

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03826053.0

[51] Int. Cl.

C07D 487/04 (2006.01)

C07D 471/04 (2006.01)

C07D 401/04 (2006.01)

C07D 403/14 (2006.01)

C07D 209/46 (2006.01)

C09B 69/00 (2006.01)

[45] 授权公告日 2010 年 1 月 20 日

[11] 授权公告号 CN 100582107C

[22] 申请日 2003.6.24 [21] 申请号 03826053.0

[30] 优先权

[32] 2003.2.27 [33] IB [31] PCT/IB03/00758

[86] 国际申请 PCT/IB2003/002710 2003.6.24

[87] 国际公布 WO2004/076456 英 2004.9.10

[85] 进入国家阶段日期 2005.8.26

[73] 专利权人 MCA 技术有限公司

地址 瑞士比尔 - 班肯

[72] 发明人 B · L · 考尔

[56] 参考文献

US4579949A 1986.4.1

EP962499A 1999.12.8

JP2001-279238A 2001.10.10

US4931566A 1990.6.5

Chromophores encapsulated in gold complexes:
DPP dyes with novel properties. Langhals H 等
人. Eur. J. Inorg. chem., Vol. 11 . 2000

DPP dyes as ligands in transition – metal com-
plexes. Lorenz, IP 等人. Chem. Eur. J, Vol. 8 .
2002

审查员 毛 丹

[74] 专利代理机构 北京市立方律师事务所

代理人 张 磊

权利要求书 2 页 说明书 32 页

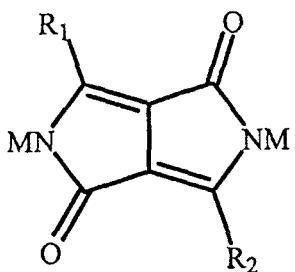
[54] 发明名称

用于制备二酮吡咯并吡咯衍生物的无溶剂方
法

[57] 摘要

本发明涉及有机化合物，制备它们的方法及它
们的用途。本发明尤其涉及一种制备二酮吡咯并吡
咯化合物碱金属盐的本质上无溶剂法，其作为潜在
颜料的用途，还涉及它们用于制备相应的呈适当颜
料形式的二酮吡咯并吡咯颜料的用途。

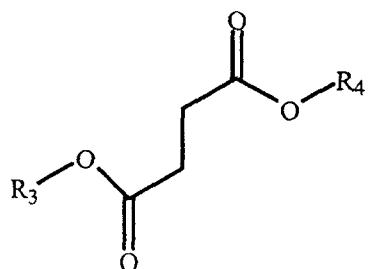
1. 制备下式 III 化合物的方法，



III

其中，两个 M 均代表碱金属并且 R₁ 和 R₂ 各自彼此独立地为苯基或被一个或两个氟、氯或溴原子或者其组合，一、二或三个甲氧基或甲基或其与氯原子的组合，氟基，二甲氨基，三氟甲基，2 至 3 个碳原子的烷氧羰基，叔丁基，氟基苯基，乙酰基，11 至 14 个碳原子的烷基苯甲酰氧基取代的苯基；联苯基；萘基或被甲氧基取代的萘基；蒽基；菲基；吡啶基或者被甲基或戊氧基取代的吡啶基；喹啉基；呋喃基或噻吩基。

该方法包括使式 V 的非对称或对称的琥珀酸二烷基或二芳基酯，或琥珀酸单烷基单芳基酯或琥珀酸二环烷基酯



V

其中，R₃ 和 R₄ 各自彼此独立地为烷基或环烷基或芳基基团，与对于至少每摩尔琥珀酸酯来说 2 摩尔式 VI 的腈缩合，



或式 VII 的腈缩合，

$R_2\text{-CN}$ (VII)

其中， R_1 和 R_2 如上文所定义，

或者与 0.0 至 2.0 摩尔式 (VI) 的腈和 2.0 至 0.0 摩尔式 (VII) 的腈缩合，

所述缩合在没有任何有机溶剂的存在下以及在存在 2 至 5 摩尔碱的情况下，在 70°C 到 200°C 的温度下进行，所述碱选自碱金属、氨基碱金属、碱金属氢化物、碱金属醇盐或碱土金属醇盐。

用于制备二酮吡咯并吡咯衍生物的无溶剂方法

本发明涉及一些有机化合物，它们的制备方法及它们的用途。本发明尤其涉及一种用于制备二酮吡咯并吡咯化合物的碱金属盐的本质上无溶剂法，及它们作为潜在颜料的用途，以及它们用于制备相应的呈适当颜料形式的二酮吡咯并吡咯颜料的用途。

潜在颜料被描述在 EP-A-654711，它们是化学、热或光解的方法，通过这些方法可能在底物中原位生成细粉碎的颜料颗粒(也参见美国专利 Nos. 6071989, 6211347 和 6365720)。人们还已知，潜在颜料可以有利地用于制备颜料分散体，以及它们在对高分子质量物质进行着色方面的用途(美国专利 No. 6211347)。

由 EP 648817 和 WO 98/32802 人们知道了制备作为潜在颜料的颜料衍生物的方法。在那些方法中，颜料尤其是与碳酸氢盐在溶剂中，任选在催化剂的存在下反应。其中公开了大量的溶剂，也包括芳族溶剂如苯、甲苯、二甲苯、苯甲醚、氯苯和吡啶。优选高极性溶剂 N,N-二甲基甲酰胺、N-甲基吡咯烷酮或四氢呋喃。在实施例中，仅仅使用了 N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺或四氢呋喃。

然而，已经发现，该方法并不总能获得所需程度的满意结果(参见美国专利 No. 6365720)，一些颜料产生难以理解的低收率或者只可以部分与羟基或酰胺基发生反应。其他的颜料反应更好，但是由其得到的粗颜料衍生物却显示不能令人满意的纯度或者是不充分的贮存稳定性，这样，就需要复杂的纯化步骤。还有一些颜料在中试规模或生产规模上产生无法预料的问题。

在美国专利 No. 6365720 中已经声称，如果用焦碳酸二酯在芳族溶剂中进行反应的话，使用某些颜料可以得到出人意料的更好结果。收率和纯度都明显更高，并且更多的基团可以引入到所述颜料中。根据所述方法也被声称优良地尤其适合用于制备相对大量(.gtoreq. 1

mol)的潜在颜料。此外，它还称，令人惊奇的是，首先，在相对非极性的溶剂中获得了更加完全的反应，其中由其获得的颜料和可溶颜料衍生物比在迄今为止使用的溶剂中的溶解度更小。

这些方法的两种都具有经济学与生态学两方面的严重缺陷。例如，一方面，所述制备方法需要使用溶剂并且反应物的处理非常困难，另一方面，冗长而且太过复杂，不具备任何商业重要性。然而，更严重的缺陷是，当由相应的潜在颜料衍生所述颜料并同时引入到底物上时，会生成有可能爆炸并且有毒的气体。这样，甚至把潜在颜料引入到底物上都可能成本太高，需要特殊的设备和处理方法。

现在发现，某些颜料的碱金属盐（它们很容易制备并且易于水解或者能被促使进行原位水解生成相应的颜料）特别适合于作为尤其用于液态体系如油漆、印刷墨水和木材着色料的潜在颜料。它们特别适合用于制备颜料分散体，并且它们适合用于对高分子质量物质进行着色。引入这样的潜在颜料不需要任何复杂的设备。而且，其不会释放有潜在危险的有机挥发性物质。通过这样原位生成的颜料是自动分散的并且不需要另外的分散设备和/或过程。

