[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
C09B 41/00

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 99111641.0

[43] 授权公告日 2003 年 1 月 29 日

[11] 授权公告号 CN 1100096C

[22] 申请日 1999.4.23 [21] 申请号 99111641.0

[30] 优先权

[32] 1998.4.24 [33] JP [31] 115033/1998

[71] 专利权人 大日本油墨化学工业株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 安藤浩人 青木茂人 富冈贞幸 小林永年

[56] 参考文献

US4894094 1990.01.16 C09B35/037

审查员 王守彦

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所

代理人 隗永良

权利要求书 4 页 说明书 34 页

[54] 发明名称 二重氮颜料组合物、其制造方法及颜料的改进方法

[57] 摘要

为获得含有比以前量多的非对称型二重氮化合物构成的颜料衍生物的流动性和透明性都优越的颜料，将含有通式(I)表示的偶合剂成分(I)与通式(II)表示的偶合剂成分(II)的偶合剂水溶液和含有联苯胺类的双偶氮成分的双偶氮水溶液，以偶合剂成分都实际上不从反应系中析出，而且，未反应的双偶氮成分直接进行反应的状态，在酸性水溶液中并行注入进行偶合反应。式(I)中，Z 表示可具有选自甲基、甲氧基、氯原子构成组的相同或不同的 1－4 个取代基的苯基；式(II)中，Y 为可具有选自甲基、甲氧基、羟基、氯原子构成组的相同或不同的 1－4 个取代基的苯基，表示具有选自羧酸基，磺酸基及其碱金属盐构成组的相同或不同的 1－4 个取代基的苯基。$CH_3COCH_2CONH-Z$ … 通式(I) $CH_3COCH_2CONH-Y$ … 通式(II)

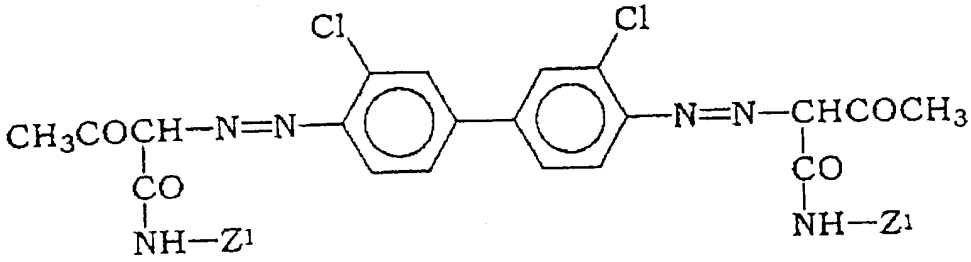
ISSN1008-4274

1.二重氮颜料组合物，其特征在于作为必要成分含有通式A表示的二重氮颜料与通式B表示的非对称型二重氮化合物，

1）上述非对称型二重氮化合物的至少一部分均匀地吸附在上述二重氮颜料的一次颗粒上或含在结晶构造中，

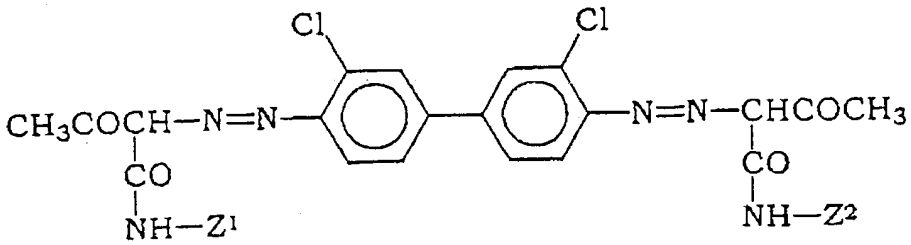
2）由上述二重氮颜料98.0-72.3重量%和二重氮化合物2.0-27.8重量%构成，

3）二重氮化合物合计作为100重量份时，上述非对称型二重氮化合物≥93重量份；



通式A

式中，Z^1表示可具有选自甲基、甲氧基、氯原子构成组的相同或不同的1-4个取代基的苯基，



通式B

式中，Z^1表示可具有选自甲基、甲氧基、氯原子构成组的相同的或不同的1-4个取代基的苯基；式中，Z^2为可具有选自甲基、甲氧基、羟基、氯原子构成组的相同或不同的1-4个取代基的苯基,或表示具有选自羧酸基、磺酸基及其碱金属盐构成组的相同或不同的1-4个取代基的苯基。

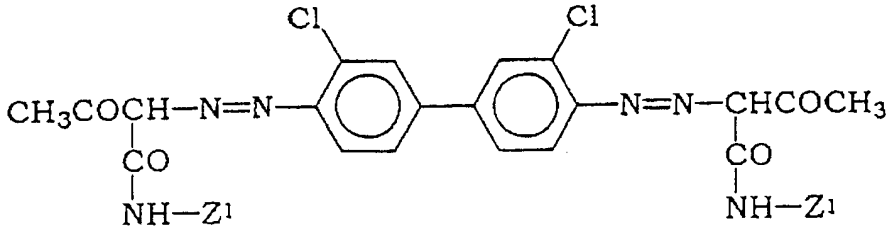
2.二重氮颜料组合物，其特征在于作为必要成分含有通式A表示的二重氮颜料、通式B表示的非对称型二重氮化合物与通式C表示的对称型二重氮化合

物，

1）上述非对称型二重氮化合物的至少一部分均匀地吸附在上述二重氮颜料一次颗粒上或或含在结晶构造中，

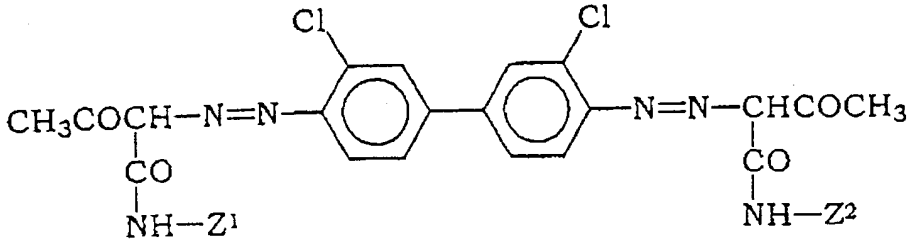
2）由上述二重氮颜料 98.0-72.3 重量%与二重氮化合物 2.0-27.8 重量%构成，

3）二重氮化合物合计作为 100 重量份时，100/0>上述非对称型二重氮化合物/对称型二重氮化合物的重量比≥93/7 重量份；



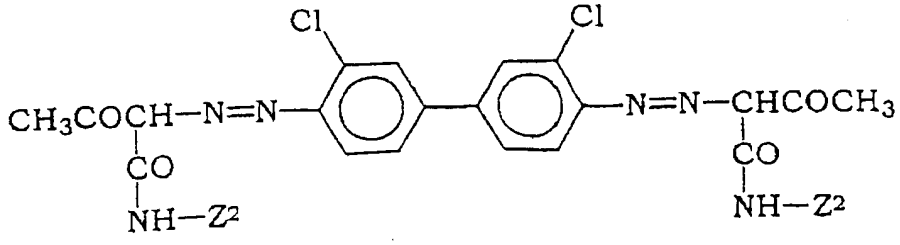
通式 A

式中，Z^1 表示可具有选自甲基、甲氧基、氯原子构成组的相同或不同的 1-4 个取代基的苯基；



通式 B

式中，Z^1 表示可具有选自甲基、甲氧基、氯原子构成组的相同的或不同的 1-4 个取代基的苯基；式中，Z^2 为可具有选自甲基、甲氧基、羟基、氯原子构成组的相同或不同的 1-4 个取代基的苯基,或表示具有选自羧酸基、磺酸基及其碱金属盐构成组的相同或不同的 1-4 个取代基的苯基；



通式 C

式中，Z^2为可具有选自甲基、甲氧基、羟基、氯原子构成组的相同或不同的1-4个取代基的苯基,或表示具有选自羧酸基、磺酸基及其碱金属盐构成的组的相同或不同的1-4个取代基的苯基。

3.二重氮颜料组合物的制造方法，其特征在于使含有通式（I）表示的偶合剂成分(I)与通式（II）表示的偶合剂成分(II)的偶合剂水溶液与含有联苯胺类的双偶氮成分的双偶氮水溶液，在反应系中偶合剂成分实际上不析出，而且，未反应的双偶氮成分直接反应的状态，通过在酸性水溶液中并行注入进行偶合反应，使权利要求1中所述通式A表示的二重氮颜料与至少权利要求1中所述通式B表示的非对称型二重氮化合物同时生成，

$$CH_3COCH_2CONH-Z \quad \cdots \quad \text{通式（I）}$$

式中，Z表示可具有选自甲基、甲氧基、氯原子构成组的相同或不同的1-4个取代基的苯基；

$$CH_3COCH_2CONH-Y \quad \cdots \quad \text{通式（II）}$$

式中，Y为可具有选自甲基、甲氧基、羟基、氯原子构成组的相同或不同的1-4个取代基的苯基,或表示具有选自羧酸基、磺酸基及其碱金属盐构成组的相同或不同的1-4个取代基的苯基；

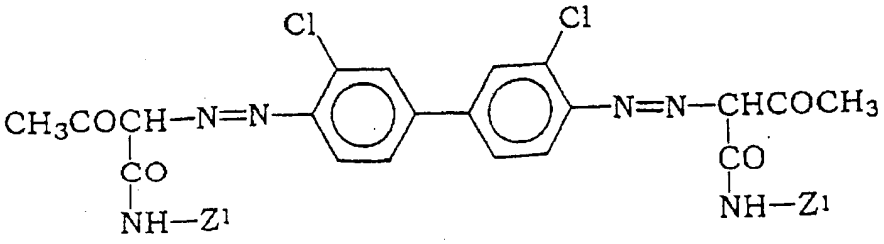
其中当上述偶合剂成分(I)与上述偶合剂成分(II)合计作为100%(摩尔)时，偶合剂成分是由上述偶合剂成分(I)85-99摩尔%与上述偶合剂成分(II)1-15摩尔%构成的偶合剂成分。

4.二重氮颜料透明性与流动性的改进方法，其特征在于通式A表示的二重氮颜料中通式B表示的非对称型二重氮化合物作为必要成分，

2）以使上述二重氮颜料为98.0-72.3重量%与二重氮化合物为2.0-27.8重量%的状态，

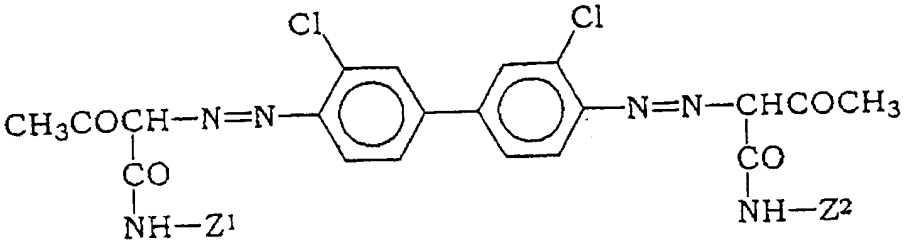
3）以当二重氮化合物合计作为100重量份时，非对称型二重氮化合物≥93重量份的状态，

1）使上述非对称型二重氮化合物的至少一部分均匀地吸附在上述二重氮颜料的一次颗粒上或者含在结晶构造中，



通式 A

式中，Z^1 表示可具有选自甲基、甲氧基、氯原子构成组的相同或不同的 1-4 个取代基的苯基；



通式 B

式中，Z^1 表示可具有选自甲基、甲氧基、氯原子构成组的相同的或不同的 1-4 个取代基的苯基；式中，Z^2 为可具有选自甲基、甲氧基、羟基、氯原子构成组的相同或不同的 1-4 个取代基的苯基，或表示具有选自羧酸基、磺酸基及其碱金属盐构成组的相同或不同的 1-4 个取代基的苯基。

二重氮颜料组合物、其制造方法及颜料的改进方法

技术领域

本发明涉及二重氮颜料组合物的制造方法，二重氮颜料组合物，颜料的改进方法和印刷油墨。更详细地说，涉及①能够配制透明性和流动性优越的印刷油墨的二重氮颜料的制造方法，②能够调制透明性和流动性优越的印刷油墨的二重氮颜料，③透明性和流动性优越的印刷油墨。

