或多个含有非离子基团的聚合物链。羟基是使用聚乙烯醇、多羟基官能的丙烯酸酯及纤维素而引入的。乙烯氧基是使用诸如聚氧化乙烯的聚合物链而引入的。

[1129] 疏水性单体是含有疏水性基团的单体。具有代表性的含有疏水性基团的单体是具有3个以下、优选为0个亲水基团的烃类、氟烷基、聚 C_{3-4} 亚烷基氧化物和烷基硅氧烷。疏水性基团优选为 C_{3-50} 链,且在疏水性单体中的侧链或直链上可具有氧化丙烯。

[1130] 聚合物可以是均聚物,但优选为共聚物。聚合物包括无规聚合物(统计上为短的嵌段或链段),但优选包括接枝聚合物(长的嵌段或链段)。另外,聚合物可以是交替聚合物。聚合物可以是支化的,但优选为直链。聚合物可具有2个以上的链段(例如,嵌段及接枝共聚物),但可优选具有无规链段。

[1131] 在聚合物具有2个以上的链段的方面中,优选相对于彼此至少1个链段为疏水性的且至少1个链段为亲水性的。用于形成疏水性链段及亲水性链段的优选方法为分别利用疏水性单体及亲水性单体的共聚。在聚合物具有至少1个疏水性链段及至少1个亲水性链段的情况下,羧基可位于疏水性链段中、亲水性链段中、或可同时位于疏水性链段与亲水性链段中。

[1132] 可通过任何适当的方法来制备乙烯基聚合物(聚乙烯)。用于制备乙烯基聚合物的优选方法尤其是使用诸如(甲基)丙烯酸酯与乙烯基萘(特别是苯乙烯单体)等的乙烯基聚合物的自由基聚合。适当的自由基聚合并不限于悬浮聚合、溶液聚合、分散聚合和乳液聚合,但优选为溶液聚合。

[1133] 对于乙烯基聚合物,优选使用(甲基)丙烯酸酯单体的情况。

[1134] 乙烯基聚合物优选为共聚物。

[1135] 由疏水性单体及亲水性单体衍生出的乙烯基共聚物分散剂优选实质上不具有链段。例如,乙烯基共聚物通过其中链段长度非常短或不存在链段的自由基聚合来制备。在这种情况下,自由基聚合常被称为“无规”聚合。具有链段的乙烯基共聚物通过诸如活性聚合(特别是原子团转移聚合、原子转移聚合、大分子单体聚合、接枝聚合、及阴离子或阳离子聚合)的聚合方法来制备。合适的亲水性乙烯基单体为非离子性单体及离子性单体。优选的非离子性单体为糖类、葡萄糖、酰胺和吡咯烷酮,特别是具有羟基及乙氧基的非离子性单体。优选的非离子性单体的例子包括:丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟乙酯、乙烯基吡咯烷酮、乙氧基化的(甲基)丙烯酸酯及(甲基)丙烯酰胺。合适的离子性乙烯基单体可以是阳离子的,但优选为阴离子的。

[1136] 优选的阴离子性乙烯基单体是包含羧基和/或磷酸基及/或磺酸基(这些酸可以是游离的或可为盐)的阴离子性乙烯基单体。其优选的例子包括:(甲基)丙烯酸、苯乙烯磺酸、乙烯基苄基磺酸、乙烯基磺酸、(甲基)丙烯酰氧基烷基磺酸(例如,丙烯酰氧基甲基磺酸、丙烯酰氧基乙基磺酸、丙烯酰氧基丙基磺酸、丙烯酰氧基丁基磺酸、甲基丙烯酰氧基甲基磺酸、甲基丙烯酰氧基乙基磺酸、甲基丙烯酰氧基丙基磺酸和甲基丙烯酰氧基丁基磺酸)、2-丙烯酰氨基-2-烷基烷磺酸(例如,2-丙烯酰氨基-2-甲基乙磺酸、2-丙烯酰氨基-2-甲基丙

磺酸和2-丙烯酰氨基-2-甲基丁磺酸)、2-甲基丙烯酰氨基-2-烷基烷磺酸(例如2-甲基丙烯酰氨基-2-甲基乙磺酸、2-甲基丙烯酰氨基-2-甲基丙磺酸、和2-甲基丙烯酰氨基-2-甲基丁磺酸)、单-(丙烯酰氧基烷基)磷酸盐(例如,单-(丙烯酰氧基乙基)磷酸盐和单-(3-丙烯酰氧基丙基)磷酸盐)、单-(甲基丙烯酰氧基烷基)磷酸盐(例如,单-(甲基丙烯酰氧基乙基)磷酸盐和单-(3-甲基丙烯酰氧基丙基)磷酸盐)。

[1137] 优选的阳离子乙烯基单体为包含季氨基、吡啶基、胍基和双胍基的阳离子乙烯基单体。

[1138] 优选的疏水性乙烯基单体不具有亲水性基团。优选的疏水性乙烯基单体的例子包括:(甲基)丙烯酸C₁₋₂₀-烃酯、丁二烯、苯乙烯及乙烯基萘,优选为(甲基)丙烯酸C₁₋₂₀-烃酯(例如,(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸异冰片酯、丙烯酸月桂酯、丙烯酸硬脂酯、(甲基)丙烯酸苄酯和(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯),特别优选甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸苄酯、甲基丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸苯氧基乙酯。这些烃基可以是支化的,但优选为直链。

[1139] 还可通过二醇单体与过量的二羧酸单体的反应来生成具有至少1个羧基的聚酯。羧基亦可通过具有羧基的二醇与二羧酸单体的共聚来引入。

[1140] 聚酯是典型地通过二羧酸与二醇的酯化来制备的。

[1141] 具有羧基的聚酯可由如下方式来制备:利用诸如熔融法和溶剂法的公知的方法,以羧基残存的方式使含有羧基的化合物与含有羟基的化合物进行脱水缩合反应。

[1142] 聚酯的例子包括:通过适宜选择诸如一元酸和多元酸的具有羧基的化合物、与诸如二醇和多元醇的具有羟基的化合物并使两者进行脱水缩合而获得的聚酯,而通过使用油脂类或脂肪酸类获得的聚酯是醇酸树脂。

[1143] 本发明中的聚酯所用的羧基是通常源自构成聚酯的二元酸以上的多元酸的未反应羧基。

[1144] 多元酸的例子包括:己二酸、(无水)琥珀酸、癸二酸、二聚酸、(无水)马来酸、(无水)邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、(无水)四氢邻苯二甲酸、(无水)六氢邻苯二甲酸、六氢对苯二甲酸、2,6-萘二甲酸、(无水)偏苯三甲酸、和(无水)均苯四甲酸等。

[1145] 除多元酸以外可使用的具有羧基的化合物的例子包括:诸如对苯二甲酸二甲酯的酸的低级烷基酯类;诸如苯甲酸、对叔基苯甲酸、松香和氢化松香的一元酸类;脂肪酸及油脂类;分子末端具有1个或2个羧基的大分子单体类;间苯二甲酸5-磺酸钠及其二甲酯类等。

[1146] 具有羟基的化合物的例子包括:诸如乙二醇、新戊二醇、丙二醇、二乙二醇、二丙二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、2,2-二乙基-1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,3-丙二醇、1,6-己二醇、1,4-环己烷二甲醇、1,5-戊二醇、双酚A的环氧烷加成物、氢化双酚A、氢化双酚A的环氧加成物、聚乙二醇、聚丙二醇和聚丁二醇的二醇类;诸如甘油、三羟甲基丙烷、三羟甲基乙烷、二甘油、季戊四醇和三异聚氰酸三羟乙酯的多元醇类;诸如“CarduraE-10”(壳牌化工股份有限公司制造的合成脂肪酸的缩水甘油酯)的单缩水甘油基化合物类;一分子末端上具有2个羟基的大分子单体类等。

[1147] 另外,当合成聚酯时,亦可使用诸如蓖麻油和12-羟基硬脂酸的含有羟基的脂肪酸或油脂类;诸如二羟甲基丙酸、对羟基苯甲酸和 ϵ -己内酯的具有羧基与羟基的化合物等。

[1148] 另外,亦可将二元酸的一部分替换成二异氰酸酯化合物。

[1149] 另外,具有羧基的聚酯亦可由使具有羟基的聚酯与无水的酸(如无水的顺丁烯二酸、无水的邻苯二甲酸、无水的四氢邻苯二甲酸、无水的六氢邻苯二甲酸酐和无水的偏苯三甲酸等)进行加成反应的方法来制备。

[1150] 具有羟基与羧基的聚酯可例如由如下方式而容易地制备:在聚酯树脂的脱水缩合反应中,根据公知的方法,使所述化合物以使羟基与羧基残存的方式进行反应。

[1151] 具有叔氨基与羧基的聚酯可例如由如下方式而容易地制备:将诸如三乙醇胺、N-甲基二乙醇胺和N,N-二甲基乙醇胺的叔氨基和具有羧基的化合物用作制备聚酯树脂时的醇成分。

[1152] 具有自由基聚合性不饱和基团与羧基的聚酯可例如由如下方法等而容易地制备:[1]使具有羟基与羧基的聚酯与诸如异氰酸2-甲基丙烯酰氧基乙酯的具有异氰酸酯基的含自由基聚合性不饱和基团的单体类、或者与诸如无水的顺丁烯二酸的具有自由基聚合性不饱和基团的无水酸进行加成反应的方法:[2]使具有羧基的聚酯树脂与具有环氧基的聚合性单体类进行加成反应的方法:[3]使用诸如无水顺丁烯二酸的含自由基聚合性不饱和基团的单体作为酸成分来合成聚酯树脂的方法。

[1153] 聚氨酯优选通过多元醇成分(例如二异氰酸酯)与多元醇成分(例如二醇)的缩合反应来制备。

[1154] 具有羧基的聚氨酯可例如由如下方式而容易地制备:使用作引入羧基的成分的含有具有羧基与羟基化合物(如二羟甲基丙酸)的多元醇成分与聚异氰酸酯成分进行反应。

[1155] 作为多元醇成分,除在聚酯的制备方法中所列举的二醇成分以外,视需要亦可使用三官能以上的多元醇化合物。

[1156] 作为聚异氰酸酯成分,除了诸如2,4-甲苯二异氰酸酯、2,6-甲苯二异氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、亚苯基二异氰酸酯、1,5-萘二异氰酸酯、间苯二甲基二异氰酸酯(methaxylene diisocyanate)、异佛尔酮二异氰酸酯、氢化甲苯二异氰酸酯、氢化4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、氢化间苯二甲基二异氰酸酯和粗制4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯的二异氰酸酯化合物以外,亦可使用例如诸如聚亚甲基聚苯基异氰酸酯的聚异氰酸酯化合物。

[1157] 聚氨酯可根据常规方法来制备。例如,优选在不与异氰酸酯基团进行反应的惰性有机溶剂溶液中在室温或40℃-100℃左右的温度下进行加成反应。此时,可使用诸如二月桂酸二丁基锡的公知的催化剂。

[1158] 在制备聚氨酯时的反应体系中,亦可使用公知的增链剂,例如诸如二胺、多胺和N-甲基二乙醇胺的N-烷基二烷醇胺和二酰肼化合物等。

[1159] 具有羟基与羧基的聚氨酯可例如由如下方式而容易地制备:当制备聚氨酯时,以羟基数目变得比异氰酸酯基团多的比例进行反应。或者,亦可通过使具有羧基及末端异氰酸酯基团的聚异氰酸酯、与其分子中具有2个以上羟基的化合物进行加成反应来容易地制备具有羟基与羧基的聚氨酯。

[1160] 具有叔氨基与羧基的聚氨酯可例如由如下方式而容易地制备:使用诸如N-甲基二乙醇胺的N-烷基二烷醇胺作为多元醇成分的一部分。

[1161] 具有嵌段异氰酸酯基团与羧基的聚氨酯可例如由如下方式而容易地制备:使具有羧基及末端异氰酸酯基的聚异氰酸酯与公知的封闭剂进行加成反应。

[1162] 具有环氧基与羧基的聚氨酯可例如由如下方式而容易地制备:使具有羧基及末端异氰酸酯基的聚异氰酸酯与具有羟基及环氧基的化合物进行加成反应。

[1163] 具有羟基及环氧基的化合物的例子包括:缩水甘油、甘油二缩水甘油醚、三羟甲基丙烷二缩水甘油醚和双酚A的二缩水甘油醚等。

[1164] 具有自由基聚合性不饱和基团和作为酸性基团的羧基的聚氨酯可例如由如下方法而容易地制造:使具有末端异氰酸酯基的聚异氰酸酯与如上所述的具有羟基的聚合性单体类、及具有羟基与自由基聚合性不饱和基团的化合物(如甘油单(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷二(甲基)丙烯酸酯和季戊四醇三丙烯酸酯)进行加成反应。

[1165] 具有水解性烷氧基硅烷基和作为酸性基团的羧基的聚氨酯可例如由如下方法而容易地制备:使具有末端异氰酸酯基的聚异氰酸酯与具有可与异氰酸酯基反应的活性氢的硅烷偶合剂(如 γ -巯基丙基三甲氧基硅烷、 γ -巯基丙基甲基二甲氧基硅烷、 γ -氨基丙基三甲氧基硅烷和 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷)进行加成反应。

[1166] 选择聚合物以便使其适合于当制备微粒子分散体时所使用的液体介质,以及适合于在微粒子分散体中所使用的最终组合物(例如油墨)中的液体载体。例如,当将微粒子分散体用于含水喷墨记录用油墨中时,优选聚合物为亲水性的。

[1167] [分子量]

[1168] 分散剂的重均分子量优选为10000-200000,更优选为15000-150000,其中更加优选为20000-100000。当其重均分子量为10000以上时,则印刷品的图像品质优异,这是优选的,而另一方面,当其重均分子量为200000以下时,则可抑制黏度变高,从而进一步防止储存稳定性的下降,这是优选的。

[1169] [D/P值]

[1170] 分散剂的含量,基于100质量份颜料,优选在20质量份-100质量份的范围内,更优选在25质量份-90质量份的范围内,更加优选在30质量份-70质量份的范围内。另外,分散剂可单独使用、亦其中多种组合使用。

[1171] 当分散剂的含量未满足20质量份时,分散剂的量相对于颜料变得不足,因此储存稳定性变得不足。另一方面,当分散剂的量超过100质量份时,黏度变高,因而储存稳定性进一步下降,这不合适。

[1172] 当将含量D与含量P的比设为D/P值时,其中将所述颜料分散体中的着色剂的含量设为P并将其中分散剂的含量设为D,D/P值优选为0.15-1.0,更优选为0.16-0.8,更加优选为0.17-0.7。

[1173] [酸值]

[1174] 为了用交联剂进行交联,分散剂必须具有足够的酸值,优选具有至少50mgKOH/g的酸值。

[1175] 在所有方面中,上述酸值优选为70mgKOH/g-200mgKOH/g,更优选为70mgKOH/g-160mgKOH/g。具有所述酸值的分散剂赋予改善的储存稳定性。

[1176] 另外,当酸值低于50mgKOH/g时,则由于在含水溶剂中的溶解度低,因此这个酸值是不合适的。

[1177] [溶解度]

[1178] 分散剂可为水不溶性或水溶性的,但是在水中的溶解度优选为1g/100mL以上,更

优选为3g/100mL以上,特别优选为5g/100mL以上。

[1179] 当在水中的溶解度小于1g/100mL时,则因为在水中的溶解度低,所以分散剂难以吸附于颜料粒子上,且分散性有时可能下降。

[1180] [交联]

[1181] 含水分散体优选通过交联剂进行交联。

[1182] 在本发明更优选的实施方案中,将分散剂在进行交联前吸附在颜料表面,形成相对稳定的分散体;并在分散步骤后,通过使用交联剂进行交联的步骤,可获得具有较高水平的储存稳定性和印刷品图像品质优异的分散体。

[1183] 当使用具有至少50mg/KOH的酸值的分散剂时,交联剂可具有或不具有低聚物分散基团。术语“低聚物”用于指对分子量没有上限且重复单元亦无上限的含义。具有1个以上低聚物分散基团的交联剂使所产生的微粒子分散体的储存稳定性增加。增加的稳定性在用于喷墨记录的液体载体中特别有用。其原因在于:在酸值为50mg/KOH以下的分散体中难以实现分散。

[1184] 低聚物分散基团优选为聚氧化烯,更优选为聚氧化C₂₋₄-烯,特别优选为聚氧化乙烯。聚氧化烯能够改善所产生的微粒子分散体的稳定性。聚氧化烯优选具有3-200、更优选5-50、特别优选5-20个的氧化烯重复单元。

[1185] 交联剂优选具有2个以上的环氧基。优选的具有至少2个环氧基的交联剂为表氯醇衍生物。具有2个以上环氧基且不具有低聚物分散基团的交联剂的例子包括:乙二醇二缩水甘油醚、间苯二酚二缩水甘油醚、新戊二醇二缩水甘油醚、1,6-己二醇二缩水甘油醚、卤化的双酚A二缩水甘油醚、三羟甲基丙烷聚缩水甘油醚、聚甘油聚缩水甘油醚、甘油聚缩水甘油醚、季戊四醇聚缩水甘油醚、二甘油聚缩水甘油醚、山梨醇聚缩水甘油醚、及聚丁二烯二缩水甘油醚。优选的具有2个环氧基、和1个以上低聚物分散基团的交联剂为二乙二醇二缩水甘油醚、聚乙二醇二缩水甘油醚、或二丙二醇二缩水甘油醚。

[1186] 另外,诸如邻苯二甲酸酐和琥珀酸酐的酸酐亦可用作交联剂。

[1187] [温度、pH]

[1188] 本发明中的交联反应优选在100℃以下和pH6以上来进行。更优选的交联反应在30℃-90℃下进行,更加优选交联反应在40℃-85℃下进行。交联反应的优选的pH为7-10、交联反应的更优选的pH为8-9.5。

[1189] 优选交联剂还含有羧基,且在100℃以下和pH6以上来进行羧基与环氧基之间的交联反应。

[1190] 交联反应因在含水体系中进行,因此温度优选在100℃以下。相反地,低温会使交联反应的进行变慢,因此是不优选的;温度优选为30℃以上,更优选为40℃以上。

[1191] 当pH为10以上时,当在交联反应中施加热时,聚合物很可能发生水解。另一方面,当pH为6以下时,颜料分散体很可能造成聚集,反应变得不稳定,这是不优选的。

[1192] [膜纯化]

[1193] 在膜纯化中可使用反渗透膜(NF膜)和超过滤膜(UF膜),且可进行或不进行加压;但当进行加压时,纯化所用的时间变短,这是有效率的。在UF膜中,优选截留分子量为10000-150000,更优选为20000-100000。当截留分子量未滿10000时,则纯化所用的时间变长,这不具有效率。另一方面,当截留分子量超过150000时,则分散剂很可能流出,这不是优

选的。

[1194] 另外,为了提升颜料的分散及图像的品质,可使用表面活性剂及分散剂。表面活性剂的例子包括:阴离子性、非离子性、阳离子性和两性表面活性剂;可使用任一种表面活性剂,但优选使用阴离子性或非离子性的表面活性剂。阴离子性表面活性剂的例子包括:脂肪酸盐、烷基硫酸酯盐、烷基苯磺酸盐、烷基萘磺酸盐、二烷基磺基琥珀酸盐、烷基二芳基醚二磺酸盐、烷基磷酸盐、聚氧乙烯烷基醚硫酸盐、聚氧乙烯烷基芳基醚硫酸盐、萘磺酸甲醛缩合物、聚氧乙烯烷基磷酸酯盐、甘油硼酸酯脂肪酸酯和聚氧乙烯甘油脂肪酸酯等。

[1195] 非离子性表面活性剂的例子包括:聚氧乙烯烷基醚、聚氧乙烯烷基芳基醚、聚氧乙烯氧丙烯嵌段共聚物、脱水山梨醇脂肪酸酯、聚氧乙烯脱水山梨醇脂肪酸酯、聚氧乙烯山梨醇脂肪酸酯、甘油脂肪酸酯、聚氧乙烯脂肪酸酯、聚氧乙烯烷基胺、氟基表面活性剂和有机硅基表面活性剂等。

[1196] 非水颜料分散体是通过将式(1)所示的颜料分散于非水载体中而获得的。非水载体所使用的树脂的例子包括:石油树脂、酪蛋白、虫胶、松香改性的顺丁烯二酸树脂、松香改性的酚树脂、硝基纤维素、乙酸丁酸纤维素、环化橡胶、氯化橡胶、氧化橡胶、盐酸橡胶、酚树脂、醇酸树脂、聚酯树脂、不饱和聚酯树脂、氨基树脂、环氧树脂、乙烯树脂、氯乙烯、氯乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、丙烯酸树脂、甲基丙烯酸树脂、聚氨脂树脂、有机硅树脂、氟树脂、干性油、合成干性油、苯乙烯/顺丁烯二酸树脂、苯乙烯/丙烯酸树脂、聚酰胺树脂、聚酰亚胺树脂、苯并胍胺树脂、三聚氰胺树脂、脲树脂、氯化聚丙烯、丁醛树脂、和偏二氯乙烯树脂等。可使用光固化性树脂作为非水载体。

[1197] 另外,非水载体中所使用的溶剂的例子包括:诸如甲苯、二甲苯和甲氧基苯的芳香族类溶剂,诸如乙酸乙酯或乙酸丁酯、丙二醇单甲醚乙酸酯和丙二醇单乙醚乙酸酯的乙酸酯类溶剂,诸如丙酸乙氧基乙酯的丙酸酯类溶剂,诸如甲醇和乙醇的醇类溶剂,诸如丁基溶纤剂、丙二醇单甲醚、二乙二醇乙醚和二乙二醇二甲醚的醚类溶剂,诸如甲基乙基酮、甲基异丁基酮和环己酮的酮类溶剂,诸如己烷的脂肪族烃类溶剂,诸如N,N-二甲基甲酰胺、 γ -丁内酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、苯胺和吡啶的氮化合物类溶剂,诸如 γ -丁内酯的内酯类溶剂,和诸如氨基甲酸甲酯与氨基甲酸乙酯的48:52的混合物的氨基甲酸酯等。

[1198] 通过使用分散装置将上述偶氮颜料及含水的或非水的介质分散来获得本发明的颜料分散体。作为分散装置,可使用简单的搅拌器、叶轮搅拌系统、在线搅拌系统、磨机系统(例如胶体磨机、球磨机、砂磨机、珠磨机、磨碎机、辊磨机、喷射磨机、油漆振荡机、和搅拌磨机等)、超声波系统和高压乳化分散系统(高压均质机;具体的市售可得装置有Gaulin均质机、微射流均质机(Microfluidizer)、DeBEE2000等)。

[1199] 在本发明中,颜料分散体中的颜料粒子的体积平均粒径优选为 $0.01\mu\text{m}$ - $0.2\mu\text{m}$ 。

[1200] 当颜料分散体中的颜料粒子的体积平均粒径为 $0.01\mu\text{m}$ 以上时,分散体的经时稳定性增加,分散体不易聚集,这是优选的。另外,当粒子的体积平均粒径为 $0.2\mu\text{m}$ 以下时,光学密度变高,印刷品的浓度增加,诸如红或绿的混色部分的色彩再现性提升,透明度变高,因此在通过喷墨等进行印刷时,喷嘴处不易发生堵塞,这是优选的。

[1201] 与此同时,颜料粒子的体积平均粒径是指颜料本身的粒径,或者当着色材料上附着有添加剂(如分散剂)时附着有所述添加剂的粒子的粒径。在本发明中,颜料粒子的体积平均粒径的测定装置中可使用Nanotracer UPA粒度分布分析计(UPA-EX150,Nikkiso有限公

司制造)。可在将3ml颜料分散体装入至测试元件中之后根据预定的测定方法来进行测定。与此同时,关于测定期间所输入的参数,黏度使用油墨黏度,分散粒子的密度使用颜料的密度。

[1202] [α型晶形偶氮颜料的体积平均粒径]

[1203] 更优选的体积平均粒径为20nm-250nm,更加优选为30nm-200nm,其中,尤其最优选50nm-150nm。

[1204] [β型晶形偶氮颜料的体积平均粒径]

[1205] 更优选的体积平均粒径为20nm-250nm,更加优选为30nm-200nm,其中尤其最优选50nm-150nm。

[1206] [γ型晶形偶氮颜料的体积平均粒径]

[1207] 更优选的体积平均粒径为20nm-150nm,更加优选为30nm-130nm,其中尤其最优选50nm-100nm。

[1208] [δ型晶形偶氮颜料的体积平均粒径]

[1209] 更优选的体积平均粒径为20nm-150nm,更加优选为30nm-130nm,其中,尤其最优选50nm-100nm。

[1210] 为了将δ型晶形偶氮颜料粒子的体积平均粒径设定成在上述范围内,例如,可使用以下的方法。通过将偶氮染料0.25份、油酸钠0.05份、甘油0.5份、和水4.2份混合、并使用行星式球磨机以每分钟300转数将所述混合物与直径为0.1mm的氧化锆珠10份一起进行1小时30分钟的分散,可制备体积平均粒径在0.06μm-0.10μm(60nm-100nm)范围内的δ型晶形偶氮染料粒子。另外,通过进行3小时的分散,可制备体积平均粒径为0.04μm-0.07μm(40nm-70nm)范围的δ型晶形偶氮染料粒子。另外,通过进行4小时的分散,可制备体积平均粒径在0.03μm-0.06μm(30nm-60nm)范围内的δ型晶形偶氮染料粒子。

[1211] [ε型晶形偶氮颜料的体积平均粒径]

[1212] 更优选的体积平均粒径为20nm-150nm,进一步更优选为30nm-130nm,其中,尤其最优选50nm-100nm。

[1213] 为了将ε型晶形偶氮染料粒子的体积平均粒径设定成在上述范围内,例如,可使用以下的方法。通过将偶氮染料0.25份、油酸钠0.05份、甘油0.5份、和水4.2份混合、并使用行星式球磨机以每分钟300转数将所述混合物与直径为0.1mm的氧化锆珠10份一起进行1小时30分钟的分散,可制备体积平均粒径在0.06μm-0.10μm(60nm-100nm)范围内的ε型晶形偶氮染料粒子。另外,通过进行3小时的分散,可制备体积平均粒径在0.04μm-0.07μm(40nm-70nm)范围内的ε型晶形偶氮染料粒子。另外,通过进行4小时的分散,可制备体积平均粒径在0.03μm-0.06μm(30nm-60nm)范围内的ε型晶形偶氮染料粒子。

[1214] [ζ型晶形偶氮颜料的体积平均粒径]

[1215] 更优选的体积平均粒径为20nm-150nm,进一步更优选为30nm-130nm,其中,尤其最优选50nm-100nm。

[1216] [η型晶形偶氮颜料的体积平均粒径]

[1217] 更优选的体积平均粒径为20nm-250nm,进一步更优选为30nm-200nm,其中,尤其最优选50nm-150nm。

[1218] 为了将η型晶形偶氮染料粒子的体积平均粒径设定成在上述范围内,例如,可使用

以下的方法。通过将偶氮颜料0.25份、油酸钠0.05份、甘油0.5份、和水4.2份混合、并使用行星式球磨机以每分钟300转数将所述混合物与直径为0.1mm的氧化锆珠10份一起进行1小时30分钟的分散,可制备体积平均粒径在 $0.06\mu\text{m}$ – $0.10\mu\text{m}$ (60nm–100nm)范围内的 η 型晶形偶氮颜料粒子。另外,通过进行3小时的分散,可制备体积平均粒径在 $0.04\mu\text{m}$ – $0.07\mu\text{m}$ (40nm–70nm)范围内的 η 型晶形偶氮颜料粒子。另外,通过进行4小时的分散,可制备体积平均粒径在 $0.03\mu\text{m}$ – $0.06\mu\text{m}$ (30nm–60nm)范围内的 η 型晶形偶氮颜料粒子。

[1219] 本发明的颜料分散体中所含有的颜料的浓度优选在1质量%–35质量%的范围内,更优选在2质量%–25质量%的范围内。当浓度未达到1质量%时,则当单独使用颜料分散体作为油墨时,有时无法获得足够的图像浓度。当浓度超过35质量%时,则有时分散稳定性会下降。

[1220] 本发明偶氮颜料的用途的例子包括:特别是用于形成彩色图像的图像记录材料;除了如下所详述的喷墨记录材料之外,其具体的例子包括热敏记录材料、压敏记录材料、使用电子照相系统的记录材料、转印系统的卤化银光敏材料、印刷油墨和记录笔等,优选喷墨系统的记录材料、热敏记录材料、使用电子照相系统的记录材料,更优选为喷墨系统的记录材料。

[1221] 另外,本发明偶氮颜料亦可应用于固体图像装置(如CCD)或显示器(如LCD和PDP)中所使用的用以记录和再现彩色图像的彩色滤光片,和用于对各种纤维染色的染色溶液。

[1222] 本发明的偶氮颜料可根据其中本发明的偶氮颜料所使用的体系而以乳化分散状态、或进一步甚至以固体分散状态使用。

[1223] [着色组合物]

[1224] 本发明的着色组合物是指含有至少一种本发明偶氮颜料的着色组合物、或者含有本发明颜料分散体的着色组合物。本发明的着色组合物可含有介质;当使用溶剂作为介质时,尤其适合作为喷墨记录用油墨。本发明的着色组合物可由如下方式来制备:使用亲油性介质或含水介质作为介质,并使本发明的偶氮颜料分散于该介质中。优选使用含水介质来制备本发明的着色组合物。在本发明的着色组合物中,除包含介质以外,还包含油墨组合物。本发明的着色组合物视需要可在无损本发明效果的范围内含有其它添加剂。其它添加剂的例子包括公知的添加剂(如在日本专利申请未审公开号2003-306623中所记载的),如防干燥剂(湿润剂)、防褪色剂、乳化稳定剂、渗透促进剂、紫外线吸收剂、防腐剂、杀菌剂、pH调节剂、表面张力调节剂、消泡剂、黏度调节剂、分散剂、分散稳定剂、防锈剂、和螯合剂。在含水油墨的情况下,将这些各种添加剂直接添加至油墨溶液中。在油溶性油墨的情况下,通常在制备偶氮颜料分散体后将添加剂直接添加至分散体中,但可在制备时以油相或水相形式添加。

[1225] [油墨]