因此，本发明涉及式 I 的化合物：



其中，

x 和 y 彼此独立地为 0 至 6 的整数，但 x 和 y 不同时为 0，

A 是二酮吡咯并吡咯，喹吖啶酮，蒽醌，茈，靛蓝，喹啉并酞酮，阴丹酮，异吲哚啉酮，异吲哚啉，二𫫇嗪，偶氮，酞菁，或迫位酮 (perinone) 系列的发色团的基团或基团混合物，这样的基团通过一个或多个氮原子与 x 个基团 D，及通过一个或多个氧原子与 y 个基团 E 结合，所述氮原子和氧原子形成基团 A 的一部分，

各基团 D 或 E 彼此独立地为碱金属。

本发明还涉及通过式 (II) 化合物与强碱金属碱的反应制备式 $A(D)_x(E)_y(I)$ 化合物的方法，



反应在有或无有机溶剂的存在下，于室温到提高的温度下进行。

适合的溶剂的实例为含有1至10个碳原子的伯、仲、或叔醇，例如甲醇，乙醇，正丙醇，异丙醇，正丁醇，仲丁醇，叔丁醇，正戊醇，2-甲基-2-丁醇，2-甲基-2-戊醇，3-甲基-3-戊醇，2-甲基-2-己醇，3-乙基-3-戊醇，2,4,4-三甲基-2-戊醇，或二元醇类如乙二醇或二甘醇；还包括醚如四氢呋喃或二氧六环，或二元醇醚如乙二醇甲醚，乙二醇乙醚，二甘醇单甲醚或二甘醇单乙醚；以及偶极非质子溶剂，如乙腈，苯腈，二甲基甲酰胺，N,N-二甲基乙酰胺，硝基苯，N-甲基吡咯酮；脂族或芳香烃如苯或被烷基、烷氨基或卤素取代的苯，如甲苯，二甲苯，苯甲醚或氯苯；或芳香杂环化合物如吡啶，甲基吡啶或喹啉。也可使用溶剂的混合物。每重量份反应物使用5至20重量份的溶剂是方便的。

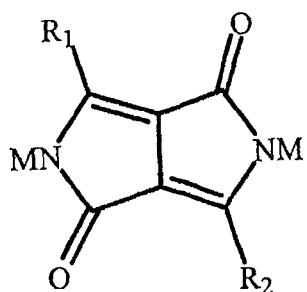
适合的强碱包括碱金属氢氧化物，碱金属如锂，钠和钾，氨基碱金属，碱金属氢化物；特别是衍生于含有1至10个碳原子的伯、仲或叔脂肪醇的碱金属或碱土金属醇盐。也可使用上述碱金属烷醇盐的混合物。优选使用碱金属醇盐和碱金属特别是钠或钾氢氧化物，而醇盐优选衍生自伯、仲或叔醇。特别优选的强碱是，例如，氢氧化钾，甲醇钠，异丙醇钠，叔丁醇钠和叔-戊醇钠。这些碱金属醇盐也可通过相应醇与碱金属的反应原位制备。

如果使用醇化物作为碱，它还可以作为溶液或在同一醇中或在惰性溶剂中的悬浮液使用。此时使用和在反应中生成的醇和/或溶剂可连续地在反应过程中被蒸馏除去从而提供无溶剂的反应条件。

A 优选是二酮吡咯并吡咯，喹吖啶酮，葱醌，茋，靛蓝，喹啉并酞酮，异吲哚啉酮，异吲哚啉，二𫫇嗪，偶氮，或迫位酮系列的发色团的基团。

进一步优选在与x个基团D结合的各氮原子上有至少一个直接相邻或共轭的羰基的衍生物。但是也可能，对于多个或甚至全部基团D和/或E键合到这样的氮或氧原子上。

特别优选的式I化合物是式III的二酮吡咯并吡咯化合物。



III

其中两个 M 均代表碱金属而各 R₁ 和 R₂ 彼此独立地为碳环或杂环芳基。基团 R₁ 和 R₂ 可以不同或相同，但优选相同。作为碳环芳基时，R₁ 和 R₂ 优选是单环至四环基团，最优先单环或二环基团，即，苯基，联苯基或萘基。杂环芳基 R₁ 和 R₂ 优选是单环至三环基团。这些基团可以全部是杂环的或可含有杂环和一个或多个稠合苯环，而氨基可分别既连接到杂环又连接碳环部分上。杂环芳基的实例为：吡啶基，嘧啶基，吡嗪基，三嗪基，呋喃基，吡咯基，噻吩基，喹啉基，苯并咪唑基，喹唑啉基，喹喔啉基，哒嗪基，酞嗪二酮基(phthalazindionyl)，邻苯二酰胺基(phthalamidyl)，异喹啉基(isoquinoliny1)，异噻唑基，吖啶基，吖啶酮基(acridony1)，喹唑啉二酮基(quinazolindionyl)，喹喔啉二酮基(quinoxalindionyl)，苯并𫫇嗪二酮基(benzoxazindionyl)，苯并𫫇嗪酮基(benzoxazinony1)和萘二甲酰亚胺基(naphthalimidy1)。

碳环和杂环芳基均可含有惯例的非水溶性取代基如：

- (1) 卤原子，如，氯，溴或氟原子。
- (2) 优选包含 1 至 18 个，特别是 1 至 12 个，更特别 1 至 8 个，且最优先 1 至 4 个碳原子的支链或非支链烷基。这些烷基可含有非水溶性取代基，如，氟，-OCOR₅，-OR₆，-CONR₇ 或 -CONHR₈，其中 R₅ 和 R₆ 是烷基，芳基如萘基，或苄基或被卤素、烷基或烷氧基取代的苄基，或杂环基；R₇ 和 R₈ 为氢，烷基或被氨基或羟基取代的烷基，或 C₇-C₈ 环烷基，芳基或杂芳基，特别是苯基或被卤素、烷基或烷氧基取代的苯基，或 R₇ 和

R_8 与氮原子一同形成5-或6-元杂环，如吗啉，哌啶或苯邻二甲酰亚胺环。烷基上还可能的取代基为单-或二烷基化的氨基，芳基如萘基或优选苯基或被卤素、烷基或烷氧基取代的苯基，或还有杂环芳基如2-噻吩基，2-苯并噁唑基，2-苯并噻唑基，2-苯并咪唑基，2-苯并咪唑酮基(benzimidazolonyl)，2-、3-、或4-吡啶基，或2-、4-或6-喹啉基。

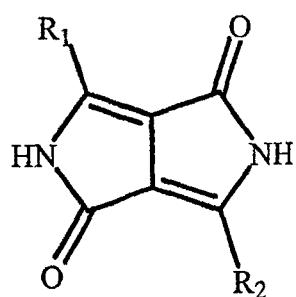
(3) 优选含有1至18个，特别是1至12个，更特别是1至8个，最优先1至4个碳原子的烷氧基。

(4) 氨基。

未取代或取代的烷基的实例为：甲基，乙基，正丙基，异丙基，正丁基，仲丁基，叔丁基，叔戊基，正戊基，正己基，1,1,3,3-四甲基丁基，正庚基，正辛基，壬基，癸基，十一烷基，十二烷基，羟甲基，三氟甲基，三氟乙基，氰甲基，甲氨基羰基甲基，乙羧基甲基或苄基。

