

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97110216.3

[45]授权公告日 2002年3月6日

[11]授权公告号 CN 1080292C

[22]申请日 1997.4.1 [24]颁证日 2002.3.6

[21]申请号 97110216.3

[30]优先权

[32]1996.4.2 [33]DE [31]19613186.3

[73]专利权人 科莱恩有限公司

地址 联邦德国法兰克福

[72]发明人 M·俄苯 D·施纳特曼 M·伯莫

[56]参考文献

US5491235 1996.2.13 C09B48/00

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 樊卫民

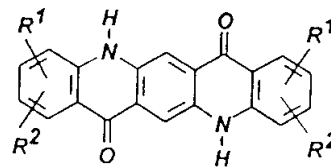
权利要求书 4 页 说明书 26 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 制备喹吖啶酮颜料的方法

[57]摘要

本发明涉及制备基于式(I)线型未取代或取代喹吖啶酮的颜料制品、混晶颜料和颜料的方法

其中取代基 R¹和 R²如说明书所定义,该方法包括:用多磷酸或多磷酸酯使二苯胺基对苯二酸环化,在 110℃或 110℃以上,用水或无机酸水溶液使由环化所得的反应混合物水解,然后直接分离出得到的颜料;或者如果需要加入有机溶剂后,使所得的预制颜料经整理处理,再分离颜料;或者使所得的粗晶态粗颜料进行细分散,然后分离颜料;或者如果需要加入有机溶剂后,使细分散后的预制颜料经整理处理,再分离颜料。

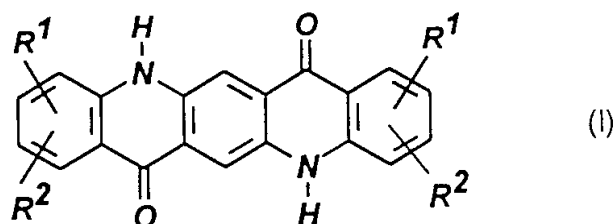


(I)

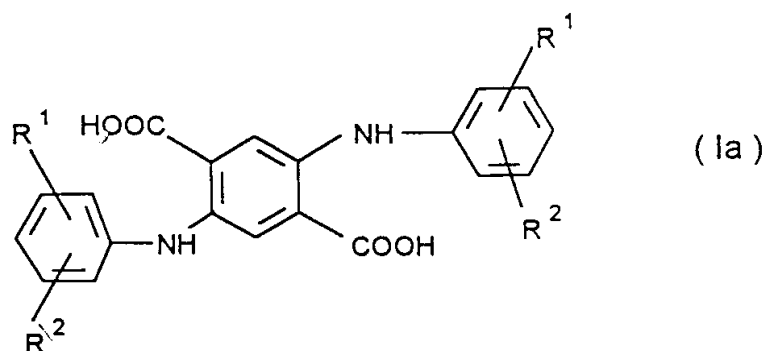
ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1、一种制备基于式(I)的线型未取代或取代喹丫啶酮的颜料制品、混晶颜料或颜料的方法



其中取代基 R^1 和 R^2 相同或不同，它们是氢、氯、溴或氟原子，或是可以被 $C_1 - C_6$ 烷基取代的酰胺基、 $C_1 - C_4$ 烷氧基或 $C_1 - C_4$ 烷基；或是其它芳族的、脂肪族的或杂环的环可以稠合在其上的 $C_6 - C_{10}$ 芳环或苯氧基，该方法包括：用多磷酸或多磷酸酯使下式(Ia)的二苯胺基对苯二酸环化，在 $110^\circ\text{C} - 180^\circ\text{C}$ ，用水或无机酸水溶液使由环化所得到的反应混合物水解，

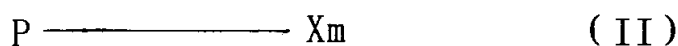


然后直接分离出这样所得到的颜料；或者任选加入有机溶剂后，使所得到的预制颜料经整理处理，再分离颜料；或者使所得到的粗晶态粗颜料进行细分散，然后分离颜料；或者任选加入有机溶剂后，使细分散后所得到的预制颜料经整理处理，再分离颜料。

2、根据权利要求1的方法，其中，在 $80 - 150^\circ\text{C}$ 下，用多磷酸或多磷酸酯

使二苯胺基对苯二酸进行环化。

- 3、根据权利要求1或2的方法，其中，用二苯胺基对苯二酸重量的3-10倍的多磷酸或多磷酸酯进行环化。
- 4、根据权利要求1或2的方法，其中，在135-165℃并加压的条件下，用水或正磷酸水溶液水解环化所得到的反应混合物。
- 5、根据权利要求1或2的方法，其中在静态混合器中水解环化所得到的反应混合物。
- 6、根据权利要求1或2的方法，其中，在方法中任何需要的阶段，加入有机溶剂、表面活性剂和/或颜料分散剂。
- 7、根据权利要求1或2的方法，其中，使水解后得到的粗晶态粗颜料经干或湿研磨。
- 8、根据权利要求7的方法，其中，在液体、水、水-有机或有机介质中，在搅拌球磨机中湿研磨粗晶态粗颜料，该球磨机每升研磨空间的功率密度大于2.5KW，搅拌机的转动速度大于12m/s，颜料受直径小于1mm的研磨介质的作用，直至达到所要求的细分散度为止。
- 9、根据权利要求1或2的方法，其中用链烷醇或羧酰胺整理处理预制颜料。
- 10、根据权利要求1或2的方法，其中预制颜料的整理处理在50-200℃下进行1-24小时。
- 11、根据权利要求1或2的方法，其中，在方法过程中任何需要的时候，加入一种或多种式(II)的颜料分散剂



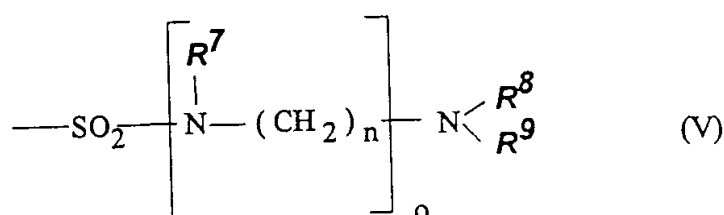
其中

P是式(I)的线型喹吡啶酮的m价基团，其中R¹和R²相同，它们是氢或甲基，X是式(III)的基团或式(IV)的基团



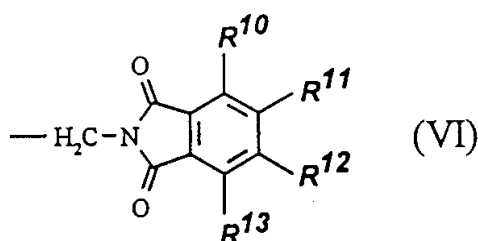
其中

M是氢离子H⁺或r价金属阳离子的当量离子M^{r+}/r，其中在相应的情况下r一致是1、2或3；或具有N⁺R³R⁴R⁵R⁶结构的铵离子，其中取代基R³、R⁴、R⁵和R⁶每一个相互独立是氢原子、C₁-C₃₀烷基、C₂-C₃₀链烯基或C₅-C₃₀环烷基，它们可以被羟基、二(C₁-C₄烷基)氨基、羧基或酰胺基取代；或X是式(V)的基团



其中R⁸和R⁹每一个都相互独立地是氢原子、C₁-C₂₀烷基、C₂-C₂₀链烯基或C₅-C₇环烷基；或其中R⁸和R⁹与相邻的氮原子一起形成脂族或芳族五或六元杂环物系，在每一种情况下，其环上都含有1-3个相同或不同的杂原子，杂原子选自氮、氧或硫；R⁷是氢原子或C₁-C₄烷基，n是1-6的数，o是0或1，或

X是式(VI)的基团



其中R¹⁰、R¹²和R¹³每一个都是氢、氟、氯或溴原子，R¹¹是氢、氟、氯或溴原子或硝基、C₁-C₅烷基、C₁-C₆烷氧基或苯甲酰基氨基；m是1-4的数。

12、根据权利要求11的方法，其中每单位重量的粗颜料、预制颜料或颜料

加入0.1 - 20% 重量的颜料分散剂。

13、根据权利要求1或2的方法，其中，在整理处理之前或之后，加入颜料重量的1 - 20% 重量的过硫酸盐。

说明书

制备喹丫啶酮颜料的方法

本发明涉及对环境特别安全且经济的制备喹丫啶酮颜料的方法。这些颜料包括线型未取代和取代喹丫啶酮颜料以及基于这些颜料的混晶、颜料制品和混合物。

很久以来喹丫啶酮染料就是已知的。在实际应用中，它们的坚牢性和色彩性必须符合高要求。因此，制备方法和细分散方法是非常重要的。可以用两个优选的合成路线来制备喹丫啶酮颜料。其工业规模的制备通过下列方法进行：在有溶剂存在的碱性介质中氧化二氢喹丫啶酮，然后干或湿研磨所得到的粗晶态的粗颜料；或在多磷酸或多磷酸酯中，使2, 5-二苯胺基对苯二酸进行闭环作用，然后进行相改变，并用有机溶剂整理所得到的精细粗颜料。