背景技术

另外，本申请以日本专利申请平成10年第115033号为基础，其内容编入本申请。

以往，作为改进含有二重氮颜料的印刷油墨的透明性、流动性的方法，例如，在特公昭45-11026号公报中示出在二重氮颜料中混合其磺酸化合物的方法，在特公昭55-49087号公报中示出用使用具有作为偶合成分的羧酸基和/或磺酸基的极性偶合成分和非极性偶合成分的混合物构成的二重氮颜料的方法，在特开昭63-72762号公报和特开昭63-178169号公报中示出使用含有由极性偶合成分和非极性偶合成分构成的非对称型二重氮化合物的二重氮颜料组合物的方法。其中，已知从特公昭55-49087号公报中公开的制造方法得到的二重氮颜料的改进印刷油墨的透明性的效果很好，在特开昭63-178169号公报中公开二重氮颜料组合物的改进印刷油墨的流动性的效果很好。

另外，作为提高透明性的方法，在WO97/31067号公报中公开了关于非极性偶合成分和联苯胺类的双偶氮成分的偶合方法。但是，按照WO97/31067号公报透明性的改进程度明显的小。另外，关于流动性的暗示一点也没有提供。

关于印刷油墨的制造方法，有使用捏和机将湿颜料分散的制造方法，有使用三辊碾磨机或球磨机将粉末颜料分散的制造方法。选择哪种制造方法，多从生产性、油墨的需要量决定。决定印刷油墨要求品质的因素有很多。使用用途和选定适合印刷油墨制造方法的颜料是最重要的。

在印刷业界，为提高印刷物的鲜明性，在寻求透明性高的印刷油墨。另外，

在印刷业界，从提高生产性观点出发，印刷速度高速化正惊人地发展。可每秒4米印刷的印刷机正成为主流，可每秒15秒印刷的印刷机也正在开发。随着印刷速度的高速化，迄今正寻求更高流动性的印刷油墨。

作为提高透明性效果好的现有技术，已知有特公昭55-49087号公报。在特公昭55-49087号公报中公开的制造方法是将由非极性偶合成分（下述通式I）与非极性偶合成分（下述通式I）构成的二重氮颜料（下述通式A）、由极性偶合成分（下述通式II）与非极性偶合成分（下述通式I）构成的非对称型二重氮化合物（下述通式B）和由极性偶合成分（下述通式II）与极性偶合成分（下述通式II）构成的对称型二重氮化合物（下述通式C）构成的二重氮颜料在同一个反应容器内合成的方法。已知非对称型二重氮化合物（下述通式B）具有改进印刷油墨透明性和流动性的效果。

但是，在特公昭55-49087号公报中公开的方法中，尽管生成了对透明性有改进效果的非对称型二重氮化合物（下述通式B），然而使透明性与流动性恶化的对称型二重氮化合物（下述通式C）的生成多，因此无法获得现今印刷业界要求的透明性。

另外，非极性偶合剂成分（下述通式I）往酸性溶液的溶解速度与极性偶合剂成分（下述通式II）往酸性溶液的溶解速度不同，通过偶合反应的全部工序。对透明性和流动性有改进效果的非对称型二重氮化合物（下述通式B）不可能在二重氮颜料（下述通式A）中均匀地吸附或引入结晶构造中，无法实现现今印刷业界要求的透明性。

也就是说，极性偶合剂成分（下述通式II）往酸性溶液的溶解速度比非极性偶合剂成分（下述通式I）往酸性溶液的溶解速度快的情况，在偶合反应初期非对称型二重氮化合物（下述通式B）与对称型二重氮化合物（下述通式C）优先生成，从偶合反应中期到后期仅生成二重氮颜料（下述通式4），无法实现现今印刷业界要求的透明性。

相反，极性偶合剂成分（下述通式II）往酸性溶液的溶解速度比非极性偶合剂成分（下述通式I）往酸性溶液的溶解速度慢的情况，从偶合反应初期到中期仅生成二重氮颜料（下述通式A），在偶合反应的后期非对称型二重氮化合物（下述通式B）与对称型二重氮化合物（下述通式C）优先生成，无法实现现今印刷业界要求的透明性。

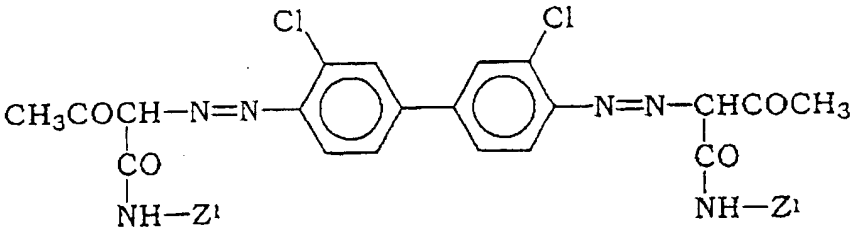
由于同样的理由，特公昭55-49087号公报中公开的制造方法不能得到现今印刷业界要求的流动性。

$$CH_3COCH_2CONH-Z \quad \cdots \quad 通式 \quad (I)$$

（式中，Z表示可具有相同或不同的1-4个取代基的苯基，取代基选自由甲基、甲氧基、氯原子构成的组。）

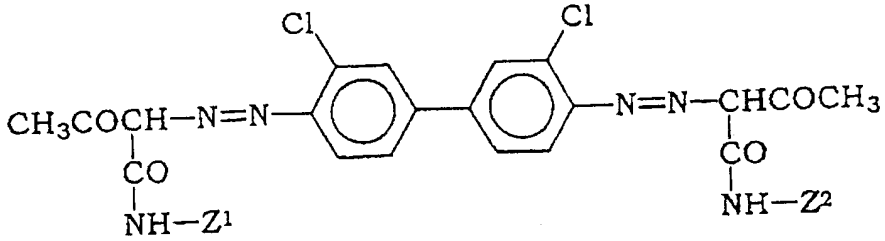
$$CH_3COCH_2CONH-Y \quad \cdots \quad 通式 \quad (II)$$

（式中，Y为可具有选自由甲基、甲氧基、羟基、氯原子构成的组的相同或不同的1-4个取代基的苯基，为具有选自由羧酸基、磺酸基及其碱金属盐构成的组的相同或不同的1-4个取代基的苯基。）



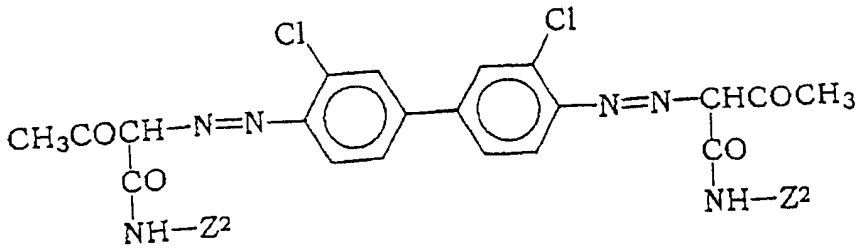
… 通式 A

（式中，Z^1表示可具有选自由甲基、甲氧基、氯原子的构成的组的相同或不同的1-4个取代基的苯基）。



… 通式 B

（式中，Z^1表示可具有选自由甲基、甲氧基、氯原子构成的组的相同的或不同的1-4个取代基的苯基。式中，Z^2为可具有选自由甲基、甲氧基、羟基、氯原子构成的组的相同或不同的1-4个取代基的苯基，为具有选自由羧酸基、磺酸基及其碱金属盐构成的组的相同或不同的1-4个取代基的苯基。）



… 通式 C

（式中，Z^2 为可具有选自由甲基、甲氧基、羟基、氯原子构成的组的相同或不同的 1-4 个取代基的苯基，为具有选自由羧酸基、磺酸基及其碱金属盐构成的组的相同或不同的 1-4 个取代基的苯基。）

另外，作为改进流动性效果好的现有技术，已知有特开昭 63-178169 号公报。特开昭 63-178169 号公报中公开的制造方法是合成由极性偶合成分和非极性偶合成分构成的非对称型二重氮化合物（通式 B），并向另外合成的非极性偶合成分与非极性偶合成分构成的二重氮颜料（通式 A）中添加非对称型二重氮化合物（通式 B）的二重氮颜料组合物的方法。

但是，由于合成时的搅拌导致的颗粒之间的冲撞，或由于在过滤工序、干燥工序、粉碎工序中施加的力，二重氮颜料与非对称型二重氮化合物颗粒成为凝集状态，非对称型二重氮化合物难于在二重氮颜料的一次颗粒表面均匀地吸附，无法实现现今印刷业界要求的流动性。同样的理由，现今印刷业界要求的透明性也无法实现。

在此，尝试增加非对称型二重氮化合物（通式 B）的添加量，但产生着色力低下等的弊病，只能得到不适合实用的二重氮颜料。

另外，作为提高透明性的现有技术，已知 WO97/31067 号公报。在 WO97/31067 号公报中公开的方法是不析出非极性偶合成分，在酸性水溶液中进行与联苯胺类的双偶氮成分的偶合的二重氮颜料的制造方法。这种方法由于提高偶合的反应率，容易除去未反应的偶合成分，具有减少其分解副产品芳香族胺的效果。另外，将得到的颜料作为着色剂使用，表明可提高透明性、着色力和光泽。与现有的在非极性偶合成分析出后，在酸性水溶液中进行与联苯胺类的双偶氮成分偶合的二重氮颜料的制造方法相比，WO97/31067 号公报记载的方法对透明性有少许改进。

但是，与二重氮颜料相比，透明性提高的机理是通过去除了光的透过率低，透明性低（隐蔽性高）的未反应的非极性偶合成分而实现的。因此，透明性的改进程度明显的小，现今印刷业界要求的透明性不能实现。

而且，WO97/31067 号公报关于流动性的记载一点也没有。另外，利用 WO97/31067 号公报也完全没有对流动性的改进效果。

还有，非对称型二重氮化合物构成的二重氮颜料衍生物（通式 B）与二重氮颜料（通式A）可同时生成。按照上述那样的公知办法，非对称型二重氮化合物（通式B）与对称型二重氮化合物（通式C）的重量比最大程度界限为 90/10，从各种特性来看，依然不能满意。

发明内容

于是，本发明要解决的课题是提供：①可配制透明性与流动性优越的印刷油墨的二重氮颜料组合物的制造方法，②可调制透明性与流动性优越的印刷油墨的二重氮颜料组合物，③透明性与流动性优越的印刷油墨。另外，还涉及颜料性质的改进方法。

发明人应开发①可配制透明性和流动性优越的印刷油墨的二重氮颜料组合物的制造方法，②可调制透明性和流动性优越的印刷油墨的二重氮颜料组合物，③透明性和流动性优越的印刷油墨，专心研究的结果发现下面的手段是有用的，从而完成下面的发明。

于是，本发明提供了下面的各发明。

二重氮颜料组合物的制造方法，其特征在于使含有非极性偶合剂成分(I)与极性偶合剂成分(II)的偶合剂水溶液和含有联苯胺类的双偶氮成分的双偶氮水溶液在反应系中实质上都不析出偶合剂成分，且使未反应的双偶氮成分直接反应，注入到酸性水溶液中进行偶合反应，同时生成二重氮颜料和至少可改进颜料透明性或流动性的上述颜料以外的二重氮化合物。

二重氮颜料组合物，其特征在于含有作为必要成分的二重氮颜料和仅有一个具有选自羧酸基，磺酸基及其碱金属盐构成组的相同或不同的 1-4 个取代基的苯基的非对称型二重氮化合物，上述非对称型二重氮化合物的至少一部分均匀地吸附在上述二重氮颜料的一次颗粒上或含在结晶构造中，其构成为上述二重氮颜料 98.0-72.3%（重量）和二重氮化合物 2.0-27.8%（重量），当二重氮化合物总计作为 100 重量份时，上述非对称型二重氮化合物≥93 重量份。

二重氮颜料透明性和流动性的改进方法，其特征在于在二重氮颜料中仅具有一个具有由选自羧酸基、磺酸基及其碱金属盐构成组的相同或不同的 1-4 个取代基的苯基的非对称型二重氮化合物作为必要成分，由上述二重氮颜料 98.0-72.3%（重量）和二重氮化合物 2.0-27.8%（重量）构成，当以二重氮化合物总计作为 100 重量份时，使非对称型二重氮化合物≥93 重量份，上述非对称型二重氮化合物至少一部分均匀地吸附在上述二重氮颜料的一次颗粒上或含在结晶构造中。