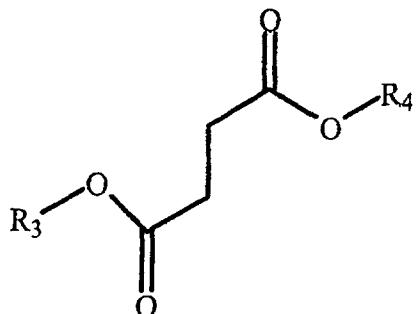
R_1 和 R_2 的优选含义为苯基或被一或二个氟、氯或溴原子或其混合物取代的苯基，被一、二或三个甲氨基或甲基或其与氯原子的混合物取代的苯基，被氰基、被二甲基氨基、被三氟甲基、被2至3个碳原子的烷氨基羰基、被叔丁基、被氰苯基、被乙酰基或被11至14个碳原子的烷基苯甲酰氨基取代的苯基；联苯基；萘基或被甲氨基取代的萘基；蒽基；菲基；吡啶基或被甲基或被戊氧基取代的吡啶基；喹啉基；呋喃基或噻吩基。

除了从相应通式II的优选式IV化合物制备式III化合物的方法之外，



IV

式 III 化合物还可直接本质上通过无溶剂原位合成制备，该方法包括令 1 摩尔式 V 二琥珀酸酯



V

其中各 R_3 和 R_4 彼此独立地为烷基或环烷基或芳基，与至多 2 摩尔如下式的腈反应，

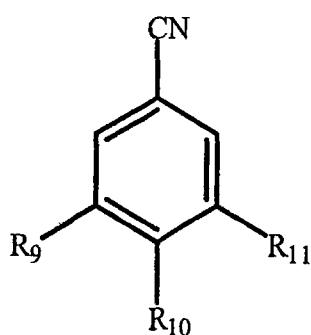


或

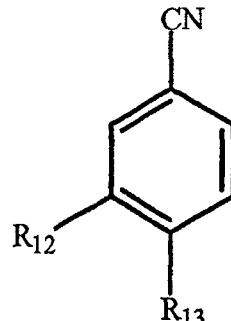


或与 0.1 至 1.9 摩尔式 VI 的腈和 1.9 至 0.1 摩尔式 VII 的腈反应，反应在基本没有任何有机溶剂存在和有强碱存在下，在提高的温度下进行。这一不使用溶剂制备式 IV 颜料的方法是特别优选的。

就此而言，优选使用式 VI 和/或式 VII 的腈，其中 R_1 和 R_2 是未取代的苯基或萘基或含有非水溶性取代基的苯基或萘基。



VIII



IX

特别地，所用原料为式 VIII 的腈，

其中 R_9 , R_{10} 和 R_{11} 各自独立地为氢, 氟, 氯, 溴, 氯基, 三氟甲基, C_1-C_{12} 烷基, C_1-C_{12} 烷氧基, C_1-C_{12} 烷巯基, C_2-C_{13} 烷氧基羰基, C_2-C_{13} 烷酰基氨基, C_1-C_{12} 单烷基氨基, C_2-C_{24} 二烷基氨基或苯氨基, 苯基巯基, 苯氨基羰基, 苯基氨基甲酰基或苯甲酰基氨基, 各自为未取代的或被卤素、 C_1-C_{12} 烷基或 C_1-C_{12} 烷氧基取代, 前提是 R_9 , R_{10} 和 R_{11} 至少一个为氢。

最优先, 所用原料为式 IX 的腈, 其中 R_{12} 和 R_{13} 之一是氯, 溴, C_1-C_4 烷基, 氯基, C_1-C_4 烷氧基, 或苯氨基, 氨基甲酰基或 C_2-C_5 烷基氨基甲酰基, 各自为未取代的或被氯或甲基取代, 或者是未取代或被氯、甲基或甲氧基取代的苯基氨基甲酰基, 而另一个为氢。

用于本发明方法中的二琥珀酸酯 V 可以是二烷基, 二环烷基或二芳基(酯)。琥珀酸二烷基、二环烷基和二芳基酯也可以是不对称的。但是, 优选使用对称的二琥珀酸酯, 最优先对称的琥珀酸二烷基酯。

二琥珀酸酯的实例是琥珀酸二甲酯, 琥珀酸二乙酯, 琥珀酸二丙酯, 琥珀酸二丁酯, 琥珀酸二戊酯, 琥珀酸二己酯, 琥珀酸二庚酯, 琥珀酸二辛酯, 琥珀酸二异丙酯, 琥珀酸二仲丁酯, 琥珀酸二叔丁酯, 琥珀酸二叔戊酯, 琥珀酸二-[1,1-二甲基丁基]酯, 琥珀酸二-[1,1,3,3-四甲基丁基]酯, 琥珀酸二-[1,1-二甲基戊基]酯, 琥珀酸二-[1-甲基 1-乙基丁基]酯, 琥珀酸二-[1,1-二乙基丙基]酯, 琥珀酸二苯基酯, 琥珀酸二[4-甲基苯基]酯, 琥珀酸二-[2-甲基苯基]酯, 琥珀酸二[4-氯苯基]酯, 琥珀酸单乙基-单苯基酯, 和琥珀酸二环己基酯。

二琥珀酸酯 V 和式 VI 或 VII 的腈是已知化合物且可通过已知方法制备。

本发明这一特别的方法在无任何溶剂存在下进行, 温度范围为 70°C 至 200°C, 而优选范围为 80°C 至 140°C。

合成 1,4-二酮-3,6-二苯基吡咯并[3,4-c]吡咯的一个方法, 始于苄腈和溴乙酸乙酯, 在活化的锌-铜偶合物存在下进行, 该方法描述于 Tetrahedron Lett. 1974, 2549-52 中。但是, 获得的收率至今仍不令人满意。

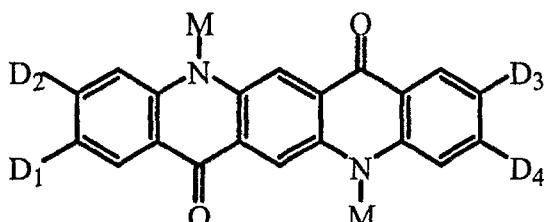
通过以琥珀酸酯和芳香腈作为起始物，在如美国专利 4,579,949 所述特定反应条件下，以实质上更高的收率得到所需的吡咯并[3,4-c]吡咯。但是，该方法需要使用非常特殊的惰性有机溶剂。为得到如该专利所申明的高收率，溶剂除了惰性之外还需要有高的纯度，且尤其是要实质无水。另外，溶剂在用于本方法之后还需要再生以重复使用。呈高纯度且特别是实质无水形式的溶剂再生，使得该方法更为烦复。而且，溶剂的使用也降低了生产能力并需要更高的能源消耗，从而使该方法更不经济。例如，美国专利 4,579,949 还描述了每重量份反应物需使用 5 至 20 重量份的溶剂。基于溶剂的方法其他的缺点还包括环境(VOC)，卫生和安全问题。

因此，本发明提供了一种制备式 III 的 1,4-二酮吡咯并[3,4-c]吡咯的方法，该方法本质上不需要任何有机溶剂，并在强碱存在下于升高的温度下进行，从而减轻了现有的溶剂基方法的所述缺点。本发明还提供呈它们细粉碎的适合的颜料形式的、相应的式 IV 的 1,4-二酮吡咯并[3,4-c]吡咯的制备方法。

不仅以分批的方式，而且以连续的方式实施该方法是完全可能的。当使用含有烷基基团的二琥珀酸酯和衍生自低级醇如甲醇，乙醇，正丙醇，异丙醇或叔丁醇的醇化物时，可能需要从反应介质中连续地除去在反应过程中产生的低级醇以获得更高的收率。

本方法一个更优选的实施方案存在于以不超过化学计量比例使用与二琥珀酸酯进行反应的腈。已经发现，最终产物的收率通常可通过使用相对于腈来说过量的二琥珀酸酯而得到进一步的提高，此时最佳量必须根据各反应物决定，且可以相对于腈所需的化学计量的量过量直到 50%。