根据所用的合成路线，可以得到精细的或粗晶态形式的粗颜料。所得到的精细粗颜料在整理处理之前不必进行细分散，而所得到的粗晶态的粗颜料在整理处理之前必须进行细分散。此类细分散方法包括酸糊化、干研磨和湿研磨法。也描述了这些方法的结合。

下列文献中描述了喹丫啶酮颜料、颜料制品和混晶颜料的制备：

GB-A-951 451描述了通过下列步骤制备线型未取代 β -相喹丫啶酮颜料的方法：在多磷酸或多磷酸酯中，使2, 5-二苯胺基对苯二酸进行闭环作用，然后，在冰水中水解后，处理所得到的精细湿粗 α -相颜料。在至少8倍量（相对于粗颜料）的至少5%的碱溶液中进行相改变。精细粗 β -相喹丫啶酮颜料经溶剂整理转变为颜料形式。这伴随形成了大量碱，它污染了废水，并使该方法变得不经济。

US-A-3,257,405描述了通过下列步骤制备线型未取代 β -相喹丫啶酮颜料的方法：在多磷酸中，使2, 5-二苯胺基对苯二酸进行闭环作用，然后，加溶剂分解该反应混合物。这样直接得到 β -相颜料。该方法使用大量的有机溶剂，必须将其从多磷酸/水/溶剂混合物中分离出来并使其再生。这使该方法变得很昂贵且对生态有害。

US - A - 5,491,235描述了通过下列步骤制备线型未取代 β -相喹 γ 啉酮颜料的方法：在多磷酸或多磷酸酯中，使2, 5-二苯胺基对苯二酸进行闭环作用，然后，加溶剂分解该闭环混合物。这样直接得到 β -相颜料。闭环作用在外加铁盐下进行。这导致颜料具有特别深的蓝色。该方法也使用大量的有机溶剂，必须将其从多磷酸/水/溶剂混合物中分离出来并使其再生。因此，该方法也是很昂贵且对生态有害的。

US - A - 5,591,258描述了通过下列步骤制备线型未取代 β -相喹 γ 啉酮颜料的方法：在多磷酸或多磷酸酯中，使2, 5-二苯胺基对苯二酸进行闭环作用，然后，在冰水中水解后，用少量碱和溶剂处理所得到的精细湿粗 α -相颜料，使其转变为 β -相，成为颜料形式。有利的是，在相转变之前，把精细粗 α -相颜料进行分散。相转变必须在碱性介质中用大量溶剂在另外的步骤中进行。此外，溶剂必须再生。这使该方法变得很昂贵。这些颜料的色彩性质不完全符合要求。

GB - A - 1,002,641描述了通过下列步骤制备线型未取代 γ -相喹 γ 啉酮颜料的方法：在多磷酸中，使2, 5-二苯胺基对苯二酸进行闭环作用，然后，在冰水中水解。然后用碱水处理这样所得粗喹 γ 啉酮，分离出中性含水浆，再将其在加压及120 - 200 $^{\circ}$ C的条件下加热。由于进行两步整理处理，因此该方法费用高。坚牢性不符合当今的需要，尤其是在透明颜料的情况下。

US - A - 3,256,285描述了通过下列步骤改进线型取代喹 γ 啉酮的颜料性质的方法：在多磷酸中，使取代的二苯胺基对苯二酸进行闭环作用，然后，在加压和高温下水解后，用溶剂整理所得到的湿精细粗颜料。该方法使用大量溶剂，而溶剂必须再生，因此使该方法花费很高。

US专利3,160,510描述了通过下列步骤制备喹 γ 啉酮混晶颜料的方法：用盐干研磨粗颜料混合物，然后用溶剂处理分离出的研磨料或用硫酸使颜料混合物再沉淀，然后用溶剂处理精细干燥粗颜料。该方法导致形成了大量盐或稀硫酸，必须将它们进行回收。这使该方法变得不经济。

US - A - 4,310,359描述了基于含有氨磺酰基和羧酰胺基喹 γ 啉酮化合物的颜料制品的制备。

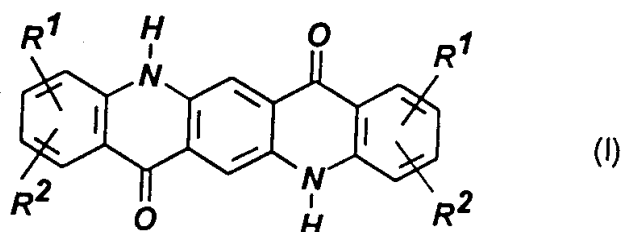
US - A - 4,455,173描述了喹 γ 啉酮颜料制品的制备，即在少量无机

盐的存在下，研磨粗颜料和颜料分散剂，然后在有机溶剂中滚动研磨。该方法费用非常高，因为该方法包括两步研磨过程。溶剂研磨导致形成大量的溶剂，必须将它们再生。

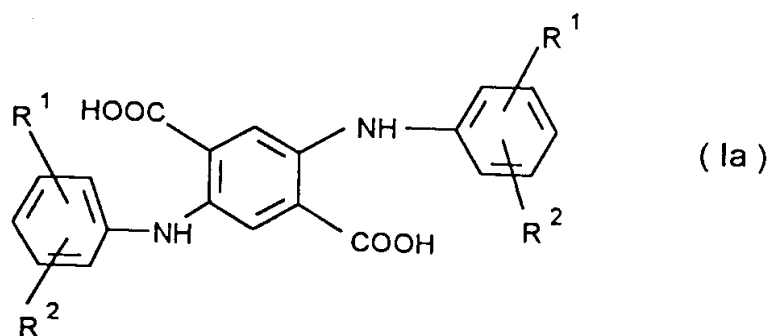
本发明的目的是提供对环境安全且费用低的制备喹丫啶酮颜料的方法，该方法克服了现有技术的缺陷。

我们发现，通过下列方法可以令人吃惊地制备出具有极好色彩和流变性的喹丫啶酮颜料，并且产率和纯度都很高：使在多磷酸或多磷酸酯中二苯胺基对苯二酸环化所得到的闭环混合物进行高温水解。

本发明提供制备基于式 (I) 的线型未取代或取代喹丫啶酮的颜料制品、混晶颜料和颜料的方法



其中取代基 R^1 和 R^2 相同或不同，它们是氢、氯、溴或氟原子，或是可以被 $C_1 - C_6$ 烷基取代的酰胺基、 $C_1 - C_4$ 烷氧基或 $C_1 - C_4$ 烷基；或是其它的芳族的、脂肪族的或杂环的环可以稠合在其上的 $C_6 - C_{10}$ 芳环或苯氧基，该方法包括：用多磷酸或多磷酸酯使下式 (Ia) 的二苯胺基对苯二酸环化，在 110°C 或 110°C 以上，用水或无机酸水溶液使由环化所得到的反应混合物水解，



然后直接分离出这样所得到的颜料；或者任选地加入有机溶剂后，使所得到的预制颜料经整理处理，再分离颜料；或者使所得到的粗晶态粗颜料进行细分散，然后分离颜料；或者任选地加入有机溶剂后，使细分散后所得到的预制颜料经整理处理，再分离颜料。

基团 R^1 和 R^2 优选为氢、甲基、氯、酰胺基或它们的结合。

用于环化反应的闭环剂的多磷酸或多磷酸酯其用量一般为二苯胺基对苯二酸重量的3-10倍，优选3-5倍。多磷酸或多磷酸酯的 P_2O_5 含量是80-85%重量，它相当于110-120%的磷酸当量。可能使用更多量的闭环剂，但通常不需要这样。闭环温度是80-150℃，优选120-140℃。

环化反应时间一般为0.5-24小时，优选1-2小时。

在110℃或110℃以上，优选110-180℃，特别优选135-165℃及加压的条件下，用水或稀磷酸使环化后所得到的反应混合物水解。这样得到的水解产物或者直接作为颜料，或者作为预制颜料（精细粗颜料），或者作为粗晶态粗颜料。水解后，以常规方法把颜料分离出来。预制颜料或粗颜料必须经另外的后处理。如果需要中间分离后，在50-200℃下，加入或不加入溶剂使预制颜料进行热后处理，除去溶剂后再分离。通过机械方式使粗晶态粗颜料进行细分散，以常规方法分离出这样得到的颜料，或者如果需要中间分离后，在50-200℃下，加入或不加入溶剂使这样得到的预制颜料经整理处理，除去溶剂后再分离。

可以通过干或湿研磨进行细分散。优选高输入能量进行湿研磨，因为以该方式，粗颜料不必干燥。

本发明的方法巧妙地把水解，如果需要还有相转变和整理结合起来。可以多相存在的颜料例如未取代线型喹丫啉酮可以直接转变为色彩上有价值的 β -相，而不需要另外的相转变步骤。

