[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl[7]
C09B 45/48
C09D 17/00 D06P 1/10

[12]发明专利申请公开说明书

[21]申请号 01116404.2

[43]公开日 2001年12月12日

[11]公开号 CN 1325923A

[22]申请日 2001.4.3 [21]申请号 01116404.2

[30]优先权

[32]2000.4.3 [33]DE [31]10016547.8

[71]申请人 拜尔公司

地址 联邦德国莱沃库森

[72]发明人 U·赫尔曼 L·韦斯曼特尔 F·林克
R·戈贝尔 B·克鲁姆巴赫
W·弗兰克

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

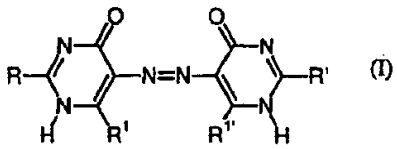
代理人 邰 红

权利要求书2页 说明书13页 附图页数1页

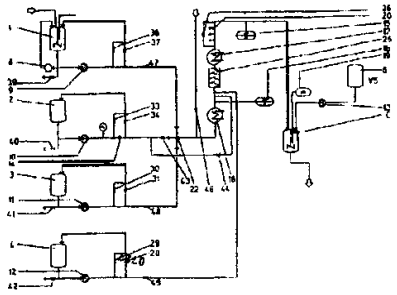
[54]发明名称 制备金属配合物颜料的连续方法

[57]摘要

制备多价金属离子与式(Ⅰ)偶氮化合物或其互变异构体的一、二、三或四阴离子的金属配合物的连续方法，式(Ⅰ)中R、R′、R^1和$R^{1'}$如说明书所述，配合物嵌入至少一个与上述化合物不同的化合物(嵌入物)，包括在10-35℃下把化合物(Ⅰ)的碱金属盐分散体与选择的多价金属的金属盐搅拌1-25分钟；混合嵌入物的水溶液、分散液或乳液，如果合适，在混合嵌入物之前和/或之后，粉碎混合物中的固体颗粒；使混合物经过温度至少85-140℃的反应区，停留1-15分钟；任选地调节混合物的pH值至0.5-3；调节混合物的pH值至至少为5，分离金属配合嵌入物。



(Ⅰ)

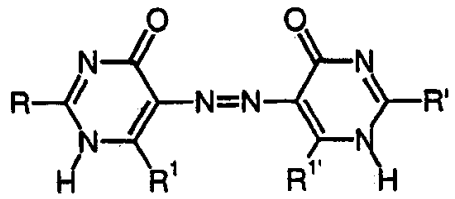


ISSN1008-4274

01.04.09

权 利 要 求 书

1、一种制备多价金属离子与一、二、三或四阴离子形式的式（I）偶氮化合物或其互变异构体的金属配合物的连续方法:



(I),

其中

R 和 R′独立地为-OH、$-NH_2$、-NH-CN、酰氨基、芳氨基或对-氯苯基，和

R^1 和 $R^{1'}$独立地为-OH 或$-NH_2$，

该配合物嵌入至少一个与上述化合物不同的化合物（嵌入物），

多价金属离子的金属选自 Ca、Zn、Cu、Fe、Mn、Ni、Co、Sr、Ba、Cr、Sn、Al、Mg、Cd、Pb 和 La，

所述方法为，如果合适的话，在 pH 为 0.5-5.5，在 10-35℃，尤其是 20-25℃下，把化合物（I）的碱金属盐的水分散液与所选择的多价金属的金属盐一起搅拌，

如果合适的话，在混合嵌入物之前和/或之后，粉碎该混合物中的固体颗粒，混合所提到的嵌入物的水溶液、分散液或乳液，

在 85-140℃，优选 110-120℃和尤其是 10^5-4 × 10^5Pa 压力下，使该混合物经过反应区（18），

调节进入反应区（18）的混合物的 pH 值，以使离开反应区（18）的产品分散液的 pH 值为 0.5-3，

随后调节混合物的 pH 值，使 pH 至少为 5，分离已制备好的金属配合嵌入物。

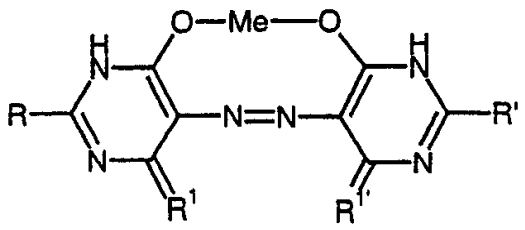
2、根据权利要求 1 的方法，其特征是在泵送循环回路中，优选通过使混合物经过 cavitron（8），而将混合物的固体颗粒粉碎。