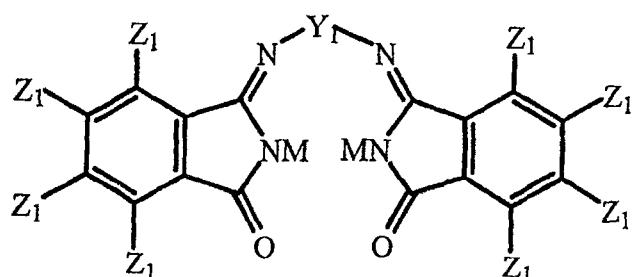
通式 I 进一步优选的化合物是式 X 的喹吖啶酮：



X

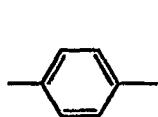
其中 M 的优选含义是碱金属，D₁，D₂，D₃和 D₄为氟、氯或溴原子或其混合物，甲氧基，甲基或其混合物，氨基，二甲基氨基，三氟甲基，叔丁基或乙酰基基团；

式 XI 的异吲哚啉酮

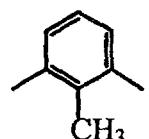


XI

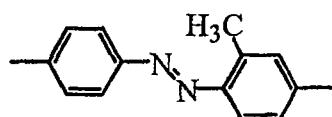
其中 M 为碱金属，优选钠或钾，Z₁为卤素或氢，而 Y 为下式的芳香残基



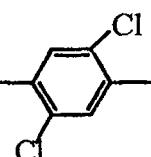
XII



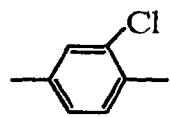
XIII



XIV

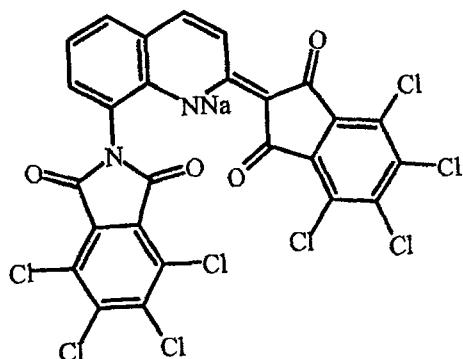


XV



XVI;

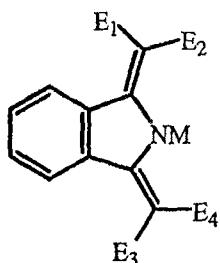
下式的喹啉并酞酮



XVII

；

下式的异吲哚啉



XVIII

其中 E_1 至 E_4 代表 CN, CONH-烷基或 CONH-芳基。 E_1/E_2 和 E_3/E_4 也可为单或多杂环系统或其组合的成员。这样的化合物的实例为如下物质的衍生物: C. I. 颜料黄 139, C. I. 颜料黄 185, C. I. 颜料橙 66, 颜料橙 69, 颜料红 260, 颜料棕 38。

另外, 适于形成式 A(D)_x(E)_y(I) 化合物的式 A(H)_x(H)_y(II) 的进一步化合物为例如:

- a) 偶氮颜料: C. I. 颜料黄 154, C. I. 颜料黄 180, C. I. 颜料黄 181, C. I. 颜料黄 182, C. I. 颜料橙 36, C. I. 颜料橙 62, C. I. 颜料橙 64, C. I. 颜料红 176, C. I. 颜料红 185, C. I. 颜料棕 23;
- b) 芝颜料: C. I. 颜料红 224, C. I. 颜料紫 23;
- c) 位酮颜料: C. I. 颜料橙 43;
- d) 葷醌颜料: C. I. 颜料红 177, C. I. 颜料蓝 60;
- e) 吡唑并喹唑啉酮颜料: C. I. 颜料橙 67, C. I. 颜料红 251;
- f) 酚菁颜料: C. I. 颜料蓝 16;
- g) 杂环颜料: WO 9832800 中所要求保护的噻嗪(THI)颜料和如 DE4442291 中要求保护的苯并咪唑酮-二噁嗪颜料。

本发明还涉及从式 A(H)_x(H)_y(II) 的相应起始粗化合物制备该式的细粉碎颗粒状化合物的方法。

有机颜料, 一种颗粒状有机固体的制备, 通常包括两个加工阶段 (Hugh Smith 于 Pigment Handbook 第 I 卷, 第 414 页, P. Lewis 编, John

Wiley, 1988)。第一个阶段包括相应化学部分的合成，其中产物通常以大结晶形式形成，不适合于颜料应用。在之后的步骤中，初级颗粒被再次粉碎并加工至满足其应用的需要。但是，这样的颜料整理或加工的方法通常非常消耗能源(如湿和干磨)或是高度污染的(如酸糊化或酸膨胀)。还描述了对如异吲哚啉酮的有机颜料，通过它们的碱金属盐在原位进行整理。但是，需要使用大量有机溶剂。而且，该方法还需要使用非常特殊惰性的有机溶剂。除了需要是惰性的之外，溶剂还需要是实质上无水的。另外，溶剂在它们用于所述方法之后需要在分开的过程中进行再生以重新使用。呈实质上无水形式的溶剂，特别是最优先的醇溶剂的再生，使得该方法更为烦复。而且，大量溶剂的使用还降低了生产能力并需要更高的能源消耗，这使得该方法更不经济。

本发明方法的优点在于，在整理阶段使用溶剂不是必须的。而且，如果使用最优先的醇溶剂替代水和/或与水结合使用，它们不需要是无水的，从而使其再生非常容易且经济。得到的最终颜料组合物具有细颗粒大小，同时具有所需的应用性质如优异的分散性，高的色彩强度，高的耐气候性，和高的色彩饱和度。

在一个优选方法中，水或水与伯或仲的混合物被用作水解介质。

也可使用本领域公知的添加剂来控制颜料组合物的粒径。也可能在沉淀结束时在加压下加热最终颜料悬浮液控制颜料组合物的粒径。

根据颜料及水解条件，得到粒径2微米以下的颜料。

当形成所需的晶粒尺寸和形状完成时，加工过的颜料通过过滤分离，压缩饼用水和/或有机溶剂，优选甲醇洗涤，之后水洗并干燥。在酸性条件下过滤可以得到好的结果。

也可使用本领域公知的添加剂控制颜料组合物的粒径。也可能在沉淀结束时在加压下加热最终颜料悬浮液控制颜料组合物的粒径。

本发明的另一个目的是提供颜料分散体，它具有高的稳定性和良好的透明性，以及制备它们的方法。

近来的颜料应用如颜色过滤器和喷墨应用对颜料的色彩度和加工特性提出了严格的要求。颜料需要具有干净的、强的和明亮的色调以

允许大色彩区域的展现。另外，它们还应当不仅能当作单独的颜料使用，还可作为例如三色着色组合的元素使用。从技术应用的角度，证明了应用分散体形式的颜料是有好处的，因为这样就可以避免费力的混合和研磨操作，其代表一个额外的卫生负担。另外，分散体使得着色过程重复性更好，这是因为与粉末形式相比颜料颗粒可以得到更为均匀的分布。

从经济的角度，即便对于传统的应用如印刷墨水，也特别需要使用浓缩的，稳定的分散体，它在运输或储存时就只需要小的空间同时又拥有好的稳定性。

另外，出于生态学的原因和严格的 VOC 法规的考虑，在许多国家中，非常需要水性分散体而非溶剂基分散体。

用作潜在颜料的本发明颜料的碱金属盐特别适合于制备所有这些颜料分散体，典型已知于例如美国专利 No. 6, 302, 953；美国专利 No. 6, 462, 125, 4；美国专利 No. 4, 986, 851；W0 99/01511；W0 03/008510。令人吃惊地，由于碱金属盐颜料在引入时和通过原位水解即自动分散，所以不需要特殊的分散设备如球磨机或拌合机对其进行分散，不像任何现有制备颜料分散体的方法那样。