二重氮组合物的制造方法，其特征在于使含有通式（I）表示的偶合剂成分(I)与通式（II）表示的偶合剂成分(II)的偶合剂水溶液和含有联苯胺类的双偶氮成分的双偶氮水溶液，以偶合剂成分(I)与偶合剂成分(II)的总供给摩尔速度与双偶氮成分供给摩尔速度之比为 200：80 至 200：99 连续地注入间歇式搅拌槽内的酸性水溶液中进行偶合反应。

$$CH_3COCH_2CONH-Z \quad \cdots \quad \text{通式（I）}$$

（式中 Z 表示可具有选自由甲基、甲氧基、氯原子构成的组的相同或不同的 1-4 个取代基的苯基。）

$$CH_3COCH_2CONH-Y \quad \cdots \quad \text{通式（II）}$$

（式中 Y 为可具有选自由甲基、甲氧基、羟基、氯原子构成的组的相同或不同的 1-4 个取代基的苯基， 表示具有选自由羧酸基、磺酸基及其碱金属盐构成的组的相同或不同的 1-4 个取代基的苯基。）

而且，本发明提供以下二重氮颜料组合物和印刷油墨。

（1）二重氮颜料组合物，其特征在于是使含有上述通式（I）所示的非极性偶合剂成分(I)与上述通式（II）所示的极性偶合剂成分(II)的偶合剂水溶液和含有联苯胺类的双偶氮成分的双偶氮水溶液，以非极性偶合剂成分(I)与极性偶合剂成分(II)的合计供给摩尔速度与双偶氮成分的供给摩尔速度之比 200:80 至 200：99 连续注入间歇式搅拌槽内的酸性水溶液中进行偶合反应而得到的。

（2）以非极性偶合剂成分(I)与极性偶合剂成分(II)的合计供给摩尔速度与双偶氮成分的供给摩尔速度之比为 200：90 至 200：99 所得的上述（1）记载的二重氮颜料组合物。

(3) 将含有非极性偶合剂成分(I)与极性偶合剂成分(II)的偶合剂水溶液与含有联苯胺类的双偶氮成分的双偶氮水溶液连续地注入间歇式搅拌槽内的酸性水溶液中后，仅补加注入双偶氮水溶液的上述 (1) 或 (2) 记载的二重氮颜料组合物。

(4) 在间歇式搅拌槽内的酸性水溶液中存在 pH 缓冲剂的上述 (1)、(2) 或 (3) 记载的二重氮颜料组合物。

(5) 使用非极性偶合剂成分(I)的浓度与极性偶合剂成分(II)的浓度之和为 0.1-1 摩尔/升的偶合剂水溶液和浓度为 0.05-0.8 摩尔/升的双偶氮水溶液的上述 (1)、(2)、(3) 或 (4) 记载的二重氮颜料组合物。

(6)酸性水溶液和偶合剂水溶液与双偶氮水溶液的每分钟注入量的比率为 1000：1-1000：50 的上述 (1)、(2)、(3)、(4) 或 (5) 记载的二重氮颜料组合物。

(7) 非极性偶合剂成分(I)为选自由乙酰乙酰苯胺、乙酰乙酰邻甲苯胺、乙酰乙酰间二甲基苯胺(キミリダイド)构成组的至少一种的上述 (1)、(2)、(3)、(4)、(5) 或 (6) 记载的二重氮颜料组合物。

(8) 极性偶合剂成分(II)为选自由 4-乙酰乙酰氨基苯磺酸、2-乙酰乙酰氨基苯甲酸、3-乙酰乙酰氨基苯甲酸、4-乙酰乙酰氨基苯甲酸、5-乙酰乙酰氨基-2-羟基苯甲酸构成组的至少一种的上述 (1)、(2)、(3)、(4)、(5)、(6) 或 (7) 记载的二重氮颜料组合物。

(9)偶合剂水溶液是碱溶液，双偶氮水溶液是盐酸水溶液的上述(1)、(2)、(3)、(4)、(5)、(6)、(7) 或 (8) 记载的二重氮颜料组合物。

(10) 含有上述 (1)、(2)、(3)、(4)、(5)、(6)、(7)、(8) 或 (9) 记载的二重氮颜料组合物的印刷油墨。

更具体的本发明提供了以下的二重氮颜料组合物及其制造方法和二重氮料的透明性与流动性的改进方法。

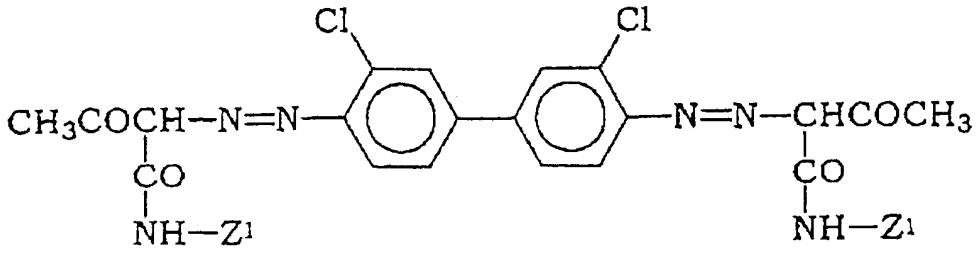
1. 二重氮料组合物，作为必要成分含有通式 A 表示的二重氮颜料与通式 B 表示的非对称型二重氮化合物，

1) 上述非对称型二重氮化合物的至少一部分均匀地吸附在上述二重氮颜料的一次颗粒上或含在结晶构造中，

2) 由上述二重氮颜料 98.0-72.3 重量%和二重氮化合物 2.0-27.8 重量%构

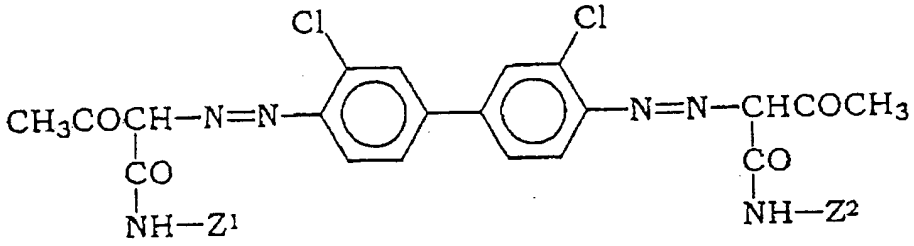
成，

3）二重氮化合物合计作为 100 重量份时，上述非对称型二重氮化合物≥93 重量份；



通式 A

式中，Z^1 表示可具有选自甲基、甲氧基、氯原子构成组的相同或不同的 1-4 个取代基的苯基，



通式 B

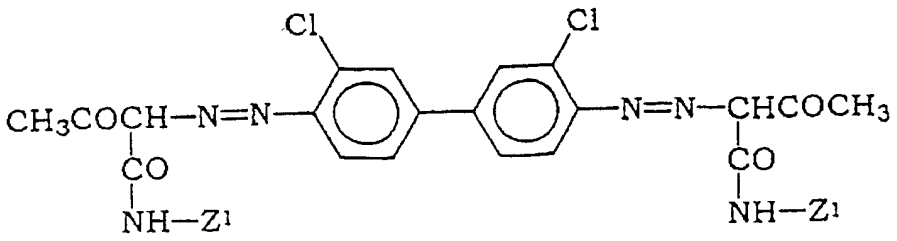
式中，Z^1 表示可具有选自甲基、甲氧基、氯原子构成组的相同的或不同的 1-4 个取代基的苯基；式中，Z^2 为可具有选自甲基、甲氧基、羟基、氯原子构成组的相同或不同的 1-4 个取代基的苯基，表示具有选自羧酸基、磺酸基及其碱金属盐构成组的相同或不同的 1-4 个取代基的苯基。

2. 二重氮颜料组合物，其特征在于作为必要成分含有通式 A 表示的二重氮颜料、通式 B 表示的非对称型二重氮化合物与通式 C 表示的对称型二重氮化合物，

1）上述非对称型二重氮化合物的至少一部分均匀地吸附在上述二重氮颜料一次颗粒上或或含在结晶构造中，

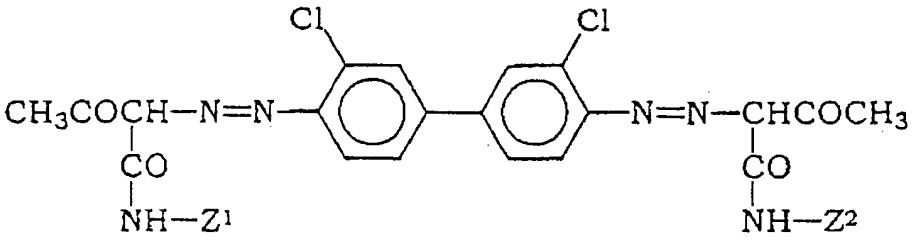
2）由上述二重氮颜料 98.0-72.3 重量%与二重氮化合物 2.0-27.8 重量%构成，

3）二重氮化合物合计作为 100 重量份时，100/0>上述非对称型二重氮化合物/对称型二重氮化合物的重量比≥93/7 重量份；



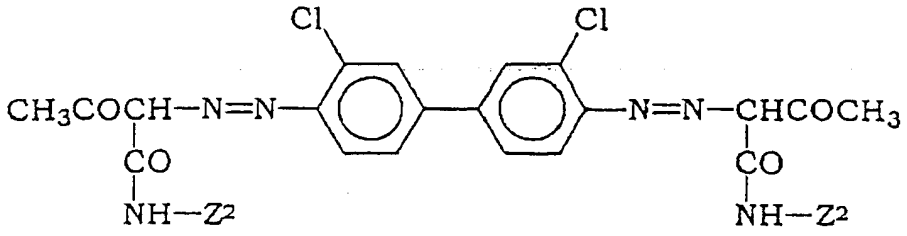
通式 A

式中，Z^1 表示可具有选自甲基、甲氧基、氯原子构成组的相同或不同的 1-4 个取代基的苯基；



通式 B

式中，Z^1 表示可具有选自甲基、甲氧基、氯原子构成组的相同的或不同的 1-4 个取代基的苯基；式中，Z^2 为可具有选自甲基、甲氧基、羟基、氯原子构成组的相同或不同的 1-4 个取代基的苯基，表示具有选自羧酸基、磺酸基及其碱金属盐构成组的相同或不同的 1-4 个取代基的苯基；



通式 C

式中，Z^2 为可具有选自甲基、甲氧基、羟基、氯原子构成组的相同或不同的 1-4 个取代基的苯基，表示具有选自羧酸基、磺酸基及其碱金属盐构成的组的相同或不同的 1-4 个取代基的苯基。

3.二重氮颜料组合物的制造方法，其特征在于使含有通式（I）表示的偶合剂成分(I)与通式（II）表示的偶合剂成分(II)的偶合剂水溶液与含有联苯胺类的双偶氮成分的双偶氮水溶液，在反应系中偶合剂成分实际上不析出，而且，未反应的双偶氮成分直接反应的状态，通过在酸性水溶液中并行注入进行偶合

反应，使上述通式A表示的二重氮颜料与至少上述通式B表示的非对称型二重氮化合物同时生成，

$$CH_3COCH_2CONH-Z \quad \cdots \quad 通式\ (I)$$

式中，Z表示可具有选自甲基、甲氧基、氯原子构成组的相同或不同的1-4个取代基的苯基；

$$CH_3COCH_2CONH-Y \quad \cdots \quad 通式\ (II)$$

式中，Y为可具有选自甲基、甲氧基、羟基、氯原子构成组的相同或不同的1-4个取代基的苯基，表示具有选自羧酸基、磺酸基及其碱金属盐构成组的相同或不同的1-4个取代基的苯基；