3、根据权利要求 1 或 2 的方法，其特征是嵌入化合物（嵌入物）是环状或非环状有机化合物，尤其是三聚氰胺或三聚氰胺衍生物或缩聚物，优选基于脲和甲醛的缩聚物，或环氧乙烷-环氧丙烷嵌段共聚物。

4、根据权利要求 1－3 任意一项的方法，其特征是混合物在反应区（18）中的

停留时间是2-10分钟。

5、根据权利要求1－4任意一项的方法，其特征是用等摩尔量的偶氮化合物的钠、锂或钾盐和金属盐制备式（Ia）的1:1偶氮金属配合物或它的一个互变异构体:



(Ia)

其中

Me表示权利要求1中所提到的金属，

R和R′以及R^1和$R^{1'}$同权利要求1的定义。

6、权利要求1－5任意一项的方法，其特征是通过加入强碱和弱碱调节反应区的pH值。

7、一种颜料制剂，该颜料制剂包括作为颜料的至少一种由权利要求1-6任意一项的方法所得到的金属配合嵌入物和至少一种分散剂。

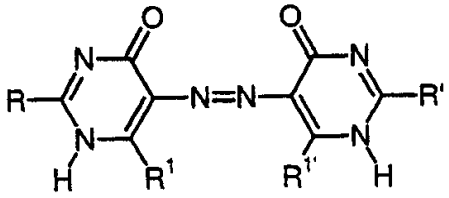
8、权利要求1－6任意一项的方法得到的金属配合物的用途，该金属配合物用于生产印刷颜料、刷墙粉颜料或基料颜料(binder colours)，也可以用于合成、半合成或天然大分子物质，尤其是聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚酰胺、聚乙烯或聚丙烯的大量着色，它们也可以用于天然、再生或人工纤维例如纤维素、聚酯、聚碳酸酯、聚丙烯腈或聚酰胺纤维的纺丝-染色，还可以用于纺织品和纸的印花。

说　　明　　书

制备金属配合物颜料的连续方法

本发明涉及一种新的制备金属配合物颜料，尤其是偶氮巴比土酸及其衍生物的金属配合嵌入物的连续方法。

未公开的德国专利申请19924763.3描述了取代的偶氮化合物的金属配合物及其间歇式制备方法。在该方法中，式（A）的偶氮化合物与选自Ba、Ca、Zn、Cu、Fe、Co、Sr、Cr、Sn、Al、Mg、Cd、Pb和La的金属的金属盐络合，所得到的金属配合物与要嵌入的化合物（嵌入物）反应。



(A),

其中

R和R′独立地为OH、NH_2、NH-CN、酰氨基或芳氨基，和R^1和$R^{1'}$独立地为OH或NH_2。

由文献可知金属配合物的包合物、嵌入物和固溶体本身是已知的。例如EP074515A1描述了这些物质以及它们的制备。

在用间歇方法制备上述颜料时，首先将偶氮巴比土酸或其衍生物（式I）的碱金属盐分散在水中，随后与相应量的多价金属盐以及相应量的嵌入物混合。然后把该混合物在95℃下搅拌几小时。最后把反应混合物的pH值调节为约5，然后把制好的产品分离。

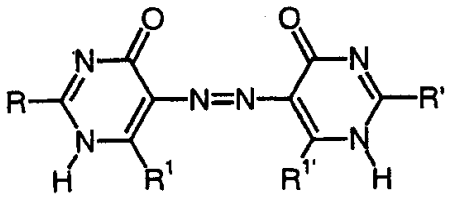
上述间歇方法的主要缺点具体地说是，容器容积大，混合物受热不均匀。这样的温度梯度的结果是，色淀和嵌入反应相互竞争。间歇方法还有这样的缺点，即出现一部分不希望的特别细碎的产品（即平均颗粒直径小于50nm）。在颜料精制的过程中，它们吸收大部分用于精制的分散剂，从而不利于产品所需要的色强度。