适当地选择二苯胺基对苯二酸、闭环作用的条件、高温水解和处理条件，在高温水解后可以直接产出有用的颜料；或者首先产出预制颜料，然后得在高温下使其经整理处理；或者首先产出粗晶态粗颜料，然后得通过机械方式使其进行细分散，然后使其直接转变为有用的颜料形式，或整理处理后再转变为有用的颜料形式。

为了改进色彩性和得到特定的色彩效果，可以在方法过程中任何所需要的阶段加入溶剂、颜料分散剂、表面活性剂、消泡剂、补充剂或其他添加剂。另外，可以使用使用添加剂的混合物。可以一次加入所有的添加剂，或分几批加入。可以在闭环之前、过程中或之后加入，可以在高温水解、研磨和整理处理的过程中加入，或者在分离的过程中或之后加入。该加入的最佳时间通过导向试验确定。

用于水解的试剂是水或稀无机酸，优选稀正磷酸。为了水解，在加压下把环化混合物计量加入 110°C 或 110°C 以上的水或稀无机酸溶液中。但是，加入的顺序也可以反过来。高温水解可以连续进行，或间断地进行。有利地是在静止混合器中连续地进行。一般使用2-10倍（相对多磷酸或多磷酸酯）的水或稀磷酸。该相对量可以在较宽的范围内改变。水解持续的时间取决于所测定的闭环的熔合速度。

闭环和水解可在加入溶剂、表面活性剂和颜料分散剂的条件下进行。在反应条件下这些添加剂必须稳定。有利的是使水解的闭环混合物再经高温（优选 $120-150^{\circ}\text{C}$ ）0.5-24小时，优选0.5-5小时。

通过干或湿研磨进行细分散。所有间歇和连续的振动式或辊式研磨机都适合干研磨，所有间歇和连续的搅拌球磨机、辊式研磨机、振动式研磨机和捏和机都适合湿研磨。为了湿研磨，把直接得到的粗颜料分散体，或者中间分离后得到的湿滤饼，或者干燥的粗晶态粗颜料用水稀释至适合湿研磨的稠度。所用的研磨介质包括直径为0.2-20mm的氧化锆、混合氧化锆、氧化铝、钢或石英球。搅拌球磨机特别适合。对于湿研磨，高研磨效率是有利的。适合所需效率的搅拌球磨机的例子是，球磨机被设计成以间歇或连续的方式操作的，它们包括一个水平或垂直结构的研磨空间，该研磨空间是圆柱形或空心圆柱形的，可以在每升研磨空间大于2.5KW的比功率密度下操作该球磨机，其研磨介质的直径小于1mm，搅拌器的转动速度大于12m/s。结构设计确保高研磨能传递给研磨料。适当的研磨条件必须通过预先的试验确定。研磨优选在水介质中在碱性PH范围内进行。也可以在加入少量有机溶剂的水介质中形成均匀混合物进行，优选有机溶剂高达10%重量（相对全部研磨料）。另外，研磨也可以在有机介质中进行。

研磨料中的颜料浓度取决于悬浮液的流变性，有利的是该浓度不大

于研磨料悬浮液的30%重量，优选5-30%重量，尤其是5-20%重量。合适的无机碱包括氢氧化钠溶液、氢氧化钾溶液、碳酸钠、碳酸钾、氢氧化钙和氨。也可以使用所述碱的混合物。

除了液相和粗颜料外，研磨料也可以含有颜料分散剂、阳离子、阴离子或非离子表面活性剂、消泡剂和添加剂。

研磨在0-100℃下进行，有利的是在10-60℃下进行，优选在20-50℃下进行。

研磨时间取决于特定应用领域的细度要求，例如涂料、印刷或塑料领域。研磨料在搅拌球磨机中的停留时间取决于所需要的细度，一般是5-150分钟。已证明有利的是研磨时间为5-45分钟，优选10-30分钟。在研磨过程中，所用的粗颜料相保持不被损伤。研磨后，粗颜料以颜料或预制颜料的悬浮液形式存在。

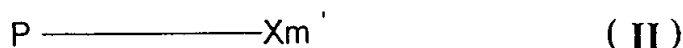
把高温水解后或细分散后所得到的预制颜料在含水悬浮液中进行整理处理，如果需要可以加入有机溶剂后再处理。在整理处理过程中要控制的条件主要取决于所要求的颜料性质，每一种情况下，所控制的条件都与这些性质相适应。通常把预制颜料悬浮液在适当的介质中在50-200℃（如果需要可以加压）加热1-24小时。一般用于该处理的悬浮液是在湿研磨后不进行研磨料中间分离的情况下得到的。所加入的溶剂量可以在宽的范围内变化。优选，溶剂量与预制颜料的重量相同至高达预制颜料重量的5倍。在水介质、水-有机介质或有机介质中的热处理在50-150℃下进行优选1-6小时。结束整理后，可以通过蒸馏回收用于该处理的溶剂，并循环使用。通过利用各种可利用的可能性，根据预定的目的，可能把通过本发明的方法得到的预制颜料转变为更遮盖或更透明的形式，或转变为不同的相，这可以通过选择溶剂的类型及其浓度、通过选择温度和整理处理的持续时间来控制。

为了得到特定的色彩效果，在整理之前或之后，有利的是在除去溶剂之后，优选在60-100℃下，用过硫酸盐进行处理。可以加入1-20%重量（相对颜料）过硫酸盐进行该处理。过硫酸盐可以以固体的形式加入，或以碱性水溶液形式加入。用过硫酸盐氧化的耗碱量可以在氧化之前或氧化过程中加入碱来补偿。

适合该氧化作用的化合物包括过硫酸钠、过硫酸钾和过硫酸铵。

可以用于本发明方法的表面活性剂的离子包括阳离子、阴离子和非离子表面活性剂，优选脂肪酸牛黄酸 (fatty acid taurides)、脂肪酸肌氨酸 (fatty acid sarcosides)、脂肪醇聚乙二醇醚、脂肪醇聚乙二醇酯、烷基聚乙二醇醚硫酸酯、烷基酚聚乙二醇醚、烷基磺酸及其盐、烷基苯磺酸及其盐和烷基酚聚乙二醇醚硫酸酯。

优选用于本发明方法的颜料分散剂是式 (II) 的化合物



其中

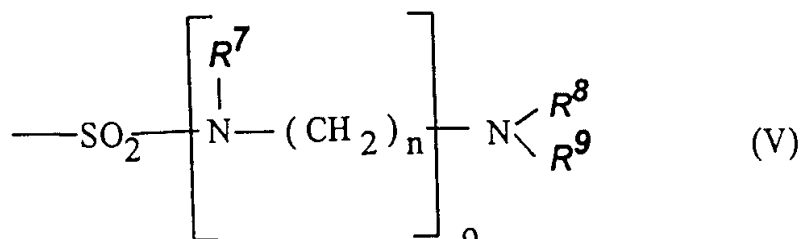
P是式 (I) 线型喹吡啉酮的m价基团，其中R¹和R²相同，它们是氢或甲基，X是式 (III) 的基团或式 (IV) 的基团



其中

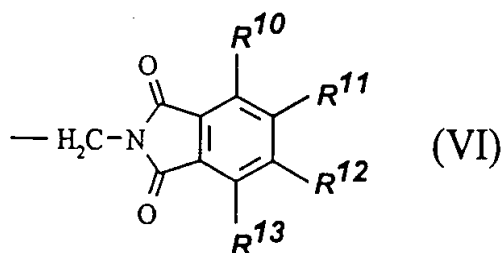
M是氢离子H⁺或r价金属阳离子的当量离子M^{r+}/r，其中在相应的情况下r一致地是1、2或3，例如Li¹⁺、Na¹⁺、K¹⁺、Mg²⁺、Ca²⁺、Sr²⁺、Ba²⁺、Mn²⁺、Cu²⁺、Ni²⁺、Cd²⁺、Co²⁺、Zn²⁺、Fe²⁺、Al³⁺、Cr³⁺、或Fe³⁺；或具有N⁺R³R⁴R⁵R⁶结构的铵离子，其中取代基R³、R⁴、R⁵和R⁶每一个相互独立是氢原子、C₁-C₃₀烷基、C₂-C₃₀链烯基或C₅-C₃₀环烷基（它们可以被羟基、二（C₁-C₄烷基）氨基、羧基或酰胺基取代），

或X是式 (V) 的基团



其中 R^8 和 R^9 每一个都相互独立地是氢原子、 $C_1 - C_{20}$ 烷基、 $C_2 - C_{20}$ 链烯基或 $C_5 - C_7$ 环烷基；或其中 R^8 和 R^9 与相邻的氮原子一起形成脂族或芳族五或六元杂环物系，在每一种情况下，其环上都含有1-3个相同或不同的杂原子，杂原子选自氮、氧或硫； R^7 是氢原子或 $C_1 - C_4$ 烷基， n 是1-6的数， o 是0或1，