[1226] 接着,对油墨进行说明。

[1227] 本发明的油墨可使用如上所述的本发明的偶氮颜料或颜料分散体或着色组合物。优选本发明的油墨可通过混合含水溶剂和水等来制备。但是,当并无特别问题时,可直接使用本发明的颜料分散体。

[1228] 本发明中的喷墨记录用油墨含有本发明的偶氮颜料或颜料分散体或着色组合物,亦可将本发明中的油墨用作喷墨记录用油墨。

[1229] 另外,含有本发明颜料的着色组合物可优选用作喷墨记录用油墨。

[1230] [喷墨记录用油墨]

[1231] 接着,对喷墨记录用油墨进行说明。

[1232] 喷墨记录用油墨(以下,有时称为“油墨”)使用如上所述的本发明的偶氮颜料或颜料分散体或着色组合物。优选,喷墨记录用油墨通过混合含水溶剂和水等来制备。但是,当并无特别问题时,亦可直接使用本发明的颜料分散体。

[1233] 考虑到在各个记录介质上所形成的图像的色彩、色浓度、色度和透明度等,油墨中的 α 、 β 、 γ 、 δ 、 ϵ 、 ζ 或 η 型晶形偶氮颜料分散体的含量比例优选在1质量%-100质量%的范围内,更优选在3质量%-20质量%的范围内,其中更加优选在3质量%-15质量%的范围内。

[1234] 基于100质量份的油墨,本发明颜料的含量为优选0.1质量份-20质量份,更优选0.2质量份-10质量份,更加优选1质量份-10质量份。另外,在本发明的油墨中,可将本发明的颜料与其它颜料组合使用。当组合使用2种以上的颜料时,优选颜料含量的总和在上述范围内。

[1235] 油墨不仅可用于形成单色的图像,而且可用于形成全色图像。为了形成全色图像,可使用洋红色色调油墨、青色色调油墨、及黄色色调油墨,而且为了调节色调,亦可进一步使用黑色色调油墨。

[1236] 另外,在本发明的油墨中,除本发明的偶氮颜料以外,可同时使用其它颜料。可应用的黄色颜料的例子包括C.I.P.Y.-74、C.I.P.Y.-128、C.I.P.Y.-155和C.I.P.Y.-213,可应用的洋红色颜料的例子包括C.I.P.V.-19和C.I.P.R.-122,可应用的青色颜料的例子包括C.I.P.B.-15:3和C.I.P.B.-15:4,而且除这些颜料之外可任意使用任何颜料。可应用的黑色材料的例子,除双偶氮颜料、三偶氮颜料和四偶氮颜料以外,包括炭黑的分散体。

[1237] 作为油墨中所使用的含水溶剂,使用多元醇类、多元醇类衍生物、含氮溶剂、醇类、和含硫溶剂等。

[1238] 多元醇类的具体例子包括:乙二醇、二乙二醇、丙二醇、丁二醇、三乙二醇、1,5-戊二醇、1,2,6-己三醇、和甘油等。

[1239] 多元醇衍生物的例子包括:乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、乙二醇单丁醚、二乙二醇单甲醚、二乙二醇单乙醚、二乙二醇单丁醚、丙二醇单丁醚、二丙二醇单丁醚、和二甘油的环氧乙烷加成物等。

[1240] 另外,含氮溶剂的例子包括:吡咯烷酮、N-甲基-2-吡咯烷酮、环己基吡咯烷酮、和三乙醇胺等,醇类的例子包括诸如乙醇、异丙醇、丁醇和苄醇的醇类,含硫溶剂的例子包括硫代乙二醇、硫代二甘油、环丁砜和二甲基亚砜等。此外,亦可使用碳酸丙烯酯、和碳酸乙烯酯等。

[1241] 本发明中所使用的含水溶剂可单独使用,亦可将其中2种以上的混合使用。含水溶剂的含量,基于油墨的总量,以1质量%-60质量%、优选5质量%-40质量%来使用。当油墨中的含水溶剂量少于1质量%时,有时无法获得足够的光学密度,而相反,当所述含量多于60质量%时,液体的黏度变大且有时油墨液体的喷射特性可能不稳定。

[1242] 本发明中的油墨的优选的性质如下所述。油墨的表面张力优选为20mN/m-60mN/m。油墨的表面张力更优选为20mN-45mN/m,更加优选为25mN/m-35mN/m。当表面张力未满足20mN/m时,则因为液体溢出至记录头的喷嘴表面,而有时无法正常地印刷。另一方面,当表面张力超过60mN/m时,则印刷后向记录介质的渗透性延缓且有时干燥时间可能拉长。与此同时,表

面张力是使用如上所述的Wilhelmy型表面张力仪在23℃和55%RH的环境下进行测定的。

[1243] 油墨的黏度优选为 $1.2\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上且 $8.0\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下,更优选为 $1.5\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上且 $6.0\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下,更加优选为 $1.8\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上且 $4.5\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下。当黏度大于 $8.0\text{mPa}\cdot\text{s}$ 时,有时排出特性可能下降。另一方面,当黏度小于 $1.2\text{mPa}\cdot\text{s}$ 时,有时长期喷射特性可能恶化。

[1244] 与此同时,黏度(包括后述者)是使用旋转黏度计Rheomat115(Contraves公司制造)在23℃下和 1400s^{-1} 的剪切速度下来进行测定的。

[1245] 在油墨中,除上述各成分以外,在获得上述优选的表面张力及黏度的范围内添加水。对水的添加量并无特别限制,但基于油墨的总量优选为10质量%-99质量%,更优选为30质量%-80质量%。

[1246] 另外,如果需要,出于控制特性(例如改善排出特性)的目的,可使用聚乙烯亚胺、聚胺类、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙二醇、诸如乙基纤维素和羧甲基纤维素的纤维素衍生物、多糖类及其衍生物、其它水溶性聚合物、诸如丙烯酸类聚合物乳液、聚氨酯类乳液和亲水性乳剂的聚合物乳液、亲水性聚合物凝胶、环糊精、大环状胺类、树枝状聚合物、冠醚、脲及其衍生物、乙酰胺、有机硅表面活性剂、和氟基表面活性剂等。

[1247] 另外,为了调节导电率和pH,可使用诸如氢氧化钾、氢氧化钠和氢氧化锂的碱金属类的化合物,诸如氢氧化铵、三乙醇胺、二乙醇胺、乙醇胺和2-氨基-2-甲基-1-丙醇的含氮化合物,诸如氢氧化钙的碱土金属化合物,诸如硫酸、盐酸和硝酸的酸,和强酸与弱碱的盐(如硫酸铵)等。

[1248] 此外,视需要亦可添加pH缓冲剂、抗氧化剂、杀菌剂、黏度调节剂、导电剂、和紫外线吸收剂等。

[1249] [喷墨记录方法、喷墨记录装置及喷墨记录用墨盒]

[1250] 喷墨记录方法是如下的方法:通过使用喷墨记录用油墨,根据记录信号将油墨从记录头排出到记录介质表面上,从而在记录介质表面形成图像。

[1251] 另外,喷墨记录装置是如下的装置:使用喷墨记录用油墨形成图像并包括记录头,所述记录头能够将油墨(视需要,处理溶液)排出至记录介质的表面上,以便由记录头向记录介质表面上排出油墨。与此同时,喷墨记录装置亦可对记录头供给油墨,且装备有可从喷墨记录装置主体装卸的喷墨记录用墨盒(以下,有时称为“墨盒”)。在这种情况下,将油墨储存于该喷墨记录用墨盒中。

[1252] 作为喷墨记录装置,可使用装备有能够使用喷墨记录用油墨的印刷系统的典型喷墨记录装置;除此以外,亦可为视需要安装有用以控制其上油墨干燥的加热器等的喷墨记录装置;或装备有如下机构的喷墨记录装置:该机构上安装有中间体转印机构,将油墨及处理溶液排出(印刷)至中间体上,然后将所述中间体上的图像转印至记录介质(如纸)上。

[1253] 另外,作为喷墨记录用墨盒,可以利用相关领域中任何公知的墨盒,只要该墨盒可从装备有记录头的喷墨记录装置上装卸,且具有如下的结构:其中在安装在喷墨记录装置上的状态下该墨盒可对记录头供给油墨。

[1254] 出于降低渗色及色间渗色的效果的角度,喷墨记录方法(装置)优选采用热喷墨记录系统、或压电喷墨记录系统。在热喷墨记录系统的情况下,在排出期间对油墨进行加热以具有低黏度,而在记录介质上油墨的温度下降,因此导致黏度急剧变大。因此,具有降低渗色及色间渗色的效果。另一方面,在压电喷墨记录系统的情况下,可排出高黏度的液体;因

高黏度的液体可抑制其在记录介质上的纸表面方向的扩散,因此具有降低渗色及色间渗色的效果。

[1255] 在喷墨记录方法(装置)中,优选由充满油墨液体的墨盒(视需要包含处理溶液匣)来给记录头补给(供给)油墨。该墨盒优选是可从所述装置的主体上装卸的匣式(cartridge)墨盒;通过更换该匣式墨盒,容易地进行油墨的补给。

[1256] [彩色调色剂]

[1257] 对100质量份彩色调色剂中偶氮颜料的含量并无特别限制,但优选为0.1质量份以上,更优选1质量份-20质量份,最优选2质量份-10质量份。作为引入偶氮颜料的彩色调色剂用黏合剂树脂,可使用通常所使用的所有黏合剂。其例子包括:苯乙烯类树脂、丙烯酸类树脂、苯乙烯/丙烯酸类树脂、和聚酯树脂等。

[1258] 出于改善调色剂的流动性、和控制静电荷等目的,可外部添加无机微粉末或有机微粒子。优选地使用利用含有烷基的偶合剂对进行了表面处理的二氧化硅微粒子和二氧化钛微粒子。与此同时,这些微粒子具有优选10nm-500nm的数均初级粒子的粒径,且优选以0.1质量%-20质量%的量添加至调色剂中。

[1259] 作为脱模剂,可使用相关领域中所使用的所有脱模剂。其具体例子包括:诸如低分子量聚丙烯、低分子量聚乙烯、和乙烯-丙烯共聚物的烯烃类,微晶蜡、棕榈蜡、沙索蜡(sazol wax)、和石蜡等。在调色剂中其添加量优选是1质量%-5质量%。

[1260] 可视需要而添加电荷控制剂,但出于发色性的角度,优选为无色试剂。其例子包括季铵盐结构的那些、和具有杯芳烃结构的那些等。

[1261] 作为载体,可使用仅由磁性材料(如铁或铁素体)粒子构成的非包覆载体和包含由树脂包覆其表面的磁性材料粒子的树脂包覆载体之中的任一种。该载体的平均粒径以体积平均粒径计优选为30 μ m-150 μ m。

[1262] 对应用调色剂的图像形成方法并无特别限制,但其例子包括:在光感受体上重复形成彩色图像、然后立即将该彩色图像进行转印来形成图像的方法;和将形成于光感受体上的图像相继转印至中间转印体等上以在中间转印体等上形成彩色图像、然后将彩色图像转印至图像形成构件(如纸等)上来形成彩色图像的方法等。

[1263] [热敏记录(转印)材料]

[1264] 热敏记录材料配制有通过将本发明的偶氮颜料与黏合剂一起施用于支撑体上而形成的油墨片、以及使对应于根据图像记录信号从热头施加的热能而移动的颜料固定的图像接收片。油墨片可由如下方式来形成:使本发明的偶氮颜料与黏合剂一起呈微粒子状地分散于溶剂中以制备油墨液体,然后将该油墨涂布于支撑体上并适宜地对涂布的油墨进行干燥。对支撑体上的油墨的涂布量并无特别限制,但优选为30mg/m²-1000mg/m²。关于优选的黏合剂树脂、油墨溶剂、支撑体、以及图像接受片,可优选地使用日本专利申请未审公开号H7-137466中所记载的那些。

[1265] 为了将该热敏记录材料应用于可进行全色图像记录的热敏记录材料,优选将含有可形成青色图像的热扩散性青色着色剂青色油墨片、含有可形成洋红色图像的热扩散性洋红色着色剂的洋红色油墨片、和含有可形成黄色图像的热扩散性黄色着色剂的黄色油墨片依次涂于支撑体上来形成全色图像。另外,视需要可进一步形成包含其它黑色图像形成物质的油墨片。

[1266] [彩色滤光片]

[1267] 作为彩色滤光片的形成方法,有如下的方法:首先通过光致抗蚀剂来形成图案、然后进行染色的方法;或者如日本专利申请未审公开号H4-163552、H4-128703、和H4-175753中所述的,通过添加有着色剂的光致抗蚀剂来形成图案的方法。作为在将本发明的着色剂引入至彩色滤光片中的情况下所使用的方法,可使用这些方法中的任一种,但优选方法的例子包括:如在日本专利申请未审公开号H4-175753或日本专利申请未审公开号H6-35182中所记载的形成彩色滤光片的方法,该方法包括将含有热固化性树脂、醌二叠氮化物、交联剂、着色剂及溶剂的正型抗蚀剂组合物涂布于基体上,通过掩模对涂布的组合物进行曝光,使该曝光部显影以形成正型抗蚀剂图案,对上述正型抗蚀剂图案进行全面曝光,然后使曝光后的正型抗蚀剂图案固化。另外,可通过根据常规方法形成黑色矩阵,获得RGB原色系彩色滤光片或YMC补色系彩色滤光片。即使在彩色滤光片的情况下,对本发明的偶氮颜料的使用量亦无限制,但优选为0.1质量%-50质量%。

[1268] 对于此时所使用的热固化性树脂、醌二叠氮化物、交联剂、及溶剂与它们的使用量,可优选地使用上述专利文献中所记载的那些。

[1269] 以下,参考实施例来更详细地说明本发明,但本发明并不受这些实施例的限制。与此同时,在实施例中,“份”表示质量份。

[1270] 实施例

[1271] α 型晶形偶氮颜料、 β 型晶形偶氮颜料、 γ 型晶形偶氮颜料、 δ 型晶形偶氮颜料、 ϵ 型晶形偶氮颜料、 ϵ 型晶形偶氮颜料、 ζ 型晶形偶氮颜料和 η 型晶形偶氮颜料的X射线衍射的测定是依据日本工业标准JISK0131(X射线衍射学通则)、使用粉末X射线衍射计RINT2500(Rigaku公司制造)和CuK α 射线在以下条件下进行的。

[1272] 使用的测定装置:Rigaku公司制造的自动X射线衍射计RINT2500

[1273] X射线管:Cu管

[1274] 电压:55KV

[1275] 管电流:280mA

[1276] 扫描方法:2 θ / θ 扫描

[1277] 扫描速度:6deg./min

[1278] 采样间隔:0.100deg.

[1279] 开始角度(2 θ):5deg.

[1280] 停止角度(2 θ):55deg.

[1281] 发散狭缝:2deg.

[1282] 散射狭缝:2deg

[1283] 接收狭缝:0.6mm

[1284] 使用立式测角计(vertical-type goniometer)

[1285] [第1方面的实施例]

[1286] [合成实施例 α -1]

[1287] α 型晶形偶氮颜料 α -(1)-1的合成

[1288] 在20分钟的时间内向包含50g乙酸和8g硫酸的混合溶剂中添加16.2g的43%亚硝基硫酸溶液。将该溶液冷却至3 $^{\circ}$ C,并通过添加粉末形式的11.55g由下式(2)所示的化合物来

进行重氮化反应。在相同的温度下搅拌所述混合物1小时后,利用0.094g的脲使过量的亚硝基硫酸失活,从而获得重氮化合物液体配制物。

[1289] 在5℃以下的温度下,将10g由下式(3)所示的化合物以粉末形式分开添加至上述重氮化合物液体配制物中。添加结束后,升温至20℃并使混合物反应2小时,从而获得偶氮化合物溶解溶液。与此同时,在偶合反应期间,未看到颜料沉淀出来,偶氮化合物溶解溶液处于所获得的偶氮化合物完全溶解的状态。

[1290] 制备由150mL甲醇构成的不良溶剂,并在5℃下以200rpm进行搅拌。将上述偶氮化合物溶解溶液滴加至该不良溶剂中。

[1291] 将该混合物直接搅拌15分钟后,滤出所生成的结晶体,从而获得ζ型晶形的偶氮颜料ζ-(1)-101。

[1292] 使所获得的结晶体悬浮于200mL的水中并添加28%的氨水来制备pH为6.0的溶液。滤出结晶体,然后用水充分地进行洗涤。在将结晶体于80℃下干燥24小时后,使所获得的结晶体悬浮于200mL的丙酮中,然后通过升温于回流下将所得的悬浮液搅拌2小时。将该溶液冷却至室温,并滤出结晶体、用丙酮充分地对该结晶体进行洗涤、并在80℃下干燥24小时,从而获得19.88 g的α型晶形偶氮颜料α-(1)-1(产率为91.0%)。

[1293] 利用透射式显微镜(由JEOL有限公司制造:JEM-1010电子显微镜)通过肉眼观察所获得的ζ型晶形偶氮颜料ζ-(1)-101,结果初级粒子在长轴方向的长度约为15μm。

[1294] 通过上述条件来测定ζ型晶形颜料ζ-(1)-101的X射线衍射,结果在布拉格角($2\theta \pm 0.2^\circ$)为 6.6° 、 9.2° 、 10.3° 、 21.5° 及 25.6° 处显示特征性的X射线衍射峰。

[1295] 在图1-1中示例了CuKα特征X射线衍射图。

[1296] 利用透射式显微镜(由JEOL有限公司制造:JEM-1010电子显微镜)通过肉眼观察所获得的α型晶形偶氮颜料α-(1)-1,结果初级粒子在长轴方向的长度约为15μm。

[1297] 通过上述条件来测定α型晶形偶氮颜料α-(1)-1的X射线衍射,结果在布拉格角($2\theta \pm 0.2^\circ$)为 6.5° 、 7.1° 、 14.4° 、 21.8° 及 23.6° 处显示特征性的X射线衍射峰。

[1298] 在图1-2中示例了CuKα特征X射线衍射图。

[1299] [合成实施例α-2]α型晶形偶氮颜料α-(1)-2的合成

[1300] 将67.5g由下式(2)所表示的化合物溶解于530mL的磷酸中,通过对该溶液进行冰冷却来将内部温度冷却至3℃。在15分钟的时间内将26.9g的亚硝酸钠分开添加到溶液中以使内部温度变为4℃以下。添加结束后,在相同温度下将该溶液搅拌50分钟,然后分开添加18.6g的脲,从而获得重氮盐溶液。除上述制备过程外,将47.9g由下式(3)所表示的化合物添加至1680mL的甲醇中,并在回流下使其完全溶解。通过对该溶液进行冰冷却来将内部温度冷却至0℃,在30分钟的时间内将上述重氮盐溶液添加至其中以使内部温度变为10℃以下。在内部温度5℃下搅拌1小时30分钟后,向其中添加1.6L的水,并搅拌30分钟。滤出所沉淀出来的结晶体,然后利用1 L的水进行洗涤。使所获得的结晶体悬浮于2.5L的水中并向其中添加28%的氨水来制备pH为6.1的溶液。滤出结晶体并用水充分地洗涤结晶体,从而获得γ型晶形偶氮颜料。使所获得的结晶体悬浮于1.5L的丙酮中,并通过升温而在回流下将所得的悬浮液搅拌2小时。趁热滤出结晶体并用丙酮充分地洗涤该结晶体,从而获得103.5g的β型晶形偶氮颜料β-(1)-2。

[1301] 通过在60℃下使所获得的β型晶形偶氮颜料β-(1)-2干燥24小时,获得92.8g的α型

晶形偶氮颜料 α -(1)-2(产率为88.8%)。

[1302] 利用透射式显微镜(JEOL有限公司制造:JEM-1010电子显微镜)通过肉眼观察所获得的 β 型晶形偶氮颜料 β -(1)-2,结果初级粒子在长轴方向的长度约为10 μ m。

[1303] 通过上述条件来测定 β 型晶形颜料 β -(1)-2的X射线衍射,结果在布拉格角($2\theta \pm 0.2^\circ$)为 6.3° 、 6.4° 及 22.3° 处显示特征性的X射线衍射峰。

[1304] 在图1-3中示例了CuK α 特征X射线衍射图。

[1305] 利用透射式显微镜(JEOL有限公司制造:JEM-1010电子显微镜)通过肉眼观察所获得的 α 型晶形偶氮颜料 α -(1)-2,结果初级粒子在长轴方向的长度约为10 μ m。

[1306] 通过上述条件来测定 α 型晶形颜料 α -(1)-2的X射线衍射,结果在布拉格角($2\theta \pm 0.2^\circ$)为 6.5° 、 7.1° 、 14.4° 、 21.8° 及 23.6° 处显示特征性的X射线衍射峰。

[1307] 图1-4中示例了CuK α 特征X射线衍射图。

[1308] [合成实施例 α -3]

[1309] 将5.8g由下式(2)所示的化合物溶解于50mL的12N盐酸中,并通过对该溶液进行冰冷却来将内部温度冷却至 -5°C 。向其中滴加30mL溶解有2.21g亚硝酸钠的水以使温度变为 0°C 以下。通过在内部温度 0°C 下将产生的溶液搅拌1小时、并且向其中分开添加0.5g的脲,从而获得重氮盐溶液。除上述制备过程外,将5g由下式(3)所示的化合物添加至40mL的乙酸中,并在内部温度 50°C 下使其完全溶解,将内部温度冷却至 20°C ,并将所产生的溶液滴加至上述重氮盐溶液中以使内部温度变为 5°C 以下。在滴加结束后,将该溶液加热至 10°C 的内部温度,并在相同温度下搅拌3小时。滤出所沉淀出来的结晶体,然后用500mL的水进行洗涤。通过使所获得的结晶体悬浮于200mL的水中并向其中添加28%氨水来制备pH为6.2的溶液。滤出结晶体并用水充分地进行洗涤,然后使其悬浮于100mL的丙酮中,并将该悬浮液搅拌24小时。滤出结晶体并用丙酮充分地洗涤结晶体,从而获得8.9g的 β 型晶形偶氮颜料 β -(1)-103。

[1310] 通过在 60°C 下使所获得的 β 型晶形偶氮颜料 β -(1)-103干燥24小时,获得8.2g的 α 型晶形偶氮颜料 α -(1)-3(产率为75.1%)。

[1311] 利用透射式显微镜(JEOL有限公司制造:JEM-1010电子显微镜)通过肉眼观察所获得的 β 型晶形偶氮颜料 β -(1)-103,结果初级粒子在长轴方向的长度约为10 μ m。

[1312] 通过上述条件来测定 β 型晶形颜料 β -(1)-103的X射线衍射,结果在布拉格角($2\theta \pm 0.2^\circ$)为 6.3° 、 6.4° 及 22.3° 处显示特征性的X射线衍射峰。

[1313] 在图1-5中示例了CuK α 特征X射线衍射图。

[1314] 利用透射式显微镜(JEOL有限公司制造:JEM-1010电子显微镜)通过肉眼观察所获得的 α 型晶形偶氮颜料 α -(1)-3,结果初级粒子在长轴方向的长度约为10 μ m。

[1315] 通过上述条件来测定 α 型晶形颜料 α -(1)-3的X射线衍射,结果在布拉格角($2\theta \pm 0.2^\circ$)于 6.5° 、 7.1° 、 14.4° 、 21.8° 及 23.6° 处显示特征性的X射线衍射峰。

[1316] 在图1-6中示例了CuK α 特征X射线衍射图。

[1317] [比较合成实施例 α -1]无定形的偶氮化合物1-(1)-4的合成

[1318] 在20分钟的时间内向包含50g乙酸和8g硫酸的混合溶剂中添加16.2g的43%亚硝基硫酸溶液。将该溶液冷却至 3°C ,并通过向其中添加粉末形式的11.55g由下式(2)所示的化合物来进行重氮化反应。在相同温度下搅拌该混合物1小时后,用0.094g的脲使过量的亚硝

基硫酸失活,从而获得重氮化合物液体配制物。

[1319] 在5℃以下的温度,将10g由下式(3)所表示的化合物以粉末形式分开添加至上述重氮化合物液体配制物中。在添加结束后,升温至20℃并使该混合物反应2小时,从而获得偶氮化合物溶解溶液。与此同时,在偶合反应期间,未看到颜料沉淀出来,且偶氮化合物溶解溶液处于所获得的偶氮化合物完全溶解的状态。

[1320] 制备由150mL水构成的不良溶剂,并在5℃下以200rpm对其进行搅拌。将上述偶氮化合物溶解溶液滴加至该不良溶剂中。

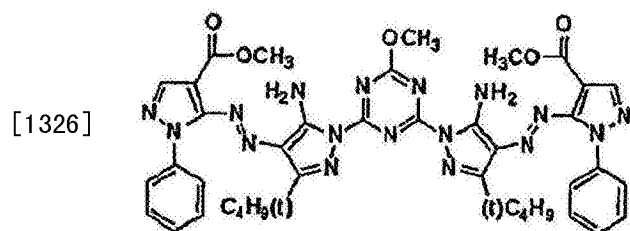
[1321] 将所得的溶液直接搅拌15分钟,然后滤出所沉淀出来的固体。

[1322] 通过使所获得的固体悬浮于200mL的水中并向其中添加28%的氨水,制备pH为6.0的溶液。滤出结晶体并用水充分地洗涤该结晶体,从而获得23.8g的无定形的偶氮化合物1-(1)-4(产率为94.3%)。利用透射式显微镜(JEOL有限公司制造:JEM-1010电子显微镜)通过肉眼观察所获得的无定形的偶氮化合物1-(1)-4,结果初级粒子在长轴方向的长度约为500nm。

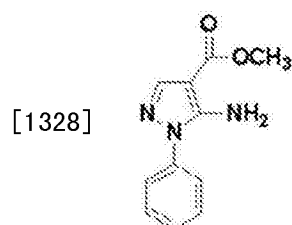
[1323] 通过上述条件来测定无定形的偶氮化合物1-(1)-4的X射线衍射,结果可确认没有特征性的X射线衍射峰。

[1324] 在图1-7中示例了CuK α 特征X射线衍射图。

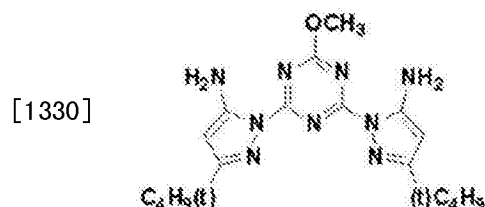
[1325] 式(1)



[1327] 式(2)



[1329] 式(3)



[1331] [实施例 α -1]颜料分散体 α -1的制作

[1332] 将2.5质量份的合成实施例 α -1中所合成的 α 型晶形偶氮颜料 α -(1)-1与0.5质量份的油酸钠、5质量份的甘油和42质量份的水混合,使用行星式球磨机以每分钟300转数将所述混合物与100质量份直径为0.1mm的氧化锆珠一起进行10小时的分散。在分散结束后,分离氧化锆珠,从而获得黄色的颜料分散体 α -1(体积平均粒径;Mv $\approx$ 97.3nm:使用Nikkiso有

限公司制造的Nanotracer150(UPA-EX150)来测定)。

[1333] [实施例 α -2]颜料分散体 α -2的制作

[1334] 将2.5质量份的合成实施例 α -2中所合成的 α 型晶形偶氮颜料 α -(1)-2与0.5质量份的油酸钠、5质量份的甘油和42质量份的水混合,使用行星式球磨机以每分钟300转数将所述混合物与100质量份直径为0.1mm的氧化锆珠一起进行7小时的分散。在分散结束后,分离氧化锆珠,从而获得黄色的颜料分散体 α -2(体积平均粒径; $M_v \approx 82.7\text{nm}$:使用Nikkiso有限公司制造的Nanotracer150(UPA-EX150)来测定)。

[1335] [实施例 α -3]颜料分散体 α -3的制作

[1336] 将2.5质量份的合成实施例 α -3中所合成的 α 型晶形偶氮颜料 α -(1)-3与0.5质量份的油酸钠、5质量份的甘油和42质量份的水混合,使用行星式球磨机以每分钟300转数将所述混合物与100质量份直径为0.1mm的氧化锆珠一起进行5小时的分散。在分散结束后,分离氧化锆珠,从而获得黄色的颜料分散体 α -3(体积平均粒径; $M_v \approx 87.2\text{nm}$:使用Nikkiso有限公司制造的Nanotracer150(UPA-EX150)来测定)。

[1337] [比较例 α -1]比较颜料分散体 α -1的制作

[1338] 将2.5质量份的比较合成实施例 α -1中所合成的无定形的偶氮化合物 α -(1)-4与0.5质量份的油酸钠、5质量份的甘油和42质量份的水混合,使用行星式球磨机以每分钟300转数将所述混合物与100质量份直径为0.1mm的氧化锆珠一起进行8小时的分散。在分散结束后,分离氧化锆珠,从而获得黄色的比较颜料分散体 α -1(体积平均粒径; $M_v \approx 207.5\text{nm}$:使用Nikkiso有限公司制造的Nanotracer150(UPA-EX150)来测定)。

[1339] [比较例 α -2]比较颜料分散体 α -2的制作

[1340] 将2.5质量份的C.I. 颜料黄155(科莱恩(Clariant)公司制造的INKJET YELLOW4GVP2532)与0.5质量份的油酸钠、5质量份的甘油和42质量份的水混合,使用行星式球磨机以每分钟300转数将所述混合物与100质量份直径为0.1mm的氧化锆珠一起进行3小时的分散。在分散结束后,分离氧化锆珠,从而获得黄色的比较颜料分散体 α -2(体积平均粒径; $M_v \approx 83.3\text{nm}$:使用Nikkiso有限公司制造的Nanotracer150(UPA-EX150)来测定)。

[1341] [颜料分散体的性能评价]

[1342] <着色力评价>

[1343] 使用3号棒式涂布机将上述实施例及比较例中所获得的颜料分散体各自施用于Epson公司制造的亚光相片纸(Photo Matte Paper)上。使用反射密度计(X-Rite公司制造的X-Rite938)测定所获得的各个经施用的产品的图像浓度,并按以下的基准来评价“着色力(OD:光学密度)”。将OD为1.4以上的样本评为A,将OD为1.2以上且未满1.4的样本评为B,以及将OD未满1.2的样本评为C。将结果示于表 α -1中。