因此，从美国专利 No.4, 597, 794 和 5, 085, 698 中，制备平均粒径分布为 0.015 至 0.5 微米的细颜料分散体是已知的，它是用加入稳定化聚合物，通过机械粉碎后用选择技术如过滤或离心以除去粗颗粒得到的。这些方法的缺点在于非常耗时且能量集约的研磨过程，这一过程可能持续几天且需要高的磨擦能量。研磨后的产物由于机械应力而具有宽的粒径分布和粗糙的表面。过度大的颜料颗粒，或具有粗糙表面的那些会导致透明性的损失。另一方面，更小的颗粒倾向于形成聚集体，它们在分散过程中通过已知技术，用例如超声波形式的高能输入破碎。更小颗粒聚集倾向的一个后果是它们的絮凝倾向，因此它们的分散体内在地不稳定。

所述缺点通过其他技术只能得到部分缓解，如蒸发方案（见美国专利 No. 5, 030, 669 和 5, 106, 533）或在高压下制备细分散体

(W096/14925)。而且，这些技术需要特殊的设备供它们的应用。

美国专利 No. 6, 211, 347 提供了制备颜料分散体的方法，其包括使含有从 EP-A654 711 中已知的潜在颜料、聚合物和溶剂的混合物进行热、化学或光学处理。因而不能充分解决这种潜在颜料的缺点，特别是它们如上所述用途的缺点。

因此，本发明提供制备颜料分散体的方法，其中所述颜料分散体由颜料、聚合物和/或分散剂、液体介质和任选有机酸碱金属盐组成，该方法包括

1) 向聚合物、液体介质、聚合物和/或分散剂的混合物 A 中掺入式 A(D)_x(E)_y(I) 的化合物，然后任选地添加有机酸，或

2) 任选地向包含式 A(D)_x(E)_y(I) 的化合物、聚合物和/或分散剂以及液体介质的混合物 B 中掺入有机酸，或

3) 同时向含有聚合物和/或分散剂以及液体介质的混合物 C 中掺入式 A(D)_x(E)_y(I) 的化合物和有机酸，或

任何上述步骤的其他交换和组合。

适用于本方法的有机酸为脂族，或芳族聚羧酸或聚磷酸或聚磷酸，各脂肪或芳香部分含有至多 4 个酸基。优选的有机酸是那些除了与颜料的碱金属盐相互作用外，还可同时起到分散和抗微生物剂作用的酸。典型的酸为至多 C18 的脂肪酸，芳香酸如苯甲酸，邻苯二甲酸，对苯二酸，异酞酸，1, 3, 5-苯三酸，和 1, 2, 4, 5-苯四酸；苯，烷基苯，萘和烷基萘磷酸或磷酸。

典型现有技术的液体为水，有机溶剂为脂族 C₁-C₄ 醇，如甲醇，乙醇，正丙醇，异丙醇，正丁醇，叔丁醇，酮如丙酮，甲乙酮，甲基异丁酮或二丙酮醇，及多元醇，纤维素溶剂和卡必醇，如乙二醇，二乙二醇，三乙二醇，甘油，丙二醇，乙二醇单甲醚或单乙醚，丙二醇甲醚，二丙二醇甲醚，三丙二醇甲醚，乙二醇苯醚，丙二醇苯醚，二乙二醇单甲醚或单乙醚，二乙二醇单丁醚，三乙二醇单甲醚或单乙醚，以及 N-甲基-2-吡咯烷酮，2-吡咯烷酮，N, N'-二甲基甲酰胺或 N, N'-二甲基乙酰胺。

但是，该方法特别适合制备水性颜料分散体。

本发明方法制备的细颜料分散体优选拥有 0.02-0.6 微米的平均粒径分布，特别优选 0.03-0.5 微米，且非常特别地优选 0.06-0.4 微米。粒径分布由 Joyce-Loeb1 的转盘离心法测定。

分散体在性质上可以是离子性的或非离子性的，它在不同密度的溶剂中拥有优选的空间取向。水性分散体，例如，包括大分子，该大分子由亲水的头部和疏水的尾部组成，例如，Fluorad FC-170，一种非离子型含氟表面活性剂，得自 3M 公司。（或比如 OLOA. TM. 1200，得自 Chevron Corp., Richfield, Calif., Amoco. TM. 9250，得自 Amoco Chemical Co., Naperville, Ill.）。所得分散体优选含有 20wt%，特别优选 10wt%，且非常特别优选 5wt% 的添加剂，且如果需要的话，包括另外的共溶剂，如环己酮，环戊酮，N,N' -二甲基甲酰胺和二甲亚砜。

用于水性颜料分散体的聚合物优选为由亲水和疏水部分组成的聚合物。前者为可离子化的，并可形成盐，或者是不可离子化的。

聚合物优选为无规，嵌段或接枝聚合物。

聚合物的亲水部分例如由这样的单体形成，所述单体除了如醇，羧基，甲酰胺基，羧酸根(carboxylato)或磺基官能团外，包括硫酸根合、氰酰或羧酸酐基，或醚基如环氧乙烷或环氧丙烷基团，以及还有可聚合的乙烯基或亚乙烯基基团，如丙烯酸或甲基丙烯酸，巴豆基，磺乙基甲基丙烯酸，磺丙基甲基丙烯酸，乙烯基萘基，乙烯基苯基或乙烯基甲苯基基团，衣康酰，如衣康酰单酯，马来酸或马来酰(maleinyl)基团，如马来酸单酯，富马酰，如富马酰单酯，特别是乙烯基安息香酸。单酯为例如衣康酸，马来酸或富马酸单酯。

优选拥有羧基，羧酸酐，磺酸基或硫酸基作为官能团的单体。特别优选羧基和羧酸酐基团，如乙烯基安息香酸或马来酸酐。

形成聚合物疏水部分的单体优选例如选自以下非极性单体，苯乙烯，苯乙烯衍生物，如 C₁-C₄ 烷基取代的苯乙烯，和氯乙烯，乙烯基萘，乙烯基萘衍生物，如 C₁-C₄ 烷基取代的乙烯基萘，乙烯基甲苯，α-

间-, 对-或间-/对-乙烯基甲苯和脂肪族 C₁₂-C₁₈ 烯烃。

优选的疏水非极性单体为例如, 苯乙烯, 乙烯基甲苯和十八碳烯。

选择的共聚物优选具有窄摩尔质量分布 1-2M_w/M_n (其中 M_w 为质量平均, M_n 为数量平均)。

对于无水颜料分散体来说, 可以使用例如丙烯酸酯, 甲基丙烯酸酯, 苯乙烯和乙烯基聚合物。

在特别优选的实施方案中, 使用聚乙烯丁酸酯用于乙醇系分散体, 使用甲基丙烯酸甲酯用于以甲乙酮作为溶剂的分散体, 或使用甲基丙烯酸甲酯与丙烯酸丁酯的共聚物用于以氯仿作为溶剂的颜料分散体。

用于水性颜料分散体的优选聚合物例如由含羧基聚合物, 如苯乙烯, 乙烯基甲苯和乙烯基安息香酸, 或乙烯基安息香酸与非极性单体组成, 以及由苯乙烯和马来酸酐组成或由长链烯烃 (C₁₂-C₁₈) 与马来酸酐的共聚物, 如苯乙烯-马来酸酐, 苯乙烯-乙烯基甲苯-乙烯基安息香酸或十八碳烯-马来酸酐组成。