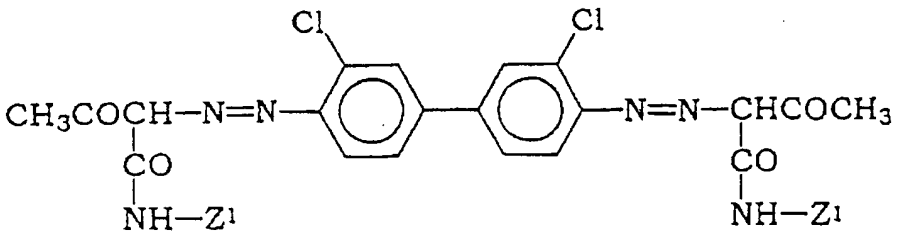
其中当上述偶合剂成分(I)与上述偶合剂成分(II)合计作为100%(摩尔)时，偶合剂成分是由上述偶合剂成分(I)85-99摩尔%与上述偶合剂成分(II)1-15摩尔%构成的偶合剂成分。

4. 二重氮颜料透明性与流动性的改进方法，其特征在于通式A表示的二重氮颜料中通式B表示的非对称型二重氮化合物作为必要成分，

2）以使上述二重氮颜料为98.0-72.3重量%与二重氮化合物为2.0-27.8重量%的状态，

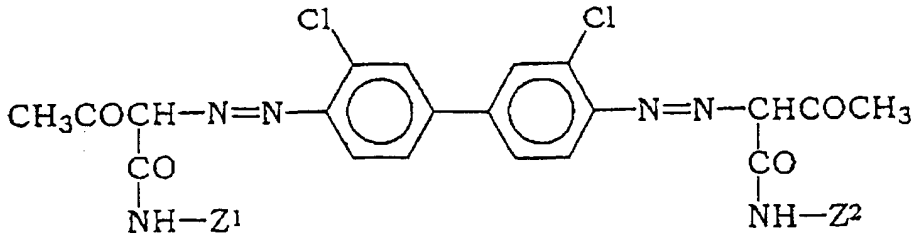
3）以当二重氮化合物合计作为100重量份时，非对称型二重氮化合物≥93重量份的状态，

1）使上述非对称型二重氮化合物的至少一部分均匀地吸附在上述二重氮颜料的一次颗粒上或者含在结晶构造中，



通式A

式中，Z^1表示可具有选自甲基、甲氧基、氯原子构成组的相同或不同的1-4个取代基的苯基；



通式B

式中，Z^1表示可具有选自甲基、甲氧基、氯原子构成组的相同的或不同的1-4个取代基的苯基；式中，Z^2为可具有选自甲基、甲氧基、羟基、氯原子构成组的相同或不同的1-4个取代基的苯基，表示具有选自羧酸基、磺酸基及其碱金属盐构成组的相同或不同的1-4个取代基的苯基。

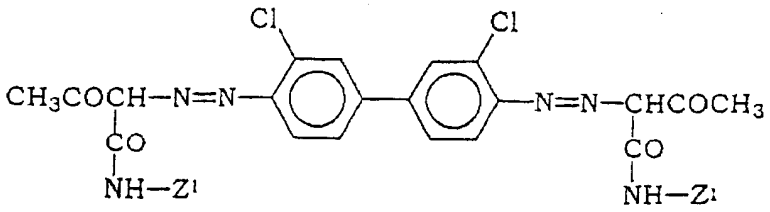
具体实施方式

本发明二重氮颜料组合物的制造方法是关于使含有偶合剂成分(I)与偶合剂成分(II)的偶合剂水溶液与含有联苯胺类的双偶氮成分的双偶氮水溶液注入酸性水溶液中进行偶合反应为特征的二重氮颜料组合物的制造方法。

在这时，偶合剂成分在反应系中都不析出，并且，未反应的双偶氮成分直接反应，注入酸性水溶液中进行偶合反应。这样，如后面详细的那样，至少一部分非对称型二重氮化合物可均匀地吸附在上述二重氮颜料的一次颗粒上或含在结晶构造中。

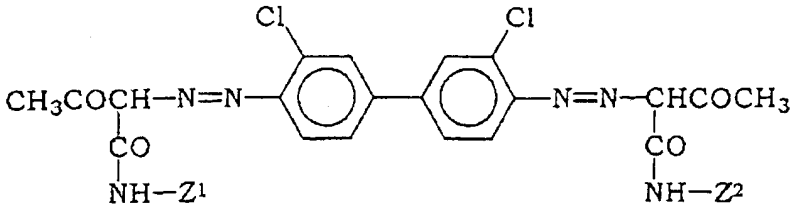
在本发明中作为偶合剂成分(I)和偶合剂成分(II)可使用公知惯用的。注入方法也没有特别限制，通常连续地进行，关于这些下面详述。

就是说，本发明二重氮颜料组合物的制造方法是合适地将非极性偶合成分与非极性偶合成分构成的二重氮颜料（通式A）、极性偶合成分与非极性偶合成分构成的非对称型二重氮化合物（通式B）和极性偶合成分与极性偶合成分构成的对称型二重氮化合物（通式C）构成的二重氮颜料同时合成的方法，是可获得极性偶合成分与非极性偶合成分构成的非对称型二重氮化合物的含有率比过去情况高的二重氮颜料组合物的制造方法。



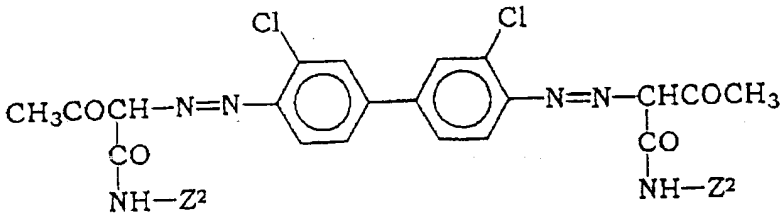
… 通式A

（式中，Z^1 表示可具有选自甲基、甲氧基、氯原子所构成组中相同或不同的1-4个取代基的苯基。）



… 通式B

（式中，Z^1 表示可具有选自甲基、甲氧基、氯原子所构成的组中的相同或不同的1-4个取代基的苯基。式中，Z^2 为可具有选自甲基、甲氧基、羟基、氯原子所构成的组中的相同或不同的1-4个取代基的苯基，表示具有选自羧酸基、磺酸基及其碱金属盐所构成的组中的相同或不同的1-4个取代基的苯基。）



… 通式C

（式中，Z^2 为可具有选自甲基、甲氧基、羟基、氯原子所构成的组中的相同或不同的1-4个取代基的苯基，表示具有选自羧酸基、磺酸基及其碱金属盐所构成的组中的相同或不同的1-4个取代基的苯基。）

非对称型二重氮化合物（上述通式B）改进印刷油墨的透明性和流动性的效果是已知的。

在本发明中，由于将该非对称型二重氮化合物与二重氮颜料（上述通式A）同时合成，可将非凝集状态的非对称型二重氮化合物均匀地吸附在非凝集状态的二重氮颜料的一次颗粒表面上，或者，可形成二重氮颜料与非对称二重氮化

合物的混晶结晶。将极性基导入二重氮颜料表面成为可能，能够获得可提供透明性与流动性优越的印刷油墨的二重氮颜料组合物。

本发明的效果，可体现在结果是与以往相比非对称型二重氮化合物对应的二重氮颜料衍生物和与对称型二重氮化合物对应的二重氮颜料的合计中，前者非对称型成分（颜料衍生物成分）含量要多，以及在观察反应生成物组成的随时变化时，二重氮颜料与二重氮颜料衍生物大致同时生成的协同效应。也就是说，如果在反应中二重氮颜料与二重氮颜料衍生物的任一方优先生成，它们在不同时生成那样的条件下，即使结果二重氮颜料衍生物同量含有，效果也不充分。

以前的二重氮颜料组合物的制造方法，是使偶合剂成分(I)或偶合剂成分(I)与偶合剂成分(II)分散在酸性水溶液中后，添加含有联苯胺类的双偶氮成分的双偶氮水溶液而进行的。

偶合剂成分(I)或偶合剂成分(II)在酸性水溶液中的溶解度小，另外向酸性水溶液的溶解速度慢。另一方面，含有联苯胺类的双偶氮成分的双偶氮水溶液的反应性非常高。

所以，偶合剂成分(I)或偶合剂成分(I)和偶合剂成分(II)与含有联苯胺类双偶氮成分的双偶氮水溶液的反应限速步骤是偶合剂成分(I)或偶合剂成分(I)和偶合剂成分(II)在酸性水溶液中溶解的过程。

由于偶合剂成分(I)在酸性水溶液中的溶解速度与偶合剂成分(II)与酸性水溶液中的溶解速度不同，结果，有透明性与流动性改进效果的非对称型二重氮化合物（通式B）生成不多，而没有透明性与流动性改进效果的对称型二重氮化合物(通式C)生成多，因而难于获得现在印刷业界要求的高透明性与流动性。

本发明与 WO97/31067 号公报相比，与该公报仅使用非极性偶合剂成分相对，本发明将非极性偶合剂成分与极性偶合剂成分并用这一点是技术的构成上最大的不同点。因而偶合剂成分总量（合计）与双偶氮成分的摩尔比可从公知惯用的范围选择。偶合剂成分总量（合计）与双偶氮成分的摩尔比例如为 2：0.8—2:0.99。而且，按供给摩尔速度该摩尔比可正确的体现。

在本发明中，优选使偶合剂成分(I)与偶合剂成分(II)的合计供给摩尔速度比双偶氮成分的供给摩尔速度快，其中可按前者速度为后者速度的 2.0-2.5 倍进行选择。

另外，在本发明中得到的是二重氮颜料组合物，换句话说，“偶合剂成分(I)和偶合剂成分(II)的合计供给摩尔数，比双偶氮成分的供给摩尔数，以偶氮键形成 2 个（成为二重氮）这样过剩是理想的，其中可按前者摩尔数为后者摩尔数2.0-2.5倍选择”。特别是，双偶氮水溶液注入时或注入中，前者摩尔数为后者摩尔数2.0-2.5倍是最合适的。

本发明二重氮颜料组合物合适的制造方法，其特征在于将含有非极性偶合剂成分(I)与极性偶合剂成分(II)的偶合剂水溶液和含有联苯胺类的双偶氮成分的双偶氮水溶液，按偶合剂成分(I)与偶合剂成分(II)合计供给摩尔速度与双偶氮成分的供给摩尔速度之比为200：80-200：99，连续地注入酸性水溶液中进行偶合反应。

也就是，作为偶合剂水溶液可使用同时含有偶合剂成分(I)与偶合剂成分(II)的，由于将其连续供到酸性水溶液中，偶合剂成分(I)与偶合剂成分(II)以不析出，或者非常少析出的状态，进行与含有联苯胺类的双偶氮成分的双偶氮水溶液的反应。

为此，由于具有透明性和流动性改进效果的非对称型二重氮化合物（通式B）生成多，没有透明性和流动性改进效果的对称型二重氮化合物（通式C）生成少，或者完全不生成，可以获得现在的印刷业界要求的透明性和流动性。

在使用相同的偶合成分与双偶氮成分的情况，根据本发明制造方法，仅生成非对称型二重氮化合物（通式B），或者非对称型二重氮化合物（通式B）/对称型二重氮化合物（通式C）按93/7（重量比）以上生成，以及更合适的按95/5以上，提高非对称型的含有率也是可能的。

在本发明中使用的非极性偶合剂成分(I)举例有上述通式（I）所表示的，通式（I）表示的二种以上的成分也可以并用。

作为非极性偶合成分的具体例子，例如有乙酰乙酰苯胺、乙酰乙酰邻甲苯胺、乙酰乙酰间二甲基苯胺、乙酰乙酰邻茴香胺、乙酰乙酰对茴香胺、乙酰乙酰邻氯苯胺、乙酰乙酰-2，5-二甲氧基-4-氯苯胺等。

其中，乙酰乙酰苯胺、乙酰乙酰邻甲苯胺、乙酰乙酰间二甲基苯胺，从本发明显著改进透明性观点看是理想的。

本发明使用的极性偶合剂成分(II)的例子有通式(II)所表示的，通式(II)表示的也可二种以上成分并用。

作为极性偶合剂成分(II)的具体例子，例如有2-乙酰乙酰氨基苯磺酸、3-乙酰乙酰氨基苯磺酸、4-乙酰乙酰氨基苯磺酸、2-乙酰乙酰氨基-5-甲基苯磺酸、2-乙酰乙酰氨基-4-氯-5-甲基苯磺酸、2-乙酰乙酰氨基-5-氯-4-甲基苯磺酸、2-乙酰乙酰氨基-5-氯-4-甲基苯磺酸、4-乙酰乙酰氨基-2，5-二氯苯磺酸、2-乙酰乙酰氨基苯甲酸、3-乙酰乙酰氨基苯甲酸、4-乙酰乙酰氨基苯甲酸、3-乙酰乙酰氨基-4-氯苯甲酸、2-乙酰乙酰氨基对苯二甲酸、3-乙酰乙酰氨基间苯二甲酸、4-乙酰乙酰氨基-2-羟基苯甲酸、5-乙酰乙酰氨基-2-羟基苯甲酸等及其碱金属盐。