产品的分散粗糙度通常大于300，以致由间歇法得到的产品必须进行随后额外的热处理，以适应色强度飞速发展的需要。

另外的缺点是，就产品的颜色、粒度和粗糙度而言，逐批之间产品质量有波动。这种波动的产品质量是由于在间歇方法中缺乏控制措施。

本发明的目的是提供一种可以避免间歇法的上述缺点的方法，并提供一种开头所提到的一致无波动的金属配合嵌入物产品。该方法是连续的，第一步是偶氮巴比土酸化合物与多价离子进行色淀，第二步是嵌入。

因此，本发明提供一种制备多价金属离子与一、二、三或四阴离子形式的式（I）偶氮化合物或其互变异构体的金属配合物的连续方法:



(I),

其中

R 和 R′独立地为-OH、$-NH_2$、-NH-CN、酰氨基、芳氨基或对-氯苯基，和

R^1 和 $R^{1'}$独立地为-OH 或$-NH_2$，

该配合物嵌入至少一个与上述化合物不同的化合物（嵌入物），

多价金属离子的金属选自 Ca、Zn、Cu、Fe、Mn、Ni、Co、Sr、Ba、Cr、Sn、Al、Mg、Cd、Pb 和 La，

该方法包括，如果合适的话，在 pH 为 0.5-5.5，在 10-35℃，尤其是 20-25℃下，把化合物（I）的碱金属盐的特别是水分散液与所选择的多价金属的金属盐一起搅拌 1-25 分钟，尤其是 5-20 分钟，

如果合适的话，在混合嵌入物之前和/或之后，粉碎该混合物中的固体颗粒（附聚物），混合所提到的嵌入物的水溶液、分散液或乳液，

在 85-140℃，优选 110-120℃和特别是 $10^5 - 4 \times 10^5$Pa 的压力下，使该混合物经过反应区（18），混合物在反应区（18）中的停留时间为 1-15 分钟，优选为 2-10 分钟，

调节进入反应区（18）的混合物的 pH 值，以使离开反应区（18）的产品分散液的 pH 值为 0.5-3，

随后调节混合物的 pH 值，使 pH 至少为 5，分离已制备好的金属配合嵌入物。

优选的是，在泵送循环回路中，优选通过使混合物经过 cavitron（8），而将混

合物的固体颗粒粉碎。

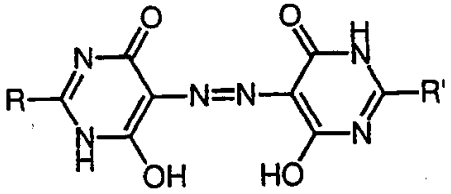
特别优选的是，通过加入强和弱碱。例如缓冲化合物如醋酸钠，调节反应区（18）的 pH。

式（I）的芳基取代基优选为苯基或萘基，它们中的每一个都可以被卤素如 F、Cl 或 Br 或-OH、C_1-C_6-烷基、C_1-C_6-烷氧基、$-NH_2$、$-NO_2$或-CN 取代。

式（I）的酰基取代基优选选自（C_1-C_6-烷基）羰基、苯基羰基、C_1-C_6-烷基磺酰基、苯基磺酰基、被 C_1-C_6-烷基、苯基或萘基取代或未取代的氨基甲酰基；被 C_1-C_6-烷基、苯基或萘基取代或未取代的氨磺酰或被 C_1-C_6-烷基、苯基或萘基取代或未取代的脒基，其中所述的烷基还可以被卤素如 F、Cl、Br、-OH、-CN、$-NH_2$或 C_1-C_6-烷氧基取代，所述的苯基和萘基还可以被卤素如 F、Cl、Br、-OH、C_1-C_6-烷基、C_1-C_6-烷氧基、$-NH_2$、$-NO_2$和-CN 取代。