或X是式(VI)的基团



其中 R^{10} 、 R^{12} 和 R^{13} 每一个都是氢、氟、氯或溴原子， R^{11} 是氢、氟、氯或溴原子或硝基、 $C_1 - C_5$ 烷基、 $C_1 - C_6$ 烷氧基或苯甲酰基氨基； m 是1-4的数。

优选式(II)的颜料分散剂，其中P是未取代的线型喹吡啶酮基，X是苯二甲酰亚氨基亚甲基或氨基磺酰基。

有利的是每单位重量的颜料、预制颜料或粗颜料加入0.1-20%重量，优选3-10%重量的颜料分散剂。

合适的有机溶剂的例子包括：脂环烃例如环己烷； $C_1 - C_{18}$ 链烷醇和脂环醇例如甲醇、乙醇、正或异丙醇、正或异丁醇、叔丁醇、戊醇、己醇、环己醇； $C_1 - C_5$ 二烷基酮或环酮例如丙酮、二乙基酮、甲基异丁基酮、甲基乙基酮或环己酮；醚、二元醇醚例如乙二醇和丙二醇的单甲基醚或单乙基醚、丁基乙二醇、乙基二甘醇或甲氧基丁醇；芳烃例如甲苯、二甲苯或乙基苯；环醚例如四氢呋喃；氯化芳烃例如氯苯、邻二氯苯、1, 2, 4-三氯苯或溴苯；取代芳族化物例如苯甲酸、硝基苯、或酚；脂族羧酰胺例如甲酰胺、或二甲基甲酰胺；环羧酰胺例如N-甲基吡咯烷酮；羧酸 $C_1 - C_4$ 烷基酯例如甲酸丁酯、乙酸乙酯或丙酸丙酯、 $C_1 - C_4$ 二醇羧酸酯， $C_1 - C_4$

烷基邻苯二甲酸酯和苯甲酸酯例如苯甲酸乙酯；杂环碱例如吡啶、喹啉、吗啉或甲基吡啶；和二甲亚砷和四氢噻吩砷。

优选的有机溶剂是链烷醇，尤其是乙醇、丙醇、丁醇和戊醇；脂肪族羧酰胺例如甲酰胺或二甲基甲酰胺；环羧酰胺，尤其是N-甲基吡咯烷酮；芳烃例如甲苯、二甲苯或乙基苯；氯化芳烃例如氯苯、邻二氯苯。

已证明用本发明的方法制备颜料特别经济且对环境无害，因为高温水解产出的产物可以直接作为颜料，或产出粗晶态粗颜料，在没有溶剂存在下通过机械细分方法可以将其转变为颜料形式。因此，就未取代线型 β -相喹丫啶酮颜料而论，在大量碱和溶剂存在下附加的相转变步骤可以被省略。

本发明的方法只用少量的化学药品和溶剂，然后它们可以被进一步加工，或完全可以再生，因此避免了废物处理问题。粗颜料的湿研磨避免了由于形成粉尘而引起的空气污染。

令人吃惊和意想不到的，就未取代的线型喹丫啶酮颜料而论，闭环混合物的高温水解直接得到 β -相，而根据US-A-5,491,235的资料，只有使用水可稀释溶剂，任选加入少量水，才能得到 β -相颜料。根据其中所给出的资料，甚至当溶剂中的水含量低至50%时，得到的是相混合物，而不是纯 β -相。高温水解后得到的颜料、颜料制品和混晶颜料具有低水解温度下制备的颜料所达不到的流变性和色彩性。

本发明可得到的颜料其特征是具有极好的色彩和流变性，尤其是具有高絮凝稳定性，易分散性、良好的光泽特性和高着色强度。

根据本发明制备的颜料可以用于染色天然或合成的高分子量有机材料。

可以用所述颜料染色的高分子量有机材料例如包括纤维素醚和纤维素酯，例如乙基纤维素、硝基纤维素、乙酸纤维素或丁酸纤维素；天然树脂或合成树脂如聚合树脂或缩合树脂，例如氨基树脂、尤其是尿素树脂和三聚氰胺/甲醛树脂、醇酸树脂、丙烯酸树脂、酚醛树脂；聚碳酸酯、聚烯烃，例如聚苯乙烯、聚氯乙烯、聚乙烯、聚丙烯、聚丙烯睛、聚丙烯酸酯、聚酰胺、聚氨酯或聚酯、橡胶、酪蛋白、聚硅氧烷和硅氧烷树脂、它们各自或混合物。

无论所述的高分子量有机化合物是以塑料组合物、熔融物或纺纱溶液、涂料、混合物、漆或印刷油墨的形式存在都不重要。根据预定的目的，有利的是以混合物或制品或分散体的形式使用本发明所得到的颜料。本发明颜料的用量优选为被染色的高分子量有机物的0.1 - 10%。

从大量已知涂料中选出一一种基于中油醇酸树脂和丁醇醚化三聚氰胺树脂的含芳族化合物的醇酸三聚氰胺树脂涂料 (AM)、基于乙酰丁酸纤维素和三聚氰胺树脂的聚酯涂料 (PE) 和基于聚氨酯 (PUR) 的水基涂料，用于评价本发明制备的颜料在涂料方面的性质。

增塑聚氯乙烯 (PVC) 和聚烯烃 (PO) 选自大量的已知塑料，用于评价本发明制备的颜料在塑料方面的性质。

基于硝基纤维素的照相凹版印刷体系 (NC printing) 选自大量的已知印刷体系，用于评价本发明制备的颜料在印刷方面的性质。

按照DIN55986确定着色强度和色调。

分散后研磨料的流变性 (研磨料流变性) 按照下列五个等级评价

- 5 稀液体
- 4 液体
- 3 粘滞液体
- 2 稍固化
- 1 固化

把研磨料稀释至最终的颜料浓度后，用Erichsen的Rossmann viscospatula, model 301评价粘度。

按照DIN 67530 (ASTMD 523) 用Byk-Mallinckrodt制造的“多光泽”光泽仪，在流延膜上以20度角进行光泽测定。

根据本发明制备的颜料适合用作电子照相调色剂和显影剂的着色剂，例如一或二组分粉末调色剂 (也称作一或二组分显影剂)、磁调色剂、液体调色剂、聚合调色剂和其他特定的调色剂

(L.B.Schein, "Electrophotography and Development Physics" (电子照相和显影物理学), Springer Series in Electrophysics 14, Springer Verlag, 2nd edition, 1992)。典型的调色剂粘合剂是聚合、加聚和缩聚树脂，例如苯乙烯、苯乙烯/丙烯酸酯、苯乙烯/丁二烯、丙烯酸酯、聚酯和酚/环氧

树脂、聚砜、聚氨酯，它们各自或混合物；和聚乙烯和聚丙烯，另外这些树脂可以含有其他成分，例如电荷控制剂、蜡或流动控制剂，或可以事后与这些组分混合。

另外，根据本发明制备的颜料适合用作粉料和粉末涂料，尤其是粉末涂料的着色剂，该涂料可以通过摩擦起电或电动喷涂涂敷，可以用于例如金属、木头、塑料、玻璃、陶瓷、混凝土、纺织材料、纸或橡胶制品的表面涂敷（J.F. Hughes, "Electrostatics Powder Coating"（静电粉末涂料）Research Study Press, John Wiley & Sons, 1984）。所用的粉末涂料树脂一般是环氧树脂、含有羧基和羟基的聚酯树脂、聚氨酯和丙烯酸树脂，以及通常的固化剂。也可以使用这些树脂的混合物。因此，例如环氧树脂通常与含羧基和羟基的聚酯树脂一起使用。典型固化剂组分（取决于树脂）的例子是酸酐、咪唑和双氰胺及其衍生物，封端异氰酸酯、二酰基氨基甲酸酯、酚醛树脂和三聚氰胺树脂、异氰脲酸三缩水甘油酯、噁唑啉和二羧酸。

根据本发明制备的颜料也适合用作水和非水基喷墨油墨和油墨（通过热熔法起作用的）的着色剂。

通过X射线光谱（ CuK_α 辐射）确定粗颜料、预制颜料、颜料、混晶颜料和颜料制品的晶相。

在上文和下面的实施例中，每一种情况下份和百分数都是重量份和重量百分数。

α -相喹丫啶酮颜料是衍射角为6.12、12.36、13.94、25.59和27.94(2theta)的颜料。 β -相喹丫啶酮颜料是衍射角为5.65、11.64、15.89和26.99(2theta)的颜料。EP-A-0,655,485示出了这些X射线衍射图的照片。 γ -相喹丫啶酮颜料是衍射角为6.35、13.62、23.69和26.25(2theta)的颜料。