[1344] <色调评价>

[1345] 通过目视确认上述所获得的经施用的产品的色度、并将微红色且鲜艳度(vividness)高的色度评为A以及将红色和鲜艳度之中任一项不适合者设为C(不良)来评价色调。将结果示于表 α -1中。

[1346] <耐光色牢度评价>

[1347] 制备色调评价中所用的图像浓度为1.0的经施用的产品,并使用褪色计在氙光(99000lux;在TAC滤光片的存在下)下照射28天,利用反射密度计测定氙光照射前后的图像

浓度,并通过将着色剂残存率[(照射后浓度/照射前浓度)×100%]为95%以上的样本评为A、将着色剂残存率为80%以上且未达95%的样本评为B、以及将着色剂残存率未达80%的样本评为C来进行评价。将结果示于表α-1中。

[1348] <耐水性评价>

[1349] 将0.1g的合成实施例α-1至合成实施例α-3中所获得的α型晶形偶氮颜料α-(1)-1至α-(1)-3、及比较合成实施例中所获得的无定形的偶氮化合物1-(1)-4和C.I. 颜料黄155(科莱恩(Clariant)公司制造的INKJET YELLOW4G VP2532)各自悬浮于1L的水中,并加热至内部温度70℃,且趁热滤出结晶体。将可确认滤液的着色的样本评为C和将无法确认滤液的着色的样本评为A来进行评价。将结果示于表α-1中。

[1350] 表α-1

[1351]

	着色材料	着色力	色调	耐光性	耐水性
实施例 α-1	α型晶形偶氮颜料 α-(1)-1	A	A	A	A
实施例 α-2	α型晶形偶氮颜料 α-(1)-2	A	A	A	A
实施例 α-3	α型晶形偶氮颜料 α-(1)-3	A	A	A	A
比较例 α-1	无定形偶氮颜料1-(1)-4	A	A	A	C
比较例 α-2	C.I.颜料黄 -155	B	C	C	A

[1352] [第2方面的实施例]

[1353] [合成实施例β-1]β型晶形偶氮颜料β-(1)-1的合成

[1354] 在20分钟的时间内向包含50g乙酸和8g硫酸的混合溶剂中添加16.2g的43%亚硝基硫酸溶液。将该溶液冷却至3℃,并向其中添加粉末形式的11.55g由下式(2)所示的化合物,从而进行重氮化反应。在相同温度下将该混合物搅拌1小时后,用0.094g的脒使过量的亚硝基硫酸失活,从而获得重氮化合物液体配制物。

[1355] 在5℃以下的温度,将10g由下式(3)所示的化合物以粉末形式分开添加至上述重氮化合物液体配制物中。在添加结束后,升温至20℃并使该混合物反应2小时,从而获得偶氮化合物溶解溶液。与此同时,在偶合反应期间,未看到颜料沉淀出来,偶氮化合物溶解溶液处于所获得的偶氮化合物完全溶解的状态。

[1356] 制备由150mL甲醇构成的不良溶剂,并在5℃下以200rpm进行搅拌。将上述偶氮化合物溶解溶液滴加至该不良溶剂中。

[1357] 将该混合物直接搅拌15分钟后,滤出所生成的结晶体,从而获得ζ型晶形的偶氮颜料ζ-(1)-101。

[1358] 通过使所获得的结晶体悬浮于200mL的水中并向其中添加28%的氨水来制备pH为6.0的溶液。滤出结晶体,然后用水充分地进行洗涤。使所获得的结晶体悬浮于200mL的丙酮中,并通过升温于回流下将所得的悬浮液搅拌2小时。将该悬浮液冷却至室温,并滤出结晶体且用丙酮充分地对该结晶体进行洗涤,从而获得20.50g由下式(1)所示的β型晶形偶氮颜料β-(1)-1。

[1359] 利用透射式显微镜(由JEOL有限公司制造:JEM-1010电子显微镜)通过肉眼观察所

获得的 ζ 型晶形偶氮颜料 ζ -(1)-101,结果初级粒子在长轴方向的长度约为15 μm 。

[1360] 通过上述条件来测定 ζ 型晶形颜料 ζ -(1)-101的X射线衍射,结果在布拉格角($2\theta \pm 0.2^\circ$)为 6.6° 、 9.2° 、 10.3° 、 21.5° 及 25.6° 处显示特征性的X射线衍射峰。

[1361] 在图1-1中示例了CuK α 特征X射线衍射图。

[1362] 利用透射式显微镜(由JEOL有限公司制造:JEM-1010电子显微镜)通过肉眼观察所获得的 β 型晶形偶氮颜料 β -(1)-1,结果初级粒子在长轴方向的长度约为15 μm 。

[1363] 通过上述条件来测定 β 型晶形偶氮颜料 β -(1)-1的X射线衍射,结果在布拉格角($2\theta \pm 0.2^\circ$)为 6.3° 、 6.4° 、 12.9° 及 22.3° 处显示特征性的X射线衍射峰。

[1364] 在图2-2中示例了CuK α 特征X射线衍射图。

[1365] [合成实施例 β -2] β 型晶形偶氮颜料 β -(1)-2的合成

[1366] 将67.5g由下式(2)所示的化合物溶解于530mL的磷酸中,通过对该溶液进行冰冷却来将内部温度冷却至 3°C 。在15分钟的时间内向所述溶液中分开添加26.9g的亚硝酸钠以使内部温度为 4°C 以下。在添加结束后,在相同温度下将该溶液搅拌50分钟、并向其中分开添加18.6g的脒,从而获得重氮盐溶液。除上述制备过程外,将47.9g由下式(3)所表示的化合物添加至1680mL的甲醇中,并在回流下使其完全溶解。通过对该溶液进行冰冷却来将内部温度冷却至 0°C ,在30分钟的时间内将上述重氮盐溶液添加至其中以使内部温度为 10°C 以下。在内部温度 5°C 下搅拌1小时30分钟后,向其中添加1.6L的水,并搅拌30分钟。滤出所沉淀出来的结晶体,然后用1 L的水进行洗涤。使所获得的结晶体悬浮于2.5L的水中、并向其中添加28%的氨水来制备pH为6.1的溶液。滤出结晶体、并用水充分地洗涤结晶体,从而获得 γ 型晶形偶氮颜料 γ -(1)-102。使所获得的 γ 型晶形偶氮颜料 γ -(1)-102悬浮于1.5L的丙酮中,并通过升温在回流下将所得的悬浮液搅拌2小时。趁热滤出结晶体、并用丙酮充分地洗涤该结晶体,从而获得103.5g由下式(1)所示的 β 型晶形偶氮颜料 β -(1)-2。

[1367] 利用透射式显微镜(JEOL有限公司制造:JEM-1010电子显微镜)通过肉眼观察所获得的 γ 型晶形偶氮颜料 γ -(1)-102,结果初级粒子在长轴方向的长度约为2 μm 。

[1368] 通过上述条件来测定 γ 型晶形颜料 γ -(1)-102的X射线衍射,结果在布拉格角($2\theta \pm 0.2^\circ$)为 5.9° 、 7.0° 及 8.9° 处显示特征性的X射线衍射峰。

[1369] 在图2-3中示例了CuK α 特征X射线衍射图。

[1370] 利用透射式显微镜(JEOL有限公司制造:JEM-1010电子显微镜)通过肉眼观察所获得的 β 型晶形偶氮颜料 β -(1)-2,结果初级粒子在长轴方向的长度约为10 μm 。

[1371] 通过上述条件来测定 β 型晶形颜料 β -(1)-2的X射线衍射,结果在布拉格角($2\theta \pm 0.2^\circ$)为 6.3° 、 6.4° 、 12.9° 及 22.3° 处显示特征性的X射线衍射峰。

[1372] 图1-3中示例了CuK α 特征X射线衍射图。

[1373] [合成实施例 β -3]

[1374] 将5.8g由下式(2)所示的化合物溶解于50mL的12N盐酸中,通过对该溶液进行冰冷却来将内部温度冷却至 -5°C 。向其中滴加30mL溶解有2.21g亚硝酸钠的水以使温度为 0°C 以下。通过在内部温度 0°C 下将所产生的溶液搅拌1小时、以及向其中分开添加0.5g的脒,从而获得重氮盐溶液。除上述制备过程外,将5g由下式(3)所示的化合物添加至40mL的乙酸中,并在内部温度 50°C 下使其完全溶解,将内部温度冷却至 20°C ,将所产生的溶液滴加至上述重氮盐溶液中以使内部温度为 5°C 以下。在滴加结束后,将该溶液加热至 10°C 的内部温度,

并在相同温度下搅拌3小时。滤出所沉淀出来的结晶体,然后用500mL的水进行洗涤。通过使所获得的结晶体悬浮于200mL的水中并向其中添加28%氨水来制备pH为6.2的溶液。滤出结晶体并用水充分地进行洗涤,然后使其悬浮于100mL的丙酮中,并通过升温在回流下将该悬浮液搅拌2小时。将该悬浮液冷却至室温、并滤出结晶体、且用丙酮充分地洗涤结晶体,从而获得8.9g由下式(1)所示的 β 型晶形偶氮颜料 β -(1)-3。

[1375] 利用透射式显微镜(JEOL有限公司制造:JEM-1010电子显微镜)通过肉眼观察所获得的 β 型晶形偶氮颜料 β -(1)-3,结果初级粒子在长轴方向的长度约为10 μ m。

[1376] 通过上述条件来测定 β 型晶形颜料 β -(1)-3的X射线衍射,结果在布拉格角($2\theta \pm 0.2^\circ$)为 6.3° 、 6.4° 、 12.9° 及 22.3° 处显示特征性的X射线衍射峰。

[1377] 在图2-5中示例了CuK α 特征X射线衍射图。

[1378] [比较合成实施例 β -1]无定形的偶氮化合物1-(1)-4的合成

[1379] 在20分钟的时间内向由50g乙酸和8g硫酸构成的混合溶剂中添加16.2g的43%亚硝基硫酸溶液。将该溶液冷却至 3°C ,并向其中添加11.55g粉末形式的由下式(2)所示的化合物来进行重氮化反应。在相同温度下搅拌该混合物1小时后,用0.094g的脒使过量的亚硝基硫酸失活,从而获得重氮化合物液体配制物。

[1380] 在 5°C 以下的温度,将10g由下式(3)所表示的化合物以粉末形式分开添加至上述重氮化合物液体配制物中。在添加结束后,升温至 20°C 并使该混合物反应2小时,从而获得偶氮化合物溶解溶液。与此同时,在偶合反应期间,未看到颜料沉淀出来,且偶氮化合物溶解溶液处于所获得的偶氮化合物完全溶解的状态。

[1381] 制备由150mL水构成的不良溶剂,并在 5°C 下以200rpm进行搅拌。将上述偶氮化合物溶解溶液滴加至该不良溶剂中。

[1382] 将所得的溶液直接搅拌15分钟,然后滤出所沉淀出来的固体。

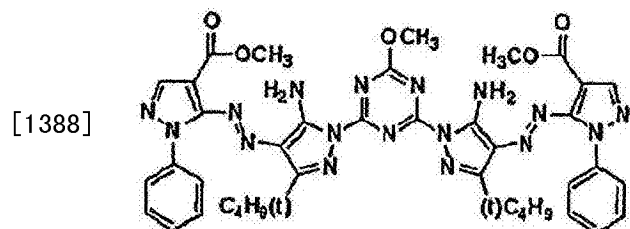
[1383] 通过使所获得的固体悬浮于200mL的水中、并向其中添加28%的氨水来制备pH为6.0的溶液。滤出结晶体、并用水充分地洗涤该结晶体,从而获得23.8g由下式(1)所示的无定形的偶氮化合物1-(1)-4(产率为94.3%)。

[1384] 利用透射式显微镜(JEOL有限公司制造:JEM-1010电子显微镜)通过肉眼观察所获得的无定形的偶氮化合物1-(1)-4,结果初级粒子在长轴方向的长度约为500nm。

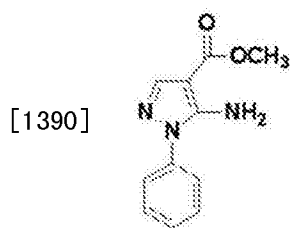
[1385] 通过上述条件来测定无定形的偶氮化合物1-(1)-4的X射线衍射,结果可确认没有特征性的X射线衍射峰。

[1386] 在图1-7中示例了CuK α 特征X射线衍射图。

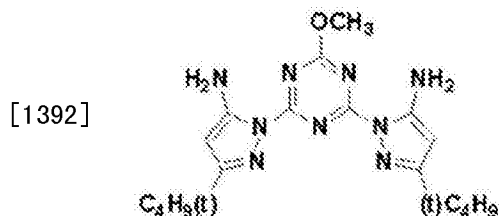
[1387] 式(1)



[1389] 式(2)



[1391] 式(3)



[1393] [实施例β-1]颜料分散体β-1的制作

[1394] 将2.5质量份的合成实施例β-1中所合成的β型晶形偶氮颜料β-(1)-1与0.5质量份的油酸钠、5质量份的甘油和42质量份的水混合,使用行星式球磨机以每分钟300转数将上述混合物与100质量份直径为0.1mm的氧化锆珠一起进行10小时的分散。在分散结束后,分离氧化锆珠,从而获得黄色的颜料分散体β-1(体积平均粒径;Mv ≈ 97.3nm:使用Nikkiso有限公司制造的Nanotracer150(UPA-EX150)来测定)。

[1395] [实施例β-2]颜料分散体β-2的制作

[1396] 将2.5质量份的合成实施例β-2中所合成的β型晶形偶氮颜料β-(1)-2与0.5质量份的油酸钠、5质量份的甘油和42质量份的水混合,使用行星式球磨机以每分钟300转数将上述混合物与100质量份直径为0.1mm的氧化锆珠一起进行7小时的分散。在分散结束后,分离氧化锆珠,从而获得黄色的颜料分散体β-2(体积平均粒径;Mv ≈ 82.7nm:使用Nikkiso有限公司制造的Nanotracer150(UPA-EX150)来测定)。

[1397] [实施例β-3]颜料分散体β-3的制作

[1398] 将2.5质量份的合成实施例β-3中所合成的β型晶形偶氮颜料β-(1)-3与0.5质量份的油酸钠、5质量份的甘油和42质量份的水混合,使用行星式球磨机以每分钟300转数将上述混合物与100质量份直径为0.1mm的氧化锆珠一起进行5小时的分散。在分散结束后,分离氧化锆珠,从而获得黄色的颜料分散体β-3(体积平均粒径;Mv ≈ 87.2nm:使用Nikkiso有限公司制造的Nanotracer150(UPA-EX150)来测定)。

[1399] [比较例β-1]比较颜料分散体β-1的制作

[1400] 将2.5质量份的比较合成实施例β-1中所合成的无定形的偶氮化合物1-(1)-4与0.5质量份的油酸钠、5质量份的甘油和42质量份的水混合,使用行星式球磨机以每分钟300转数将上述混合物与100质量份直径为0.1mm的氧化锆珠一起进行8小时的分散。在分散结束后,分离氧化锆珠,从而获得黄色的比较颜料分散体β-1(体积平均粒径;Mv ≈ 207.5nm:使用Nikkiso有限公司制造的Nanotracer150(UPA-EX150)来测定)。

[1401] [比较例β-2]比较颜料分散体β-2的制作

[1402] 将2.5质量份的C.I. 颜料黄155(科莱恩(Clariant)公司制造的INKJET YELLOW4GVP2532)与0.5质量份的油酸钠、5质量份的甘油和42质量份的水混合,使用行星式球磨机以每分钟300转数将上述混合物与100质量份直径为0.1mm的氧化锆珠一起进行3小

时的分散。在分散结束后,分离氧化锆珠,从而获得黄色的比较颜料分散体2(体积平均粒径; $M_v \approx 83.3\text{nm}$:使用Nikkiso有限公司制造的Nanotracer150(UPA-EX150)来测定)。

[1403] [颜料分散体的性能评价]

[1404] <着色力评价>

[1405] 使用3号棒式涂布机将上述实施例及比较例中所获得的颜料分散体各自施用于Epson公司制造的亚光相片纸上。使用反射密度计(X-Rite公司制造的X-Rite938)测定所获得的各个经施用的产品的图像浓度,并按以下的基准来评价“着色力(OD:光学密度)”。将OD为1.4以上的样本评为A,将OD为1.2以上且未滿1.4的样本评为B,以及将OD未滿1.2的样本评为C。将结果示于表β-1中。

[1406] <色调评价>

[1407] 通过目视确认上述所获得的经施用的产品的色度、并将微红色且鲜艳度高的色度评为A以及将红色和鲜艳度之中任一项不适合者评为C(不良)来评价色调。将结果示于表β-1中。

[1408] <耐光色牢度评价>

[1409] 制备色调评价中所用的图像浓度为1.0的经施用的产品,并使用褪色计用氙光(99000lux;在TAC滤光片的存在下)照射28天,利用反射密度计测定氙光照射前后其图像浓度,并通过将着色剂残存率[(照射后浓度/照射前浓度)×100%]为95%以上的样本评为A、将着色剂残存率为80%以上且未滿95%的样本评为B、以及将着色剂残存率未滿80%的样本评为C来进行评价。将结果示于表β-1中。

[1410] <润湿性评价>

[1411] 将2.5质量份的颜料与0.5质量份的油酸钠、5质量份的甘油和42质量份的水混合,使用行星式球磨机以每分钟300转数将上述混合物与100质量份直径为0.1mm的氧化锆珠一起进行8小时的分散,然后当分离氧化锆珠时通过如下方式进行评价:将未确认到残渣的样本评为A,将确认到少量残渣的样本评为B,以及将确认到大量残渣的样本评为C。将结果示于表β-1中。

[1412] 表β-1

[1413]

	着色材料	着色力	色调	耐光度	润湿性
实施例 β-1	β型晶形偶氮颜料 β-(1)-1	A	A	A	A
实施例 β-2	β型晶形偶氮颜料 β-(1)-2	A	A	A	A
实施例 β-3	β型晶形偶氮颜料 β-(1)-3	A	A	A	A
比较例 β-1	无定形偶氮颜料 2-(1)-4	A	A	A	C
比较例 β-2	C.I.颜料黄-155	B	C	C	A

[1414] 根据表β-1的结果,可知由式(1)所示的具有β型晶形的偶氮颜料的着色力、色调、及耐光性优异。另外,可知本发明的由式(1)所表示的β型晶形偶氮颜料的润湿性优异。

[1415] [第3方面的实施例]

[1416] [合成实施例γ-1] γ型晶形偶氮颜料γ-(1)-1的合成

[1417] 通过将67.3g式(2)的化合物溶解于530mL85%的磷酸水溶液中并对所产生的溶液进行冰冷却来使内部温度设定至-3℃。缓慢地向其中添加21.4g的亚硝酸钠以使温度为3℃以下。在添加结束后,在内部温度0℃下将所产生的溶液搅拌40分钟,然后在15分钟的时间内向其中添加18g的脲。在添加结束后,在相同温度下将所产生的溶液搅拌5分钟,而获得重氮盐溶液。除上述制备过程外,将1670mL的甲醇加热,并将式(3)的化合物在60℃的内部温度下缓慢添加至其中,然后通过升温在回流下将该混合物搅拌30分钟以使其完全溶解。在将内部温度冷却降至-3℃之后,在30分钟的时间内将上述重氮盐溶液在10℃以下的内部温度下添加至其中。在添加完成后,在5℃的内部温度下将所产生的溶液搅拌2小时,滤出所沉淀出来的结晶体并用1L的甲醇洗涤。将该结晶体悬浮于1.2L的水中,并用28%的氨水将pH调节至6.1。滤出结晶体并用水充分地洗涤该结晶体,从而获得102.2g的具有 γ 型晶形的偶氮颜料 γ -(1)-1。

[1418] 利用Nikkiso有限公司制造的Nanotracer 150(UPA-EX150)测定所获得的 γ 型晶形偶氮颜料,结果体积平均粒径和D95分别为457nm和892nm。

[1419] 通过上述条件来测定 γ 型晶形颜料的X射线衍射,结果在布拉格角($2\theta \pm 0.2^\circ$)为 5.9° 、 7.0° 、 10.4° 及 23.5° 处显示特征性的X射线衍射峰。

[1420] 在图3-1中示例了CuK α 特征X射线衍射图。

[1421] [合成实施例 γ -2] γ 型晶形偶氮颜料 γ -(1)-2的合成

[1422] 通过将6.7g式(2)的化合物溶解于53mL85%的磷酸水溶液中并对所产生的溶液进行冰冷却来使内部温度设定至-3℃。缓慢地向其中添加2.1g的亚硝酸钠以使该温度为3℃以下。在添加结束后,在内部温度0℃下将所产生的溶液搅拌40分钟,然后在15分钟的时间内向其中添加1.8g的脲。在添加结束后,在相同温度下将所产生的溶液搅拌5分钟,而获得重氮盐溶液。除上述制备过程外,将1670mL的甲醇加热,将式(3)的化合物在60℃的内部温度下缓慢添加至其中,然后通过升温在回流下将该混合物搅拌30分钟以使其完全溶解。在将内部温度冷却降至-3℃之后,在5分钟的时间内将上述重氮盐溶液在10℃以下的内部温度下添加至其中。在添加完成后,在5℃的内部温度下将所产生的溶液搅拌2小时,滤出所沉淀出来的结晶体并用200mL的甲醇洗涤。将该结晶体悬浮于120mL的水中,并用28%的氨水将pH调节至6.1。滤出结晶体、并用水充分地洗涤该结晶体,从而获得10.0g的具有 γ 型晶形的偶氮颜料 γ -(1)-2。

[1423] 利用Nikkiso有限公司制造的Nanotracer 150(UPA-EX150)测定所获得的 γ 型晶形偶氮颜料,结果体积平均粒径和D95分别为434nm和826nm。

[1424] 通过上述条件来测定 γ 型晶形颜料的X射线衍射,结果在布拉格角($2\theta \pm 0.2^\circ$)为 5.9° 、 7.0° 、 10.4° 及 23.5° 处显示特征性的X射线衍射峰。

[1425] 在图3-2中示例了CuK α 特征X射线衍射图。

[1426] [合成实施例 γ -3] γ 型晶形偶氮颜料 γ -(1)-3的合成

[1427] 向13.4mL的乙酸中添加3.0mL的硫酸,通过对该溶液进行冰冷却来将内部温度冷却至5℃。向其中滴加亚硝基硫酸的43%硫酸溶液以使内部温度为8℃以下。向其中缓慢地添加1.2g式(2)的化合物,同时将内部温度保持在10℃以下,在5℃下将所产生的溶液搅拌1小时,然后向其中添加0.5g的脲。在添加结束后,在相同温度下将所产生的溶液搅拌15分钟,从而获得重氮盐溶液。除上述制备过程外,将50mL的甲醇加热,并将式(3)的化合物在60℃

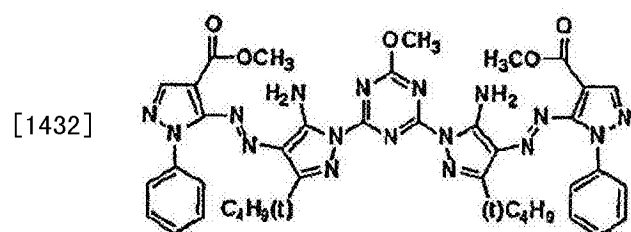
的内部温度下缓慢添加至其中,然后通过升温在回流下将该混合物搅拌30分钟以使其完全溶解。在通过将5mL所产生的溶液添加至其中而将内部温度冷却降至 -3°C 之后,在5分钟的时间内将上述重氮盐溶液添加至其中,同时将内部温度保持在 5°C 以下。在添加完成后,在 5°C 的内部温度下将所产生的溶液搅拌2小时,滤出所沉淀出来的结晶体并用50mL的甲醇洗涤。将该结晶体悬浮于50mL的水中,并用28%的氨水将pH调节至6.1。滤出结晶体并用水充分地洗涤该结晶体,从而获得1.8g的具有 γ 型晶形的偶氮颜料 γ -(1)-3。

[1428] 利用Nikkiso有限公司制造的Nanotracer 150(UPA-EX150)测定所获得的 γ 型晶形偶氮颜料,结果体积平均粒径和D95分别为478nm和912nm。

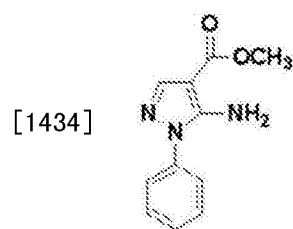
[1429] 通过上述条件来测定 γ 型晶形颜料的X射线衍射,结果在布拉格角($2\theta \pm 0.2^{\circ}$)为 5.9° 、 7.0° 、 10.4° 及 23.5° 处显示特征性的X射线衍射峰。

[1430] 在图3-3中示例了CuK α 特征X射线衍射图。

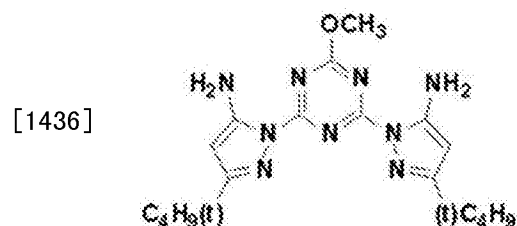
[1431] 式(1)



[1433] 式(2)



[1435] 式(3)



[1437] [比较合成实施例 γ -1]无定形的偶氮化合物3-(1)-4的合成

[1438] 向50g乙酸中添加4.5g的硫酸以使11.5g式(2)的化合物溶解。将该溶液进行冰冷却来将内部温度冷却至 5°C ,并向其中添加亚硝基硫酸的43%硫酸溶液以使内部温度为 8°C 以下。在 5°C 的内部温度下将所产生的溶液搅拌1小时后,向其中添加0.2g的脲,并在相同温度下将所产生的溶液搅拌15分钟。向其中以粉末形式添加10g式(3)的化合物以使内部温度为 10°C 以下,并在 10°C 的内部温度下将所产生的溶液搅拌2小时,从而获得式(1)的偶氮化合物的溶液。除上述制备过程外,制备120mL的水,在搅拌的同时在 25°C 的内部温度下向其中添加上述溶液。在相同温度下将所产生的溶液搅拌20分钟后,滤出所沉淀出来的固体,并用100mL的水进行洗涤。使所获得的固体悬浮于200mL水中并用28%的氨水将pH调节至6.0。滤出沉淀出来的固体,从而获得20.3g的无定形的偶氮颜料3-(1)-4。

[1439] 利用Nikkiso有限公司制造的Nanotracs 150(UPA-EX150)测定所获得的无定形的偶氮颜料,结果体积平均粒径和D95分别为375nm和1.4 μ m。

[1440] 通过上述条件来测定获得的化合物的X射线衍射,结果证实没有特征性的X射线衍射峰。

[1441] [实施例 γ -1]颜料分散体 γ -1的制作

[1442] 将2.5质量份的合成实施例 γ -1中所合成的 γ 型晶形偶氮颜料 γ -(1)-1与0.5质量份的油酸钠、5质量份的甘油和42质量份的水混合,使用行星式球磨机以每分钟300转数将上述混合物与100质量份直径为0.1mm的氧化锆珠一起进行4小时的分散。在分散结束后,分离氧化锆珠,从而获得黄色的颜料分散体 γ -1(体积平均粒径;Mv $\approx$ 92.5nm:使用Nikkiso有限公司制造的Nanotracs150(UPA-EX150)来测定)。

[1443] [实施例 γ -2]颜料分散体 γ -2的制作

[1444] 将2.5质量份的合成实施例 γ -2中所合成的 γ 型晶形偶氮颜料 γ -(1)-2与0.5质量份的油酸钠、5质量份的甘油和42质量份的水混合,使用行星式球磨机以每分钟300转数将上述混合物与100质量份直径为0.1mm的氧化锆珠一起进行4小时的分散。在分散结束后,分离氧化锆珠,从而获得黄色的颜料分散体 γ -2(体积平均粒径;Mv $\approx$ 90.8nm:使用Nikkiso有限公司制造的Nanotracs150(UPA-EX150)来测定)。

[1445] [实施例 γ -3]颜料分散体 γ -3的制作

[1446] 将2.5质量份的合成实施例 γ -3中所合成的 γ 型晶形偶氮颜料 γ -(1)-3与0.5质量份的油酸钠、5质量份的甘油和42质量份的水混合,使用行星式球磨机以每分钟300转数将上述混合物与100质量份直径为0.1mm的氧化锆珠一起进行4小时的分散。在分散结束后,分离氧化锆珠,从而获得黄色的颜料分散体 γ -3(体积平均粒径;Mv $\approx$ 97.2nm:使用Nikkiso有限公司制造的Nanotracs150(UPA-EX150)来测定)。

[1447] [比较例 γ -1]比较颜料分散体 γ -1的制作

[1448] 将2.5质量份的比较合成实施例中所合成的无定形的偶氮化合物3-(1)-4与0.5质量份的油酸钠、5质量份的甘油和42质量份的水混合,使用行星式球磨机以每分钟300转数将上述混合物与100质量份直径为0.1mm的氧化锆珠一起进行8小时的分散。在分散结束后,分离氧化锆珠,从而获得黄色的比较颜料分散体 γ -1(体积平均粒径;Mv $\approx$ 207.5nm:使用Nikkiso有限公司制造的Nanotracs150(UPA-EX150)来测定)。

[1449] [比较例 γ -2]比较颜料分散体 γ -2的制作

[1450] 将2.5质量份的C.I.颜料黄155(科莱恩(Clariant)公司制造的INKJET YELLOW4G VP2532)与0.5质量份的油酸钠、5质量份的甘油和42质量份的水混合,使用行星式球磨机以每分钟300转数将上述混合物与100质量份直径为0.1mm的氧化锆珠一起进行3小时的分散。在分散结束后,分离氧化锆珠,从而获得黄色的比较颜料分散体 γ -2(体积平均粒径;Mv $\approx$ 83.3nm:使用Nikkiso有限公司制造的Nanotracs150(UPA-EX150)来测定)。

[1451] [颜料分散体的性能评价]

[1452] <着色力评价>

[1453] 使用3号棒式涂布机将上述实施例及比较例中所获得的颜料分散体各自涂布于Epson公司制造的亚光相片纸上。使用反射密度计(X-Rite公司制造的X-Rite938)测定所获得的各个经施用的产品的图像浓度,并按以下的基准来评价“着色力(OD:光学密度)”。将OD