本发明方法的优选实施方案涉及水性颜料分散体的制备, 制备时从潜在颜料用含有乙烯基安息香酸与非极性单体的共聚物的溶液, 或用含有含羧基聚合物的溶液。

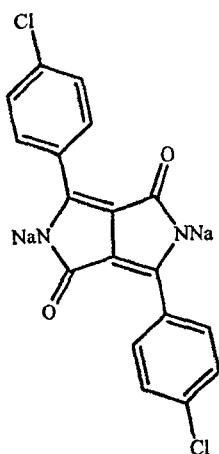
现在跟着一系列实施例以说明本发明。

实施例 1

将 2475 克对-氯苯腈, 2181.6 克琥珀酸二异丙酯和 2869.2 克叔丁醇钠于 20 至 25°C 放置在 (Drais Mannheim Germany) 的 10000ml 的 “All in One Reactor” ® 中。在搅拌和氮气流动下, 将混合物在 60 分钟内加热至 100°C。从 80°C 起反应混合物变得非常稠并最终被转换成糊状物。从 80-85°C 起观察到醇蒸汽的快速形成。温度在 99°C 至 100°C 保持 3 小时, 从而允许异丙醇与叔丁醇的混合物蒸出。反应物料变得脆并最终主要分裂为几乎为半粉末的物质。将反应混合物在 30 分钟内加热到 120°C 并在 120°C 保持 30 分钟。将混合物冷却到 50°C。将物料全部倒入聚乙烯袋中, 该袋紧紧地连接在反应器的出口; 得到

3248 克(理论值的 90%，基于对-氯苯睛)式 XIX 的颜料。大约 200 克(理论值的 5.54%，基于对-氯苯睛)的产物仍保留在反应器中用于下一批次。因此总产量相当于大约 3448 克(理论值的 95.54%，基于对-氯苯睛)。

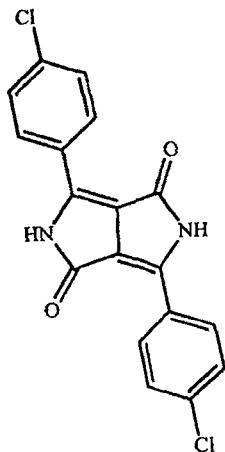
所得产物在搅拌下分散到现有技术的水性油漆系统中时为深红色。



XIX

实施例 2

为了进行水解，将 1000 克实施例 1 的产物于室温下缓慢加入到 7000ml 甲醇与 35 克乙酸的混合物中。然后将混合物加热至回流并在回流温度下保持 2 小时。所得颜料悬浮液在约 50℃ 下过滤，用甲醇和水洗涤至洗出液为无色，并在 80℃ 下真空干燥，得到 845 克(理论值的 95%，基于式 XIX 化合物)式 XX 的纯颜料，

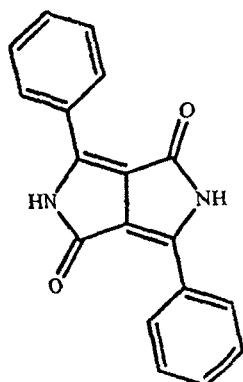


XX

其颜色为 PVC 红。

实施例 3

将 1545 克 苯腈，2242.5 克 琥珀酸二叔丁酯和 3024 克 叔丁醇钾于 20 至 25℃ 放置在 (Drais Mannheim Germany) 的 10000ml 的 “All in One Reactor” ® 中。在搅拌和氮气流动下，将混合物在 60 分钟内加热至 100℃。从 70℃ 起反应混合物变得非常稠并最终被转化成糊状物。从 70-75℃ 起观察到醇蒸汽的快速形成。温度在 99℃ 至 100℃ 保持 3 小时，从而允许叔丁醇被蒸出。反应物料变得脆并最终主要分裂为几乎为半粉末的物质。反应混合物在 30 分钟内加热到 120℃ 并在 120℃ 保持 30 分钟。将混合物冷却到 50℃。将物料全部倒入聚乙烯袋中，该袋紧紧地连接在反应器的出口，然后如实施例 2 那样进行后处理，得到 1840 克 (理论值的 85%，基于 苯腈) 式 XXI 的纯颜料。



XXI

实施例 4

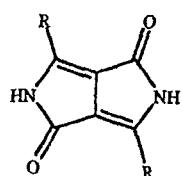
将 2750 克对-氯苯腈和 2950 克异丙醇钠于 20 至 25℃ 放置在 (Drais Mannheim Germany) 的 10000ml 的 “All in One Reactor” ® 中。在搅拌和氮气流动下，将混合物在 60 分钟内加热至 90℃。一达到这一温度，在 145 分钟内通过计量泵加入 2424 克琥珀酸二异丙酯。温度在 98 至 99℃ 恒定保持并使异丙醇被蒸出。温度在 99 至 100℃ 保持 2 小时。将反应混合物在 30 分钟内加热到 120℃ 并在 120℃ 保持 30 分钟。将混合物冷却到 50℃。物料全部倒入聚乙烯袋中，该袋紧紧地连接在反应器的出口；产量为 3490 克 (理论值的约 87%，基于对-氯苯腈) 式 XIX 的化合物。

为了进行水解，将 1000 克上述反应混合物于 80℃ 缓慢加入到 10000ml 水中。所得颜料悬浮液加热至 95℃ 并在 95℃ 保持 2 小时。之后，在约 80℃ 下过滤，用水洗涤至洗出液为无色，并在 80℃ 下真空干燥；得到 872 克 (理论值的 98%，基于式 XIX 化合物) 极细破碎的式 XX 颜料。

然后粗颜料通过用七体积份二甲基甲酰胺在 130℃ 处理 3 小时进行整理。在 100℃ 过滤悬浮液，用等体积加热到 100℃ 的二甲基甲酰胺洗涤然后用 70℃ 的水洗涤。压缩饼在 100℃ 干燥得到亮红色产品。

实施例 5-15

将 2 千摩尔式 R-CN 的腈，其中 R 的意义如表 1 所示，和 3960 克叔戊醇钠于 20 至 25℃下置于 10000ml 浆式干燥器中 (TurbuDry®, Drais Mannheim Germany)。将混合物在氮气下加热至表 1 所示温度。一旦达到这一温度，将 2626ml 琥珀酸二异丙酯通过计量泵加入，加入在连续搅拌下在表 1 所示时间内完成。保持所示温度并允许形成的醇混合物被蒸出。加料完成时，将反应混合物保持在相同温度下 2 小时并如实施例 2 那样进行水解和后处理，以所示收率得到式 XXII 的颜料。



XXII

其中 R 的意义如表 1 所示。

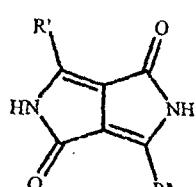
表 1

实施例	R	反应温度 °C	加料时间 (分钟)	基于腈的收率	PVC 色调 (0.1%)
5		98-100	120	81.5	红
6		90-92	130	75.9	红
7		95-97	180	73.2	橙

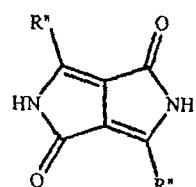
8		105-110	240	62.1	红紫色
9		90-95	100	51.1	黄红色
10		105-110	120	58.3	红
11		107-112	110	61.7	红
12		95-97	90	25.6	橙
13		90-92	60	45.5	红
14		90-95	90	32	红
15		99-100	63	37	红