实施例1

把705.9份含有84.3% P_2O_5 的多磷酸定量地加入到高压釜中。然后在80-90℃下边搅拌边加入141.2份2,5-二苯胺基对苯二酸，并把所得到的混合物在125℃下加热1小时，在此期间发生形成喹丫啶酮的闭环作用。然后把反应混合物定量转入第二高压釜中，在140℃和密封容器所达到的压力并搅拌的条件下，用1700份13.9%的正磷酸水溶液使其水解。这将使温度升

至170℃。在170℃下把混合物搅拌0.5小时。然后将其冷却到60℃，抽吸过滤出所得到的颜料，用水洗至中性，并在80℃下干燥。

这样得到126.5份颜料（C.I.颜料紫19，β-相，含微量α-相）。如果反应混合物在低于110℃下水解，得到主要以α-相存在的预制颜料。

该颜料在PVC和聚烯烃上产生强着色。其分散性非常好，耐渗色性极好。在AM涂料中，它可以产生高着色强度的遮盖涂层。流变等级是5，粘度是4.0s。

实施例2

把708.1份含有83.5% P₂O₅的多磷酸定量地加入到高压釜中。然后在80-90℃下边搅拌边加入141.6份2,5-二苯胺基对苯二酸，并把所得到的混合物在125℃下加热1小时，在此期间发生形成喹吡啶酮的闭环作用。然后把反应混合物定量转入第二高压釜中，在140℃、加压并搅拌的条件下，用1700份13.9%的正磷酸水溶液使其水解。这将使温度升至170℃。把混合物冷却到155℃，并在155℃下把混合物搅拌0.5小时。然后将其冷却到60℃，抽吸过滤出颜料，用水洗至中性，并在80℃下干燥。

这样得到126.9份颜料（C.I.颜料紫19，β-相，含微量α-相）。在AM涂料中，它可以产生高着色强度的遮盖涂层。流变等级是4-5，粘度是3.9s。

实施例3

把375份含有84.0% P₂O₅的多磷酸甲基酯定量地加入到高压釜中。然后在80-90℃下边搅拌边加入75份2,5-二苯胺基对苯二酸，并把所得到的混合物在125℃下加热1小时，在此期间发生形成喹吡啶酮的闭环作用。然后把反应混合物定量转入第二高压釜中，在140℃和密封容器所达到的压力并搅拌的条件下，用2250份30%的磷酸使其水解。这将使温度升至155℃。在155℃下把混合物搅拌0.5小时。然后将其冷却到60℃，抽吸过滤出颜料，用水洗至中性，并在80℃下干燥。

这样得到67.2份颜料（C.I.颜料紫19，β-相，含微量α-相）。在AM涂料中，它可以产生高着色强度的透明涂层。流变等级是3，粘度是4.2s。

实施例4

把375份含有85.0% P₂O₅的多磷酸定量地加入到高压釜中。然后在80

- 90℃下边搅拌边加入75.0份2, 5-二苯胺基对苯二酸和4.2份式(II)的颜料分散剂, 并把所得到的混合物在125℃下加热1小时, 在此期间发生形成喹丫啶酮的闭环作用。在该式(II)中, P是线型未取代喹丫啶酮基团, X是苯二甲酰亚氨基亚甲基(VI), 其中R¹⁰、R¹¹、R¹²和R¹³每一个都是氢原子, m是1.7。然后把反应混合物定量转入第二高压釜中, 在140℃和密封容器所达到的压力并搅拌的条件下, 用2250份30%的磷酸使其水解。这将使温度升至155℃。在155℃下把混合物搅拌0.5小时。然后将其冷却到60℃, 抽吸过滤出颜料制品, 用水洗至中性, 并在80℃下干燥。

这样得到71.4份颜料制品(C.I.颜料紫19, β-相, 含微量α-相)。在AM涂料中, 它可以产生高着色强度的透明涂层。流变等级是5, 粘度是3.9s。

实施例5

把375份含有85.0% P₂O₅的多磷酸定量地加入到高压釜中。然后在80-90℃下边搅拌边加入75.0份2, 5-二苯胺基对苯二酸和4.2份式(II)的颜料分散剂, 并把所得到的混合物在125℃下加热1小时, 在此期间发生形成喹丫啶酮的闭环作用。在该式(II)中, P是线型未取代喹丫啶酮基团, X是苯二甲酰亚氨基亚甲基(VI), 其中R¹⁰、R¹¹、R¹²和R¹³每一个都是氢原子, m是1.7。然后把反应混合物定量转入第二高压釜中, 在140℃和密封容器所达到的压力并搅拌的条件下, 用2250份30%的磷酸使其水解。这将使温度升至155℃。在155℃下把混合物搅拌0.5小时。然后将其冷却到60℃, 抽吸过滤出颜料制品, 用水洗至中性, 并在80℃下干燥。

这样得到71.4份颜料制品(C.I.颜料紫19, β-相, 含微量α-相)。

机械方式把28.5份颜料制品与1.5份式(II)的颜料分散剂混合。在该式(II)中, P是线型未取代喹丫啶酮基团, X是氨磺酰基(V), 其中R⁷是氢原子, R⁸和R⁹每一个都是乙基, n是3.0, o是1.0, m是2.0。

这样得到的颜料制品在AM涂料中可以产生高着色强度的透明涂层。流变等级是5, 粘度是3.9s, 光泽测定值是79。

实施例6

把250份含有85.0% P₂O₅的多磷酸定量地加入到高压釜中。然后在80-90℃下边搅拌边加入50份2, 5-二苯胺基对苯二酸, 并把所得到的

混合物在125℃下加热1小时，在此期间发生形成喹丫啶酮的闭环作用。然后在直径为14.6mm的Kenics KMR型静态混合器（供应厂商：

H.Ott, Neckargmund, Germany）中，在140℃和加压下，以每小时120体积份的通过量，用20%的磷酸使反应混合物水解，磷酸的加入速度是每小时480体积份。在该过程中温度升至166℃。把水解混合物在高压釜中冷却到100℃，并在该温度下把混合物搅拌1小时。然后将其冷却到60℃，抽吸过滤出颜料，用水洗至中性，并在80℃下干燥。

这样得到44.3份颜料（C.I.颜料紫19，β-相，含微量α-相）。在AM涂料中，它可以产生高着色强度的透明涂层。流变等级是5，粘度是3.9s。

实施例7

把375份含有85.0% P₂O₅的多磷酸定量地加入到高压釜中。然后在80-90℃下边搅拌边加入75份2,5-二苯胺基对苯二酸，并把所得到的混合物在125℃下加热1小时，在此期间发生形成喹丫啶酮的闭环作用。然后把反应混合物定量转入第二高压釜中，在140℃、加压并搅拌的条件下，用2250份水将其水解。这将使温度升至155℃。在155℃下把混合物搅拌1小时。然后将其冷却到60℃，抽吸过滤出粗颜料，用水洗至中性，并在80℃下干燥。

这样得到67.2份粗晶态粗颜料（粗颜料紫19，β-相）。把含有77份1%氢氧化钠溶液、6.3份粗晶态粗颜料（β-相）和0.32份式（II）的颜料分散剂的悬浮液定量地加入到搅拌球磨机中（制造者：Draiswerke GmbH, Mannheim, Germany），该球磨机中已加入了336份直径为0.3-0.4mm的混合氧化锆小球作为研磨介质。在该式（II）中，P是线型未取代喹丫啶酮基团，X是氨磺酰基（V），其中R⁷是氢原子，R⁸和R⁹每一个都是乙基，n是3.0，o是1.0，m是2.0。在25℃下，搅拌器的转动速度为15.6m/s，比功率密度为每升研磨空间3.1kW的条件下研磨15分钟。然后通过筛分从研磨介质中除去研磨料悬浮液，用水漂洗研磨介质，抽吸过滤合并的研磨料悬浮液，用水洗涤，并在80℃下干燥。

这样得到6.3份颜料制品（C.I.颜料紫19，β-相）。在AM涂料中，它可以产生高着色强度的透明涂层。流变等级是5，粘度是3.8s。光泽测定值是79。

实施例8

把772.3份含有85.0% P_2O_5 的多磷酸定量地加入到高压釜中。然后在80 - 90℃下边搅拌边加入154.5份2, 5-二苯胺基对苯二酸, 并把所得到的混合物在125℃下加热1小时, 在此期间发生形成喹丫啶酮的闭环作用。然后把反应混合物定量转入第二高压釜中, 在140℃、加压并搅拌的条件下, 用2120份13.9%的磷酸将其水解。这将使温度升至172℃。把混合物冷却到155℃, 在该温度下把混合物搅拌0.5小时。然后将其冷却到60℃, 抽吸过滤出粗颜料, 用水洗至中性, 并在80℃下干燥。