为1.4以上的样本评为A,将OD为1.2以上且未滿1.4的样本评为B,以及将OD未滿1.2的样本评为C。将结果示于表 $\gamma-1$ 中。

[1454] <色调评价>

[1455] 通过目视确认以上所获得的经施用的产品的色度、并将微红色且鲜艳度高的色度评为A以及将红色和鲜艳度之中任一项不适合者评为C(不良)来评价色调。将结果示于表 $\gamma-1$ 中。

[1456] <耐光色牢度评价>

[1457] 制备色调评价中所用的图像浓度为1.0的经施用的产品,并使用褪色计用氙光(99000lux;在TAC滤光片的存在下)照射28天,利用反射密度计测定氙光照射前后其图像浓度,并通过将着色剂残存率[(照射后浓度/照射前浓度) $\times 100\%$]为95%以上的样本评为A、将着色剂残存率为80%以上且未滿95%的样本评为B、以及将着色剂残存率未滿80%的样本评为C来进行评价。将结果示于表 $\gamma-1$ 中。

[1458] <品质稳定性评价>

[1459] 通过如下方式进行评价:将合成实施例中所获得的粒子的[D95] $\div$ [体积平均粒径]未滿2的样本评为A,将该值为2以上且未滿3的样本评为B,以及将该值为3以上的样本评为C。将结果示于表 $\gamma-1$ 中。

[1460] 表 $\gamma-1$

[1461]

	着色材料	着色力	色调	耐光色牢度	品质稳定性
实施例	γ 型晶形偶氮颜料	A	A	A	A

[1462]

$\gamma-1$	$\gamma-(1)-1$				
实施例 $\gamma-2$	γ 型晶形偶氮颜料 $\gamma-(1)-2$	A	A	A	A
实施例 $\gamma-3$	γ -型晶形偶氮颜料 $\gamma-(1)-3$	A	A	A	A
比较例 $\gamma-1$	无定形偶氮颜料 3-(1)-4	A	A	A	C
比较例 $\gamma-2$	C.I.颜料黄-155	B	C	C	B

[1463] 根据上述结果,可知具有 γ 型晶形的偶氮颜料 $\gamma-(1)-1$ 至 $\gamma-(1)-3$ 具有窄的粒径分布,其粒径取决于规模而未显著变化。由所述事实,可以说具有 γ 型晶形的偶氮颜料 $\gamma-(1)-1$ 至 $\gamma-(1)-3$ 品质稳定性优异,因此因模型放大所造成的波动小。

[1464] [第4方面的实施例]

[1465] [合成实施例 $\delta-1$] δ 型晶形偶氮颜料 $\delta-(1)-1$ 的合成

[1466] 将11.5g式(2)的化合物悬浮于50g的乙酸中,并向其中滴加16.2g的亚硝基硫酸的43%硫酸溶液以使内部温度为20 $^{\circ}\text{C}$ -30 $^{\circ}\text{C}$ 。在内部温度20 $^{\circ}\text{C}$ 下将所产生的溶液搅拌1小时、然后向其中添加0.1g的脲,从而获得重氮盐溶液。除上述制备过程外,将10g式(3)的化合物溶解在100mL的乙酸中,并将所产生的溶液滴加至上述重氮盐溶液中以使内部温度为20 $^{\circ}\text{C}$ -25 $^{\circ}\text{C}$ 。通过将所产生的溶液在内部温度20 $^{\circ}\text{C}$ 下搅拌1小时,获得偶氮化合物(1)的均匀反应溶液。除上述制备过程外,制备150g的水,并在20 $^{\circ}\text{C}$ -25 $^{\circ}\text{C}$ 的内部温度下将上述偶氮化合物(1)

的均匀反应溶液滴加至其中。滤出所沉淀出来的固体、用水充分地洗涤、并将其悬浮于200mL的水中,并通过向其中添加28%的氨水溶液而将pH调节至6.2。滤出沉淀出来的固体、并用水充分地洗涤该固体,从而获得无定形的偶氮化合物4-(1)-1。

[1467] 所获得的偶氮化合物4-(1)-1的初级粒子在长轴方向的长度约为0.2 μ m。

[1468] 进行水分测定,结果含水率为68%。

[1469] 通过上述条件来测量偶氮化合物4-(1)-1的X射线衍射,结果观察到没有特征性的X射线衍射峰。

[1470] 将10g所获得的含有水的无定形偶氮化合物4-(1)-1悬浮于30mL的乙二醇中。将该悬浮液加热至95℃的内部温度下,然后在相同的温度下搅拌2小时。在将内部温度冷却降至30℃后,滤出沉淀出来的固体,从而获得2.9g的 δ 型晶形偶氮颜料 δ -(1)-1。

[1471] 所获得的偶氮颜料 δ -(1)-1的初级粒子在长轴方向的长度约为0.15 μ m。

[1472] 通过上述条件来测定所获得的偶氮颜料 δ -(1)-1的X射线衍射,结果在布拉格角($2\theta \pm 0.2^\circ$)为4.8°、7.2°、9.5°、9.7°、10.7°、17.4°、19.0°、20.1°及26.8°处显示特征性的X射线衍射峰。

[1473] 在图4-1中示例了CuK α 特征X射线衍射图。

[1474] [合成实施例 δ -2] δ 型晶形偶氮颜料 δ -(1)-2的合成

[1475] 将67.5g化合物(2)溶解于530mL磷酸中,并通过对该溶液进行冰冷却来使内部温度冷却至3℃。在15分钟的时间内向该溶液中分开添加26.9g的亚硝酸钠以使内部温度为4℃以下。在添加结束后,在相同温度下将该溶液搅拌50分钟、并向其中分开添加18.6g的脲,从而获得重氮盐溶液。除上述制备过程外,将47.9g的化合物(3)添加至1680mL的甲醇中,并在回流下使其完全溶解。对该溶液进行冰冷却来使内部温度冷却至0℃,并在30分钟的时间内将上述重氮盐溶液添加至其中以使内部温度为10℃以下。在内部温度5℃下搅拌1小时30分钟后,向其中添加1.6L的水,并搅拌30分钟。滤出所沉淀出来的结晶体,然后用1L的水洗涤。通过将获得的结晶体悬浮于2.5L的水中并向其中添加28%的氨水来制备pH为6.1的溶液。滤出结晶体、并用水充分地洗涤该结晶体,从而获得具有 γ 型晶形的偶氮颜料 γ -(1)-102。使所获得的结晶体悬浮于1.5L的异丙醇中,并通过升温在回流下将所产生的溶液搅拌2小时。将该溶液冷却至室温,并通过滤出结晶体、用异丙醇充分地洗涤该结晶体、并在60℃下将该结晶体干燥12小时,获得98.1g具有 δ 型晶形的偶氮颜料 δ -(1)-2。

[1476] 通过上述条件来测定所获得的偶氮颜料 δ -(1)-2的X射线衍射,结果在布拉格角($2\theta \pm 0.2^\circ$)为4.8°、7.2°、9.5°、9.7°、10.7°、17.4°、19.0°、20.1°及26.8°处显示特征性的X射线衍射峰。

[1477] 在图4-2中示例了CuK α 特征X射线衍射图。

[1478] [合成实施例 δ -3] δ 型晶形偶氮颜料 δ -(1)-3的合成

[1479] 将2.2g的亚硝酸钠溶解于50mL的水中。除上述制备过程外,将5.8g由式(2)所表示的氨基化合物溶解于50mL的浓盐酸中,然后使内部温度冷却至-10℃。向其中滴加上述亚硝酸钠水溶液以使内部温度变为0℃以下。在内部温度-10℃-0℃下将所产生的溶液搅拌1小时后,在0℃以下的内部温度向其中添加1.8g的脲。在添加结束后,在相同温度下将所产生的溶液搅拌15分钟,从而获得重氮盐溶液。除上述制备过程外,将5g式(3)的化合物添加至175mL甲醇中,然后通过升温在回流下使其溶解。将该溶液冷却至0℃的内部温度,并向其中

添加上述重氮盐溶液以使内部温度变成10℃以下。在内部温度10℃时搅拌1小时后,滤出所沉淀出来的固体。用甲醇和水充分洗涤该固体,并使其悬浮于300mL的水中,并通过向其中添加28%的氨水溶液来将pH调节至6.0。滤出所沉淀出来的固体、用水充分地洗涤该固体、并在60℃下干燥该固体,从而获得9.8g的无定形的偶氮化合物4-(1)-3。

[1480] 所获得的无定形的偶氮化合物4-(1)-3的初级粒子在长轴方向的长度约为0.5μm。

[1481] 通过上述条件来测定无定形的偶氮化合物4-(1)-3的X射线衍射,结果观察到无特征性的X射线衍射峰。

[1482] 将5g所获得的无定形偶氮化合物4-(1)-3悬浮于50mL的乙二醇中。将该悬浮液加热至100℃的内部温度下,然后在相同的温度下搅拌2小时。在将内部温度冷却降至30℃后,滤出沉淀出来的固体,从而获得4.5g的δ型晶形偶氮颜料δ-(1)-3。

[1483] 所获得的δ型晶形偶氮颜料δ-(1)-3的初级粒子在长轴方向的长度约为0.6μm。

[1484] 通过上述条件来测定δ型晶形偶氮颜料δ-(1)-3的X射线衍射,结果在布拉格角($2\theta \pm 0.2^\circ$)为 4.8° 、 7.2° 、 9.5° 、 9.7° 、 10.7° 、 17.4° 、 19.0° 、 20.1° 及 26.8° 处显示特征性的X射线衍射峰。

[1485] 在图4-3中示例了CuKα特征X射线衍射图。

[1486] [合成实施例δ-4]δ型晶形偶氮颜料δ-(1)-4的合成

[1487] 将34.6g式(2)的化合物悬浮于150g的乙酸中,并向其中滴加24g的硫酸以使内部温度为20℃-30℃。另外,向其中滴加48.6g亚硝基硫酸的43%硫酸溶液以致于内部温度为20℃-30℃,并在内部温度20℃下将该混合物搅拌1小时,然后向其中添加0.28g的脲,从而获得重氮盐溶液。将30g式(3)的化合物分开添加至所述重氮盐溶液中以使内部温度为20℃-30℃,并通过将该混合物在内部温度25℃下搅拌1小时,获得偶氮化合物的均匀反应溶液。除上述制备过程外,在25℃的内部温度下制备360g的甲醇,并将上述偶氮化合物的均匀反应溶液加至其中以致于内部温度为30℃以下,将该混合物搅拌10分钟,然后滤出所沉淀出来的固体。用300mL的甲醇洗涤该固体,然后将其悬浮于900mL的水中,并通过向其中添加28%的氨水溶液将pH调节至6.0。滤出沉淀出来的固体,从而获得偶氮颜料。

[1488] 所获得的偶氮颜料的初级粒子在长轴方向的长度约为2μm。

[1489] 通过上述条件来测定所获得的偶氮颜料的X射线衍射,结果通过在布拉格角($2\theta \pm 0.2^\circ$)为 6.5° 、 6.7° 、 9.1° 及 21.3° 处显示特征性的X射线衍射峰而确定该偶氮颜料具有ζ型晶形。

[1490] 将5g所获得的ζ型晶形的偶氮颜料溶解于50mL的硫酸中,并将所得的溶液添加至300mL的水中以致于内部温度为15℃以下。滤出沉淀出来的固体,用水充分地洗涤,然后将其悬浮于300mL的水中,并通过向其中添加28%的氨水溶液将pH调节至6.1。滤出沉淀出来的固体,用水充分地洗涤,并在60℃下干燥,然后获得3.9g的无定形偶氮化合物4-(1)-4

[1491] 所获得的无定形偶氮化合物4-(1)-4的初级粒子在长轴方向的长度约为0.2μm。

[1492] 通过上述条件来测定无定形偶氮化合物4-(1)-4的X射线衍射,结果观察到无特征性的X射线衍射峰。

[1493] 将3g所获得的无定形偶氮化合物4-(1)-4悬浮于30mL的乙二醇中。将该悬浮液加热至120℃的内部温度下,然后在相同的温度下搅拌2小时。在将内部温度冷却降至30℃后,滤出沉淀出来的固体,从而获得2.4g的δ型晶形偶氮颜料δ-(1)-4。

[1494] 所获得的偶氮颜料 δ -(1)-4的初级粒子在长轴方向的长度约为 $0.3\mu\text{m}$ 。

[1495] 通过上述条件来测定偶氮颜料 δ -(1)-4的X射线衍射,结果在布拉格角($2\theta \pm 0.2^\circ$)为 4.8° 、 7.2° 、 9.5° 、 9.7° 、 10.7° 、 17.4° 、 19.0° 、 20.1° 及 26.8° 处显示特征性的X射线衍射峰。

[1496] 在图4-4中示例了CuK α 特征X射线衍射图。

[1497] [合成实施例 δ -5] δ 型晶形偶氮颜料 δ -(1)-5的合成

[1498] 将34.6g式(2)的化合物悬浮于150g的乙酸中,并向其中滴加24g的硫酸以使内部温度为 20°C – 30°C 。另外,向其中滴加48.6g亚硝基硫酸的43%硫酸溶液以致于内部温度为 20°C – 30°C ,并在内部温度 20°C 下将该混合物搅拌1小时,然后通过向其中添加0.28g的脲而获得重氮盐溶液。将30g式(3)的化合物分开添加至上述重氮盐溶液中以使内部温度为 20°C – 30°C ,并通过将该混合物在内部温度 25°C 下搅拌1小时而获得偶氮化合物的均匀反应溶液。除上述制备过程外,在 25°C 的内部温度下制备360g的甲醇,并将上述偶氮化合物的均匀反应溶液加至其中以致于内部温度为 30°C 以下,将该混合物搅拌10分钟,然后滤出所沉淀出来的固体。用300mL的甲醇洗涤该固体,然后将其悬浮于900mL的水中,并通过向其中添加28%的氨水溶液而将pH调节至6.0。滤出沉淀出来的固体,从而获得偶氮颜料。

[1499] 所获得的偶氮颜料的初级粒子在长轴方向的长度约为 $2\mu\text{m}$ 。

[1500] 通过上述条件来测定所获得的偶氮颜料的X射线衍射,结果通过在布拉格角($2\theta \pm 0.2^\circ$)为 6.5° 、 6.7° 、 9.1° 及 21.3° 处显示特征性的X射线衍射峰而确定该偶氮颜料具有 ζ 型晶形。

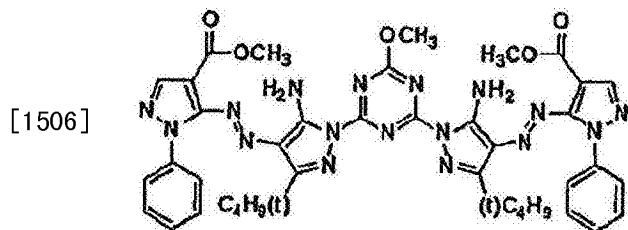
[1501] 将5g以上所获得的 ζ 型晶形的偶氮颜料悬浮于50mL的乙二醇中,并将该悬浮液加热至 120°C 的内部温度下,然后在相同的温度下搅拌2小时。在将内部温度冷却降至 30°C 后,滤出沉淀出来的固体,从而获得3.9g的 δ 型晶形偶氮颜料 δ -(1)-5。

[1502] 利用光学显微镜(尼康公司制造:ECLIPSE LV150)通过目视观察所获得的 δ 型晶形偶氮颜料 δ -(1)-5,结果所获得的其初级粒子在长轴方向的长度约为 $80\mu\text{m}$ 。

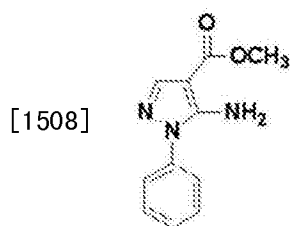
[1503] 通过上述条件来测定所获得的 δ 型晶形偶氮颜料 δ -(1)-5的X射线衍射,结果在布拉格角($2\theta \pm 0.2^\circ$)为 4.8° 、 7.2° 、 9.5° 、 9.7° 、 10.7° 、 17.4° 、 19.0° 、 20.1° 及 26.8° 处显示特征性的X射线衍射峰。

[1504] 在图4-5中示例了CuK α 特征X射线衍射图。

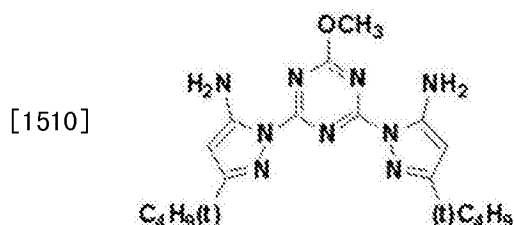
[1505] 式(1)



[1507] 式(2)



[1509] 式(3)



[1511] [实施例 δ -1]

[1512] 将2.5质量份的合成实施例 δ -1中所合成的 δ 型晶形偶氮颜料 δ -(1)-1与0.5质量份的油酸钠、5质量份的甘油和42质量份的水混合,使用行星式球磨机以每分钟300转数将所述混合物与100质量份直径为0.1mm的氧化锆珠一起进行3小时的分散。在分散结束后,分离氧化锆珠,从而获得颜料分散体 δ -1。 $M_v=89.2\text{nm}$, $M_n=49.6\text{nm}$, 且 $M_v/M_n=1.80$ (使用Nikkiso有限公司制造的Nanotracer150(UPA-EX150)来测定)。

[1513] 与此同时, M_v 是指体积平均粒径,而 M_n 是指数量平均粒径。

[1514] [实施例 δ -2]

[1515] 将2.5质量份的合成实施例 δ -2中所合成的 δ 型晶形偶氮颜料 δ -(1)-2与0.5质量份的油酸钠、5质量份的甘油和42质量份的水混合,使用行星式球磨机以每分钟300转数将所述混合物与100质量份直径为0.1mm的氧化锆珠一起进行3小时的分散。在分散结束后,分离氧化锆珠,从而获得颜料分散体 δ -2。 $M_v=78.6\text{nm}$, $M_n=51.0\text{nm}$, 且 $M_v/M_n=1.75$ (使用Nikkiso有限公司制造的Nanotracer150(UPA-EX150)来测定)。

[1516] [实施例 δ -3]

[1517] 将2.5质量份的合成实施例 δ -3中所合成的 δ 型晶形偶氮颜料 δ -(1)-3与0.5质量份的油酸钠、5质量份的甘油和42质量份的水混合,使用行星式球磨机以每分钟300转数将所述混合物与100质量份直径为0.1mm的氧化锆珠一起进行3小时的分散。在分散结束后,分离氧化锆珠,从而获得颜料分散体 δ -3。 $M_v=98.3\text{nm}$, $M_n=53.7\text{nm}$, 且 $M_v/M_n=1.83$ (使用Nikkiso有限公司制造的Nanotracer150(UPA-EX150)来测定)。

[1518] [实施例 δ -4]

[1519] 将2.5质量份的合成实施例 δ -4中所合成的 δ 型晶形偶氮颜料 δ -(1)-4与0.5质量份的油酸钠、5质量份的甘油和42质量份的水混合,使用行星式球磨机以每分钟300转数将所述混合物与100质量份直径为0.1mm的氧化锆珠一起进行3小时的分散。在分散结束后,分离氧化锆珠,从而获得颜料分散体 δ -4。 $M_v=95.3\text{nm}$, $M_n=56.4\text{nm}$, 且 $M_v/M_n=1.69$ (使用Nikkiso有限公司制造的Nanotracer150(UPA-EX150)来测定)。

[1520] [实施例 δ -5]

[1521] 将2.5质量份的合成实施例 δ -5中所合成的 δ 型晶形偶氮颜料 δ -(1)-5与0.5质量份的油酸钠、5质量份的甘油和42质量份的水混合,使用行星式球磨机以每分钟300转数将所

述混合物与100质量份直径为0.1mm的氧化锆珠一起进行12小时的分散。在分散结束后,分离氧化锆珠,从而获得颜料分散体 $\delta-5$ 。 $M_v=98.5\text{nm}$, $M_n=50.5\text{nm}$,且 $M_v/M_n=1.95$ (使用Nikkiso有限公司制造的Nanotracer150(UPA-EX150)来测定)。

[1522] [比较例 $\delta-1$]

[1523] 将2.5质量份的合成实施例 $\delta-1$ 中所合成的无定形的偶氮化合物4-(1)-1与0.5质量份的油酸钠、5质量份的甘油和42质量份的水混合,使用行星式球磨机以每分钟300转数将所述混合物与100质量份直径为0.1mm的氧化锆珠一起进行13小时的分散。在分散结束后,分离氧化锆珠,从而获得比较颜料分散体 $\delta-1$ 。 $M_v=95.3\text{nm}$, $M_n=43.3\text{nm}$,且 $M_v/M_n=2.18$ (使用Nikkiso有限公司制造的Nanotracer150(UPA-EX150)来测定)。

[1524] [比较例 $\delta-2$]

[1525] 将2.5质量份的C.I. 颜料黄155(科莱恩(Clariant)公司制造的INKJET YELLOW4GVP2532)与0.5质量份的油酸钠、5质量份的甘油和42质量份的水混合,使用行星式球磨机以每分钟300转数将所述混合物与100质量份直径为0.1mm的氧化锆珠一起进行3小时的分散。在分散结束后,分离氧化锆珠,从而获得比较颜料分散体 $\delta-2$ 。 $M_v=83.3\text{nm}$, $M_n=39.1\text{nm}$,且 $M_v/M_n=2.13$ (使用Nikkiso有限公司制造的Nanotracer150(UPA-EX150)来测定)。

[1526] [比较例 $\delta-101$]

[1527] 将2.5质量份的C.I. 颜料黄128(CIBA公司制造的Cromophthal Yellow8GN)与0.5质量份的油酸钠、5质量份的甘油和42质量份的水混合,使用行星式球磨机以每分钟300转数将所述混合物与100质量份直径为0.1mm的氧化锆珠一起进行6小时的分散。在分散结束后,分离氧化锆珠,从而获得比较颜料分散体 $\delta-101$ 。 $M_v=79.5\text{nm}$, $M_n=36.0\text{nm}$,且 $M_v/M_n=2.21$ (使用Nikkiso有限公司制造的Nanotracer150(UPA-EX150)来测定)。

[1528] [颜料分散体的性能评价]

[1529] <着色力评价>

[1530] 使用3号棒式涂布机将上述实施例及比较例中所获得的颜料分散体各自施用于Epson公司制造的亚光相片纸上。使用反射密度计(X-Rite公司制造的X-Rite938)测定所获得的各个经施用的产品的图像浓度,并按以下的基准来评价“着色力(OD:光学密度)”。将OD为1.4以上的样本评为A,将OD为1.2以上且未满足1.4的样本评为B,以及将OD未满足1.2的样本评为C。将结果示于表 $\delta-1$ 中。

[1531] <色调评价>

[1532] 通过目视确认以上所获得的经施用的产品的色度、并将微红色且鲜艳度高的色度评为A以及将红色和鲜艳度之中任一项不适合者评为C(不良)来评价色调。将结果示于表 $\delta-1$ 中。

[1533] <耐光色牢度评价>

[1534] 制备色调评价中所用的图像浓度为1.0的经施用的产品,并使用褪色计用氙光(99000lux;在TAC滤光片的存在下)照射28天,利用反射密度计测定氙光照射前后其图像浓度,并通过将着色剂残存率[(照射后浓度/照射前浓度) $\times 100\%$]为95%以上的样本评为A、将着色剂残存率为80%以上且未满足95%的样本评为B、以及将着色剂残存率未满足80%的样本评为C来进行评价。将结果示于表 $\delta-1$ 中。

[1535] <单分散性评价>

[1536] 将2.5质量份的 δ 型晶形偶氮颜料 δ -(1)-1与0.5质量份的油酸钠、5质量份的甘油和42质量份的水混合,使用行星式球磨机以每分钟300转数将所述混合物与100质量份直径为0.1mm的氧化锆珠一起进行分散,并用过当Mv为100nm以下时Mv/Mn的值评价单分散性。将Mv/Mn为1.9以下的样本评为A,将Mv/Mn为1.9以上且未满足2.2的样本评为B,以及将Mv/Mn为2.2以上的样本评为C。

[1537] δ 型晶形偶氮颜料 δ -(1)-2至 δ -(1)-5、无定形偶氮化合物4-(1)-1和C.I.颜料黄155的分散和评价结果示于表 δ -1中。

[1538] 表 δ -1

[1539]

	着色材料	着色力	色调	耐光色牢度	单分散性
实施例	δ 型晶形偶氮颜料	A	A	A	A

[1540]

δ -1	δ -(1)-1				
实施例 δ -2	δ 型晶形偶氮颜料 δ -(1)-2	A	A	A	A
实施例 δ -3	δ 型晶形偶氮颜料 δ -(1)-3	A	A	A	A
实施例 δ -4	δ 型晶形偶氮颜料 δ -(1)-4	A	A	A	A
实施例 δ -5	δ 型晶形偶氮颜料 δ -(1)-5	A	A	A	B
比较例 δ -1	无定形偶氮颜料 4-(1)-1	A	A	A	C
比较例 δ -2	C.I.颜料黄-155	B	C	C	B
比较例 δ -101	C.I.颜料黄-128	C	C	C	C

[1541] [含有利用氮吸附法所得的BET比表面积为 $50\text{m}^2/\text{g}$ 以上的颜料的颜料分散体的制备方法与性能评价]

[1542] <不具有 δ 型晶形的偶氮颜料(1)的制备>

[1543] [合成实施例 δ -6] α 型晶形偶氮颜料 α -(1)-2的制备

[1544] 将67.5g由式(2)所示的化合物溶解于530mL的磷酸中,通过对所述溶液进行冰冷却来将内部温度冷却至 3°C 。在15分钟的时间内向该溶液中分开添加26.9g的亚硝酸钠以使该内部温度为 4°C 以下。在添加结束后,在相同温度下将该溶液搅拌50分钟、并向其中分开添加18.6g的脲,从而获得重氮盐溶液。除上述制备过程外,将47.9g式(3)所示的化合物添加至1680mL的甲醇中,并在回流下使其完全溶解。通过对该溶液进行冰冷却来使内部温度冷却至 0°C ,并在30分钟的时间内将上述重氮盐溶液添加至其中以致使内部温度为 10°C 以下。在内部温度 5°C 下搅拌1小时30分钟后,向其中添加1.6L的水,并搅拌30分钟。滤出所沉淀出来的结晶体,然后用1L的水洗涤。通过将获得的结晶体悬浮于2.5L的水中并向其中添加28%的氨水来制备pH为6.1的溶液。滤出结晶体并用水充分地洗涤该结晶体,从而获得 γ 型晶形的偶氮颜料。使所获得的结晶体悬浮于1.5L的丙酮中,并通过升温在回流下将所产生的悬浮液搅拌2小时。趁热滤出结晶体、并用丙酮充分地洗涤该结晶体,从而获得103.5g的 β 型晶形的偶氮颜料 β -(1)-2。

[1545] 在60℃下将所获得的β型晶形的偶氮颜料β-(1)-2干燥24小时,从而获得92.8g的α型晶形的偶氮颜料α-(1)-2(产率为88.8%)。

[1546] [合成实施例δ-7]ε型晶形偶氮颜料ε-(1)-1的制备

[1547] 在20分钟的时间内向由50g乙酸和8g硫酸构成的混合溶剂中添加16.2g亚硝基硫酸的43%硫酸溶液。将该溶液冷却至3℃,并通过向其中添加11.55g粉末形式的由式(2)所示的化合物来进行重氮化反应。在相同温度下搅拌该混合物1小时后,用0.094g的脒使过量的亚硝基硫酸失活,从而获得重氮化合物液体配制物。

[1548] 在5℃以下的温度,将10g由式(3)所表示的化合物以粉末形式分开添加至上述重氮化合物液体配制物中。在添加结束后,通过升温至20℃并使该混合物反应2小时,获得偶氮化合物溶解溶液。与此同时,在偶合反应期间,未看到颜料沉淀出来,且偶氮化合物溶解溶液处于所获得的偶氮化合物完全溶解的状态。

[1549] 制备由150mL甲醇构成的不良溶剂,并在5℃下以200rpm进行搅拌。将上述偶氮化合物溶解溶液滴加至该不良溶剂中。

[1550] 将所得的溶液直接搅拌15分钟后,滤出所产生的结晶体,从而获得由式(1)所示的ζ型晶形偶氮颜料ζ-(1)-101。

[1551] 通过使所获得的ζ型晶形偶氮化合物ζ-(1)-101的结晶体悬浮于200mL的水中、并向其中添加28%的氨水,制备pH为6.0的溶液。滤出所沉淀出来的结晶体(ζ型),用水充分地洗涤并在60℃下干燥24小时。将所获得的结晶体(ζ型)悬浮于200mL的丙酮中,并通过升温在回流下将所产生的悬浮液搅拌2小时。将该温度冷却至室温,并通过滤出结晶体,获得由式(1)所示的η型晶形偶氮颜料。用丙酮充分地洗涤所获得的结晶体并在60℃下干燥该结晶体24小时,从而获得18.9g的由式(1)所示的ε型晶形偶氮颜料ε-(1)-1。

[1552] <研磨>

[1553] [实施例δ-6]

[1554] 将粗偶氮颜料及食盐投入高速混合器中进行混合以便获得下列的组合物。使高速混合器旋转的同时向该高速混合器中逐步添加二乙二醇来制备混合物(以下,有时称为“预混物”)。

[1555] .合成实施例δ-3中所获得的偶氮颜料δ-(1)-3...150g

[1556] .食盐...1500g

[1557] (由Naikai Salt Industries有限公司制造的Nakuru UM-05)

[1558] .二乙二醇...300g

[1559] 接着,将连续式单轴捏合机(ASADA IRON WORKS有限公司制造,MIRACLE KCK-L)的研磨部件及挤出部件的5处的温度和轴转速分别设定成15℃-20℃和50rpm,并投入以上获得的预混物,从而获得捏合产物。在这种情况下,电流值(负载)约为4A,加料量为50g/min,排出产物的温度为16℃。