实施例 16-20

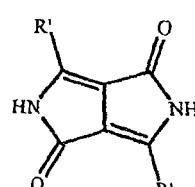
将1千摩尔式R'-CN的腈和1千摩尔式R''-CN的腈，其中R'和R''不同并如表II所述(实施例16-20)，和3.4千摩尔叔戊醇钠于20至25℃下放置在(Drais Mannheim Germany)的10000ml的“All in One Reactor”®中。通过计量泵，在表II所示反应温度下加入1.2千摩尔琥珀酸二异丙酯，加入时间也示于表II中，同时连续地蒸出醇混合物。加料完成时，将混合物在反应温度下保持2小时，并如实施例2那样水解和后处理，得到表2中式XXIII, XXIV和XXV的颜料混合物。



XXIII



XXIV



XXV

表 2

实施 例	R'	R''	反应温 度℃	腈的 %收率	PVC 色调 (0.2%)
16			95-100	69.7	红
17			95-100	57.7	鲜红
18			105-110	39.6	蓝红
19			95-100	82.7	红

20				105-110	67	橙
----	--	--	--	---------	----	---

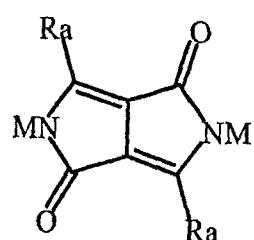
实施例 21

将 1786 克粗二酮吡咯并吡咯颜料 C. I. 颜料红 254, 3000 克叔丁醇和 960 克叔丁醇钠于 30°C 放置在 (Drais Mannheim Germany) 的 10000ml 的 “All in One Reactor” ® 中。在搅拌和氮气流动下，将混合物加热至 80°C 并在 80°C 保持 1 小时。从 50°C 起反应混合物变得非常稠并最终被转化成糊状物。之后，混合物从外部缓慢加热至约 90°C。内部温度达到 85°C 后在冷凝器的出口处施加 800mbar 的真空，然后真空逐渐降低至 50mbar，从而使叔丁醇被蒸出。反应物质变得脆并最终主要分裂为几乎为半粉末的物质。混合物在 90°C 于 50mbar 的真空中再搅拌 30 分钟。将反应混合物冷却到 80°C。物料全部倒入钢桶中得到 1950 克式 XIX 的产品。大约 60 克产物仍保留在反应器中用于下一批次。蒸馏物也用于下一批次。

实施例 22-26

使用相应的市售粗颜料替代实施例 21 中的颜料红 254 和/或用相应摩尔量的叔丁醇钾替代叔丁醇钠，得到以下表 3 所示式 XXVI 的化合物。

表 3



XXVI

实施例	原料	R _a	M	固体颜色
22	颜料红 255		Na	红
23	颜料红 264		Na	蓝红
24	颜料橙 73		Na	橙
25	颜料红 272		K	红
26	颜料红 71		Na	橙

实施例 27

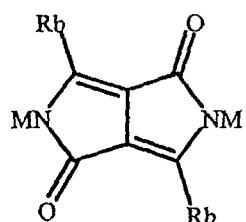
将 1527.4 克琥珀酸二异丙酯，1732.5 克对-氯苯腈和 2013 克叔丁醇钠，于 20-25°C 放置在 (Drais Mannheim Germany) 的 10000ml 的 “All in One Reactor” ® 中。在搅拌和氮气流动下，将混合物加热至 87°C (内部温度)。从 50°C 起反应混合物变得非常稠并最终被转化成糊状物。一旦内部温度达到 87°C，在冷凝器的出口处施加 800mbar 的真空，然后真空逐渐降低至 50mbar，从而使异丙醇与叔丁醇的混合物被蒸出。内部温度首先降低到 75°C 然后等到醇完全蒸出后马上再次升高到 85°C。反应物质变得脆并最终主要分裂为几乎为半粉末的物质。蒸出残留的醇混合物后，反应混合物在 87°C 于 50mbar 的真空下再搅拌 30 分钟。将混合物冷却到 60°C 并将物料全部倒入钢容器中。得到 2950 克实施例 21 的式 XIX 粗化合物，纯度为 81.4% (理论值的约 95%，

基于对-氯苄腈)。

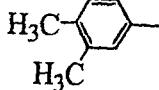
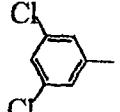
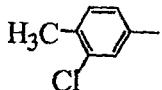
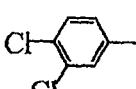
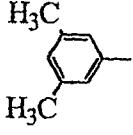
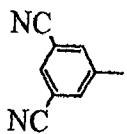
实施例 28-33

使用相应的式 VI 的腈取代实施例 27 中的对-氯苄腈，得到下表 4 的化合物

表 4



XXVII

实施例	R_b	M	固体的颜色
28		Na	红
29		Na	红
30		Na	红
31		Na	红
32		Na	红
33		K	红

实施例 34

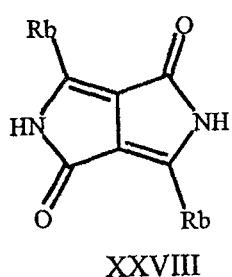
为了进行水解，将 1000 克实施例 27 的式 XIX 粗化合物在室温下

缓慢加入到 7000ml 甲醇与 300 克乙酸的混合物中。然后将混合物加热至回流并在回流温度下保持两小时。所得颜料悬浮液在约 50℃ 过滤，用甲醇与水洗涤至洗出液为无色，然后在 80℃ 下真空干燥，得到 720 克式 XX 的纯颜料。

实施例 35-40

使用实施例 27 中表 4(实施例 28-33)相应的原料，得到表 5 中式 XXVIII 的化合物。

表 5



实施例	原料	R _b	M	固体的颜色
35	实施例 28		Na	橙-红
36	实施例 29		Na	红
37	实施例 30		Na	红
38	实施例 31		Na	橙-红
39	实施例 32		Na	橙-红

40	实施例 33		K	红
----	--------	--	---	---

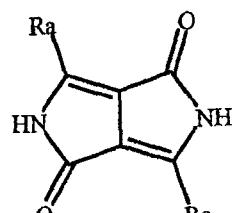
实施例 41

使用实施例 21 中式 XIX 的化合物作为实施例 34 中的原料得到式 XX 的化合物。

实施例 42-46

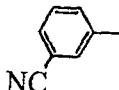
使用表 3 相应的式 XXVI 的化合物作为实施例 34 中的原料，得到式 XXIX 的化合物（表 6）。

表 6



XXIX

实施例	原料	Ra	固体的颜色
42	实施例 22		红
43	实施例 23		蓝红
44	实施例 24		橙
45	实施例 25	30	

46	实施例 26		橙
----	--------	---	---

实施例 47

氮气气氛下，在 500ml 玻璃反应器中装入 150ml 无水叔戊醇。向其中加入 4.6 克 (0.2 摩尔) 钠，将混合物加热至 100-105℃ 并在该温度下保持 12 小时。然后在 80℃ 向所得溶液中加入 20.6 克 (0.15 摩尔) 4-氯苄腈。之后在三小时内于 96℃ 计量加入 20.1 克 (0.01 摩尔) 琥珀酸二异丙酯。让反应中形成的异丙醇与一些叔戊醇在加料过程中一同蒸出。琥珀酸二异丙酯加料完成后，将反应混合物再搅拌 4 小时。之后，将反应混合物转入至 500ml 的圆底烧瓶中而残留的叔戊醇在旋转蒸发仪 (Buechi) 上真空蒸去，得到深红色粉末的式 XIX 化合物。