这样得到138.4份粗晶态粗颜料(粗颜料紫19, β -相)。

把含有77份1%氢氧化钠溶液和6.4份粗晶态粗颜料(β -相)的悬浮液定量地加入到搅拌球磨机中(制造者: Draiswerke GmbH, Mannheim, Germany), 该球磨机中已加入了336份直径为0.3-0.4mm的混合氧化锆小球作为研磨介质。在25℃下, 搅拌器的转动速度为15.6m/s, 比功率密度为每升研磨空间3.1kW的条件下研磨15分钟。然后通过筛分从研磨介质中除去研磨料悬浮液, 用水漂洗研磨介质, 抽吸过滤合并的研磨料悬浮液, 用水洗涤, 并在80℃下干燥。

这样得到28.4份颜料滤饼, 颜料含量: 22.5% (β -相)。

为了进行整理, 把滤饼加入到41.5份水和3.3份异丁醇中, 再加入0.65份98%的氢氧化钠。把混合物加热至沸腾, 并在沸腾温度下搅拌3小时, 然后蒸馏出异丁醇直到蒸馏头达到100℃为止。冷却到60℃后, 抽吸过滤出粗颜料, 用水洗至中性, 并在80℃下干燥。这样得到6.1份颜料(C.I.颜料紫19, β -相)。

在PVC和聚烯烃中, 该颜料可以产生高着色强度的着色。其分散性非常好, 耐渗色性极佳。

实施例9

把772.3份含有85.0% P_2O_5 的多磷酸定量地加入到高压釜中。然后在80 - 90℃下边搅拌边加入154.5份2, 5-二苯胺基对苯二酸, 并把所得到的混合物在125℃下加热1小时, 在此期间发生形成喹丫啶酮的闭环作用。然后把反应混合物定量转入第二高压釜中, 在140℃、加压并搅拌的条件下, 用2120份13.9%的磷酸将其水解。这将使温度升至172℃。把混合物冷却到150

℃，在该温度下把混合物搅拌0.5小时。然后将其冷却到60℃，抽吸过滤出粗颜料，用水洗至中性，并在80℃下干燥。

这样得到138.4份粗晶态β-相粗颜料。

喹丫啶酮含量的确定：在低于10℃下，把10份上述制备的粗颜料加入到200份浓硫酸中并溶解。然后在1小时内滴加入56份水。然后把混合物在80℃下加热3小时。将其冷却到25℃，抽吸过滤出沉淀，用75%的硫酸洗涤至流出物清澈为止，再洗至中性，并在80℃下干燥。

这样得到9.75份纯喹丫啶酮，因此所得到的喹丫啶酮的纯度为97.5%。

把含有77份1%氢氧化钠溶液、6.4份粗晶态粗颜料(β-相)和0.32份式(II)的颜料分散剂的悬浮液定量地加入到搅拌球磨机中(制造者：Draiswerke GmbH, Mannheim, Germany)，该球磨机中已加入了336份直径为0.3-0.4mm的混合氧化锆小球作为研磨介质。在该式(II)中，P是线型未取代喹丫啶酮基团，X是氨磺酰基(V)，其中R⁷是氢原子，R⁸和R⁹每一个都是乙基，n是3.0，o是1.0，m是2.0。在25℃下，搅拌器的转动速度为15.6m/s，比功率密度为每升研磨空间3.1kW的条件下研磨15分钟。然后通过筛分从研磨介质中除去研磨料悬浮液，用水漂洗研磨介质，抽吸过滤合并的研磨料悬浮液，用水洗涤，并在80℃下干燥。

这样得到6.5份颜料制品(C.I.颜料紫19, β-相)。在AM涂料中，它可以产生高着色强度的透明涂层。流变等级是5，粘度是3.0s。光泽测定值是79。

在PE涂料中，它可以产生高着色强度的透明涂层。流变等级是3，粘度是2.9s。

在NC印刷中，它可以产生高着色强度和高光泽的透明印刷。

实施例10

把424份含有85.0% P₂O₅的多磷酸定量地加入到高压釜中。然后在80-90℃下边搅拌边加入84.8份2,5-二苯胺基对苯二酸，并把所得到的混合物在125℃下加热1小时，在此期间发生形成喹丫啶酮的闭环作用。然后把反应混合物定量转入第二高压釜中，在140℃、加压并搅拌的条件下，用2250

份30%的磷酸将其水解。这将使温度升至157℃。把混合物冷却到145℃，并在145℃下把混合物搅拌5小时。然后将其冷却到60℃，抽吸过滤出粗颜料，用水洗至中性，并在80℃下干燥。

这样得到76.0份粗晶态粗β-相颜料。把含有100份1%氢氧化钠溶液、6.4份粗晶态粗颜料(β-相)和0.32份式(II)的颜料分散剂的悬浮液定量地加入到搅拌球磨机中(制造者: Draiswerke GmbH, Mannheim, Germany), 该球磨机中已加入了336份直径为0.3-0.4mm的混合氧化锆小球作为研磨介质。在该式(II)中, P是线型未取代喹丫啉酮基团, X是氨磺酰基(V), 其中R⁷是氢原子, R⁸和R⁹每一个都是乙基, n是3.0, o是1.0, m是2.0。在25℃下, 搅拌器的转动速度为15.6m/s, 比功率密度为每升研磨空间3.1kW的条件下研磨15分钟。然后通过筛分从研磨介质中除去研磨料悬浮液, 用水漂洗研磨介质, 抽吸过滤合并的研磨料悬浮液, 用水洗涤, 并在80℃下干燥。

这样得到6.0份颜料制品(C.I.颜料紫19, β-相)。在AM涂料中, 它可以产生高着色强度的透明涂层。流变等级是5, 粘度是3.0s。

实施例11

把392.8份含有85.0% P₂O₅的多磷酸定量地加入到高压釜中。然后在80-90℃下边搅拌边加入78.6份2, 5-二苯胺基对苯二酸和4.2份式(II)的颜料分散剂, 并把所得到的混合物在125℃下加热1小时, 在此期间发生形成喹丫啉酮的闭环作用。在该式(II)中, P是线型未取代喹丫啉酮基团, X是磺酸基(IV), 其中M是氢离子, m是1.7。然后把反应混合物定量转入第二高压釜中, 在140℃、加压并搅拌的条件下, 用2250份30%的磷酸将其水解。这将使温度升至155℃。在155℃下把混合物搅拌0.5小时。然后将其冷却到60℃, 抽吸过滤出预制颜料制品, 用水洗涤。

这样得到351.2份预制颜料制品(滤饼, 颜料含量: 20.1%, 含微量α-相的β-相)。

为了进行整理, 把100份滤饼加入到100份水中, 再加入60份85%的异丁醇和含有0.67份带有18个H₂O的硫酸铝和10份水的溶液。加入1份10%的硫酸使PH为1-2。把混合物加热至沸腾, 并在沸腾温度下搅拌3小时, 然

后蒸馏出异丁醇直到蒸馏头达到100℃为止。冷却到60℃后，抽吸过滤出颜料制品，用水洗至中性，并在80℃下干燥。

这样得到20.7份颜料制品（C.I.颜料紫19，β-相）。该颜料制品含有式（II）的颜料分散剂，在该式（II）中，P是线型未取代喹丫啶酮基团，X是磺酸基（IV），其中M是铝离子，m是1.7。在AM涂料中，该颜料可以产生高着色强度的涂层。流变等级是5，粘度是3.3”。

实施例12

把392.8份含有85.0% P₂O₅的多磷酸定量地加入到高压釜中。然后在80-90℃下边搅拌边加入78.6份2,5-二苯胺基对苯二酸和4.2份式（II）的颜料分散剂，并把所得到的混合物在125℃下加热1小时，在此期间发生形成喹丫啶酮的闭环作用。在该式（II）中，P是线型未取代喹丫啶酮基团，X是磺酸基（IV），其中M是氢离子，m是1.7。然后把反应混合物定量转入第二高压釜中，在140℃、加压并搅拌的条件下，用2250份30%的磷酸将其水解。这将使温度升至155℃。在155℃下把混合物搅拌0.5小时。然后将其冷却到60℃，抽吸过滤出预制颜料制品，用水洗涤至中性。

这样得到351.2份滤饼形式的20.1%的预制颜料制品（含微量α-相的β-相）。

为了进行整理，把100份该滤饼加入到100份水中，再加入60份85%的异丁醇和含有1.33份主要由松香胺组成的天然树脂、1.33份98%的甲酸和20份水的溶液。把混合物加热至沸腾，并在沸腾温度下搅拌3小时，然后蒸馏出异丁醇直到蒸馏头达到100℃为止。冷却到60℃后，抽吸过滤出颜料制品，用水洗至中性，并在80℃下干燥。

这样得到21.5份颜料制品（C.I.颜料紫19，β-相）。该颜料制品含有式（II）的颜料分散剂，在该式（II）中，P是线型未取代喹丫啶酮基团，X是磺酸基（IV），其中M是基于主要由松香胺组成的天然树脂的脂环族取代的铵基，m是1.7。在AM涂料中，该颜料可以产生高着色强度的涂层。流变等级是5，粘度是3.4”。