其中，从本发明显著改进流动性的观点看，4-乙酰乙酰氨基苯磺酸、2-乙酰乙酰氨基苯甲酸、3-乙酰乙酰氨基苯甲酸、4-乙酰乙酰氨基苯甲酸、5-乙酰乙酰氨基-2-羟基苯甲酸是理想的。

本发明使用的非极性偶合剂成分(I)与极性偶合剂成分(II)的比率没有特别的限制，在仅使用两者的情况下，将其合计作为100%（摩尔）时，例如非极性偶合剂成分(I)可为85-99%(摩尔)，极性偶合剂成分(II)则为1-15%(摩尔)。

这时，其中非极性偶合剂成分(I)为90-98%（摩尔），极性偶合剂成分(II)为2-10%（摩尔）时，可制造透明性与流动性特别优良，而且着色力也优良的二重氮颜料组合物。

该偶合剂成分(I)与（II）的摩尔比，当二重氮化合物合计与二重氮颜料的理论重量比以算术计算时（下面详述），二重氮颜料为98.0-72.3%（重量），二重氮化合物为2.0-27.8%（重量）。

这样，作为必要成分含有二重氮颜料与非对称型二重氮化合物，在1）上述非对称型二重氮化合物的至少一部分，均匀地吸附在上述二重氮颜料的一次颗粒上或含在结晶构造中，2）由上述二重氮颜料98.0-72.3%(重量)与二重氮化合物2.0-27。8%（重量）构成，3）二重氮化合物合计作为100重量份时，上述非对称型二重氮化合物≥93重量份的时候，这样可同时很容易地制造透明性与流动性优越的二重氮颜料组合物。

本发明使用的偶合剂水溶液含有非极性偶合剂成分(I)与极性偶合剂成分(II)。该偶合剂水溶液为碱溶液是理想的，将非极性偶合剂成分(I)与极性偶合剂成分(II)与碱一起溶解，可得到碱性溶液。

作为碱的例子有氢氧化钠或氢氧化钾等的无机碱。

含有本发明使用的含有联苯胺类的双偶氮成分的双偶氮水溶液含有按公知方法将联苯胺类双偶氮化得到的物质。作为联苯胺类的例子有3，3'-二氯联苯胺、2,2',5,5'-四氯联苯胺、3,3'-二甲氧基联苯胺等。作为该水溶液，使用酸性水溶液是理想的，特别是使用盐酸酸性水溶液是理想的。

在本发明中，上述偶合剂水溶液为碱溶液，而双偶氮水溶液为盐酸水溶液的组合情况是理想的。

要注入偶合剂水溶液与双偶氮水溶液的酸性水溶液预先装入要反应的容器中，该容器通常是间歇式搅拌槽。

在本发明中合适地是预先将酸性水溶液装入间歇式搅拌槽中。作为间歇式搅拌槽公知惯用的都可使用。通常，搅拌由保持有必要将各个必要液体介质加入到水槽中的液体介质的水槽和具有搅拌该液体介质的搅拌叶片的搅拌机构成。本发明使用的间歇式搅拌槽内的酸性水溶液保持偶合反应系在 pH3-6.9 的范围，理想在3.5-6.3范围，也可是以往偶合法中使用的公知的酸水溶液。

保持上述pH领域，使双偶氮成分的分解与缩合等副反应最小化是理想的，从反应开始到终了维持上述pH范围是更理想的。

为此，在反应过程中断续地或连续地添加酸或碱是好的，理想的是在间歇式搅拌槽中中酸性水溶液中存在pH缓冲剂。从操作容易方面看存在pH缓冲性的水溶液系使用例如以前偶合反应常用的「乙酸-乙酸钠」系与「甲酸-甲酸钠」系等的缓冲性水溶液，由于pH的变动少，pH维持容易，因此是理想的。

在本发明中，向间歇式搅拌槽内的酸性水溶液中注入含有非极性偶合剂成分(I)与极性偶合剂成分(II)的偶合剂水溶液和含有联苯胺类的双偶氮成分的双偶氮水溶液，可通过例如分别的注入管在酸性水溶液中并行进行。

非对称型二重氮化合物的至少一部分均匀吸附在上述二重氮颜料的一次颗粒上或含在结晶构造中，例如，如上所述，以偶合剂成分都不在反应系中析出的方式，而且，未反应的双偶氮成分直接反应的方式，并行进行注入酸性水溶液中为好，更具体地说，例如，当将偶合剂水溶液与双偶氮水溶液注入酸性水溶液之时，这些水溶液的每个注入时间段包括至少部分重合。作为这种情况，存在每个水溶液注入时间段的一部分重复的情况，也存在全部重复的情况。理想的是，两个时间段全部重合。如有必要，也可存在只注入偶合剂水溶液与双偶氮水溶液的任一方的时间段。

如偶合剂水溶液与双偶氮水溶液直接接触，引起偶合成分的析出并形成固体，由于存在具有透明性与流动性改进效果的非对称型二重氮化合物（通式B）的生成变少，没有透明性与流动性改进效果的对称型二重氮化合物（通式C）的生成变多的可能性，则存在透明性与流动性改进效果变小的情况。

为了避免这种情况，在具备装满酸性水溶液的间歇式搅拌槽的搅拌槽中，以相互离开的位置设计注入管出口，来进行注入（存在并行注入的情况），进行充分搅拌，确实使双偶氮成分与偶合剂成分在酸性水溶液中反应是理想的。

另外，将酸性水溶液从搅拌槽抽出并外部循环，该循环管路分别注入双偶氮水溶液与偶合剂水溶液，或者也可一种注入循环管路，另一种注入搅拌槽。

在本发明中非极性偶合剂成分（I）与极性偶合剂成分(II)的合计供给摩尔速度与双偶氮成分供给摩尔速度之比没有特别限制，通常为200:80至200:99，理想的为200:90至200:99，连续地注入进行偶合反应来制造二重氮颜料组合物。

这样，双偶氮成分注入酸性水溶液后，直接全部与偶合剂成分反应，没有未反应的双偶氮残存在反应系内。其结果防止了双偶氮成分分解或缩合的副反应，并防止了颜色污染。

供给摩尔速度之比没有必要在反应进行的全部时间保持一定值，可在上述供给摩尔速度比的范围内随注入的进行而变化。另外，也可在偶合剂水溶液注入开始先行注入双偶氮水溶液。再者，可注入非离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、阴离子表面活性剂、松香溶液这样的表面处理剂，同时进行所生成颜料颗粒的表面处理。

如上所述，如将双偶氮与偶合剂成分以上述摩尔比并行注入，在注入终了时在反应系内完全不存在双偶氮成分，成为可能反应的偶合剂成分少量残余的状态。为此，将含有非极性偶合剂成分(I)与极性偶合剂成分(II)的偶合剂水溶液和含有联苯胺类的双偶氮成分的双偶氮水溶液连续注入酸性水溶液中后，可只追加注入双偶氮水溶液。

例如，并行注入终了后，仅追加注入双偶氮水溶液，完全与偶合成分反应，可更加提高偶合反应率。

在本发明中，向酸性水溶液中注入含有非极性偶合剂成分(I)与极性偶合剂成分(II)的偶合剂水溶液。在使偶合剂水溶液与酸性水溶液混合时，选择溶解

的非极性偶合剂成分(I)与极性偶合剂成分(II)不析出的条件是理想的。

这些条件因反应的非极性偶合剂成分(I)与极性偶合剂成分(II)的种类，偶合剂水溶液的浓度、注入状态、酸性水溶液的pH与量等许多因素而变化，不过通过考虑含有非极性偶合剂成分(I)与极性偶合剂成分(II)的偶合剂水溶液与含有联苯胺类双偶氮成分的双偶氮水溶液的偶合速度，在酸性水溶液中的扩散速度与溶解度等。另外，或通过实验确定偶合的最适合的注入量。

在本发明中，将非极性偶合剂成分(I)的浓度与极性偶合剂成分(II)的浓度之和为0.1-1摩尔/升的偶合剂水溶液和浓度为0.05-0.8摩尔/升的双偶氮水溶液注入酸性水溶液中从操作上，另外从经济上负担轻是理想的。

在本发明中，偶合剂水溶液和双偶氮水溶液向酸性水溶液中每1分钟的注入量没有特别地限制，以在酸性水溶液中非极性偶合剂成分(I)与极性偶合剂成分(II)不析出的范围来决定。

非极性偶合剂成分(I)与极性偶合剂成分(II)不析出的范围是因酸性水溶液的种类与pH值，数量与搅拌状态，注入位置等各种条件而变化的，应综合考虑在制造时要求的时间与制作工序等并决定注入量。

也就是说，偶合剂水溶液向酸性水溶液中的注入量变少，非极性偶合剂成分(I)与极性偶合剂成分(II)不析出，但反应系内的浓度变小，影响颜料组合物的制造时间。

酸性水溶液与偶合剂水溶液和双偶氮水溶液1分钟注入量的比率在1000：1-1000：50范围是理想的。

在本发明中，偶合中的温度与pH值等反应条件和其控制方法，可从以前的偶合反应中公知的条件值和控制方法中选择，没有特别的限制。也可将pH值与温度与时间或注入量一同变化，或者始终保持一定。

再者，在本发明按理想的实施形式实施的情况下，将酸性的双偶氮水溶液与碱性的偶合剂水溶液并行注入，通过这些水溶液中的酸与碱中和，以调节各溶液的pH值和流量，可以将初期的pH值保持到最后的状况来进行偶合反应。

本发明颜料组合物的制造方法对获得用颜料衍生物表面处理的C.I.Pigment Yellow 12、13和14是特别有效的。

这样，本发明颜料组成物作为必要成分含有通式A表示的二重氮颜料与通式B表示的非对称型二重氮化合物，二重氮颜料98.0-72.3%(重量)，二重氮化

合物2.0-27.8%（重量），以二重氮化合物合计作为100重量份时，上述非对称型二重氮化合物≥93重量份。

这样，酸性水溶液中的二重氮颜料组合物可以连续地通过固液分离从反应系中取出，另外，也可在反应终了后，间歇式地进行固液分离从反应系中回收。另外，为了改进得到的二重氮颜料组合物的颜料特性，也可通过添加硫酸矾土（硫酸铝）、氯化铝与氯化钙等水溶性无机盐，进行松香处理等一系列处理来制造二重氮颜料组合物。

将由本发明制造方法得到的二重氮颜料组合物与印刷油墨用载色剂混炼可用于透明性与流动性优越的印刷油墨。

胶版印刷油墨用载色剂例如由松香变性苯酚树脂、石油树脂、醇酸树脂或其干性油改性树脂等树脂，与根据需要的，亚麻籽油、桐油、大豆油等植物油和正烷烃、异烷烃、芳烃、环烷烃、α-烯烃等溶剂构成，其混合比例（重量比）为树脂：植物油：溶剂=20-50份：0-30份：10-60份的范围是理想的。

配合本发明二重氮颜料组合物的胶版印刷油墨用载色剂，根据需要，将油墨溶剂、干燥剂、涂平改良剂、增稠剂等公知的添加剂适当配合，以构成印刷油墨。

另外，照相凹版印刷油墨用载色剂，由例如松香、木松香、妥儿油松香、石灰化松香、梨莓松香、松香酯、马来酸树脂、硬沥青、达马、虫胶、聚酰胺树脂、乙烯基树脂、硝化纤维素、环化橡胶、氯化橡胶、乙基纤维素、醋酸纤维素、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物树脂、聚氨酯树脂、聚酯树脂、醇酸树脂等树脂混合物与正己烷、甲苯、乙醇、甲醇、丙酮、乙酸乙酯、乳酸乙酯、溶纤剂、异丙醇、氯苯、乙醚、乙缩醛乙醚、乙酰乙酸乙酯、乙酸丁基溶纤剂等溶剂构成，其混合比例（重量比）为树脂混合物：溶剂=10-50份：30-80份的范围是理想的。