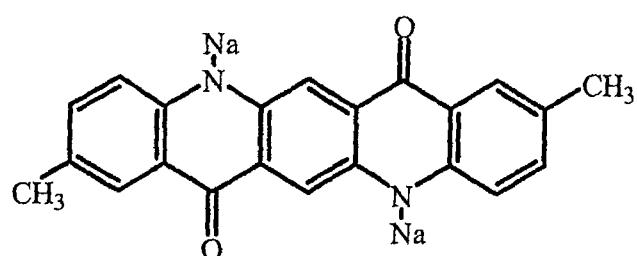
实施例 48

实施例 47 的化合物 XIX 水解成为实施例 34 中所述的式 XX 的化合物。

实施例 49

将 1700 克粗二甲基喹吖啶酮颜料 C.I. 颜料红 122, 3500 克叔丁醇和 960 克叔丁醇钠于 30℃ 放置在 (Drais Mannheim Germany) 的 10000ml 的 “All in One Reactor” ® 中。在搅拌和氮气流动下，将混合物加热至 80℃ 并在 80℃ 保持 3 小时。从 50℃ 起反应混合物变得非常稠并最终被转化成糊状物。之后，将混合物缓慢加热至约 90℃。内部温度达到 85℃ 后在冷凝器的出口处施加 800mbar 的真空，然后真空逐渐降低至 50mbar，从而让叔丁醇被蒸出。内部温度首先降低到 75℃ 然后一旦醇完全蒸出后再升高到 85℃。反应物质变得脆并最终主要分裂为几乎为半粉末的物质。混合物在 85℃ 于 50mbar 的真空下再搅拌 30 分钟。将反应混合物冷却到 60℃。物料全部倒入钢桶中得到 1890

克式 XXX 的产品。



XXX

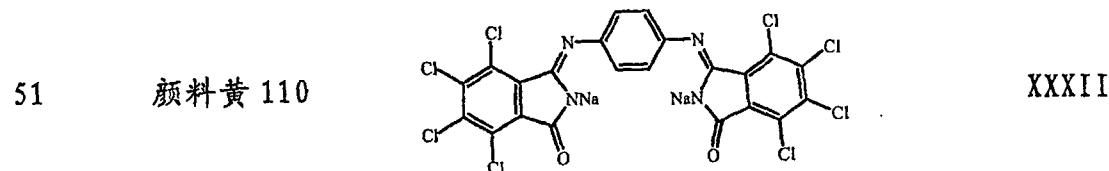
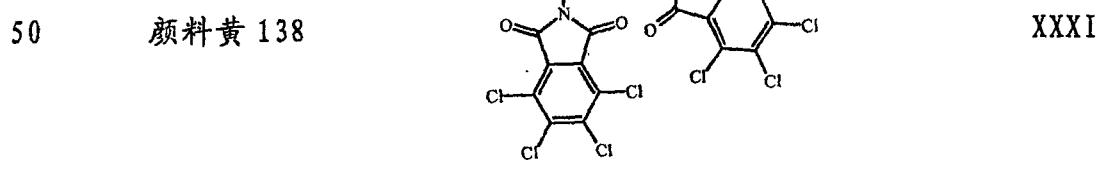
大约 30 克产物仍保留在反应器中用于下一批次。蒸馏物也用于下一批次。

实施例 50-53

从相应的颜料开始，根据实施例 49 所述过程得到表 7 的化合物。

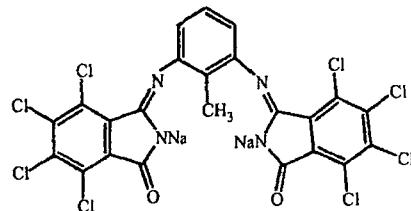
表 7

实施例	原料	产物	式
-----	----	----	---



52

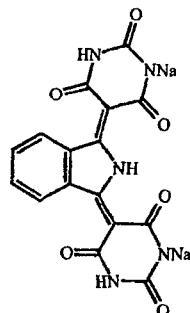
颜料黄 109



XXXIII

53

颜料黄 139



XXXIV

实施例 54

搅拌下向 400ml 水, 1.6 克邻苯二甲酸, 0.7 克 2% (重量百分比) 的表面活性物制质(得自 3M Inc. 的 Fluorad FC-171)溶于二乙二醇中的溶液的混合物中加入 4 克实施例 21 的式 XIX 化合物, 之后加入 10 克十八碳烯-马来酸酐共聚物(MW 50 000, 得自 Scientific Polymer Products Inc.)在 100ml 二噁烷中的溶液。混合后, 在旋转蒸发仪中于减压下蒸出二噁烷, 并将红色分散体浓缩至约 410 克。所得分散体均匀而透明。25℃下粘度为 2.16mPas。几天后, 未观察到沉淀趋势。将一份样品用水稀释 50 倍并用 1mm 样品池测量透射光谱。最大(520nm)处吸收为 1.42, 而在 660nm 处仅为 0.1, 这表明细颗粒具有好的透明性。另外, 电子显微照片表明所有颗粒尺寸低于 0.5 微米。

实施例 55

将 3 克实施例 54 的颜料分散体与 0.75 克 2% (重量百分比) 的溶于二乙二醇中的表面活性物质(得自 3M Inc. 的 Fluorad FC-171)溶液混

合。所得墨水在”Quietjet”(Hewlett-Packard)热喷墨打印机中进行测试，打印机配备了塑料装置以接收墨水。得到明亮、清晰的打印质量，峰值光密度下的表面覆盖度为0.5(该值用分光光度计以反射模式测量，并从纸的反射中减去)。

墨水显示没有渗色或透过通常商用复印纸的趋势。

实施例 56

将10克实施例54的颜料分散体与0.8克2%(重量百分比)的表面活性物质(得自3M Inc.的Fluorad FC-171)和二乙二醇的溶液混合，以及与1.2克二乙二醇，0.5克2-丙醇，0.2克吗啉和0.2克丁基亚砜混合。所得墨水在”QuietJet”(Hewlett-Packard)热喷墨打印机中进行测试，打印机配备了塑料装置以接收墨水。得到明亮、清晰的打印质量，峰值光密度下的表面覆盖度为1.09(该值用分光光度计以反射模式测量，并从纸的反射中减去)。

墨水显示没有渗色或透过通常商用复印纸的趋势。

实施例 57

搅拌下向25份苯乙烯/丙烯酸共聚物丙烯酸酯树脂(例如如WO 03/008510所述)，5份分散剂(C_{13-15} -烷基)-0-(CH_2CH_2O)_{9.5}- CH_2COONa ，15份丙二醇和35份水的混合物中加入20份实施例21的式XIX化合物。然后向所得混合物中加入8份邻苯二甲酸。所得颜料分散体不需要使用如砂磨机进行研磨。

颜料分散体显示出优异的流动性能和储存稳定性。它特别适合用于喷墨应用。

实施例 58

将20份实施例21的式XIX化合物加入如下混合物中：30份丙二醇单甲醚乙酸酯和50份丙烯酸树脂(由甲基丙烯酸，丙烯酸丁酯，苯乙烯，丙烯酸羟乙酯以25/50/15/10的摩尔比进行聚合得到；分子量：

12,000；固含量：30%)和8.3份对苯二酸。从而得到用于颜色过滤器的红基色（例如美国专利6302953没有分散剂）。

实施例 59

在搅拌下将40份实施例21的式XIX化合物加入如下混合物中：7.5份聚草酸苯酯，7.5份 α -甲基- Ω -羟基-聚乙二醇醚(MW 470-530克/摩尔)和45份水，之后加入15.75份1,3,5-苯三酸。所得颜料分散体不需要使用如砂磨机进行研磨。

颜料分散体显示出优异的流动性能和储存稳定性。它特别适合用于建筑涂料的着色。