[1560] 将由此获得的捏合产物投入5000g1%的稀盐酸中并进行搅拌处理,然后进行过滤并充分地水洗来去除食盐及二乙二醇,并进行干燥。通过上述条件来测定所获得的δ型晶形偶氮颜料δ-(1)-3-A的X射线衍射,结果在布拉格角($2\theta \pm 0.2^\circ$)为 4.8° 、 7.2° 、 9.6° 、 9.7° 、 10.7° 、 17.3° 、 18.9° 、 20.0° 及 26.7° 处显示特征性的X射线衍射峰。

[1561] 在图4-6中示例了CuKα特征X射线衍射图。

[1562] [实施例 δ -7至 δ -9及比较例 δ -3]

[1563] 以与实施例 δ -6相同的方式制备显示以下所示的X射线衍射峰的偶氮颜料,除了将实施例 δ -6中添加至预混物中的合成实施例 δ -3的偶氮颜料 δ -(1)-3替换为下述的各个偶氮颜料。

[1564] .实施例 δ -7:合成实施例 δ -6的偶氮颜料 α -(1)-2

[1565] 获得了在布拉格角($2\theta \pm 0.2^\circ$)为 4.8° 、 7.2° 、 9.7° 、 10.7° 、 17.4° 、 19.0° 、 20.1° 及 26.8° 处显示特征性的X射线衍射峰的 δ 型偶氮颜料 δ -(1)-7-A。

[1566] 在图4-7中示例了CuK α 特征X射线衍射图。

[1567] .实施例 δ -8:合成实施例 δ -7的偶氮颜料 ϵ -(1)-1

[1568] 获得了在布拉格角($2\theta \pm 0.2^\circ$)为 4.8° 、 7.2° 、 9.5° 、 10.7° 、 17.4° 、 19.0° 、 20.1° 及 26.8° 处显示特征性的X射线衍射峰的 δ 型偶氮颜料 δ -(1)-1-A。

[1569] 在图4-8中示例了CuK α 特征X射线衍射图。

[1570] .实施例 δ -9:合成实施例 δ -5的偶氮颜料 δ -(1)-5

[1571] 获得了在布拉格角($2\theta \pm 0.2^\circ$)为 4.8° 、 7.1° 、 9.6° 、 10.7° 、 17.3° 、 18.9° 、 20.0° 及 26.7° 处显示特征性的X射线衍射峰的 δ 型偶氮颜料 δ -(1)-5-A。

[1572] 在图4-9中示例了CuK α 特征X射线衍射图。

[1573] .比较例 δ -3:在合成实施例 δ -7期间生成的偶氮颜料 ζ -(1)-101

[1574] 获得了在布拉格角($2\theta \pm 0.2^\circ$)为 6.6° 、 9.2° 、 10.3° 及 21.5° 处显示特征性的X射线衍射峰的 ζ 型偶氮颜料 ζ -(1)-101-A。

[1575] 在图4-10中示例了CuK α 特征X射线衍射图。

[1576] [实施例 δ -10]

[1577] 在以下的评价中直接使用实施例 δ -6中所使用的合成实施例 δ -3的偶氮颜料 δ -(1)-3,而不对其进行研磨。

[1578] [实施例 δ -11]

[1579] 以与实施例 δ -6相同的方式获得 δ 型结晶偶氮颜料 δ -(1)-3-B,除了将实施例 δ -6中的食盐的用量变为750g。通过上述条件来测定 δ 型晶形偶氮颜料 δ -(1)-3-B的X射线衍射,结果在布拉格角($2\theta \pm 0.2^\circ$)为 4.8° 、 7.1° 、 9.5° 、 10.7° 、 17.3° 、 18.9° 、 20.0° 及 26.7° 处显示特征性的X射线衍射峰。

[1580] [实施例 δ -12]

[1581] 以与实施例 δ -6相同的方式获得 δ 型结晶偶氮颜料 δ -(1)-3-C,除了将实施例 δ -6中的二乙二醇的用量变为400g。通过上述条件来测定 δ 型晶形偶氮颜料 δ -(1)-3-C的X射线衍射,结果在布拉格角($2\theta \pm 0.2^\circ$)为 4.8° 、 7.1° 、 9.5° 、 10.7° 、 17.3° 、 18.9° 、 20.0° 及 26.7° 处显示特征性的X射线衍射峰。

[1582] <BET比表面积测定>

[1583] 将0.1g预先在80℃进行了真空干燥的颜料加入试样槽中,并使用比表面积测定装置“MONOSORB MS-17”(Yuasa Ionics有限公司制造)测量BET比表面积。与此同时,测定时使用He:N₂=7:3的混合气体。

[1584] <颜料分散体的制备>

[1585] 将10g实施例 δ -6中所合成的 δ 型晶形偶氮颜料 δ -(1)-3-A与5g的油酸钠、10g的甘

油、75g的水混合,并使用砂磨机TSG1(Aimex有限公司制造)以每分钟1500转数在45℃下将所述混合物与375g直径为0.1mm的氧化锆珠一起进行分散。分散该混合物直到体积平均粒径(Mv)变成100nm以下,并通过分离氧化锆珠获得颜料分散体。

[1586] 通过对实施例 δ -7至 δ -10及比较例 δ -3中所合成的各偶氮颜料实施相同的方法来获得颜料分散体。

[1587] 通过相对于实施例 δ -10的颜料分散体的评价来进行对实施例 δ -6至 δ -9及比较例 δ -3的颜料分散体的下述评价。

[1588] <分散性评价>

[1589] 直到在颜料分散体的制备中体积平均粒径(Mv)变成100nm以下时来评价分散性(使用Nikkiso有限公司制造的Nanotracer150(UPA-EX150)来测定)。将分散性比研磨前的基于 δ 型晶体的偶氮颜料好得多的样本、分散性与研磨前的基于 δ 型晶体的偶氮颜料为大致相同程度的样本、和分散性比研磨前的基于 δ 型晶体的偶氮颜料差的样本分别评为A、B和C。将结果示于表 δ -2中。

[1590] <着色力评价>

[1591] 用水将上述实施例及比较例中所获得的各个颜料分散体稀释成10质量倍,然后使用3号棒式涂布机将其各自涂布于Epson公司制造的亚光相片纸上。使用反射密度计(X-Rite公司制造的X-Rite938)测定所获得的各个经施用的产品的图像浓度,并按以下的基准来评价“着色力(OD:光学密度)”。将OD比研磨前的基于 δ 型晶体的偶氮颜料好得多的样本、OD与研磨前的基于 δ 型晶体的偶氮颜料为大致相同程度的样本、和OD比研磨前的基于 δ 型晶体的偶氮颜料差的样本分别评为A、B和C。将结果示于表 δ -2中。

[1592] 表 δ -2

[1593]

	研磨前晶形	研磨后晶形	比表面积 (m ² /g)	分散性	着色力
实施例 δ -6	δ 型	δ 型	71	A	A
实施例 δ -7	α 型	δ 型	58	B	A
实施例 δ -8	ϵ 型	δ 型	64	B	A
实施例 δ -9	δ 型 (经由 ζ 型)	δ 型	52	A	B
实施例 δ -10	δ 型	不研磨	35	B	B
比较例 δ -3	ζ 型	ζ 型	65	C	C

[1594] [合成实施例 δ -8]

[1595] 在氮气环境下,将58.7g的二丙二醇加热至70℃的内部温度,并在3小时的时间内向其中滴加由10.8g甲基丙烯酸、39.4g甲基丙烯酸苄酯、1.2g的V-601和58.7g的二丙二醇混合而成的溶液。在相同温度下将所产生的混合物进一步搅拌1小时后,向其中添加0.6g的V-601(聚合引发剂:Wako Pure Chemical Industries,Ltd.制造),并在相同温度下将所产生的混合物再搅拌2小时。在相同温度下向其中滴加11.3g50%的氢氧化钾水溶液,然后在相同温度下将所产生的混合物搅拌1小时。将温度冷却至室温,从而获得甲基丙烯酸苄酯

(66.7摩尔%)和甲基丙烯酸(33.3摩尔%)的共聚物($M_w=83,000$,酸值为140mgKOH)的二丙二醇溶液。

[1596] [合成实施例 δ -9]

[1597] 通过将合成实施例 δ -8中的V-601的量从1.2g增至2.5g、将温度设为86℃、并进行与如上所述相同的操作,获得甲基丙烯酸苄酯(66.7摩尔%)和甲基丙烯酸(33.3摩尔%)的共聚物($M_w=25,000$,酸值为128mgKOH)的二丙二醇溶液。

[1598] [合成实施例 δ -10]

[1599] 在氮气环境下,将41.1g的二丙二醇加热至70℃的内部温度,并在3小时的时间内向其中滴加由9.6g甲基丙烯酸、16.8g甲基丙烯酸甲酯、8.9g甲基丙烯酸2-乙基己酯、2.5g的V-601和41.1g的二丙二醇混合而成的溶液。通过以与合成实施例 δ -8相同的方式进行其它操作,获得甲基丙烯酸甲酯(47.8摩尔%)、甲基丙烯酸(31.8摩尔%)和甲基丙烯酸2-乙基己酯(20.4摩尔%)的共聚物($M_w=83,000$,酸值为154mgKOH)的二丙二醇溶液。

[1600] [合成实施例 δ -13]

[1601] 将32.2g(固含量比例为30.8%,固含量为9.9g)合成实施例 δ -8中所获得的分散剂(甲基丙烯酸苄酯(66.7摩尔%)和甲基丙烯酸(33.3摩尔%)的共聚物的二丙二醇溶液, $M_w=83,000$ 且酸值为140mgKOH)和58g的水与20g在实施例 δ -6中所合成的 δ 型晶形偶氮颜料 δ -(1)-3-A混合;然后通过使用砂磨机TSG1(AIMEX有限公司制造)以每分钟1500转数在45℃下将所述混合物与375g直径为0.1mm Φ 的氧化锆珠一起进行3小时的分散、分离氧化锆珠、并用水进行洗涤,获得114g颜料浓度为14.1重量%的粗颜料的液体分散体(1)(体积平均粒径 $M_v=93.2\text{nm}$)。

[1602] 向114g所获得的粗颜料的液体分散体(1)中添加0.45g的DENACOL EX-321(Nagase ChemteX公司制造)、3.18g的6.18%硼酸水溶液和40g的水,并在70℃下将所产生的混合物搅拌5小时。反应结束后,将温度冷却至室温,通过孔径为1.0 μm 的过滤器来去除粗糙粒子,然后利用离心机来进一步使粗糙粒子沉淀(7000rpm,10分钟)。将已沉淀的固体去除后,使用截留分子量为50,000的过滤器、并用水充分地进行洗涤,从而获得138g颜料浓度为10.1%的颜料的液体分散体(1)。

[1603] [实施例 δ -14]

[1604] 将28.6g(固含量比例为35%,固含量为10.0g)合成实施例 δ -9中所获得的分散剂(甲基丙烯酸苄酯(66.7摩尔%)和甲基丙烯酸(33.3摩尔%)的共聚物的二丙二醇溶液, $M_w=25,000$ 且酸值为128mgKOH)和58g的水与20g在实施例 δ -6中所合成的 δ 型晶形偶氮颜料 δ -(1)-3-A混合;然后通过使用砂磨机TSG1(AIMEX有限公司制造)以每分钟1500转数在45℃下将所述混合物与375g直径为0.1mm Φ 的氧化锆珠一起进行2小时的分散、分离氧化锆珠、并用水进行洗涤,获得142g颜料浓度为12.6重量%的粗颜料的液体分散体(2)(体积平均粒径 $M_v=91.9\text{nm}$)。

[1605] 向142g所获得的粗颜料的液体分散体(2)中添加0.19g的DENACOL EX-321(Nagase ChemteX公司制造)、1.34g的6.18%硼酸水溶液和40g的水,并在70℃下将所产生的混合物搅拌5小时。反应结束后,将温度冷却至室温,通过孔径为1.0 μm 的过滤器来去除粗糙粒子,然后利用离心机来进一步使粗糙粒子沉淀(7000rpm,10分钟)。将已沉淀的固体去除后,通过使用截留分子量为50,000的过滤器、并用水充分地进行洗涤,从而获得168g颜料浓度为

9.8%的颜料的液体分散体(2)。

[1606] [实施例 δ -15]

[1607] 将28.4g(固含量比例为35.2%,固含量为10.0g)合成实施例 δ -10中所获得的分散剂(甲基丙烯酸甲酯(47.8摩尔%)、甲基丙烯酸(31.8摩尔%)、和甲基丙烯酸2-乙基己酯(20.4摩尔%)的共聚物的二丙二醇溶液, $M_w=83,000$ 且酸值为154mgKOH)和62g的水与20g在实施例 δ -6中所合成的 δ 型晶形偶氮颜料 δ -(1)-3-A混合;然后通过使用砂磨机TSG1(AIMEX有限公司制造)以每分钟1500转数在45°C下将所述混合物与375g直径为0.1mm Φ 的氧化锆珠一起进行3小时的分散、分离氧化锆珠、并用水进行洗涤,从而获得99g颜料浓度为15.4重量%的粗颜料的液体分散体(3)(体积平均粒径 $M_v=94.1\text{nm}$)。

[1608] 向99g所获得的粗颜料的液体分散体(3)中添加0.75g的DENACOL EX-321(Nagase ChemteX公司制造)、5.3g的6.18%硼酸水溶液和40g的水,并在70°C下将所产生的混合物搅拌5小时。反应结束后,将温度冷却至室温,通过孔径为1.0 μm 的过滤器来去除粗糙粒子,然后利用离心机来进一步使粗糙粒子沉淀(7000rpm,10分钟)。将已沉淀的固体去除后,使用截留分子量为50,000的过滤器、并用水充分地进行洗涤,从而获得111g颜料浓度为10.8%的颜料的液体分散体(3)。

[1609] [实施例 δ -16]

[1610] 将32.4g(固含量比例为30.8%,固含量为10.0g)合成实施例 δ -8中所获得的分散剂(甲基丙烯酸苄酯(66.7摩尔%)和甲基丙烯酸(33.3摩尔%)的共聚物的二丙二醇溶液, $M_w=83,000$ 且酸值为140mgKOH)和46g的水与20g在实施例 δ -2中所合成的 δ 型晶形偶氮颜料 δ -(1)-2混合;然后通过使用砂磨机TSG1(AIMEX有限公司制造)以每分钟1500转数在45°C下将所述混合物与375g直径为0.1mm Φ 的氧化锆珠一起进行9小时的分散、分离氧化锆珠、并用水进行洗涤,获得111g颜料浓度为14.1重量%的粗颜料液体分散体(4)(体积平均粒径 $M_v=97.4\text{nm}$)。

[1611] 向111g所获得的粗颜料的液体分散体(4)中添加0.78g的DENACOL EX-321(Nagase ChemteX公司制造)、5.5g的6.18%硼酸水溶液和50g的水,并在70°C下将所产生的混合物搅拌5小时。反应结束后,将温度冷却至室温,通过孔径为1.0 μm 的过滤器来去除粗糙粒子,然后利用离心机来进一步使粗糙粒子沉淀(7000rpm,10分钟)。将已沉淀的固体去除后,使用截留分子量为50,000的过滤器并用水充分地进行洗涤,从而获得140g颜料浓度为9.6%的颜料的液体分散体(4)。

[1612] [比较例 δ -4]

[1613] 将32.4g(固含量比例为30.8%,固含量为10.0g)合成实施例 δ -9中所获得的分散剂(甲基丙烯酸苄酯(66.7摩尔%)和甲基丙烯酸(33.3摩尔%)的共聚物的二丙二醇溶液, $M_w=83,000$ 且酸值为140mgKOH)和46g的水与20g的P.Y.128(Ciba公司制造的Cromophthal Yellow8GN)混合;然后通过使用砂磨机TSG1(AIMEX有限公司制造)以每分钟1500转数在45°C下将所述混合物与375g直径为0.1mm Φ 的氧化锆珠一起进行6小时的分散、分离氧化锆珠、并用水进行洗涤,获得81g颜料浓度为16.3重量%的粗颜料的比较液体分散体(1)(体积平均粒径 $M_v=93.4\text{nm}$)。

[1614] 向81g所获得的粗颜料的比较液体分散体(1)中添加0.66g的DENACOL EX-321(Nagase ChemteX公司制造)、4.7g的6.18%硼酸水溶液和45g的水,并在70°C下将所产生的

混合物搅拌5小时。反应结束后,将温度冷却至室温,通过孔径为1.0 μm 的过滤器来去除粗糙粒子,然后利用离心机来进一步使粗糙粒子沉淀(7000rpm,10分钟)。将已沉淀的固体去除后,通过使用截留分子量为50,000的过滤器并用水充分地进行洗涤,获得115g颜料浓度为10.2%的颜料的比较液体分散体(4)。

[1615] <着色力评价>

[1616] 用水将实施例 δ -13至 δ -16中所获得的各个颜料分散体稀释成10质量倍,然后使用3号棒式涂布机将其各自涂布于Epson公司制造的亚光相片纸上。使用反射密度计(X-Rite公司制造的X-Rite938)测定所获得的各个经施用的产品的图像浓度,并按以下的基准来评价“着色力(OD:光学密度)”。将OD比实施例 δ -6好得多的样本、OD与实施例 δ -6为大致相同程度的样本、OD比实施例 δ -6更差且比实施例 δ -10更好的样本、OD与实施例 δ -10为大致相同程度的样本、及OD比实施例 δ -10更差的样本分别评为A、B、C、D和E。将结果示于表 δ -3中。

[1617] 表 δ -3

[1618]

	着色力
实施例 δ -6	B
实施例 δ -10	D
实施例 δ -13	A
实施例 δ -14	A
实施例 δ -15	A
实施例 δ -16	C
比较例 δ -4	E

[1619] [实施例 δ -17]

[1620] 向实施例 δ -13中所获得的颜料的液体分散体(1)中添加各个组分以便使其具有5质量%的固含量、10质量%的甘油、5质量%的2-吡咯烷酮、2质量%的1,2-己二醇、2质量%的三乙二醇单丁醚、0.5质量%的丙二醇、1质量%的Surfynol465和74质量%的离子交换水;然后通过用连接有1.2 μm 的过滤器(乙纤维素膜,外径:25mm,Fujifilm公司制造)且容量为20mL的注射器对所获得的液体混合物进行过滤以便将粗糙粒子去除,获得颜料油墨 δ -(1)。

[1621] [实施例 δ -18和 δ -19]

[1622] 将实施例 δ -17中的颜料的液体分散体(1)替换成在实施例 δ -14中所获得的颜料的液体分散体(2)及在实施例 δ -15中所获得的颜料的液体分散体(3),从而获得颜料油墨 δ -(2)及颜料油墨 δ -(3)。

[1623] [比较例 δ -5]

[1624] 使用Seiko Epson公司制造的ICY-42进行下列评价。

[1625] <评价>

[1626] 将油墨溶液装入Seiko Epson公司制造的喷墨印刷机PX-V630的黄色油墨溶液的盒中;图像接收片是制作如下的图像接收片,即在Seiko Epson公司制造的照相用纸Crispia<高光泽>上,以颜色设定:无色彩校正、印刷品质:照片、且黄色的OD为1.0的方式进行印刷,及进行全面(solid)印刷而成的片;并评价耐光性及浓度。

[1627] <着色力评价>

[1628] 使用反射密度计(X-Rite公司制造的X-Rite938)测定进行全面印刷所获得的各个片的图像浓度,并按以下的基准来评价“着色力(OD:光学密度)”。将OD优于比较例 δ -5的样本、OD与比较例 δ -5大致相同程度的样本、及OD差于比较例 δ -5的样本分别评为A、B和C。将结果示于表 δ -4。

[1629] <耐光性评价>

[1630] 对产品进行印刷从而使其具有1.0的OD,并使用褪色计用氙光(99000lux;在TAC滤光片的存在下)对其照射28天,利用反射密度计测定氙光照射前后其图像浓度,并通过将着色剂残存率[(照射后浓度/照射前浓度) $\times$ 100%]为90%以上的样本评为A、并将着色剂残存率未达90%的样本评为B来进行评价。将结果示于表 δ -4中。

[1631] 表 δ -4

[1632]

	油墨溶液	着色力	耐光性
实施例 δ -17	颜料油墨 δ -(1)	A	A
实施例 δ -18	颜料油墨 δ -(2)	A	A
实施例 δ -19	颜料油墨 δ -(3)	A	A
比较例 δ -5	Seiko Epson公司制造的 ICY-42	B	B

[1633] [第5方面的实施例]

[1634] [合成实施例 ϵ -1] ϵ 型晶形偶氮颜料 ϵ -(1)-1的合成

[1635] 在20分钟的时间内向由50g乙酸和8g硫酸构成的混合溶剂中添加16.2g43%亚硝基硫酸溶液。将该溶液冷却至3℃,并向其中以粉末形式来添加11.55g由下式(2)所示的化合物来进行重氮化反应。在相同温度下搅拌该混合物1小时后,用0.094g的脲使过量的亚硝基硫酸失活,从而获得重氮化合物液体配制物。

[1636] 在5℃以下的温度,将10g由下式(3)所表示的化合物以粉末形式分开添加至上述重氮化合物液体配制物中。在添加结束后,升温至20℃并使该混合物反应2小时,从而获得偶氮化合物溶解溶液。与此同时,在偶合反应期间,未看到颜料沉淀出来,且偶氮化合物溶解溶液处于所获得的偶氮化合物完全溶解的状态。

[1637] 制备由150mL甲醇构成的不良溶剂,并在5℃下以200rpm进行搅拌。将上述偶氮化合物溶解溶液滴加至该不良溶剂中。

[1638] 将所得混合物直接搅拌15分钟后,滤出所产生的结晶体,从而获得由下式(1)所示的 ζ 型晶形偶氮颜料 ζ -(1)-101。

[1639] 通过使所获得的 ζ 型结晶体悬浮于200mL的水中并向其中添加28%的氨水来制备pH为6.0的溶液。滤出所沉淀出来的结晶体(ζ 型),用水充分地洗涤并在60℃下干燥24小时。将所获得的结晶体(ζ 型)悬浮于200mL的丙酮中,并通过升温在回流下将所产生的悬浮液搅拌2小时。将该温度冷却至室温,并通过滤出结晶体,获得由下式(1)所示的 η 型晶形偶氮颜料 η -(1)-1。用丙酮充分地洗涤所获得的结晶体并在60℃下干燥该结晶体24小时,从而获得18.9g的 ϵ 型晶形偶氮颜料 ϵ -(1)-1。

[1640] 利用透射式显微镜(由JEOL有限公司制造:JEM-1010电子显微镜)通过肉眼观察所获得的 ζ 型晶形偶氮颜料 ζ -(1)-101,结果初级粒子在长轴方向的长度约为15 μ m。

[1641] 通过上述条件来测定 ζ 型晶形颜料 ζ -(1)-101的X射线衍射,结果在布拉格角(2 $\theta \pm$

0.2°)为6.6°、9.2°、10.3°、21.5°及25.6°处显示特征性的X射线衍射峰。

[1642] 在图1-1中示例了CuK α 特征X射线衍射图。

[1643] 利用透射式显微镜(由JEOL有限公司制造:JEM-1010电子显微镜)通过肉眼观察所获得的 ϵ 型晶形偶氮颜料 ϵ -(1)-1,结果初级粒子在长轴方向的长度约为25 μm 。

[1644] 通过上述条件来测定所获得的 ϵ 型晶形偶氮颜料 ϵ -(1)-1的X射线衍射,结果在布拉格角($2\theta \pm 0.2^\circ$)为4.9°、6.5°、8.8°、9.7°及13.1°处显示特征性的X射线衍射峰。

[1645] 在图5-2中示例了CuK α 特征X射线衍射图。

[1646] [合成实施例 ϵ -2] ϵ 型晶形偶氮颜料 ϵ -(1)-2的合成

[1647] 将67.5g由下式(2)所表示的化合物溶解于530mL的磷酸中,通过对该溶液进行冰冷却来将内部温度冷却至3°C。在15分钟的时间内向该溶液中分开添加26.9g的亚硝酸钠以使内部温度为4°C以下。添加结束后,在相同温度下将该溶液搅拌50分钟、并向其中分开添加18.6g的脲,从而获得重氮盐溶液。除上述制备过程外,将47.9g由下式(3)所表示的化合物添加至1680mL的甲醇中,并在回流下使其完全溶解。通过对该溶液进行冰冷却来将内部温度冷却至0°C,并在30分钟的时间内将上述重氮盐溶液添加至其中以使内部温度为10°C以下。在内部温度5°C下搅拌1小时30分钟后,向其中添加1.6L的水,并搅拌30分钟。滤出所沉淀出来的结晶体,然后利用1 L的水进行洗涤。使所获得的结晶体悬浮于2.5L的水中并向其中添加28%的氨水来制备pH为6.1的溶液。滤出结晶体、用水充分地洗涤结晶体并将结晶体在60°C下干燥24小时,从而获得下式(1)所表示的 γ 型晶形偶氮颜料 γ -(1)-102。将所获得的 γ 型晶形偶氮颜料 γ -(1)-102悬浮于1.5L的丙酮中,并通过升温在回流下将所得的悬浮液搅拌2小时。趁热滤出结晶体、并用丙酮充分地洗涤该结晶体,从而获得 η 型晶形偶氮颜料 η -(1)-2。通过在80°C下使所获得的 η 型晶形偶氮颜料 η -(1)-2干燥15小时,获得98.5g下式(1)所表示的 ϵ 型晶形偶氮颜料 ϵ -(1)-2。

[1648] 利用透射式显微镜(JEOL有限公司制造:JEM-1010电子显微镜)通过肉眼观察所获得的 γ 型晶形偶氮颜料 γ -(1)-102,结果初级粒子在长轴方向的长度约为2 μm 。

[1649] 通过上述条件来测定 γ 型晶形颜料 γ -(1)-102的X射线衍射,结果在布拉格角($2\theta \pm 0.2^\circ$)为5.9°、7.0°及8.9°处显示特征性的X射线衍射峰。

[1650] 在图2-3中示例了CuK α 特征X射线衍射图。

[1651] 利用透射式显微镜(JEOL有限公司制造:JEM-1010电子显微镜)通过肉眼观察所获得的 η 型晶形偶氮颜料 η -(1)-2,结果初级粒子在长轴方向的长度约为15 μm 。

[1652] 通过上述条件来测定 η 型晶形颜料 η -(1)-2的X射线衍射,结果在布拉格角($2\theta \pm 0.2^\circ$)于4.8°、6.5°、9.2°、9.7°、13.0°及24.4°处显示特征性的X射线衍射峰。

[1653] 在图5-4中示例了CuK α 特征X射线衍射图。

[1654] 利用透射式显微镜(JEOL有限公司制造:JEM-1010电子显微镜)通过肉眼观察所获得的 ϵ 型晶形偶氮颜料 ϵ -(1)-2,结果初级粒子在长轴方向的长度约为15 μm 。

[1655] 通过上述条件来测定 ϵ 型晶形颜料 ϵ -(1)-2的X射线衍射,结果在布拉格角($2\theta \pm 0.2^\circ$)于4.9°、6.5°、8.8°、9.7°、13.1°、19.7°及25.2°处显示特征性的X射线衍射峰。

[1656] 在图5-5中示例了CuK α 特征X射线衍射图。

[1657] [合成实施例 ϵ -3]

[1658] 将5.8g由下式(2)所示的化合物溶解于50mL的12N盐酸中,并通过对该溶液进行冰

冷却来将内部温度冷却至 -5°C 。向其中滴加30mL溶解有2.21g亚硝酸钠的水以使温度为 0°C 以下。通过在内部温度 0°C 下将产生的溶液搅拌1小时、并向其中分开添加0.5g的脲,获得重氮盐溶液。除上述制备过程外,将5g由下式(3)所示的化合物添加至40mL的乙酸中,并在内部温度 50°C 下使其完全溶解,将内部温度冷却至 20°C ,并将所产生的溶液滴加至上述重氮盐溶液中以使内部温度为 5°C 以下。在滴加结束后,将该溶液加热至 10°C 的内部温度,并在相同温度下搅拌3小时。滤出所沉淀出来的结晶体,然后用500mL的水进行洗涤。通过将所获得的结晶体悬浮于200mL的水中并向其中添加28%氨水来制备pH为6.2的溶液。滤出结晶体,用水充分地进行洗涤,然后在 80°C 下干燥12小时。将所获得的结晶体悬浮于100mL的丙酮中,并通过升温在回流下将所得的悬浮液搅拌2小时。将温度冷却至室温后,通过滤出结晶体、用丙酮充分地洗涤该结晶体并在 60°C 下干燥该结晶体24小时,获得8.5g的 ϵ 型晶形偶氮颜料 $\epsilon-(1)-3$ 。

[1659] 利用透射式显微镜(JEOL有限公司制造:JEM-1010电子显微镜)通过肉眼观察所获得的 ϵ 型晶形偶氮颜料 $\epsilon-(1)-3$,结果初级粒子在长轴方向的长度约为 $20\mu\text{m}$ 。

[1660] 通过上述条件来测定 ϵ 型晶形颜料 $\epsilon-(1)-3$ 的X射线衍射,结果在布拉格角($2\theta \pm 0.2^{\circ}$)为 4.9° 、 6.5° 、 8.8° 、 9.7° 、 13.1° 、 19.7° 及 25.2° 处显示特征性的X射线衍射峰。

[1661] 在图5-6中示例了CuK α 特征X射线衍射图。

[1662] [比较合成实施例 $\epsilon-1$]无定形的偶氮化合物5-(1)-4的合成

[1663] 在20分钟的时间内向由50g乙酸和8g硫酸构成的混合溶剂中添加16.2g的43%亚硝基硫酸溶液。将该溶液冷却至 3°C ,并通过向其中以粉末形式来添加11.55g由下式(2)所示的化合物来进行重氮化反应。在相同温度下搅拌该混合物1小时后,用0.094g的脲使过量的亚硝基硫酸失活,从而获得重氮化合物液体配制物。

[1664] 在 5°C 以下的温度,将10g由下式(3)所表示的化合物以粉末形式分开添加至上述重氮化合物液体配制物中。在添加结束后,升温至 20°C 并使该混合物反应3小时,从而获得偶氮化合物溶解溶液。与此同时,在偶合反应期间,未看到颜料沉淀出来,且偶氮化合物溶解溶液处于所获得的偶氮化合物完全溶解的状态。