以本发明二重氮颜料组合物配合的照相凹版印刷油墨载色剂，根据需要，可适当配合例如硫酸钡、碳酸钡、碳酸钙、石膏、铝氧白、粘土、二氧化硅、硅氧白、滑石、硅酸钙、沉淀碳酸镁等填充颜料等，作为补助剂，可适当配合增塑剂、紫外线防止剂、抗氧化剂、防静电剂等公知添加剂，以构成印刷油墨。

实施例

以下用实施例、比较例和试验例更详细地说明本发明，但本发明不受这些

实施例限制。还有，在以下例子中的“份”和“%”，只要没有特别注明，均以重量为基准。

实施例 1

将 3，3'-二氯联苯胺盐酸盐按常法使用其 3 倍摩尔的盐酸与 2 倍摩尔的亚硝酸钠进行双偶氮化，调制 5℃，0.125 摩尔/升的双偶氮水溶液。另一方面，将乙酰乙酰苯胺 339.8 份与 3-乙酰乙酰氨基苯甲酸 17.7 份溶解到含有氢氧化钠 120 份的水溶液中，调制 20℃，0.259 摩尔/升的偶合剂水溶液。

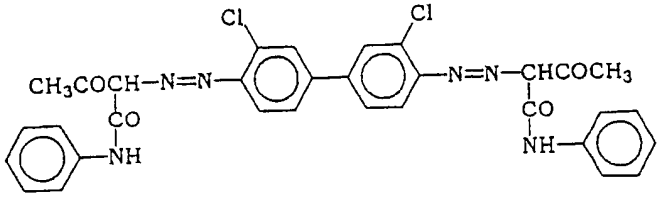
另外，调制作为酸性水溶液的由 80%醋酸 300g、氢氧化钠 80g 与水构成的 20℃，pH4.7 的缓冲溶液 5000g，并装入具有搅拌机的搅拌槽中。

通过在其 pH 缓冲溶液中的相互分离的位置具有出口的二根注入管在 pH 缓冲溶液中进行注入。这些溶液同时开始注入，由定量泵以相同的体积流量（193ml/分）注入 40 分钟，注入同时终了（供给摩尔速度比：偶合成分/双偶氮成分=约 200/96.5）。

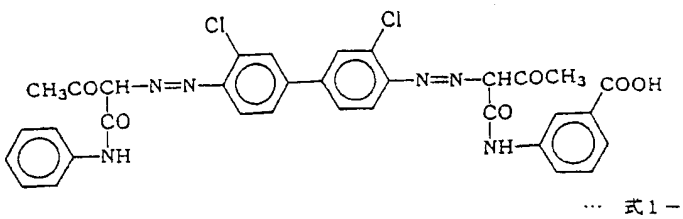
注入期间，从由液面提取的反应液没有检出双偶氮。此后，直到认定反应系内双偶氮极少，仅注入双偶氮水溶液。另外，双偶氮的检测，使用 β-萘酚发色反应来进行。

加热到 60℃后，过滤，水洗，获得含有二重氮颜料组合物的湿颜料组合物（发明颜料 1）。

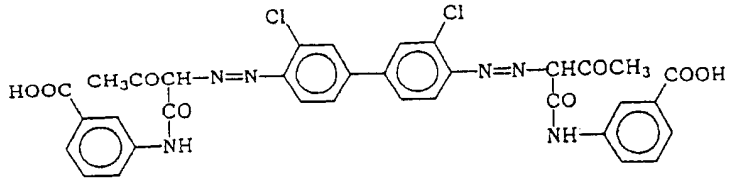
将一份湿颜料组合物干燥，并用质量分析计进行测定的结果。具有相当于二重氮颜料（式 1-A）的 m/z=628，相当于极性偶合成分与非极性偶合成分构成的非对称型二重氮化合物（式 1-B）的 m/z=627 的峰，没有相当于极性偶合成分与极性偶合成分构成的对称型二重氮化合物（式 1-C）的 m/z=716 的峰。



… 式 1－A



… 式 1－B



… 式1－C

合成例1

将3,3'-二氯联苯胺38.2份，35%盐酸85份与水800份混合，搅拌后，在冰浴下加入由亚硝酸钠21.9份构成的水溶液，得到3,3'-二氯联苯胺的双偶氮溶液。边搅拌，边向其中用2小时滴入将3-乙酰乙酰氨基苯甲酸33.4份以水250份分散的分散液，搅拌1小时得到橙色浆料。

将乙酰乙酰苯胺26.8份溶解到由氢氧化钠30.6份和水600份构成的水溶液中后，用1小时滴入用200份水稀释的52.1份醋酸溶液，析出结晶。接着在5-10℃将其冷却，边搅拌边用2小时滴入上述橙色浆料。

再搅拌1小时，得到含有相当于极性偶合成分与非极性偶合成分构成的非对称型二重氮化合物（式1-B）的二重氮化合物的水悬浊液（水悬浊液1）。

取一部分，过滤、水洗、干燥、用质量分析仪进行测定的结果是具有相当于极性偶合成分与非极性偶合成分构成的非对称型二重氮化合物（式1-B）的m/z=672的峰。其他峰小。

二重氮颜料组合物制造方法的比较例1-1

将3,3'-二氯联苯胺盐酸盐按常法用其3倍摩尔的盐酸与2倍摩尔的亚硝酸钠进行双偶氮化，调制5℃，0.125摩尔/升的双偶氮水溶液。另一方面，将乙酰乙酰苯胺354份溶解到含有氢氧化钠120份的水溶液中，调制20℃，0.259摩尔/升的偶合剂水溶液。

另外，调制作为酸性水溶液的80%醋酸300g、氢氧化钠80g与水构成的20℃、pH4.7的缓冲溶液5000g，并装入具有搅拌机的搅拌槽中。

通过在该pH缓冲溶液中相互分离的位置具有出口的二根注入管在pH缓冲液中进行注入。这些溶液同时开始注入，由定量泵以相同的体积流量（193ml/分）注入40分钟，注入同时终了。

注入期间，从液面提取的反应液没有检出双偶氮。此后，直到确定在反应

系内双偶氮极少，仅注入双偶氮水溶液，得到二重氮颜料悬浮液（A_1）。再者，双偶氮的检测，使用β-萘酚的发色反应未进行。

取一部分过滤、水洗、干燥、用质量分析仪进行测定的结果，具有相当于二重氮颜料（式1-A）的m/z=628的峰，不具有相当于极性偶合成分与非极性偶合成分构成的非对称型二重氮化合物（式1-B）的m/z=672和相当于极性偶合成分与极性偶合成分构成的对称型二重氮化合物（式1-C）的m/z=716的峰。

该颜料相当于WO97/31067号公报的颜料。

将含有在合成例1得到的相当于极性偶合成分与非极性偶合成分构成的非对称型二重氮化合物（式1-B）的二重氮化合物50份的水悬浊液（水悬浊液1）加到按上面方法得到的二重氮颜料悬浮液（A_1）中。

加热到60℃后，过滤、水洗、得到含有二重氮颜料的湿颜料组合物（比较颜料1-1）。该二重颜料组成物相当于特开昭63-178169号公报记载的二重氮颜料组合物。

二重氮颜料组合物制造方法的比较例1-2

将3,3'-二氯联苯胺盐酸盐使用其3倍摩尔的盐酸与2倍摩尔的亚硝酸钠按常法双偶氮化，调制5℃，0.125摩尔/升的双偶氮水溶液。另一方面，将乙酰乙酰苯胺339.8份与乙酰乙酰氨基苯甲酸17.7份溶解到含有氢氧化钠144份的水溶液中，调制20℃，0.259摩尔/升的偶合剂水溶液。

另外，调制作为酸性水溶液的80%醋酸300g与水构成的20℃的醋酸溶液5000g，并装入具有搅拌机的搅拌槽中。

以193ml/分的流量将偶合剂水溶液注入该醋酸溶液中40分钟，使偶合剂沉淀。安置在该偶合剂浆料中具有出口的注入管，以184ml/分的流速开始注入双偶氮水溶液。直到确认在反应液面双偶氮极少，一直注入约40分钟。再者，双偶氮的检测利用β-萘酚的发色反应来进行。

加热到60℃后，过滤、水洗、得到含有二重氮颜料的湿颜料组合物（比较颜料1-2）。

将一份湿颜料组合物干燥，用质量分析仪进行测定的结果是具有相当二重氮颜料（式1-A）的m/z=628，相当极性偶合成分与非极性偶合成分构成的非对称型二重氮化合物（式1-B）的m/z=672，相当极性偶合成分与极性偶合成分构成的对称型二重氮化合物（式1-C）的m/z=716峰。峰强度比为非对称型二重氮

化合物（式1-B）：对称型二重氮化合物（式1-C）=85：15。

该颜料组合物相当于特公昭55-49087号公报的颜料组合物。

试验例1

接以下方法，将实施例1得到的湿颜料组合物（发明颜料1），比较例1-1得到的湿颜料组合物（比较颜料1-1），比较例1-2得到的湿颜料组合物（比较颜料1-2）油墨化。

在刷洗机中添加加热到50℃的平版油墨用清漆（含有大日本油墨化学工业（株）制造的松香改性苯酚树脂的清漆）300份后，添加以颜料组合物固体成分换算相当于100份的湿颜料组合物，边混合30分钟，边进行洗涤。除去游离的水，边真空脱水，边将刷洗机温度升温到75℃，除去水分。确定水分被除去后，将平版油墨用清漆（含有大日本油墨化学工业（株）制造的松香改性苯酚树脂的清漆）170份与轻油30份缓缓加入，得到试验油墨。

关于按上述方法调制的各试验油墨，测定其透明性与流动性，其结果汇总示于表1。

玻璃板流动性的评价方法

在倾斜角度70℃的玻璃板上部放置用竹板轻轻混合的试验油墨，在玻璃板上流动。放置1小时，测定油墨流动部分的前端，作为玻璃板流动性。以玻璃板流动性测定值的大小判断流动性的高低。再者，以实施例中得到的湿颜料组合物（发明颜料）的测定值作为100%来表示测定值。

透明性的评价方法

在用黑油墨印刷黑带的白展色纸上展色试验油墨，目视观察黑带上的展色状况。按照黑带上试验油墨的展色，看不见黑带判断为不透明，目视判定为1。黑带上试验油墨展色，但难以分清判断为透明，目视判定为10。

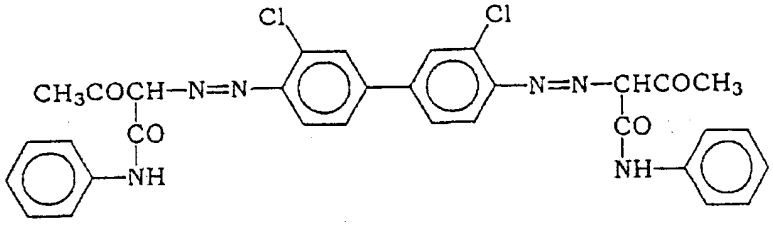
表1

湿颜料组合物	玻璃板流动性	透明性
发明颜料1	100%	9
比较颜料1-1	60%	3
比较颜料1-2	45%	5

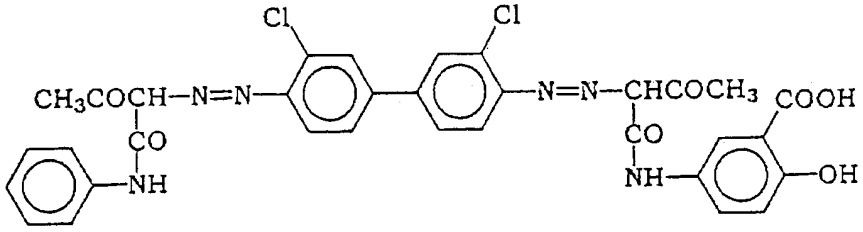
实施例2

使用乙酰乙酰苯胺329.2份与5-乙酰乙酰氨基-2-羟基苯甲酸33.2份代替使用乙酰乙酰苯胺339.8份与3-乙酰乙酰氨基苯甲酸17.7份以外，同实施例1，得到含有二重氮颜料的湿颜料组合物（发明颜料2）。