实施例13

把383份含有85.0% P_2O_5 的多磷酸定量地加入到高压釜中。然后在80-90℃下边搅拌边加入76.6份2,5-二苯胺基对苯二酸,并把所得到的混合物在125℃下加热1小时,在此期间发生形成喹丫啶酮的闭环作用。然后把反应混合物定量转入第二高压釜中,在155℃、加压并搅拌的条件下,用2250份30%的磷酸和80份异戊醇将其水解。这将使温度升至170℃。把混合物冷却到155℃,并在该温度下把混合物搅拌0.5小时。然后将其冷却到90℃,加热蒸馏出异戊醇直到蒸馏头达到100℃为止。把混合物冷却到60℃,抽吸过滤出粗颜料,用水洗至中性,并在80℃下干燥。

这样得到68.7份粗晶态粗 β -相颜料。把含有100份水、6.4份粗晶态粗颜料(β -相)和0.32份式(II)的颜料分散剂的悬浮液定量地加入到搅拌球磨机中(制造者: Draiswerke GmbH, Mannheim, Germany),该球磨机中已加入了336份直径为0.3-0.4mm的混合氧化锆小球作为研磨介质。在该式(II)中,P是线型未取代喹丫啶酮基团,X是氨磺酰基(V),其中 R^7 是氢原子, R^8 和 R^9 每一个都是乙基,n是3.0,o是1.0,m是2.0。在25℃下,搅拌器的转动速度为15.6m/s,比功率密度为每升研磨空间3.1kW的条件下研磨15分钟。然后通过筛分从研磨介质中除去研磨料悬浮液,用水漂洗研磨介质,抽吸过滤合并的研磨料悬浮液,用水洗涤,并在80℃下干燥。

这样得到5.9份颜料制品(C.I.颜料紫19, β -相)。在AM涂料中,它可以产生高着色强度的涂层。流变等级是5,粘度是2.8''。

实施例14

把385份含有85.0% P_2O_5 的多磷酸定量地加入到高压釜中。然后在80-90℃下边搅拌边加入77.0份2,5-二苯胺基对苯二酸,并把所得到的混合物在125℃下加热1小时,在此期间发生形成喹丫啶酮的闭环作用。然后把反应混合物定量转入第二高压釜中,在140℃、加压并搅拌的条件下,用2250份30%的磷酸和2.7份65%的烷基磺酸盐(在水中)将其水解。这将使温度升至155℃。在155℃下把混合物搅拌0.5小时。然后将其冷却到60℃,抽吸过滤出粗颜料,用水洗至中性,并在80℃下干燥。

这样得到69.0份粗晶态表面处理的粗 β -相颜料。

把含有95份水、5份100%异丁醇和6.4份粗晶态粗颜料(β -相)的悬

浮液定量地加入到搅拌球磨机中（制造者：Draiswerke GmbH, Mannheim, Germany），该球磨机中已加入了336份直径为0.3-0.4mm的混合氧化锆小球作为研磨介质。在25℃下，搅拌器的转动速度为15.6m/s，比功率密度为每升研磨空间3.1kW的条件下研磨15分钟。然后通过筛分从研磨介质中除去研磨料悬浮液，用水漂洗研磨介质。加热直至蒸馏头达100℃以从化合的研磨料悬浮液中蒸馏出异丁醇，冷却至60℃，抽吸过滤出表面处理的颜料，用水洗涤，并在80℃下干燥。

这样得到6.3份表面处理的颜料（C.I.颜料紫19，β-相）。在AM涂料中，该颜料可以产生高着色强度的透明涂层。流变等级是5，粘度是4.4”。

实施例15

把427.5份含有85.0% P₂O₅的多磷酸定量地加入到高压釜中。然后在80-90℃下边搅拌边加入85.5份2,5-二苯胺基对苯二酸，并把所得到的混合物在125℃下加热1小时，在此期间发生形成喹丫啶酮的闭环作用。然后把反应混合物定量转入第二高压釜中，在140℃、加压并搅拌的条件下，用2250份30%的磷酸将其水解。这将使温度升至155℃。在该温度下把混合物搅拌0.5小时。然后将其冷却到60℃，抽吸过滤出粗颜料，用水洗至中性，并在80℃下干燥。

这样得到398.2份粗颜料滤饼，颜料含量：19.2%，β-相。把含有65份水、0.9份98%的氢氧化钠和33.3份粗晶态粗颜料（颜料含量：19.2%，β-相）的悬浮液定量地加入到搅拌球磨机中（制造者：Draiswerke GmbH, Mannheim, Germany），该球磨机中已加入了336份直径为0.3-0.4mm的混合氧化锆小球作为研磨介质。在25℃下，搅拌器的转动速度为15.6m/s，比功率密度为每升研磨空间3.1kW的条件下研磨15分钟。然后通过筛分从研磨介质中除去研磨料悬浮液。

这样得到96份研磨料悬浮液形式的预制颜料制品（颜料含量：6.4%，β-相）。

为了进行整理，把6.0份正丁醇加入到该研磨料悬浮液中。把混合物加热至沸腾，并在沸腾温度下搅拌3小时，然后蒸馏出正丁醇直到蒸馏头温度达到100℃为止。冷却到60℃后，抽吸过滤出颜料，用水洗至中性，并在80

℃下干燥。

这样得到5.2份颜料（C.I.颜料紫19，β-相）。在PUR涂料中，该颜料可以产生高着色强度的透明涂层。

实施例16

把772.3份含有83.5% P_2O_5 的多磷酸定量地加入到高压釜中。然后在80-90℃下边搅拌边加入154.5份2,5-二苯胺基对苯二酸，并把所得到的混合物在125℃下加热1小时，在此期间发生形成喹吡啶酮的闭环作用。然后把反应混合物定量转入第二高压釜中，在140℃、加压并搅拌的条件下，用2120份13.9%的磷酸将其水解。这将使温度升至172℃。把混合物冷却到155℃，在该温度下把混合物搅拌0.5小时。然后将其冷却到60℃，抽吸过滤出粗颜料，用水洗至中性，并在80℃下干燥。

这样得到138.4份粗晶态粗β-相颜料。

把含有25.0份粗晶态粗颜料（β-相）和0.75份二甲苯的混合物加入不锈钢容器中，该容器的55%体积已装入了3370份直径为10mm的不锈钢球作为研磨介质。在辊道载物台上以75%临界转动速度进行研磨48小时。然后通过筛分从研磨介质中分离出研磨料。把研磨料搅拌在220份水中，蒸馏出二甲苯直到蒸馏头达到100℃为止。把混合物冷却到60℃，抽吸过滤出颜料，用水洗涤，并在80℃下干燥。

这样得到21.3份颜料（C.I.颜料紫19，β-相）。在AM涂料中，该颜料可以产生遮盖涂层。

实施例17

把337.6份含有81.3% P_2O_5 的多磷酸定量地加入到高压釜中。然后在80-90℃下边搅拌边加入67.5份2,5-二苯胺基对苯二酸，并把所得到的混合物在125℃下加热1小时，在此期间发生形成喹吡啶酮的闭环作用。然后把反应混合物定量转入第二高压釜中，在130℃、加压并搅拌的条件下，用2250份30%的磷酸将其水解。这将使温度升至145℃。在145℃下把混合物搅拌0.5小时。然后将其冷却到60℃，抽吸过滤出预制颜料，用水洗涤至中性并在80℃干燥。

这样得到343.8份预制颜料滤饼，颜料含量：17.6%，它是 α -相和 β -相的混合物。如果上述反应混合物在更低的温度下水解，将得到 α -相的预制颜料。

为了进行整理，把170.5份预制颜料滤饼放在搅拌器中，然后加入159.5份水、3.0份98%的氢氧化钠和90份异丁醇，把混合物在压力下加热至150℃，并在该温度下搅拌5小时，然后将其冷却到90℃，再蒸馏出异丁醇直到蒸馏头达到100℃为止。然后把混合物冷却到90℃，在该温度下加入含有8.0份水和0.44份过硫酸钠的溶液。将所得到的悬浮液在90℃下搅拌1小时。然后，将其冷却到60℃，抽吸过滤出颜料，用水洗至中性，并在80℃下干燥。

这样得到27.7份颜料（C.I.颜料紫19， β -相）。在AM涂料中，该颜料可以产生高着色强度的透明涂层。流变等级是4-5，粘度是3.8”。由于加入过硫酸钠的结果，与不加过硫酸钠溶液所制备的相同颜料相比，该颜料产生更深的纯色涂层，并更显蓝光色。