[1665] 制备由150mL水构成的不良溶剂,并在 5°C 下以200rpm进行搅拌。将上述偶氮化合物溶解溶液滴加至该不良溶剂中。

[1666] 将所得的溶液直接搅拌15分钟后,然后滤出所沉淀出来的固体。

[1667] 通过将所获得的固体悬浮于200mL的水中并向其中添加28%的氨水来制备pH为6.0的溶液。滤出结晶体并用水充分地洗涤该结晶体,从而获得23.0g的无定形的偶氮化合物5-(1)-4(产率为92.8%)。

[1668] 利用透射式显微镜(JEOL有限公司制造:JEM-1010电子显微镜)通过肉眼观察所获得的无定形的偶氮化合物5-(1)-4,结果初级粒子在长轴方向的长度约为500nm。

[1669] 通过上述条件来测定无定形的偶氮化合物5-(1)-4的X射线衍射,结果可确认没有特征性的X射线衍射峰。

[1670] 在图5-7中示例了CuK α 特征X射线衍射图。

[1671] [比较合成实施例 $\epsilon-2$]无定形的偶氮化合物5-(1)-5的合成

[1672] 在20分钟的时间内向由50g乙酸和8g硫酸构成的混合溶剂中添加16.2g的43%亚硝基硫酸溶液。将该溶液冷却至 3°C ,并向其中以粉末形式来添加11.55g由下式(2)所示的化

合物来进行重氮化反应。在相同温度下搅拌该混合物1小时后,用0.094g的脲使过量的亚硝基硫酸失活,从而获得重氮化合物液体配制物。

[1673] 在5℃以下的温度,将10g由下式(3)所表示的化合物以粉末形式分开添加至上述重氮化合物液体配制物中。在添加结束后,升温至20℃并使该混合物反应4小时,从而获得偶氮化合物溶解溶液。与此同时,在偶合反应期间,未看到颜料沉淀出来,且偶氮化合物溶解溶液处于所获得的偶氮化合物完全溶解的状态。

[1674] 制备由150mL水构成的不良溶剂,并在5℃下以200rpm进行搅拌。将上述偶氮化合物溶解溶液滴加至该不良溶剂中。

[1675] 将所得的溶液直接搅拌15分钟后,然后滤出所沉淀出来的固体。

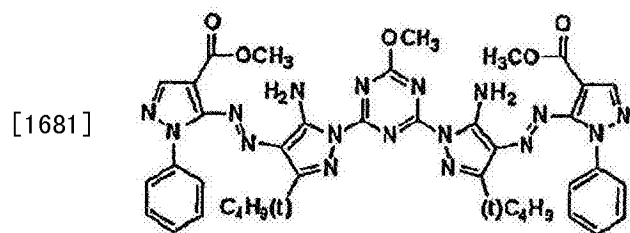
[1676] 通过将所获得的固体悬浮于200mL的水中并向其中添加28%的氨水来制备pH为6.0的溶液。滤出结晶体并用水充分地洗涤该结晶体,从而获得23.8g的无定形的偶氮化合物5-(1)-5(产率为94.3%)。

[1677] 利用透射式显微镜(JEOL有限公司制造:JEM-1010电子显微镜)通过肉眼观察所获得的无定形的偶氮化合物5-(1)-5,结果初级粒子在长轴方向的长度约为500nm。

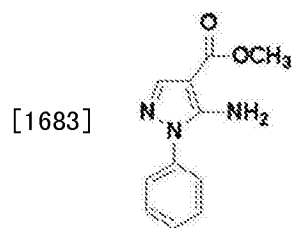
[1678] 通过上述条件来测定无定形的偶氮化合物5-(1)-5的X射线衍射,结果可确认没有特征性的X射线衍射峰。

[1679] 在图5-8中示例了CuKα特征X射线衍射图。

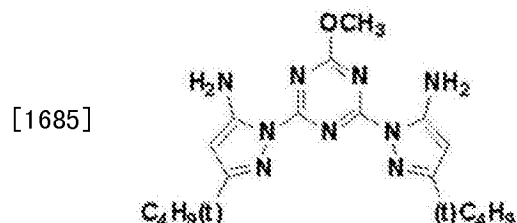
[1680] 式(1)



[1682] 式(2)



[1684] 式(3)



[1686] [实施例ε-1]颜料分散体ε-1的制作

[1687] 将2.5质量份的合成实施例ε-1中所合成的ε型晶形偶氮颜料ε-(1)-1与0.5质量份的油酸钠、5质量份的甘油和42质量份的水混合,使用行星式球磨机以每分钟300转数将所述混合物与100质量份直径为0.1mm的氧化锆珠一起进行8小时的分散。在分散结束后,分离

氧化锆珠,从而获得黄色的颜料分散体 ϵ -1(体积平均粒径; $M_v \approx 120.3\text{nm}$:使用Nikkiso有限公司制造的Nanotract150(UPA-EX150)来测定)。

[1688] [实施例 ϵ -2]颜料分散体 ϵ -2的制作

[1689] 将2.5质量份的合成实施例 ϵ -2中所合成的 ϵ 型晶形偶氮颜料 ϵ -(1)-2与0.5质量份的油酸钠、5质量份的甘油和42质量份的水混合,使用行星式球磨机以每分钟300转数将所述混合物与100质量份直径为0.1mm的氧化锆珠一起进行7小时的分散。在分散结束后,分离氧化锆珠,从而获得黄色的颜料分散体 ϵ -2(体积平均粒径; $M_v \approx 105.2\text{nm}$:使用Nikkiso有限公司制造的Nanotract150(UPA-EX150)来测定)。

[1690] [实施例 ϵ -3]颜料分散体 ϵ -3的制作

[1691] 将2.5质量份的合成实施例 ϵ -3中所合成的 ϵ 型晶形偶氮颜料 ϵ -(1)-3与0.5质量份的油酸钠、5质量份的甘油和42质量份的水混合,使用行星式球磨机以每分钟300转数将所述混合物与100质量份直径为0.1mm的氧化锆珠一起进行5小时的分散。在分散结束后,分离氧化锆珠,从而获得黄色的颜料分散体 ϵ -3(体积平均粒径; $M_v \approx 118.8\text{nm}$:使用Nikkiso有限公司制造的Nanotract150(UPA-EX150)来测定)。

[1692] [比较例 ϵ -1]比较颜料分散体 ϵ -1的制作

[1693] 将2.5质量份的比较合成实施例 ϵ -1中所合成的无定形的偶氮化合物5-(1)-4与0.5质量份的油酸钠、5质量份的甘油和42质量份的水混合,使用行星式球磨机以每分钟300转数将所述混合物与100质量份直径为0.1mm的氧化锆珠一起进行8小时的分散。在分散结束后,分离氧化锆珠,从而获得黄色的比较颜料分散体 ϵ -1(体积平均粒径; $M_v \approx 207.5\text{nm}$:使用Nikkiso有限公司制造的Nanotract150(UPA-EX150)来测定)。

[1694] [比较例 ϵ -2]比较颜料分散体 ϵ -2的制作

[1695] 将2.5质量份的比较合成实施例 ϵ -2中所合成的无定形的偶氮化合物5-(1)-5与0.5质量份的油酸钠、5质量份的甘油和42质量份的水混合,使用行星式球磨机以每分钟300转数将所述混合物与100质量份直径为0.1mm的氧化锆珠一起进行8小时的分散。在分散结束后,分离氧化锆珠,从而获得黄色的比较颜料分散体 ϵ -2(体积平均粒径; $M_v \approx 229.3\text{nm}$:使用Nikkiso有限公司制造的Nanotract150(UPA-EX150)来测定)。

[1696] [比较例 ϵ -3]比较颜料分散体 ϵ -2的制作

[1697] 将2.5质量份的C.I.颜料黄155(科莱恩(Clariant)公司制造的INKJET YELLOW4G VP2532)与0.5质量份的油酸钠、5质量份的甘油和42质量份的水混合,使用行星式球磨机以每分钟300转数将所述混合物与100质量份直径为0.1mm的氧化锆珠一起进行3小时的分散。在分散结束后,分离氧化锆珠,从而获得黄色的比较颜料分散体 ϵ -3(体积平均粒径; $M_v \approx 83.3\text{nm}$:使用Nikkiso有限公司制造的Nanotract150(UPA-EX150)来测定)。

[1698] [颜料分散体的性能评价]

[1699] <着色力评价>

[1700] 使用3号棒式涂布机将上述实施例及比较例中所获得的各个颜料分散体施用于Epson公司制造的亚光相片纸上。使用反射密度计(X-Rite公司制造的X-Rite938)测定所获得的各个经施用的产品的图像浓度,并按以下的基准来评价“着色力(OD:光学密度)”。将OD为1.4以上的样本评为A,将OD为1.2以上且未滿1.4的样本评为B,以及将OD未滿1.2的样本评为C。将结果示于表 ϵ -1中。

[1701] <色调评价>

[1702] 通过目视确认以上所获得的经施用的产品的色度、并将微红色且鲜艳度高的色度评为A、将具有可忽略的红色评为B、以及将不具有红色但具有绿色评为C(不良)来评价色调。将结果示于表ε-1中。

[1703] <耐光色牢度评价>

[1704] 制备色调评价中所用的图像浓度为1.0的经施用的产品,并使用褪色计用氙光(99000lux;在TAC滤光片的存在下)照射28天,利用反射密度计测定氙光照射前后其图像浓度,并通过将着色剂残存率[(照射后浓度/照射前浓度)×100%]为95%以上的样本评为A、将着色剂残存率为80%以上且未满足95%的样本评为B、以及将着色剂残存率未满足80%的样本评为C来进行评价。将结果示于表ε-1中。

[1705] <纯度评价>

[1706] 通过进行利用高速液相色谱法的测定,测定由式(1)所表示的偶氮颜料的纯度。以如下方式进行评价:将纯度为95%以上的样本、纯度为90%以上且不满95%的样本、及纯度未满足90%的样本分别评为A、B和C。将结果示于表ε-1中。

[1707] 表ε-1

[1708]

	着色材料	着色力	色调	耐光性	纯度	纯度评价
实施例 ε-1	ε型晶形偶氮颜料ε-(1)-1	A	A	A	97.4%	A
实施例 ε-2	ε型晶形偶氮颜料 ε-(2)-1	A	A	A	96.3%	A
实施例 ε-3	ε型晶形偶氮颜料ε-(3)-1	A	A	A	96.1%	A
比较例	无定形偶氮化合物	A	B	A	91.2%	B

[1709]

ε-1	5-(1)-4					
比较例 ε-2	无定形偶氮化合物 5-(1)-5	A	B	B	84.2%	C
比较例 ε-3	C.I. 颜料黄-155	B	C	C	-	-

[1710] 由表ε-1的结果可知,由式(1)所示的ε型晶形偶氮颜料的着色力、色调、耐光性及纯度优异。

[1711] [第6方面的实施例]

[1712] [合成实施例ζ-1]ζ型晶形偶氮颜料ζ-(1)-1的合成

[1713] 在10分钟的时间内向由37.2份乙酸和14.3份硫酸构成的混合溶剂中添加5.6份的43%亚硝基硫酸溶液。将该溶液冷却至3℃,并通过向其中以粉末形式来添加3.7份由下式(2)所示的化合物,进行重氮化反应。在相同温度下将该混合物搅拌1小时后,用脲使过量的亚硝基硫酸失活,从而获得重氮化合物液体配制物。

[1714] 在5℃以下的温度,将3.0份由下式(3)所示的化合物以粉末形式分开添加至上述重氮化合物液体配制物中。在添加结束后,升温至20℃并使该混合物反应2小时,从而获得偶氮化合物溶解溶液。与此同时,在偶合反应期间,未看到颜料沉淀出来,偶氮化合物溶解溶液处于所获得的偶氮化合物完全溶解的状态。

[1715] 制备由130份甲醇构成的不良溶剂,并在5°C下以200rpm进行搅拌。将上述偶氮化合物溶解溶液滴加至该不良溶剂中。

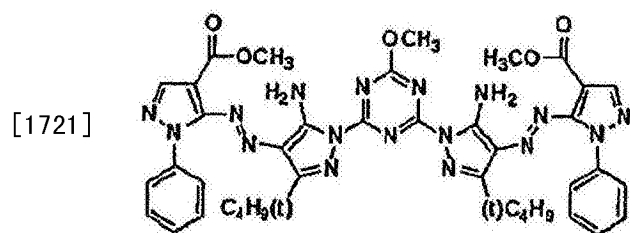
[1716] 将所得的溶液直接搅拌15分钟后,通过滤出所生成的粉末、用100mL的甲醇洗涤该粉末、将该粉末悬浮于100mL的水中并使用28%的氨水,将pH调节至6.2。滤出沉淀出来的结晶体并用水充分地洗涤该结晶体,从而获得具有 ζ 型晶形的偶氮颜料 ζ -(1)-1。

[1717] 利用透射式显微镜(由JEOL有限公司制造:JEM-1010电子显微镜)通过肉眼观察所获得的 ζ 型晶形偶氮颜料 ζ -(1)-1,结果初级粒子在长轴方向的长度为约150nm至约300nm。

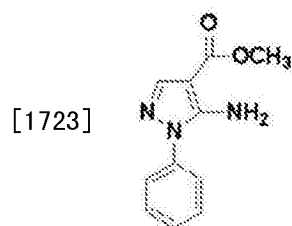
[1718] 通过上述条件来测定 ζ 型晶形颜料 ζ -(1)-1的X射线衍射,结果在布拉格角($2\theta \pm 0.2^\circ$)为 6.6° 、 9.2° 、 10.3° 、 21.5° 及 25.6° 处显示特征性的X射线衍射峰。

[1719] 在图6-1中示例了CuK α 特征X射线衍射图。

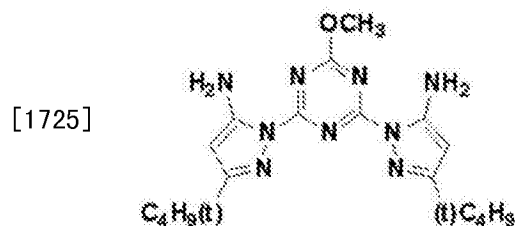
[1720] 式(1)



[1722] 式(2)



[1724] 式(3)



[1726] [合成实施例 ζ -2] ζ 型晶形偶氮颜料 ζ -(1)-2的合成

[1727] 将11.8g由式(2)所示的化合物溶解于50g乙酸和16g硫酸中,并通过对该溶液进行冰冷却来将内部温度设为5°C。向其中滴加16.9g亚硝基硫酸的43%硫酸溶液以便使内部温度为10°C以下。在5°C的内部温度下将该溶液搅拌1小时后,向其中添加0.2g的脲并将所产生的混合物在相同的温度下搅拌15分钟,从而获得重氮盐溶液。除上述制备过程外,将10g式(3)的化合物悬浮于350mL的甲醇中,并通过升温在回流下搅拌该悬浮液30分钟,使其完全溶解。对该溶液进行冰冷却来将该溶液冷却至5°C的内部温度,并在10分钟的时间内向其中添加上述重氮盐溶液以便使内部温度为10°C以下。在内部温度10°C下将所产生的溶液搅拌2小时,滤出所沉淀出来的结晶体,并用200mL的甲醇进行洗涤。将结晶体悬浮于300mL的水中,并用28%的氨水来将pH调节成6.2。滤出所沉淀出来的结晶体并用水充分地洗涤该结

晶体,从而获得19.8g的具有 ζ 型晶形的偶氮颜料 ζ -(1)-2。

[1728] 利用透射式显微镜(JEOL有限公司制造:JEM-1010电子显微镜)通过肉眼观察所获得的 ζ 型晶形偶氮颜料 ζ -(1)-2,结果初级粒子在长轴方向的长度为约300nm至600nm。

[1729] 通过上述条件来测定 ζ 型晶形颜料 ζ -(1)-2的X射线衍射,结果在布拉格角($2\theta \pm 0.2^\circ$)为 6.6° 、 9.2° 、 10.3° 、 21.5° 及 25.6° 处显示特征性的X射线衍射峰。

[1730] 在图6-2中示例了CuK α 特征X射线衍射图。

[1731] [合成实施例 ζ -3] ζ 型晶形偶氮颜料 ζ -(1)-3的合成

[1732] 通过将6.7g由式(2)所示的化合物溶解于53mL的85%磷酸水溶液中、并对所产生的溶液进行冰冷却,将内部温度设为 -3°C 。缓慢地向其中添加2.1g的亚硝酸钠以便使温度为 3°C 以下。添加结束后,在内部温度 0°C 下将所产生的溶液搅拌40分钟,然后在15分钟的时间内向其中添加1.8g的脒。添加结束后,在相同温度下将所产生的溶液搅拌5分钟,从而获得重氮盐溶液。除上述制备过程外,对167mL的甲醇进行加热,在内部温度 60°C 下向其中缓慢地添加式(3)的化合物,然后通过升温在回流下将该混合物搅拌30分钟,使其完全溶解。将内部温度冷却至 -3°C 后,在5分钟的时间内且在内部温度 10°C 下向其中添加上述重氮盐溶液。添加结束后,在内部温度 5°C 下将所产生的溶液搅拌2小时,滤出所沉淀出来的结晶体并用200mL的甲醇进行洗涤。将结晶体悬浮于120mL的水中,用28%的氨水来将pH调节成6.1。滤出所沉淀出来的结晶体,用水充分地进行洗涤,并在 60°C 下干燥24小时。将该结晶体悬浮于120mL的甲醇中;并通过升温在回流下将该悬浮液搅拌2小时并滤出所沉淀出来的结晶体,获得9.8g的具有 ζ 型晶形的偶氮颜料 ζ -(1)-3。

[1733] 利用透射式显微镜(JEOL有限公司制造:JEM-1010电子显微镜)通过肉眼观察所获得的 ζ 型晶形偶氮颜料 ζ -(1)-3,结果初级粒子在长轴方向的长度为约450nm至约 $1\mu\text{m}$ 。

[1734] 通过上述条件来测定 ζ 型晶形颜料 ζ -(1)-3的X射线衍射,结果在布拉格角($2\theta \pm 0.2^\circ$)为 6.6° 、 9.2° 、 10.3° 、 21.5° 及 25.6° 处显示特征性的X射线衍射峰。

[1735] 在图6-3中示例了CuK α 特征X射线衍射图。

[1736] [合成实施例 ζ -4] ζ 型晶形偶氮颜料 ζ -(1)-4的合成

[1737] 通过将4.5g硫酸添加到50g乙酸中,使11.5g由式(2)所示的化合物溶解。通过对该溶液进行冰冷却来将内部温度冷却至 5°C ,并向其中添加亚硝基硫酸的43%硫酸溶液以便使内部温度为 8°C 以下。在 5°C 的内部温度下将所产生的溶液搅拌1小时后,向其中添加0.2g的脒并将所产生的溶液在相同的温度下搅拌15分钟。以粉末形式向其中添加10g式(3)的化合物以便使内部温度为 10°C 以下,并通过在内部温度 10°C 下将所产生的溶液搅拌2小时,获得式(1)所示的偶氮化合物的溶液。除上述制备过程外,制备120mL的水,在进行搅拌的同时在内部温度 25°C 下向其中添加上述溶液。在相同温度下将所产生的溶液搅拌20分钟后,滤出所沉淀出来的固体,并用100mL的水进行洗涤。使固体悬浮于200mL的水中并用28%的氨水来将pH调节成6.0。滤出固体,从而获得20.3g的无定形的偶氮化合物6-(1)-4。

[1738] 将5g上述无定形的偶氮化合物6-(1)-4悬浮于100mL的磷酸中,并通过将该悬浮液加热至 60°C 来使其完全溶解,然后通过将所产生的溶液冷却至内部温度为 15°C ,获得偶氮化合物(1)的均匀溶液。除上述制备过程外,制备500mL的甲醇,向其中添加上述偶氮化合物(1)的均匀溶液以便使内部温度为 20°C 以下。在内部温度 20°C 下将所产生的溶液搅拌20分钟后,滤出所沉淀出来的结晶体,并用400mL的甲醇进行洗涤。使该结晶体悬浮于100mL的水

中,并使用28%的氨水来将pH调节成6.1。滤出所沉淀出来的结晶体并用水充分地洗涤该结晶体,从而获得4.2g的具有 ζ 型晶形的偶氮颜料 ζ -(1)-4。

[1739] 利用透射式显微镜(JEOL有限公司制造:JEM-1010电子显微镜)通过肉眼观察所获得的 ζ 型晶形偶氮颜料 ζ -(1)-4,结果初级粒子在长轴方向的长度为约400nm至约850nm。

[1740] 通过上述条件来测定 ζ 型晶形颜料 ζ -(1)-4的X射线衍射,结果在布拉格角($2\theta \pm 0.2^\circ$)为 6.6° 、 9.2° 、 10.3° 、 21.5° 及 25.6° 处显示特征性的X射线衍射峰。

[1741] 在图6-4中示例了CuK α 特征X射线衍射图。

[1742] [实施例 ζ -1]颜料分散体 ζ -1的制作

[1743] 将2.5质量份的合成实施例 ζ -1中所合成的 ζ 型晶形偶氮颜料 ζ -(1)-1与0.5质量份的油酸钠、5质量份的甘油和42质量份的水混合,使用行星式球磨机以每分钟300转数将所述混合物与100质量份直径为0.1mm的氧化锆珠一起进行7小时的分散。在分散结束后,分离氧化锆珠,从而获得黄色的颜料分散体 ζ -1(体积平均粒径; $M_v \approx 98\text{nm}$:使用Nikkiso有限公司制造的Nanotracer150(UPA-EX150)来测定)。

[1744] [实施例 ζ -2]颜料分散体 ζ -2的制作

[1745] 将2.5质量份的合成实施例 ζ -2中所合成的 ζ 型晶形偶氮颜料 ζ -(1)-2与0.5质量份的油酸钠、5质量份的甘油和42质量份的水混合,使用行星式球磨机以每分钟300转数将所述混合物与100质量份直径为0.1mm的氧化锆珠一起进行7小时的分散。在分散结束后,分离氧化锆珠,从而获得黄色的颜料分散体 ζ -2(体积平均粒径; $M_v \approx 110\text{nm}$:使用Nikkiso有限公司制造的Nanotracer150(UPA-EX150)来测定)。

[1746] [实施例 ζ -3]颜料分散体 ζ -3的制作

[1747] 将2.5质量份的合成实施例 ζ -3中所合成的 ζ 型晶形偶氮颜料 ζ -(1)-3与0.5质量份的油酸钠、5质量份的甘油和42质量份的水混合,使用行星式球磨机以每分钟300转数将所述混合物与100质量份直径为0.1mm的氧化锆珠一起进行7小时的分散。在分散结束后,分离氧化锆珠,从而获得黄色的颜料分散体 ζ -3(体积平均粒径; $M_v \approx 92\text{nm}$:使用Nikkiso有限公司制造的Nanotracer150(UPA-EX150)来测定)。

[1748] [实施例 ζ -4]颜料分散体 ζ -4的制作

[1749] 将2.5质量份的合成实施例 ζ -4中所合成的 ζ 型晶形偶氮颜料 ζ -(1)-4与0.5质量份的油酸钠、5质量份的甘油和42质量份的水混合,使用行星式球磨机以每分钟300转数将所述混合物与100质量份直径为0.1mm的氧化锆珠一起进行5小时的分散。在分散结束后,分离氧化锆珠,从而获得黄色的颜料分散体 ζ -4(体积平均粒径; $M_v \approx 84\text{nm}$:使用Nikkiso有限公司制造的Nanotracer150(UPA-EX150)来测定)。

[1750] [比较例 ζ -1]

[1751] 将2.5质量份的合成实施例 ζ -4中所合成的无定形的偶氮化合物6-(1)-4与0.5质量份的油酸钠、5质量份的甘油和42质量份的水混合,使用行星式球磨机以每分钟300转数将所述混合物与100质量份直径为0.1mm的氧化锆珠一起进行8小时的分散。在分散结束后,分离氧化锆珠,从而获得黄色的比较颜料分散体 ζ -1(体积平均粒径; $M_v \approx 207.5\text{nm}$:使用Nikkiso有限公司制造的Nanotracer150(UPA-EX150)来测定)。

[1752] [比较例 ζ -2]比较颜料分散体 ζ -2的制作

[1753] 将2.5质量份的C.I.颜料黄74(科莱恩(Clariant)公司制造)与0.5质量份的油酸

钠、5质量份的甘油和42质量份的水混合,使用行星式球磨机以每分钟300转数将所述混合物与100质量份直径为0.1mm的氧化锆珠一起进行3小时的分散。在分散结束后,分离氧化锆珠,从而获得黄色的比较颜料分散体 ζ -2(体积平均粒径; $M_v \approx 83.3\text{nm}$;使用Nikkiso有限公司制造的Nanotracer150(UPA-EX150)来测定)。

[1754] [颜料分散体的性能评价]

[1755] <着色力评价>

[1756] 使用3号棒式涂布机将上述实施例及比较例中所获得的颜料分散体分别施用于Epson公司制造的亚光相片纸上。使用反射密度计(X-Rite公司制造的X-Rite938)测定所获得的各个经施用的产品的图像浓度,并按以下的基准来评价“着色力(OD:光学密度)”。将OD为1.4以上的样本评为A,将OD为1.2以上且未滿1.4的样本评为B,以及将OD未滿1.2的样本评为C。将结果示于表 ζ -1中。

[1757] <色调评价>

[1758] 通过目视确认以上所获得的经施用的产品的色度、并将微红色且鲜艳度高的色度评为A以及将红色和鲜艳度之中任一项不适合者评为C(不良)来评价色调。将结果示于表 ζ -1中。

[1759] <耐光色牢度评价>

[1760] 制备色调评价中所用的图像浓度为1.0的经施用的产品,并使用褪色计用氙光(99000lux;在TAC滤光片的存在下)照射28天,利用反射密度计测定氙光照射前后其图像浓度,并通过将着色剂残存率[(照射后浓度/照射前浓度) $\times 100\%$]为95%以上的样本评为A、将着色剂残存率为80%以上且未滿95%的样本评为B、以及将着色剂残存率未滿80%的样本评为C来进行评价。将结果示于表 ζ -1中。

[1761] <耐热性评价>

[1762] 由差热量热同时测量法(TG/DTA)来测定合成实施例 ζ -1至 ζ -4中所获得的 ζ 型晶形偶氮颜料 ζ -(1)-1至 ζ -(1)-4以及合成实施例 ζ -4中所获得的无定形的偶氮化合物6-(1)-4各自的熔点。将熔点为200℃以上的样本评为A且将熔点为200℃以下的样本评为C,评价结果示于表 ζ -1中。

[1763] 表 ζ -1

[1764]

	着色材料	着色力	色调	耐光色牢度	耐热性
实施例 ζ -1	ζ 型晶形偶氮颜料 α -(1)-1	A	A	A	A
实施例 ζ -2	ζ 型晶形偶氮颜料 α -(1)-2	A	A	A	A
实施例 ζ -3	ζ 型晶形偶氮颜料 α -(1)-3	A	A	A	A
实施例	ζ 型晶形偶氮颜料	A	A	A	A

[1765]

ζ -4	α -(1)-4				
比较例 ζ -1	无定形的偶氮化合物6-(1)	A	A	A	C
比较例 ζ -2	C.I.颜料黄-74	A	A	C	A

[1766] [第7方面的实施例]

[1767] [合成实施例 η -1] η 型晶形偶氮颜料 η -(1)-1的合成

[1768] 在20分钟的时间内向由50g乙酸和8g硫酸构成的混合溶剂中添加16.2g43%亚硝基硫酸溶液。将该溶液冷却至3℃,并通过向其中以粉末形式来添加11.55g由下式(2)所示的化合物来进行重氮化反应。在相同温度下搅拌该混合物1小时后,用0.094g的脒使过量的亚硝基硫酸失活,从而获得重氮化合物液体配制物。

[1769] 在5℃以下的温度,将10g由下式(3)所表示的化合物以粉末形式分开添加至上述重氮化合物液体配制物中。在添加结束后,升温至20℃并使该混合物反应2小时,从而获得偶氮化合物溶解溶液。与此同时,在偶合反应期间,未看到颜料沉淀出来,且偶氮化合物溶解溶液处于所获得的偶氮化合物完全溶解的状态。

[1770] 制备由150mL甲醇构成的不良溶剂,并在5℃下以200rpm进行搅拌。将上述偶氮化合物溶解溶液滴加至该不良溶剂中。

[1771] 将该混合物直接搅拌15分钟后,滤出所产生的结晶体,从而获得 ζ 型晶形偶氮颜料 ζ -(1)-101。

[1772] 通过使所获得的 ζ 型结晶体悬浮于200mL的水中并向其中添加28%的氨水来制备pH为6.0的溶液。滤出所沉淀出来的结晶体(ζ 型),用水充分地洗涤并在60℃下干燥24小时。将所获得的结晶体(ζ 型)悬浮于200mL的丙酮中,并通过升温在回流下将所产生的溶液搅拌2小时。通过将该悬浮液冷却至室温、滤出结晶体、并用丙酮充分地洗涤该结晶体,获得19.7g由下式(1)所示的 η 型晶形偶氮颜料 η -(1)-1。。

[1773] 利用透射式显微镜(由JEOL有限公司制造:JEM-1010电子显微镜)通过肉眼观察所获得的 ζ 型晶形偶氮颜料 ζ -(1)-101,结果初级粒子在长轴方向的长度约为15 μ m。

[1774] 通过上述条件来测定 ζ 型晶形颜料 ζ -(1)-101的X射线衍射,结果在布拉格角($2\theta \pm 0.2^\circ$)为6.6°、9.2°、10.3°、21.5°及25.6°处显示特征性的X射线衍射峰。

[1775] 在图1-1中示例了CuK α 特征X射线衍射图。

[1776] 利用透射式显微镜(由JEOL有限公司制造:JEM-1010电子显微镜)通过肉眼观察所获得的 η 型晶形偶氮颜料 η -(1)-1,结果初级粒子在长轴方向的长度约为25 μ m。

[1777] 通过上述条件来测定所获得的 η 型晶形偶氮颜料 η -(1)-1的X射线衍射,结果在布拉格角($2\theta \pm 0.2^\circ$)为4.8°、6.5°、9.2°、9.7°、13.0°及24.4°处显示特征性的X射线衍射峰。