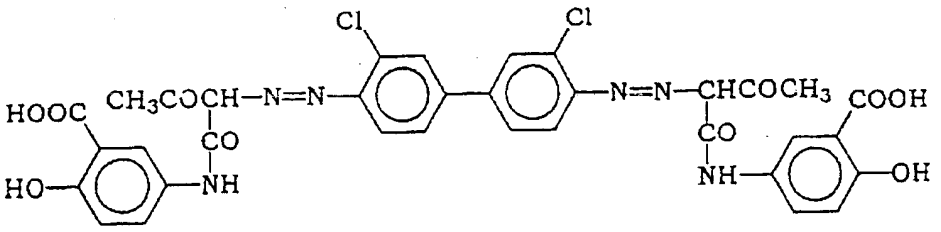
将一部份湿颜料组合物干燥，用质量分析仪进行测量的结果是具有相当二重氮颜料（式2-A）的m/z=628，相当极性偶合成分与非极性偶合成分构成的非对称型二重氮化合物（式2-B）的m/z=688的峰，不具有相当极性偶合成分与极性偶合成分构成的对称型二重氮化合物（式2-C）的m/z=748的峰。



… 式2－A



… 式2－B



… 式2－C

合成例2

除使用5-乙酰乙酰氨基-2-羟基苯甲酸35.8份代替使用3-乙酰乙酰氨基苯甲酸33.4份之外，同合成例1，得到含有相当极性偶合成分与非极性偶合成分构成的非对称型二重氮化合物（式2-B）的二重氮化合物的水悬浊液（水悬浮液2）。

将一部份过滤、水洗、干燥，用质量分析仪进行测定的结果是具有相当于极性偶合成分与非极性偶合成分构成的非对称型二重氮化合物（式2-B）的m/z=688的峰，其他峰小。

二重氮颜料组合物制造方法的比较例 2-1

使用含有相当合成例 2 得到的极性偶合成分与非极性偶合成分构成的非对称型二重氮化合物（式 2-B）的二重氮化合物 88 份的水悬浊液（水悬浊液 2）代替使用含有相当合成例 1 得到的极性偶合成分与非极性偶合成分构成的非对称型二重氮化合物（式 1-B）的二重氮化合物 50 份的水悬浊液（水悬浊液 1）以外，同比较例 1-1，得到含有二重氮颜料的湿颜料组合物（比较颜料 2-1）。该二重氮颜料组合物相当于特开昭 63-178169 号公报记载的二重氮颜料组合物。

二重氮颜料组合物制造方法的比较例 2-2

使用乙酰乙酰苯胺 329.2 份与 5-乙酰乙酰氨基-2-羟基苯甲酸 33.2 份代替使用乙酰乙酰苯胺 339.8 份与 3-乙酰乙酰氨基苯甲酸 17.7 份以外，与比较例 1-2 相同，得到含有二重氮颜料的湿颜料组合物（比较颜料 2-2）。

将一部份湿颜料组合物干燥，用质量分析仪进行测定的结果是具有相当于二重氮颜料（式 2-A）的 m/z=628，相当极性偶合成分与非极性偶合成分构成的非对称型二重氮化合物（式 2-B）的 m/z=688，相当极性偶合成分与极性偶合成分构成的对称型二重氮化合物（式 2-C）的 m/z=748 的峰。峰强度比为非对称型二重氮化合物（式 2-B）：对称型二重氮化合物（式 2-C）=90：10。

该颜料组合物相当于特公昭 55-49087 号公报的颜料组合物。

试验例 2

与试验例 1 相同，将实施例 2 得到的湿颜料组合物（发明颜料 2）、比较例 2-1 得到的湿颜料组合物（比较颜料 2-1）、比较例 2-2 得到的湿颜料组合物（比较颜料 2-2）油墨化。

关于按上述方法调制的各试验油墨，测定其透明性与流动性，其结果汇总示于表 2。

表 2

湿颜料组合物	玻璃板流动性	透明性
发明颜料 2	100%	9
比较颜料 2-1	55%	3
比较颜料 2-2	45%	6

实施例 3

除加热到60℃后，添加溶解在氢氧化钠的松香溶液（松香固体成分30份）后，添加硫酸铝33份以外，与实施例2相同，得到含有二重氮颜料的湿颜料组合物（发明颜料3）。

二重氮颜料组合物制造方法的比较例3-1

除加热到60℃后，添加溶解在氢氧化钠的松香溶液（松香固体成分30份）后，添加硫酸铝33份以外，与比较例2-1相同，得到含有二重氮颜料的湿颜料组合物（比较颜料3-1）。

该二重氮颜料组合物，相当于特开昭63-178169号公报记载的二重氮颜料组合物。

二重氮颜料组合物的制造方法的比较例3-2

除加热到 60℃后，添加溶解在氢氧化钠中的松香溶液（松香固体成分 30份）后，添加硫酸铝33份以外，与比较例2-2相同，得到含有二重氮颜料的湿颜料组合物（比较颜料3-2）。

该颜料组合物相当于特公昭55-49087号公报的颜料组合物。

试验例3

与试验例1相同，将实施例3得到的湿颜料组合物（发明颜料3）、比较例3-1得到的湿颜料组合物（比较颜料3-1）、比较例3-2得到的湿颜料组合物（比较颜料3-2）油墨化。

测定按上述方法调制的各试验油墨的透明性与流动性，其结果汇总示于表3。

表3

湿颜料组合物	玻璃板流动性	透明性
发明颜料3	100%	10
比较颜料3-1	45%	3
比较颜料3-2	45%	5

实施例4

将3,3'-二氯联苯胺盐酸盐使用其3倍摩尔的盐酸与2倍摩尔的亚硝酸钠按常法双偶氮化，并调制5℃，0.110摩尔/升的双偶氮水溶液。另一方面，将乙酰乙酰间二甲基苯胺389.5份与乙酰乙酰氨基苯甲酸22.1份溶解到含有氢氧化钠120份的水溶液中，调制20℃，0.237摩尔/升的偶合剂水溶液。

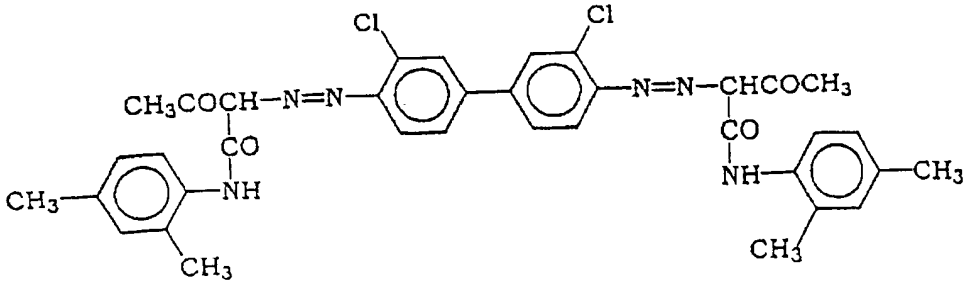
另外，调制作为酸性水溶液的80%醋酸300g、氢氧化钠80g与水构成的20℃，pH4.7的缓冲溶液6000g，并装入具有搅拌机的搅拌槽内。

通过在该pH缓冲溶液中互相分离的位置具有出口的二根注入管在pH缓冲溶液中进行注入。这些溶液同时开始注入，用定量泵以相同体积流量(105.5ml/分）注入80分钟，同时注入终了（供给摩尔速度比：偶合成分/双偶氮成分=约200/92.8)。

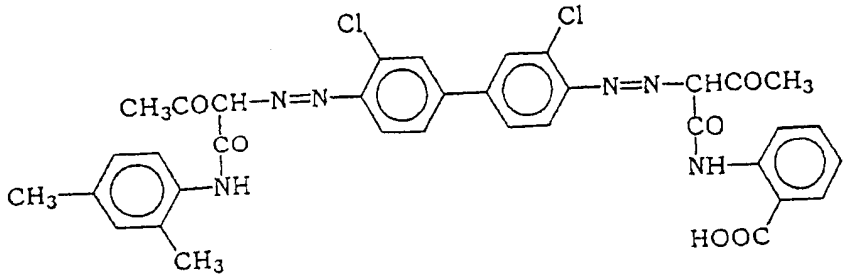
注入期间，从液面提取的反应液检不出双偶氮。其后，直到在反应系内认定双偶氮极少，仅注入双偶氮水溶液。再者，双偶氮的检测使用β-萘酚发色反应来进行。

加热到90℃后，过滤、水洗、干燥、粉碎、得到含有二重氮颜料的粉末颜料组合物（发明颜料4)。

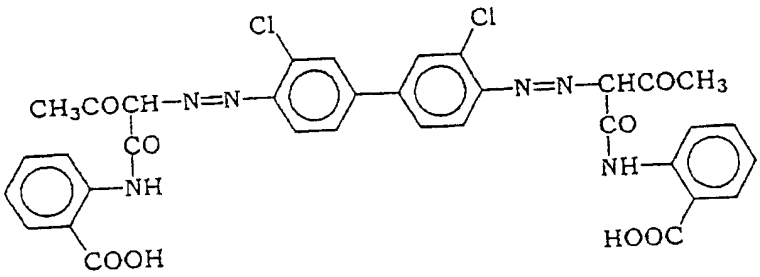
用质量分析仪进行测定的结果是具有相当二重氮颜料(式4-A)的m/z=684，相当极性偶合成分与非极性偶合成分构成的非对称型二重氮化合物（式4-B)的m/z=700的峰，不具有相当极性偶合成分与极性偶合成分构成的对称型二重氮化合物（式4-C）的m/z=716的峰。



… 式4－A



… 式4－B



… 式4－C

合成例4

使用2-乙酰乙酰氨基苯甲酸33.4份代替使用3-乙酰乙酰氨基苯甲酸33.4份和使用乙酰乙酰间二甲基苯胺31.0份代替使用乙酰乙酰苯胺26.8份以外，与合成例1相同，得到含有相当极性偶合成分与非极性偶合成分构成的非对称型二重氮化合物（式4-B）的二重氮化合物的水悬浊液（水悬浊液4）。

将一部份过滤、水洗、干燥，用质量分析仪进行测定的结果是具有相当极性偶合成分与非极性偶合成分构成的非对称型二重氮化合物(式4-B)的m/z=700峰，其他峰小。

二重氮颜料组合物制造方法的比较例4-1

将3,3’-二氯联苯胺盐酸盐按常法使用其3倍摩尔的盐酸与2倍摩尔的亚硝酸钠进行双偶氮化，调制5℃，0.110摩尔/升的双偶氮水溶液。另一方面，将乙酰乙酰间二甲基苯胺410份溶解在含有氢氧化钠120份的水溶液中，调制20℃，0.237摩尔/升的偶合剂水溶液。

另外，调制作为酸性水溶液的80%醋酸300g、氢氧化钠80g和水构成的20℃，pH4.7的缓冲液6000g，并装入具有搅拌机的搅拌槽中。

通过在该pH缓冲液中相互分离位置具有出口的二根注入管在pH缓冲液中进行注入。这些溶液同时开始注入，由定量泵以相同体积流量（105.5ml/分）注入80分钟，同时终了注入。注入期间，从液面提取的反应液检不出双偶氮。

此后，直到在反应系内认定双偶氮极少，只注入双偶氮水溶液。再者，双偶氮的检测使用β-萘酚的发色反应来进行。

将一份过滤、水洗、干燥，用质量分析仪进行测定的结果是具有相当二重氮颜料（式4-A）的m/z=684的峰，不具有相当极性偶合成分与非极性偶合成分构成的非对称型二重氮化合物（式4-B）的m/z=700，相当极性偶合成分与极性偶合成分构成的对称型二重氮化合物（式4-C）的m/z=716的峰。

该颜料相当于W097/31067号公报的颜料。

将含有相当合成例4得到的极性偶合成分与非极性偶合成分构成的非对称型二重氮化合物（式4-B）的二重氮化合物68份的水悬浊液（水悬浊液4）加到按上述方法得到的二重氮颜料悬浮液（A4）中。

加热到90℃后，过滤、水洗、干燥、粉碎、得到含有二重氮颜料的粉末颜料组合物（比较颜料4-1）。该二重氮颜料组合物相当于特开昭63-178169号公报中记载的二重氮颜料组合物。