实施例18

把710份含有83.0% P_2O_5 的多磷酸定量地加入到高压釜中。然后在80-90℃下边搅拌边加入142份2,5-二苯胺基对苯二酸，并把所得到的混合物在125℃下加热1小时，在此期间发生形成喹吡啶酮的闭环作用。然后把反应混合物定量转入第二高压釜中，在140℃、加压并搅拌的条件下，用1700份13.9%的磷酸将其水解。这将使温度升至170℃。把混合物冷却到150，在该温度下把混合物搅拌0.5小时。然后将其冷却到60℃，抽吸过滤出预制颜料，用水洗涤至中性。

这样得到649.9份预制颜料滤饼，颜料含量：19.6%，含少量 α -相的 β -相。

为了进行整理，把204.1份预制颜料滤饼放在搅拌器中，然后加入345.2份水和41.5份33%的氢氧化钠溶液，把混合物在压力下加热至150℃，并在该温度下搅拌5小时，然后将其冷却到90℃，加入36.5份96.5%的乙醇，把所得到的混合物加热至沸腾，并保持2小时。然后将其冷却到60℃，加入8.2份10%的烷基酚聚乙二醇醚硫酸酯水溶液。把混合物在60℃下搅拌2小时。然后加入34.9份31%的盐酸将PH调到2，把所得到的混合物在60℃下搅拌1

小时，抽吸过滤出表面处理的颜料，用水洗至中性，并在80℃下干燥。

这样得到34.7份表面处理的颜料（C.I.颜料紫19，β-相）。在AM涂料中，该颜料可以产生高着色强度的涂层。流变等级是4-5，粘度是3.8”。

实施例19

把429份含有85.0% P₂O₅的多磷酸定量地加入到高压釜中。然后在80-90℃下边搅拌边加入76.9份2, 5-二苯胺基对苯二酸，并把所得的混合物在125℃下加热1小时，在此期间发生形成喹丫啶酮的闭环作用。然后把反应混合物定量转入第二高压釜中，在110℃、加压并搅拌的条件下，用2250份30%的磷酸将其水解。这将使温度升至125℃。在125℃下把混合物搅拌0.5小时。然后将其冷却到60℃，抽吸过滤出预制颜料，用水洗涤至中性。

这样得到395.8份预制颜料滤饼，颜料含量：19.4%，含少量β-相的α-相。

为了进行整理，把51.5份19.4%的预制颜料滤饼加入到200份N-甲基吡咯烷酮中并搅拌，然后把混合物加热至125℃，并在该温度下将其搅拌2小时，蒸馏出水。然后将混合物冷却到25℃，抽吸过滤出颜料，用水洗至无N-甲基吡咯烷酮为止，并在80℃下干燥。

这样得到9.45份颜料（C.I.颜料紫19，γ-相）。在AM涂料中，该颜料可以产生高着色强度的涂层。流变等级是3-4，粘度是4.4”。

实施例20

把367.3份含有85.0% P₂O₅的多磷酸定量地加入到高压釜中。然后在80-90℃下边搅拌边加入73.5份2, 5-二(4-甲苯氨基)-对苯二酸，并把所得的混合物在125℃下加热1小时，在此期间发生形成喹丫啶酮的闭环作用。然后把反应混合物定量转入第二高压釜中，在140℃、加压并搅拌的条件下，用2250份30%的磷酸和100份二甲苯将其水解。这将使温度升至155℃。在该温度下把混合物搅拌0.5小时。然后将其冷却到90℃，再蒸馏出二甲苯直到蒸馏头温度达到100℃为止。把混合物冷却到60℃，抽吸过滤出颜料，用水洗涤至中性，并在80℃下干燥。

这样得到66.4份颜料 (C.I. 颜料红122)。

通过机械方式把28.5份颜料与1.5份式 (II) 的颜料分散剂混合。在该式 (II) 中, P是线型未取代喹丫啉酮基团, X是氨磺酰基 (V), 其中R⁷是氢原子, R⁸和R⁹每一个都是乙基, n是3.0, o是1.0, m是2.0。这样得到的颜料制品在AM涂料中可以产生高着色强度的非常透明的涂层。流变等级是5, 粘度是3.8s。

实施例21

把369.5份含有85.0% P₂O₅的多磷酸定量地加入到高压釜中。然后在80-90℃下边搅拌边加入18.6份2,5-二苯胺基对苯二酸和55.3份2,5-二(4-甲苯氨基)-对苯二酸, 并把所得的混合物在125℃下加热1小时, 在此期间发生形成喹丫啉酮的闭环作用。然后把反应混合物定量转入第二高压釜中, 在140℃、加压并搅拌的条件下, 用2250份30%的磷酸和100份氯苯将其水解。这将使温度升至155℃。在155℃下把混合物搅拌0.5小时。然后将其冷却到90℃, 再蒸馏出氯苯直到蒸馏头温度达到100℃为止。把混合物冷却到60℃, 抽吸过滤出混晶颜料, 用水洗涤至中性, 并在80℃下干燥。

这样得到66.7份混晶颜料。可得到混晶颜料的光谱为: 5.43、10.96、13.99和27.16 (2theta)。检测不出未取代喹丫啉酮的典型反射。在AM涂料中, 该颜料可以产生高着色强度的透明涂层。流变等级是1-2, 粘度是4.3s。

实施例22

把556份含有85.0% P₂O₅的多磷酸定量地加入到高压釜中。然后在80-90℃下边搅拌边加入79.4份2,5-二(2-氯苯胺基)-对苯二酸, 并把所得的到合物在125℃下加热1小时, 在此期间发生形成喹丫啉酮的闭环作用。然后把反应混合物定量转入第二高压釜中, 在140℃、加压并搅拌的条件下, 用2250份30%的磷酸将其水解。这将使温度升至155℃。在155℃下把混合物搅拌0.5小时。然后将其冷却到60℃, 抽吸过滤出颜料, 用水洗涤至中性, 并在80℃下干燥。

这样得到72.6份式 (I) 的颜料, 其中R¹是氢原子, R²是氯原子。该颜

料在AM涂料中可以产生高着色强度的透明涂层。流变等级是4，粘度是4.4s。

实施例23

把365份含有85.0% P_2O_5 的多磷酸定量地加入到高压釜中。然后在80-90℃下边搅拌边加入73.0份2, 5-二(3-氯-4-甲基苯胺基)对苯二酸，并把所得的混合物在125℃下加热1小时，在此期间发生形成喹丫啶酮的闭环作用。然后把反应混合物定量转入第二高压釜中，在140℃、加压并搅拌的条件下，用2250份30%的磷酸将其水解。这将使温度升至155℃。在155℃下把混合物搅拌0.5小时。然后将其冷却到60℃，抽吸过滤出颜料，用水洗涤至中性，并在80℃下干燥。

这样得到67.1份式(I)的颜料，其中 R^1 是氯原子， R^2 是甲基。通过机械方式把28.5份该颜料与1.5份式(II)的颜料分散剂混合。在该式(II)中，P是线型未取代喹丫啶酮基团，X是氯磺酰基(V)，其中 R^7 是氢原子， R^8 和 R^9 每一个都是乙基，n是3.0，o是1.0，m是2.0。

这样得到的颜料制品在AM涂料中可以产生高着色强度的非常透明的涂层。

实施例24

把367.6份含有85.0% P_2O_5 的多磷酸定量地加入到高压釜中。然后在80-90℃下边搅拌边加入73.5份2, 5-二(3-氯苯胺基)对苯二酸，并把所得的混合物在125℃下加热1小时，在此期间发生形成喹丫啶酮的闭环作用。然后把反应混合物定量转入第二高压釜中，在140℃、加压并搅拌的条件下，用2250份30%的磷酸和100份二甲苯将其水解。这将使温度升至155℃。在155℃下把混合物搅拌0.5小时。然后将其冷却到90℃，再蒸馏出二甲苯直到蒸馏头温度达到100℃为止。抽吸过滤出颜料，用水洗涤至中性，并在80℃下干燥。

这样得到67.2份颜料(C.I.颜料红209)。该颜料在AM涂料中可以产生高着色强度的透明涂层。流变等级是5，粘度是4.2s。

实施例25

把352份含有85.0% P_2O_5 的多磷酸定量地加入到高压釜中。然后在80-90℃下边搅拌边加入70.4份2, 5-二(4-N-甲基酰胺基苯胺基)对苯二酸, 并把所得的混合物在125℃下加热1小时, 在此期间发生形成喹丫啶酮的闭环作用。然后把反应混合物定量转入第二高压釜中, 在140℃、加压并搅拌的条件下, 用2250份30%的磷酸将其水解。这将使温度升至155℃。在155℃下把混合物搅拌0.5小时。然后将其冷却到60℃, 抽吸过滤出颜料, 用水洗涤至中性, 并在80℃下干燥。

这样得到66.8份式(I)的颜料, 其中 R^1 是氢原子, R^2 是N-甲基酰胺基。该颜料在AM涂料中可以产生高着色强度的涂层。流变等级是5, 粘度是3.9s。