[1778] 在图7-2中示例了CuK α 特征X射线衍射图。

[1779] [合成实施例 η -2] η 型晶形偶氮颜料 η -(1)-2的合成

[1780] 将67.5g由下式(2)所表示的化合物溶解于530mL的磷酸中,通过该溶液进行冰冷却来将内部温度冷却至3℃。在15分钟的时间内向该溶液中分开添加26.9g的亚硝酸钠以使内部温度为4℃以下。添加结束后,在相同温度下将该溶液搅拌50分钟、并向其中分开添加18.6g的脒,从而获得重氮盐溶液。除上述制备过程外,将47.9g由下式(3)所表示的化合物添加至1680mL的甲醇中,并在回流下使其完全溶解。通过该溶液进行冰冷却来将内部温度冷却至0℃,并在30分钟的时间内将上述重氮盐溶液添加至其中以使内部温度为10℃以下。在内部温度5℃下搅拌1小时30分钟后,向其中添加1.6L的水,并搅拌30分钟。滤出所沉淀出来的结晶体,然后用1 L的水进行洗涤。使所获得的结晶体悬浮于2.5L的水中、并向其中添加28%的氨水来制备pH为6.1的溶液。滤出结晶体、用水充分地洗涤结晶体并在60℃

下干燥该结晶体24小时,从而获得下式(1)所表示的 γ 型晶形偶氮颜料 γ -(1)-102。使所获得的 γ 型晶形偶氮颜料 γ -(1)-102悬浮于1.5L的丙酮中,并通过升温在回流下将该悬浮液搅拌2小时。趁热滤出结晶体并用丙酮充分地洗涤该结晶体,从而获得101.8g的下式(1)所表示的 η 型晶形偶氮颜料 η -(1)-2。

[1781] 利用透射式显微镜(JEOL有限公司制造:JEM-1010电子显微镜)通过肉眼观察所获得的 γ 型晶形偶氮颜料 γ -(1)-102,结果初级粒子在长轴方向的长度约为2 μ m。

[1782] 通过上述条件来测定 γ 型晶形颜料 γ -(1)-102的X射线衍射,结果在布拉格角($2\theta \pm 0.2^\circ$)为 5.9° 、 7.0° 及 8.9° 处显示特征性的X射线衍射峰。

[1783] 在图2-3中示例了CuK α 特征X射线衍射图。

[1784] 利用透射式显微镜(JEOL有限公司制造:JEM-1010电子显微镜)通过肉眼观察所获得的 η 型晶形偶氮颜料 η -(1)-2,结果初级粒子在长轴方向的长度约为15 μ m。

[1785] 通过上述条件来测定 η 型晶形颜料 η -(1)-2的X射线衍射,结果在布拉格角($2\theta \pm 0.2^\circ$)于 4.8° 、 6.5° 、 9.2° 、 9.7° 、 13.0° 及 24.4° 处显示特征性的X射线衍射峰。

[1786] 在图5-4中示例了CuK α 特征X射线衍射图。

[1787] [合成实施例 η -3] η 型晶形偶氮颜料 η -(1)-3的合成

[1788] 将5.8g由下式(2)所示的化合物溶解于50mL的12N盐酸中,并通过对该溶液进行冰冷却来将内部温度冷却至 -5°C 。向其中滴加30mL溶解有2.21g亚硝酸钠的水以使温度为 0°C 以下。通过在内部温度 0°C 下将产生的溶液搅拌1小时、并向其中分开添加0.5g的脲,获得重氮盐溶液。除上述制备过程外,将5g由下式(3)所示的化合物添加至40mL的乙酸中,并在内部温度 50°C 下使其完全溶解,将内部温度冷却至 20°C ,并将所产生的溶液滴加至上述重氮盐溶液中以使内部温度为 5°C 以下。在滴加结束后,将该溶液加热至 10°C 的内部温度,并在相同温度下搅拌3小时。滤出所沉淀出来的结晶体,然后用500mL的水进行洗涤。通过使所获得的结晶体悬浮于200mL的水中并向其中添加28%氨水来制备pH为6.2的溶液。滤出结晶体,用水充分地进行洗涤,然后在 80°C 下干燥12小时。将所获得的结晶体悬浮于100mL的丙酮中,并通过升温在回流下将所得的悬浮液搅拌2小时。通过将该悬浮液冷却至室温、滤出结晶体并用丙酮充分地洗涤该结晶体,获得8.5g的 η 型晶形偶氮颜料 η -(1)-3。

[1789] 利用透射式显微镜(JEOL有限公司制造:JEM-1010电子显微镜)通过肉眼观察所获得的 η 型晶形偶氮颜料 η -(1)-3,结果初级粒子在长轴方向的长度约为20 μ m。

[1790] 通过上述条件来测定 η 型晶形颜料 η -(1)-3的X射线衍射,结果在布拉格角($2\theta \pm 0.2^\circ$)为 4.8° 、 6.5° 、 9.2° 、 9.7° 、 13.0° 及 24.4° 处显示特征性的X射线衍射峰。

[1791] 在图7-5中示例了CuK α 特征X射线衍射图。

[1792] [比较合成实施例 η -1]无定形的偶氮化合物1-(1)-4的合成

[1793] 在20分钟的时间内向由50g乙酸和8g硫酸构成的混合溶剂中添加16.2g的43%亚硝基硫酸溶液。将该溶液冷却至 3°C ,并通过向其中以粉末形式来添加11.55g由下式(2)所示的化合物来进行重氮化反应。在相同温度下搅拌该混合物1小时后,用0.094g的脲使过量的亚硝基硫酸失活,从而获得重氮化合物液体配制物。

[1794] 在 5°C 以下的温度,将10g由下式(3)所表示的化合物以粉末形式分开添加至上述重氮化合物液体配制物中。在添加结束后,升温至 20°C 并使该混合物反应2小时,从而获得偶氮化合物溶解溶液。与此同时,在偶合反应期间,未看到颜料沉淀出来,且偶氮化合物溶

解溶液处于所获得的偶氮化合物完全溶解的状态。

[1795] 制备由150mL水构成的不良溶剂,并在5°C下以200rpm进行搅拌。将上述偶氮化合物溶解溶液滴加至该不良溶剂中。

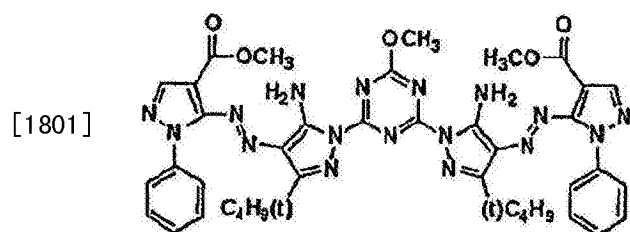
[1796] 将所得的溶液直接搅拌15分钟后,然后滤出所沉淀出来的固体。

[1797] 通过使所获得的固体悬浮于200mL的水中并向其中添加28%的氨水来制备pH为6.0的溶液。滤出结晶体并用水充分地洗涤该结晶体,从而获得23.8g的无定形的偶氮化合物1-(1)-4(产率为94.3%)。利用透射式显微镜(JEOL有限公司制造:JEM-1010电子显微镜)通过肉眼观察所获得的无定形的偶氮化合物1-(1)-4,结果初级粒子在长轴方向的长度约为500nm。

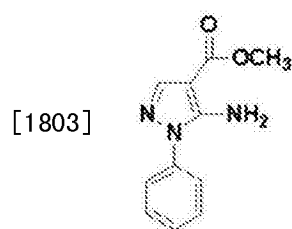
[1798] 通过上述条件来测定无定形的偶氮化合物1-(1)-4的X射线衍射,结果可确认没有特征性的X射线衍射峰。

[1799] 在图1-7中示例了CuK α 特征X射线衍射图。

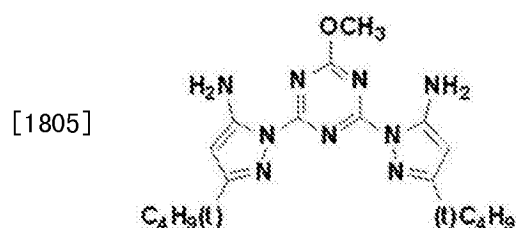
[1800] 式(1)



[1802] 式(2)



[1804] 式(3)



[1806] [实施例 η -1]颜料分散体 η -1的制作

[1807] 将2.5质量份的合成实施例 η -1中所合成的 η 型晶形偶氮颜料 η -(1)-1与0.5质量份的油酸钠、5质量份的甘油和42质量份的水混合,使用行星式球磨机以每分钟300转数将所述混合物与100质量份直径为0.1mm的氧化锆珠一起进行8小时的分散。在分散结束后,分离氧化锆珠,从而获得黄色的颜料分散体 η -1(体积平均粒径; $M_v \approx 120.3\text{nm}$;使用Nikkiso有限公司制造的Nanotracer150(UPA-EX150)来测定)。

[1808] [实施例 η -2]颜料分散体 η -2的制作

[1809] 将2.5质量份的合成实施例 η -2中所合成的 η 型晶形偶氮颜料 η -(1)-2与0.5质量份的油酸钠、5质量份的甘油和42质量份的水混合,使用行星式球磨机以每分钟300转数将所

述混合物与100质量份直径为0.1mm的氧化锆珠一起进行7小时的分散。在分散结束后,分离氧化锆珠,从而获得黄色的颜料分散体 η -2(体积平均粒径; $M_v \approx 105.2\text{nm}$:使用Nikkiso有限公司制造的Nanotracer150(UPA-EX150)来测定)。

[1810] [实施例 η -3]颜料分散体 η -3的制作

[1811] 将2.5质量份的合成实施例 η -3中所合成的 η 型晶形偶氮颜料 η -(1)-3与0.5质量份的油酸钠、5质量份的甘油和42质量份的水混合,使用行星式球磨机以每分钟300转数将所述混合物与100质量份直径为0.1mm的氧化锆珠一起进行5小时的分散。在分散结束后,分离氧化锆珠,从而获得黄色的颜料分散体 η -3(体积平均粒径; $M_v \approx 118.8\text{nm}$:使用Nikkiso有限公司制造的Nanotracer150(UPA-EX150)来测定)。

[1812] [比较例 η -1]比较颜料分散体 η -1的制作

[1813] 将2.5质量份的比较合成实施例 η -1中所合成的无定形的偶氮化合物1-(1)-4与0.5质量份的油酸钠、5质量份的甘油和42质量份的水混合,使用行星式球磨机以每分钟300转数将所述混合物与100质量份直径为0.1mm的氧化锆珠一起进行8小时的分散。在分散结束后,分离氧化锆珠,从而获得黄色的比较颜料分散体 η -1(体积平均粒径; $M_v \approx 207.5\text{nm}$:使用Nikkiso有限公司制造的Nanotracer150(UPA-EX150)来测定)。

[1814] [比较例 η -2]比较颜料分散体 η -2的制作

[1815] 将2.5质量份的C.I.颜料黄155(科莱恩(Clariant)公司制造的INKJET YELLOW4G VP2532)与0.5质量份的油酸钠、5质量份的甘油和42质量份的水混合,使用行星式球磨机以每分钟300转数将所述混合物与100质量份直径为0.1mm的氧化锆珠一起进行3小时的分散。在分散结束后,分离氧化锆珠,从而获得黄色的比较颜料分散体 η -2(体积平均粒径; $M_v \approx 83.3\text{nm}$:使用Nikkiso有限公司制造的Nanotracer150(UPA-EX150)来测定)。

[1816] [颜料分散体的性能评价]

[1817] <着色力评价>

[1818] 使用3号棒式涂布机将上述实施例及比较例中所获得的各个颜料分散体施用于Epson公司制造的亚光相片纸上。使用反射密度计(X-Rite公司制造的X-Rite938)测定所获得的各个经施用的产品的图像浓度,并按以下的基准来评价“着色力(OD:光学密度)”。将OD为1.4以上的样本评为A,将OD为1.2以上且未达1.4的样本评为B,以及将OD未达1.2的样本评为C。将结果示于表 η -1中。

[1819] <色调评价>

[1820] 通过目视确认以上所获得的经施用的产品的色度、并将微红色且鲜艳度高的色度评为A以及将红色和鲜艳度之中任一项不适合者评为C(不良)来评价色调。将结果示于表 η -1中。

[1821] <耐光色牢度评价>

[1822] 制备色调评价中所用的图像浓度为1.0的经施用的产品,并使用褪色计用氙光(99000lux;在TAC滤光片的存在下)照射28天,利用反射密度计测定氙光照射前后其图像浓度,并通过将着色剂残存率[(照射后浓度/照射前浓度) $\times 100\%$]为95%以上的样本评为A、将着色剂残存率为80%以上且未达95%的样本评为B、以及将着色剂残存率未达80%的样本评为C来进行评价。将结果示于表 η -1中。

[1823] <过滤性评价>

[1824] 当使用直径12.5cm的Nutsche对上述合成实施例及比较合成实施例中所获得的100g偶氮颜料或偶氮化合物各自进行抽吸过滤时,以如下方式进行评价:将滤液漏出时间在5分钟以内的样本评为A,将滤液漏出时间在10分钟以内的样本评为B,将滤液漏出时间为10分钟以上的样本评为C。将结果示于表η-1中。

[1825] <分散性>

[1826] 当将2.5质量份的颜料与0.5质量份的油酸钠、5质量份的甘油和42质量份的水混合且使用行星式球磨机以每分钟300转数将所述混合物与100质量份直径为0.1mm的氧化锆珠一起进行8小时的分散时,通过如下方式进行评价:将体积平均粒径达到200nm以下的样本评为A,以及将体积平均粒径未达到200nm以下的样本评为C。将结果示于表η-1中。

[1827] 表η-1

[1828]

	着色材料	着色力	色调	耐光性	过滤性	分散性
实施例 η-1	η型晶形偶氮 颜料 η-(1)-1	A	A	A	A	A
实施例 η-2	η型晶形偶氮 颜料 η-(2)-1	A	A	A	A	A
实施例 η-3	η型晶形偶氮 颜料η-(3)-1	A	A	A	A	A
比较例 η-1	无定形偶氮颜 料 7-(1)-3	A	A	A	B	C
比较例 η-2	-	B	C	C	-	A

[1829] 根据以上的结果,可知通过本发明的制备方法所获得的具有特定的晶体结构的偶氮颜料是生产率高的颜料,因为该偶氮颜料能够以比现有技术方法更短的时间进行过滤。

[1830] [工业实用性]

[1831] 根据本发明,提供具有新晶形且经由偶氮基及三嗪环而连接有具有特定的取代基的吡唑环的偶氮颜料、所述偶氮颜料的分散体、和着色组合物。另外,通过将该偶氮颜料用作喷墨记录用油墨,提供耐水性或色牢度优异的印刷品。

[1832] 尽管已经参照详细且特定的实施方案对本发明进行了说明,但对于本领域技术人员而言明确的是,可在不脱离本发明的精神与范围内而作出各种改变或修正。

[1833] 本申请基于2011年7月29日提交的日本专利申请(专利申请号2011-167824)、2011年7月29日提交的日本专利申请(专利申请号2011-167825)、2011年7月29日提交的日本专利申请(专利申请号2011-167826)、2011年7月29日提交的日本专利申请(专利申请号2011-167827)、2011年7月29日提交的日本专利申请(专利申请号2011-167828)、2011年7月29日提交的日本专利申请(专利申请号2011-167829)、2011年7月29日提交的日本专利申请(专利申请号2011-167830)及2012年2月17日提交的日本专利申请(专利申请号2012-033393),将其内容通过援引加入的方式纳入本文中。