二重氮颜料组合物制造方法的比较例4-2

将3,3'-二氯联苯胺盐酸盐使用其3倍摩尔的盐酸与2倍摩尔的亚硝酸钠按常法进行双偶氮化，调制5℃，0.110摩尔/升的双偶氮水溶液。另一方面，将乙酰乙酰间二甲基苯胺389.5份与2-乙酰乙酰氨基苯甲酸22.1份溶解到含有氢氧化钠144份的水溶液中，调制20℃，0.237摩尔/升的偶合剂水溶液。

另外，调制作为酸性水溶液的80%醋酸300g与水构成的20℃的醋酸溶液6000g，并装入具有搅拌机的搅拌槽中。

将偶合剂水溶液以105.5ml/分的流量注入该醋酸溶液中80分钟，并使偶合成分沉淀。在该偶合剂浆料中安置具有出口的注入管，将双偶氮水溶液以105.5ml/分的流速开始注入。直到认定在反应液面双偶氮极少，一直注入约80分钟。再者，双偶氮的检测利用β-萘酚的发色反应来进行。

加热到90℃后，过滤、水洗、干燥、粉碎、得到含有二重氮颜料的粉末颜料组合物（比较颜料4-2）。

用质量分析仪进行测定的结果，具有相当二重氮颜料（式4-A）的m/z=684，相当极性偶合成分与非极性偶合成分构成的非对称型二重氮化合物（式4-B）的m/z=670，相当极性偶合成分与极性偶合成分构成的对称型二重氮化合物（式4-C）的m/z=716峰。峰强度比为：非对称型二重氮化合物（式4-B）：对称型二

重氮化合物（式4-C）=90：10。

该颜料组合物相当于特公昭55-49087号公报的颜料组合物。

试验例4

接以下方法，将实施例4得到的粉末颜料组合物（发明颜料4），比较例4-1得到的粉末颜料组合物（比较颜料4-1），比较例4-2得到的粉末颜料组成物（比较颜料4-2）油墨化。

在不锈钢容器中装入加热到50℃的平版油墨用清漆（大日本油墨化学工业（株）制造的含有松香改性苯酚树脂的清漆）300份和100份粉末颜料组合物。使用ラボミキサー，混合并制作研磨料。使用三辊研磨研磨料，制作底油墨。在三辊上将平版油墨用清漆（大日本油墨化学工业（株）制造的含有松香改性苯酚树脂的漆）185份与轻油15份缓缓加入到底油墨中。制作试验油墨。

对于按上述方法制作的各试验油墨，测定其透明性与流动性，其结果汇总示于表4。

表4

粉末颜料组合物	玻璃板流动性	透明性
发明颜料4	100%	5
比较颜料4-1	65%	1
比较颜料4-2	55%	2

实施例5

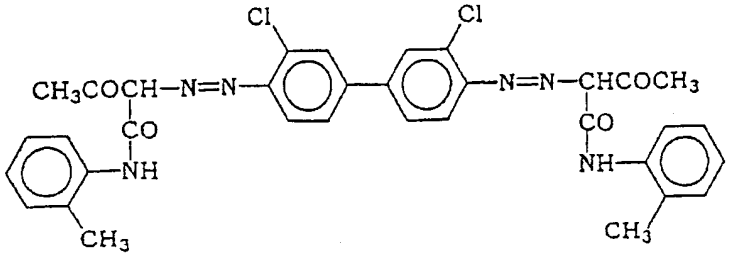
将3,3'-二氯联苯胺盐酸盐使用其3倍摩尔的盐酸与2倍摩尔的亚硝酸钠按常法双偶氮化，调制5℃，0.145摩尔/升的双偶氮水溶液。另一方面，将乙酰乙酰邻甲苯胺374.4份与4-乙酰乙酰氨基苯磺酸钾盐11.8份溶解在含有氢氧化钠120份的水溶液中，调制20℃，0.300摩尔/升的偶合剂水溶液。

另外，调制作为酸性水溶液的80%醋酸300g、氢氧化钠80g和水构成的20℃，pH4.7的缓冲液6000g，并装入具有搅拌机的搅拌槽中。

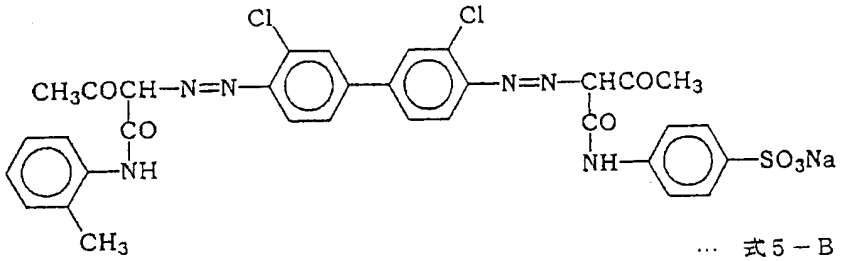
通过在该pH缓冲液中互相分离位置具有出口的二根注入管在pH缓冲液中进行注入。这些溶液同时开始注入，由定量泵以相同体积流量（74.1ml/分）注入90分钟，同时终了注入。（供给速度比：偶合成分/双偶氮成分=约200/96.7）。

注入期间，从液面提取的反应液没有检出双偶氮。再者，双偶氮的检测使用β-萘酚的发色反应来进行。

加热到90℃后，过滤、水洗、干燥、粉碎、得到含有二重氮颜料的粉末颜料组合物（发明颜料5）。该粉末颜料组合物含有二重氮颜料（式5-A）和由极性偶合成分与非极性偶合成分构成的非对称型二重氮化合物（式5-B）。



… 式5－A



… 式5－B

合成例5

使用4-乙酰乙酰氨基苯磺酸44.6份代替使用3-乙酰乙酰氨基苯甲酸33.4份和使用乙酰乙酰邻甲苯胺28.9份代替使用乙酰乙酰苯胺26.8份以外，与合成例1相同，得到含有相当极性偶合成分与非极性偶合成分构成的非对称型二重氮化合物（式5-B）的二重氮化合物的水悬浊液（水悬浊液5）。

二重氮颜料组合物制造方法的比较例5-1

将3,3'-二氯联苯胺盐酸盐使用其3倍摩尔的盐酸与2倍摩尔的亚硝酸钠按常法按常法双偶氮化，调制5℃，0.145摩尔/升的双偶氮水溶液。另一方面，将乙酰乙酰邻甲苯胺382份溶解在含有氢氧化钠120份的水溶液中，调制20℃，0.300摩尔/升的偶合剂水溶液。

另外，调制作为酸性水溶液的80%醋酸300g、氢氧化钠80g与水构成的20℃、pH4.7的缓冲溶液6000g，并装入具有搅拌机的搅拌槽中。

通过在该pH缓冲溶液中互相分离的位置具有出口的二根注入管在pH缓冲液中进行注入。这些溶液同时开始注入，由定量泵以相同的体积流量（74.1ml/分）注入90分钟，同时终了注了。注入期间，从液面提取的反应液没有检出双

偶氮。再者，双偶氮的检测使用β-萘酚的发色反应来进行。

该颜料相当于WO97/31067号公报的颜料。

将含有相当合成例5得到的极性偶合成分与非极性偶合成分构成的非对称型二重氮化合物（式5-B）的二重氮化合物66份的水悬浊液（水悬浊液5）加入到按上述方法得到的二重氮颜料悬浮液（A_5）中。

加热到90℃后，过滤、水洗、干燥、粉碎、得到含有二重氮颜料的粉末颜料组合物（比较颜料5-1）。该二重氮颜料组成物相当于特开昭63-178169号公报记载的二重氮颜料组合物。

二重氮颜料组合物制造方法的比较例5-2

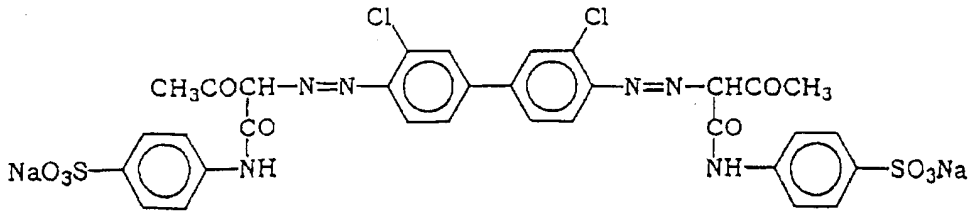
将3,3'-二氯联苯胺盐酸盐使用其3倍摩尔的盐酸与2倍摩尔的亚硝酸钠按常法进行双偶氮化，调制5℃，0.145摩尔/升的双偶氮水溶液。另一方面，将乙酰乙酰邻甲苯胺374.4份与4-乙酰乙酰氨基苯磺酸钾盐11.8份溶解到含有氢氧化钠144份的水溶液中，调制20℃，0.300摩尔/升的偶合剂水溶液。

另外，调制作为酸性水溶液的80%醋酸300g与水构成的20℃的醋酸溶液6000g，并装入具有搅拌机的搅拌槽中。

将偶合剂水溶液以74.1ml/分的流量注入该醋酸溶液中90分钟，并使偶合成分沉淀。安置在该偶合剂浆料中具有出口的注入管，将双偶氮水溶液以74.1ml/分的流速开始注入。直到确认在反应液面双偶氮极少，一直注入约90分钟。再者，双偶氮的检测利用β-萘酚的发色反应来进行。

加热到90℃后，过滤、水洗、、干燥、粉碎、得到含有二重氮颜料的粉末颜料组合物（比较颜料5-2）。该粉末颜料组合物含有二重氮颜料（式5-A）、极性偶合成分与非极性偶合成分构成的非对称型二重氮化合物（式5-B）和极性偶合成分与极性偶合成分构成的对称型二重氮化合物（式5-C）。

该颜料组合物相当于特公昭55-49087号公报的颜料组合物。



… 式5－C

试验例5

由以下方法将实施例5得到的粉末颜料组合物（发明颜料5），比较例5-1得到的粉末颜料组合物（比较颜料5-1），比较例5-2得到的粉末颜料组合物（比较颜料5-2）油墨化。

将粉末颜料组合物20份，含有硝化纤维素的照相凹版用载色剂60份、混合溶剂（甲苯：醋酸乙酯：异丙醇=60：20：10）80份，钢珠300份装入容器中，在分散机（油漆调节器）中研磨60分钟后，加入含有聚酰胺树脂的照相凹版用载色剂80份来调制试验油墨。

对于按上述方法调制的各试验油墨测定透明性与流动性，其结果汇总示于表5。

流动性的评价方法

用B型粘度计测定试验油墨的流动性特征。测定值小的判定流动性高。再者，将实施例得到粉末颜料组合物（发明颜料）的测定值作为100%的百分率来表示测定值。

透明性的评价方法

使用棒材涂漆机将试验油墨在醋酸膜上展色。在醋酸膜内侧安放黑纸，观察看见黑纸的面。

按照展色膜看不见黑纸的判断为不透明，目视判定为1，明鲜看见黑纸的判断为透明，目视判定为10。

表5

粉末颜料组合物	B型粘度计	透明性
发明颜料5	100%	5
比较颜料5-1	170%	1
比较颜料5-2	200%	2

本发明实施例颜料组合物都由上述二重氮颜料98.0-72.3%（重量）与二重氮化合物2.0-27.8%（重量）构成。

还有，本发明实施例的颜料组合物非对称型二重氮化合物/对称型二重氮化合物（重量比）都为95/5以上。使用用本发明颜料组合物制造的发明颜料得到的平版油墨和照相凹版油墨是透明性与流动性优越的印刷油墨。使用比较颜料得到以前的平版油墨和照相凹版油墨是透明性与流动性差的印刷油墨。

本发明制造方法在反应系中偶合成分都不实质的析出，而且，未反应的双偶氮成分直接进行反应，在酸性水溶液中并行注入并进行偶合反应，理论上颜料成分与颜料衍生物成分可同时生成，结果更好的颜料表面处理成为可能，结果看到，极性偶合成分与非极性偶合成分构成的非对称型二重氮化合物，由于比以前含量多，流动性、透明性两方面的特性上优越。而且，由此得到的二重氮颜料组合物可提供透明性与流动性优越的印刷油墨。