图 1-1
 ζ 型晶形偶氮颜料 $\zeta-(1)-101$

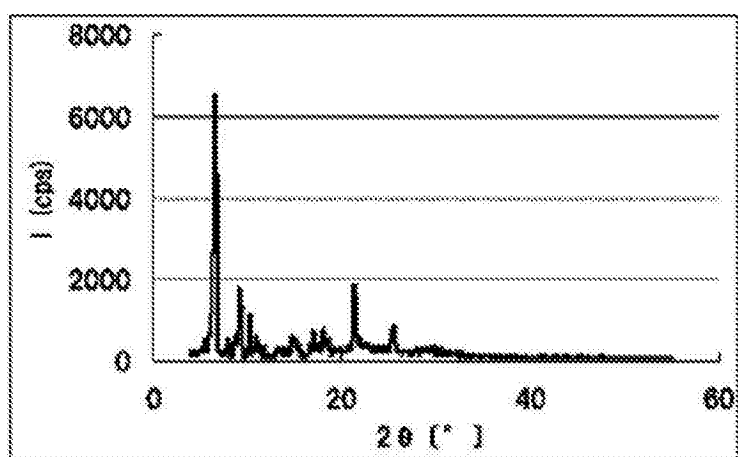


图1

图 1-2
 α 型晶形偶氮颜料 $\alpha-(1)-1$

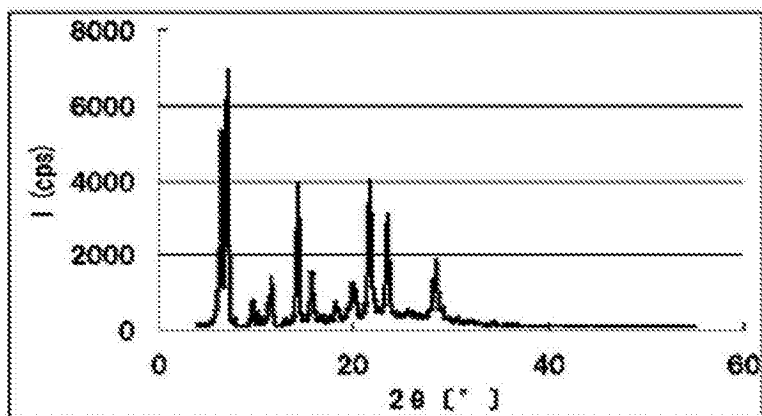


图2

图 1-3
 β 型晶形偶氮颜料 β -(1)-2

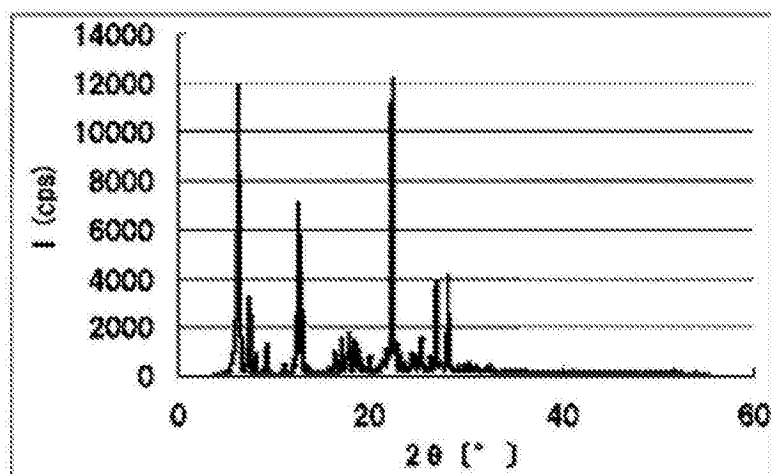


图3

图 1-4
 α 型晶形偶氮颜料 α -(1)-2

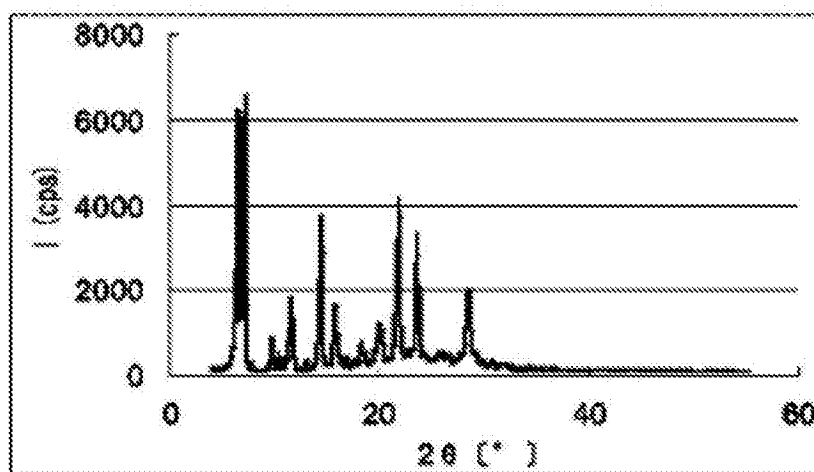


图4

图 1-5
 β 型晶形偶氮颜料 β -(1)-103

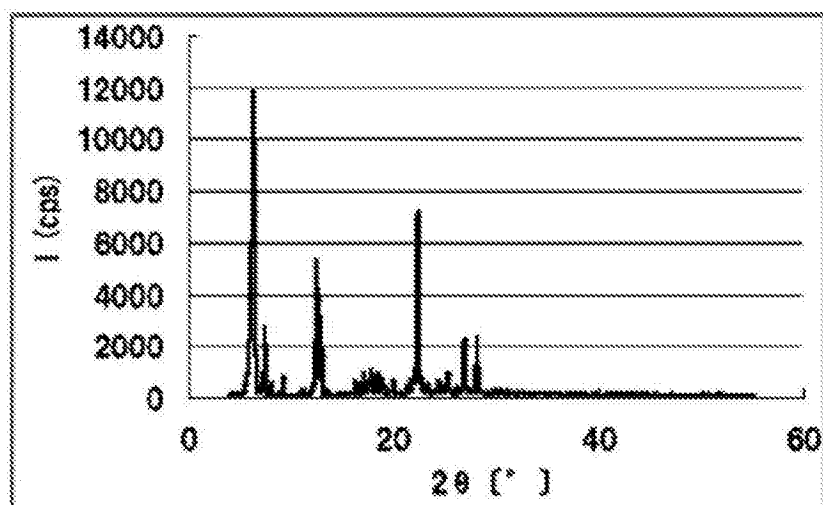


图5

图 1-6
 α 型晶形偶氮颜料 α -(1)-3

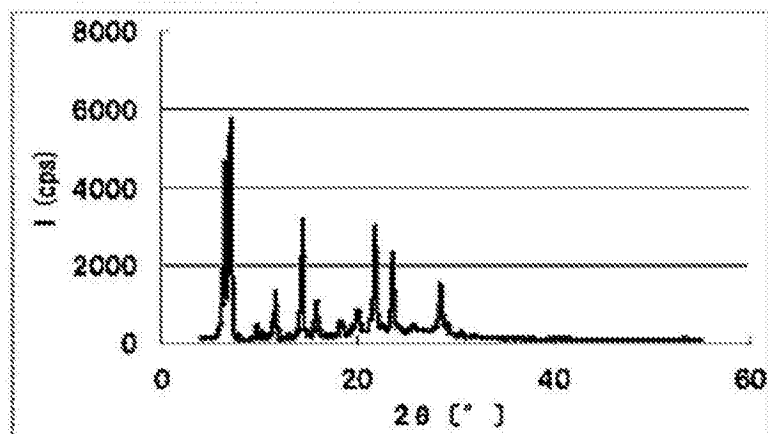


图6

图 1-7
无定形偶氮化合物 1-(1)-4

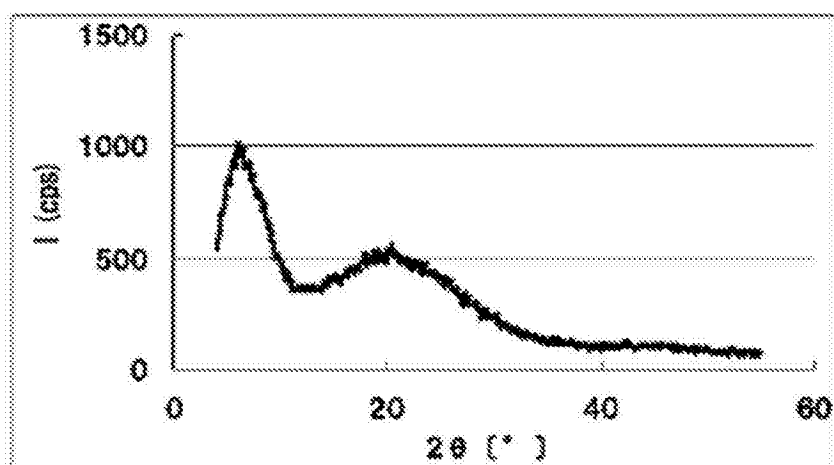


图7

图 2-2
 β 型晶态偶氮颜料 β -(1)-1

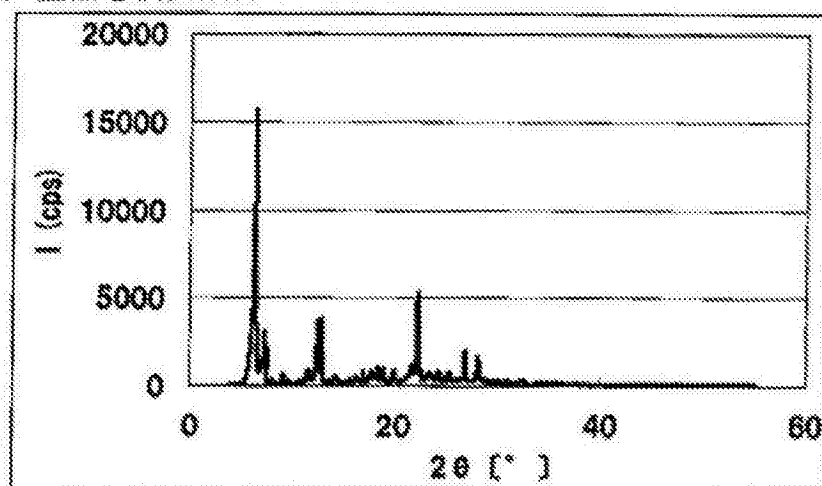


图8

图 2-3
γ 型晶形偶氮颜料 γ-(1)-102

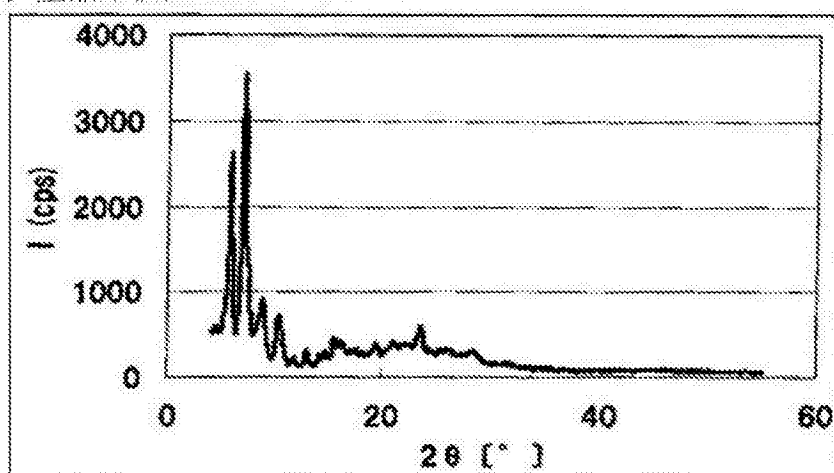


图9

图 2-5
β 型晶形偶氮颜料 β-(1)-3

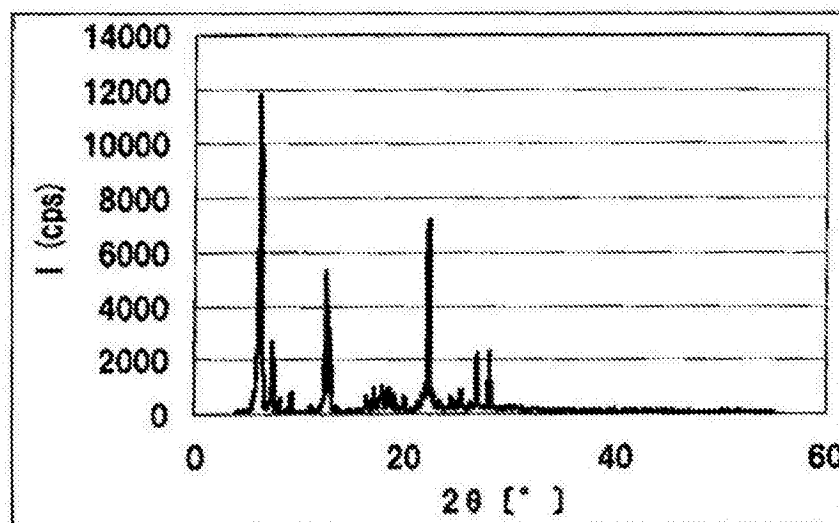


图10

图 3-1
 γ 型晶形偶氮颜料 γ -(1)-1

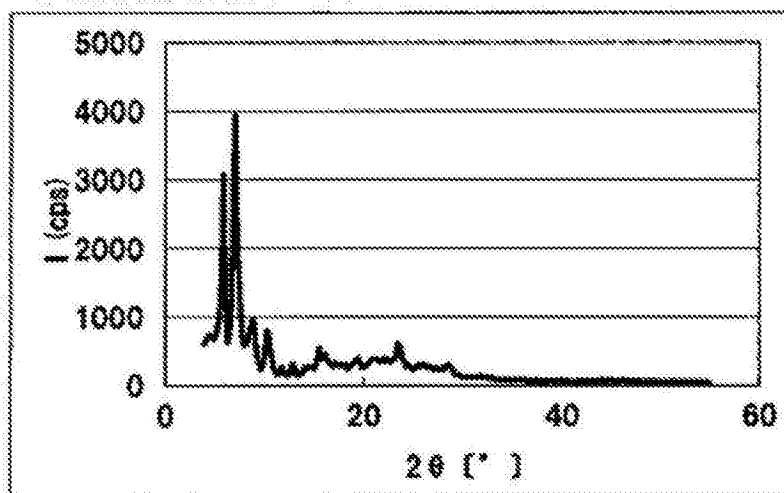


图11

图 3-2
 γ 型晶形偶氮颜料 γ -(1)-2

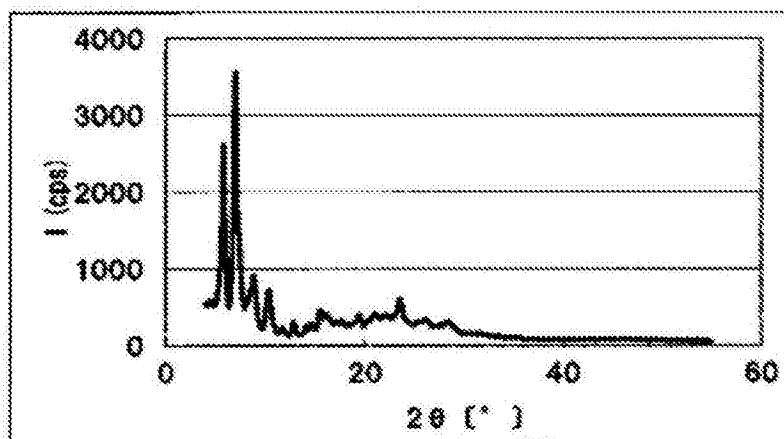


图12

图 3-3
 γ 型晶形偶氮颜料 γ -(1)-3

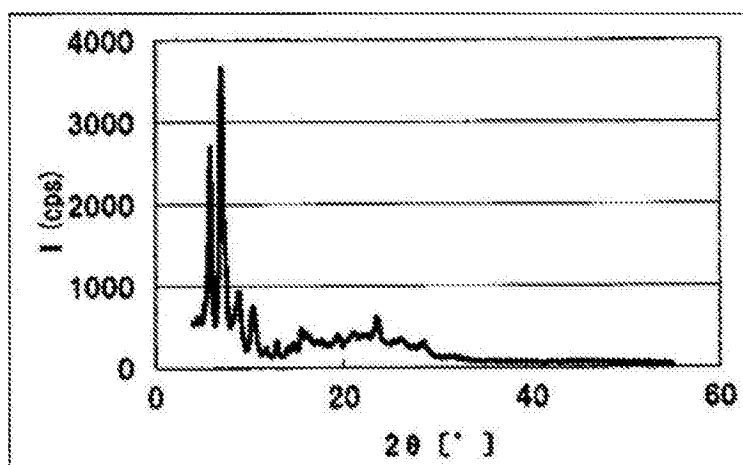


图13

图 4-1
 δ 型晶形偶氮颜料 δ -(1)-1

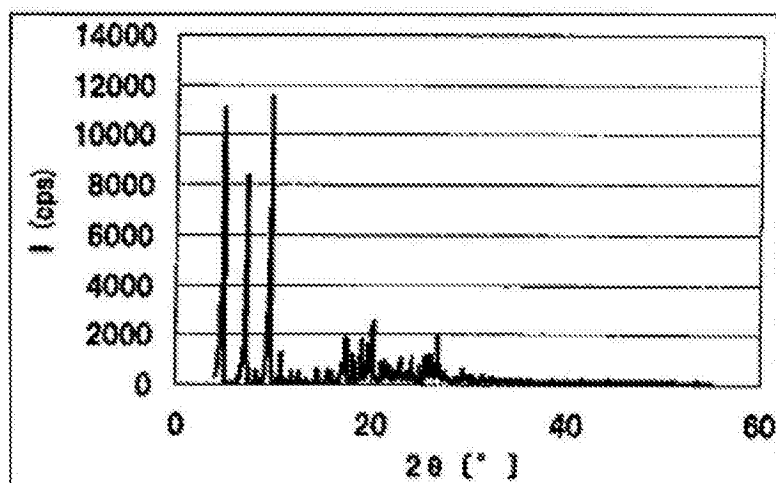


图14

图 4-2
 δ 型晶形偶氮颜料 δ -(1)-2

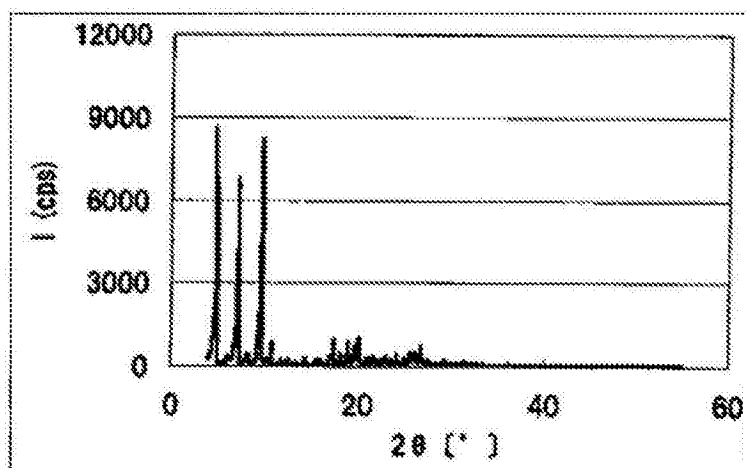


图15

图 4-3
 δ 型晶形偶氮颜料 δ -(1)-3

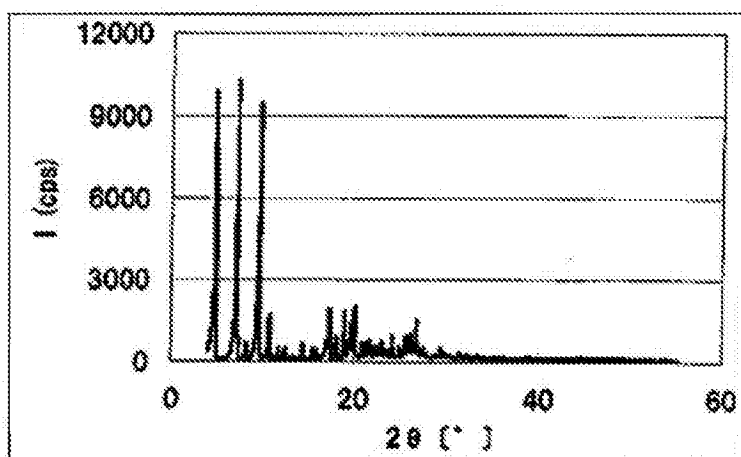


图16

图 4-4
 δ 型晶形偶氮颜料 δ -(1)-4

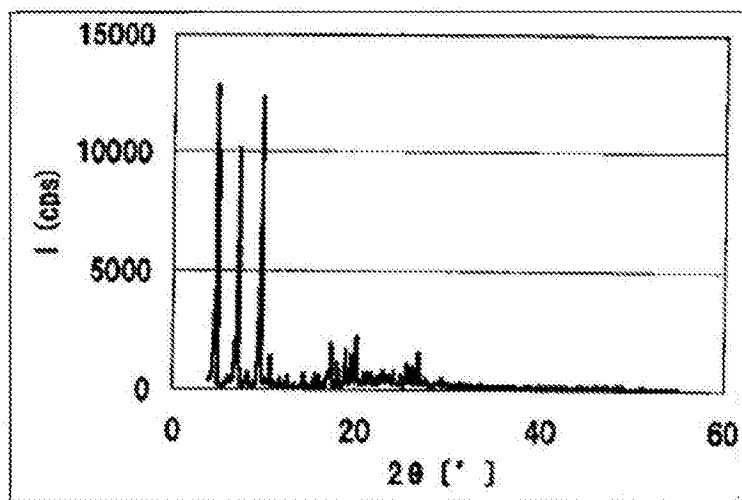


图17

图 4-5
 δ 型晶形偶氮颜料 δ -(1)-5

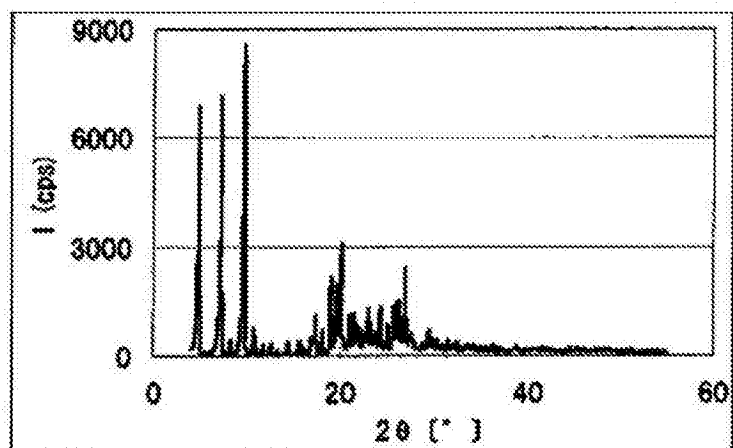


图18

图 4-6
 δ 型晶形偶氮颜料 δ -(1)-3-A

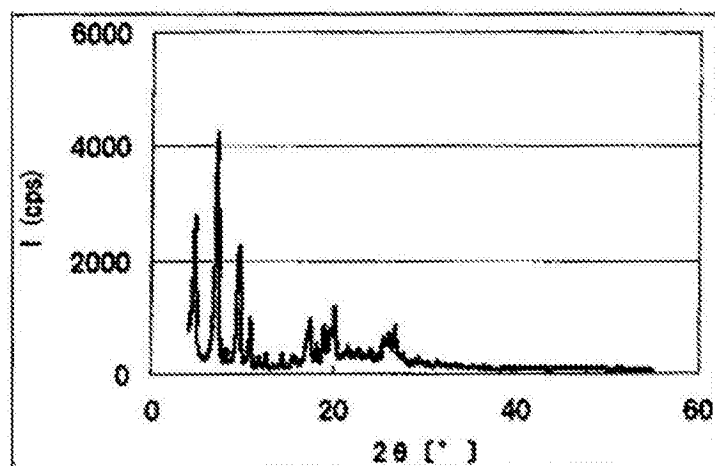


图19

图 4-7
 δ 型晶形偶氮颜料 δ -(1)-7-A

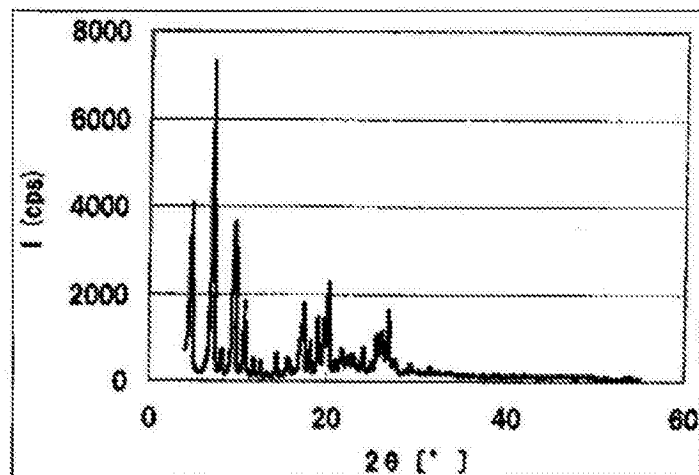


图20

图 4-8
δ 型晶形偶氮颜料 δ-(1)-1-A

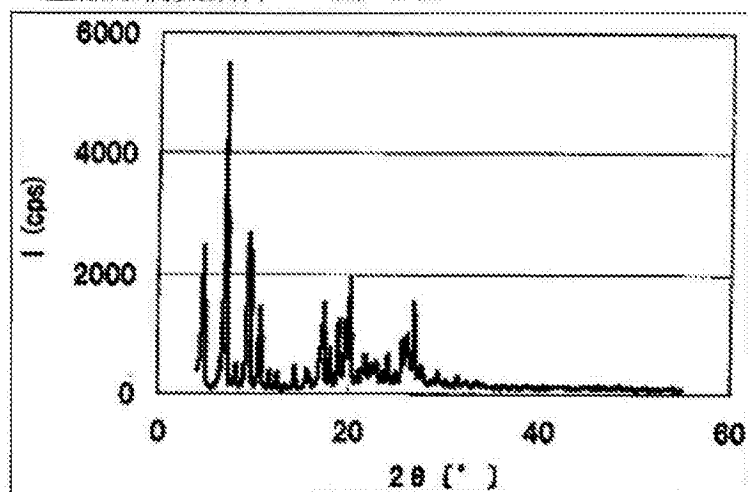


图21

图 4-9
δ 型晶形偶氮颜料 δ-(1)-5-A

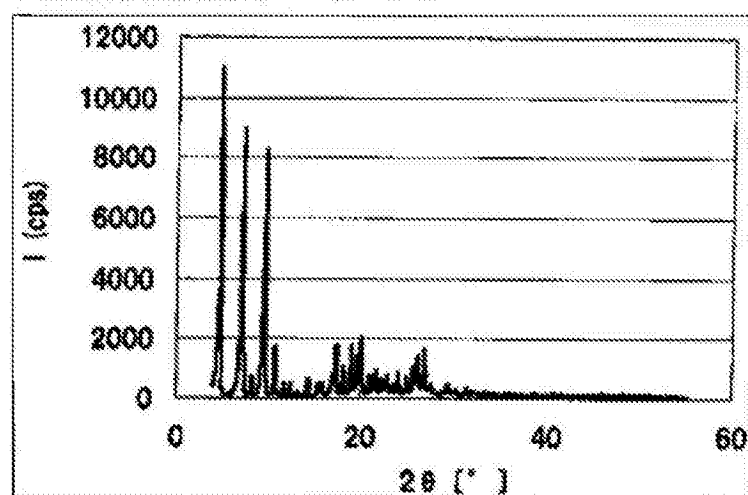


图22

图 4-10
 ζ 型晶形偶氮颜料 $\delta-(1)-101-A$

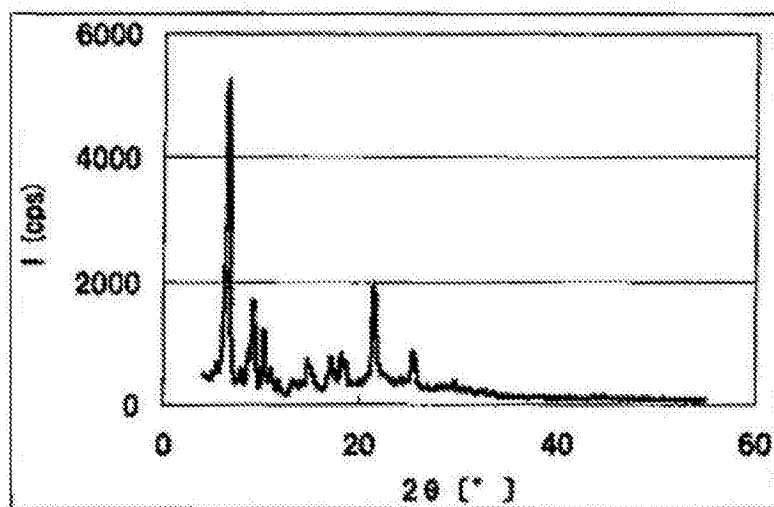


图23

图 5-2
 ϵ 型晶形偶氮颜料 $\epsilon-(1)-1$

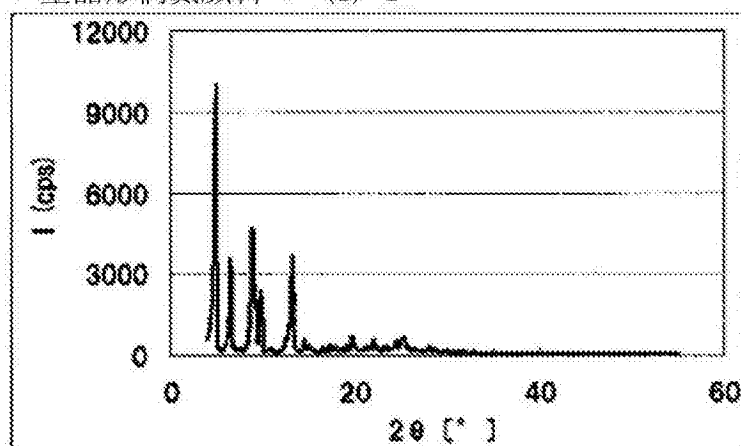


图24

图 5-4
 η 型晶形偶氮颜料 η -(1)-2

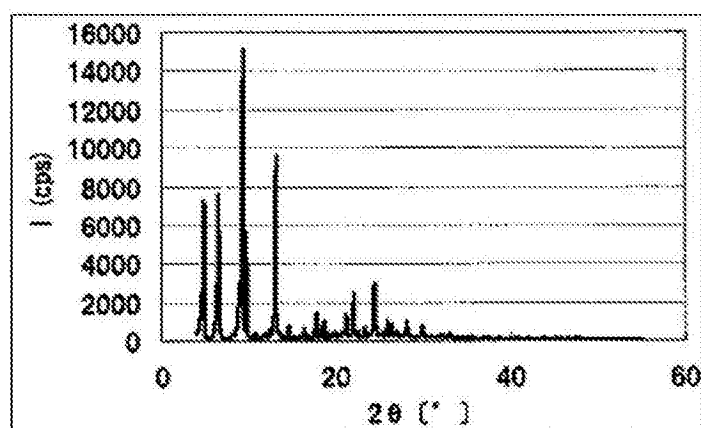


图25

图 5-5
 ϵ 型晶形偶氮颜料 ϵ -(1)-2

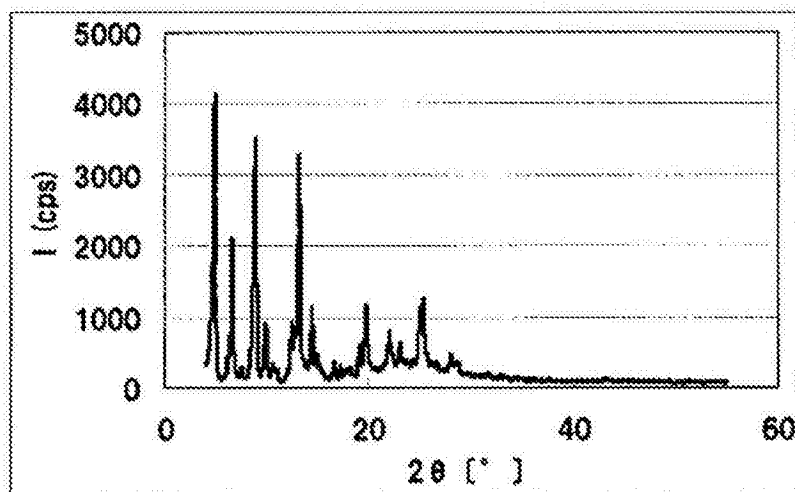


图26

图 5-6
 ε 型晶形偶氮颜料 ε -(1)-3

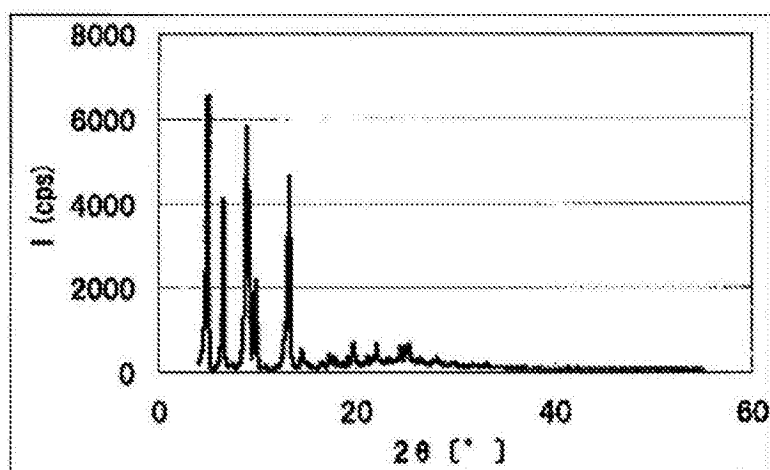


图27

图 5-7
无定形偶氮化合物 5-(1)-4

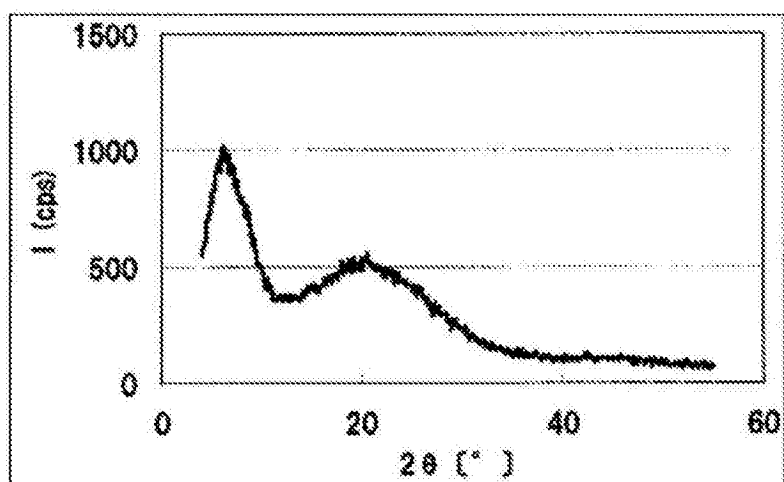


图28

图 5-8
无定形偶氮化合物 5-(1)-5

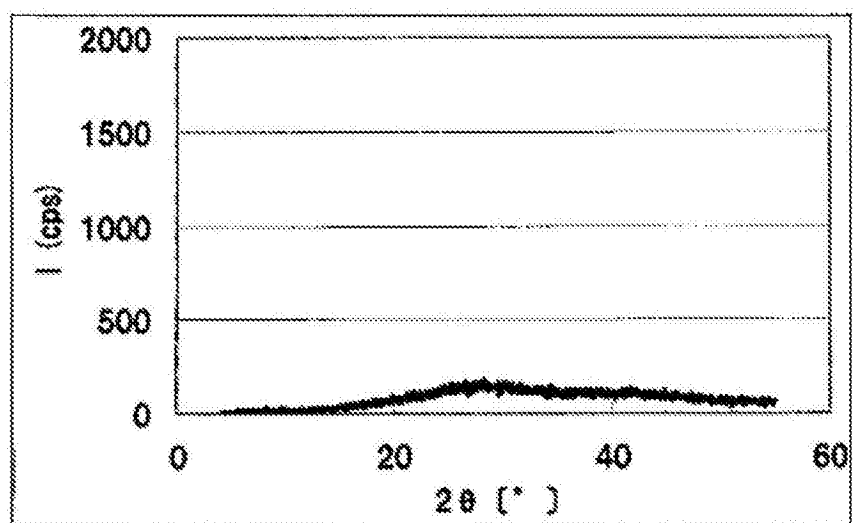


图29

图 6-1
 ζ 型晶形颜料 ζ -(1)-1

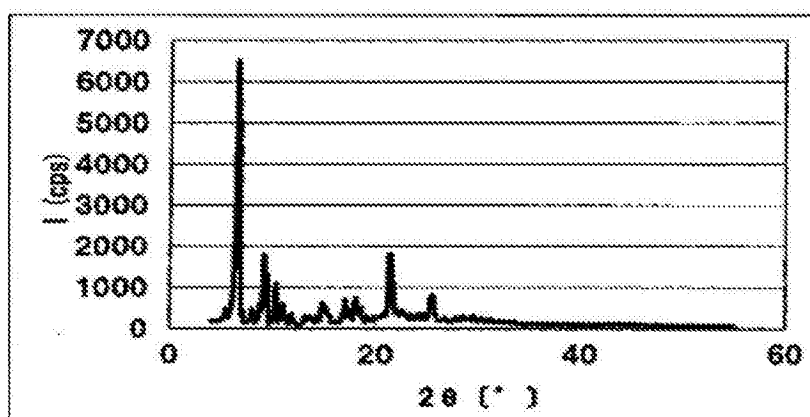


图30

图 6-2
ζ 型晶形颜料 ζ-(1)-2

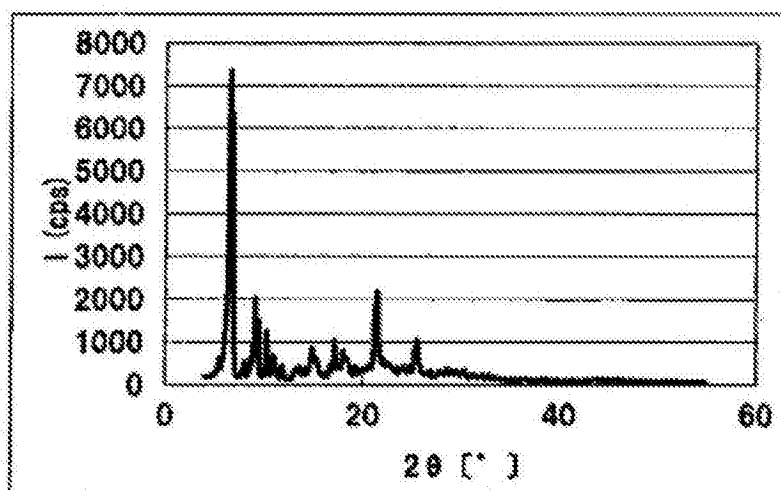


图31

图 6-3
ζ 型晶形颜料 ζ-(1)-3

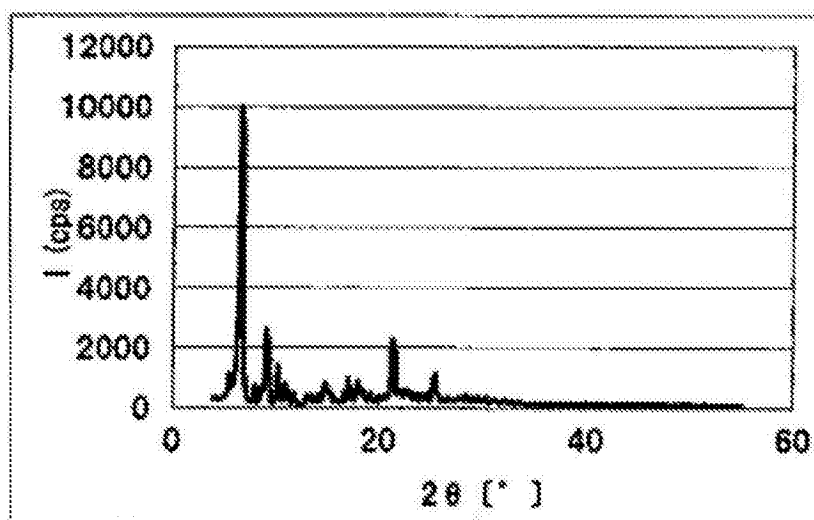


图32

图 6-4
 ζ 型晶形颜料 ζ -(1)-4

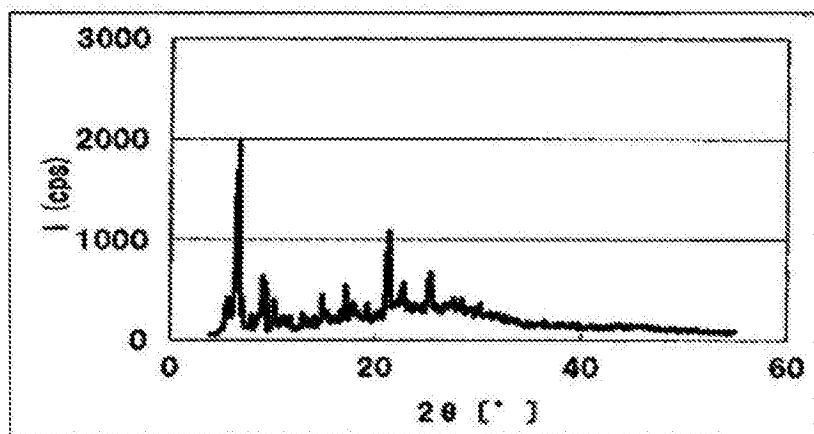


图33

图 7-2
 η 型晶形偶氮颜料 η -(1)-1

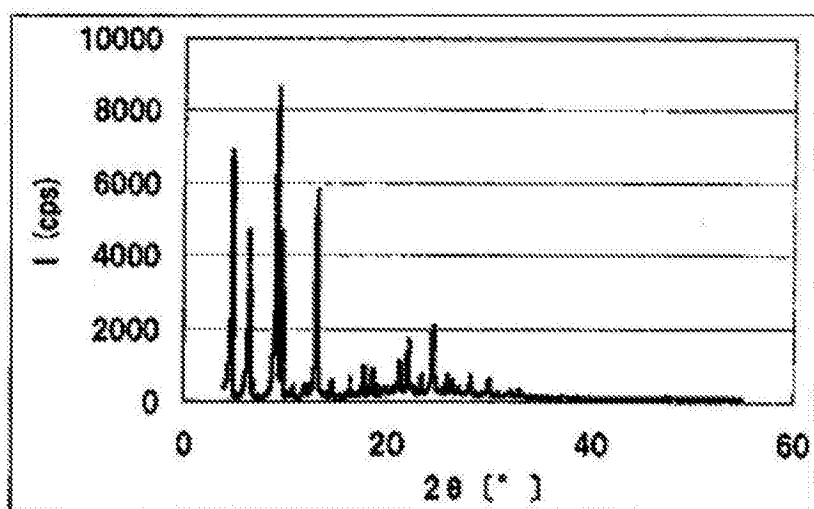


图34

图 7-5
 η 型晶形偶氮颜料 η -(1)-3

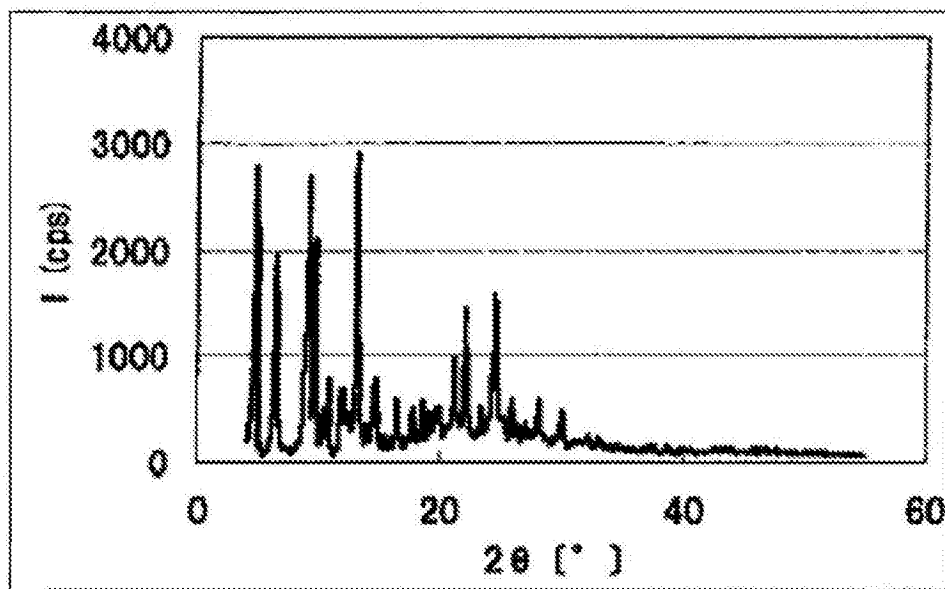


图35