对本申请来说，金属配合物还包括偶氮巴比土酸（衍生物）与二价金属离子的金属盐。

此方法特别适合的金属配合物是，式（I）偶氮化合物为式（II）的游离酸形式或其互变异构体时，式（I）偶氮化合物的金属配合物，

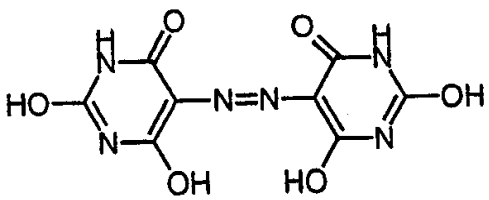


(II),

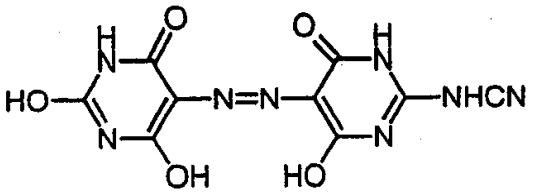
R 和 R′独立地为 OH 和 NHCN，

该配合物嵌入至少一个其它化合物（称为嵌入物）。

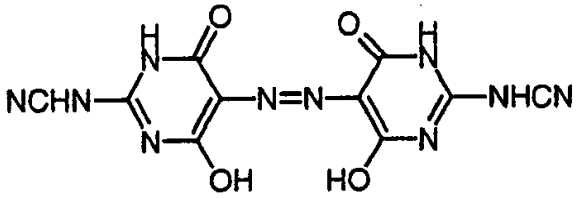
特别优选的是，式（II）偶氮化合物为式（IIa-IIc）之一的互变异构体的游离酸时，式（II）偶氮化合物的有机金属配合物。



(IIa),

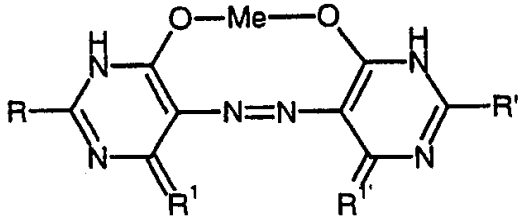


(IIb),



(IIc).

本发明的方法特别适合制备符合式（Ia）或其互变异构体的 1: 1 偶氮金属配合物。



(Ia),

其中

Me 是式（I）中所提到的一个金属离子，尤其是 Ni、Mn、Cd 或 Sn，

R 和 R′同式（I）中的定义，和

R^1 和 $R^{1'}$ 独立地为 = O 或 = NH。

通常由本发明的方法得到的金属配合物形成多层结构的晶格，在任何一层嵌入物与金属配合物之间基本上是通过氢键和/或金属离子连接的。优选的金属配化合物是这样的金属化合物，它形成的晶格基本上是由平面层组成的。

有用的金属配合物也包括这样的金属配合物：其中金属配合物的晶格中加入了含金属的化合物例如盐或金属配合物。在这种情况下，式（I）中的部分金属可以被其它金属离子代替，或其它金属离子能或多或少地与金属配合物发生相互作用。

所包括的化合物可以是有机固体或液体化合物和无机固体或液体化合物。能够包括的化合物包括来自非常广泛的各类化合物。由于纯粹实际的原因，优选的是通常条件下（25℃，1 巴）下为固体或液体的化合物。

对于液体物质，优选的又是，沸点为 100℃或更高，优选 150℃或更高的物质。

适合的化合物优选为无环和环状有机化合物，例如脂族和芳族烃，它们可以被取代，例如被下列取代基取代：OH、COOH、NH_2、取代的NH_2、$CONH_2$、取代的$CONH_2$、SO_2NH_2、取代的SO_2NH_2、SO_3H、卤素、NO_2、CN、-SO_2-烷基、-SO_2-芳基、-O-烷基、-O-芳基、-O-酰基。

所提到的烃嵌入化合物中的芳基取代基优选为苯基或萘基，它们可以被例如卤素如F、Cl、Br、-OH、C_1-C_6-烷基、C_1-C_6-烷氧基、-NH_2、-NO_2和-CN取代。

所提到的烃嵌入化合物中的烷基取代基优选为C_1-C_6烷基，它们可以被例如卤素如F、Cl、Br、-OH、-CN、-NH_2或C_1-C_6-烷氧基取代。

所提到的烃嵌入化合物中的环烷基取代基优选为C_3-C_7-环烷基，尤其是C_5-C_6-环烷基，它们可以被例如C_1-C_6-烷基、C_1-C_6-烷氧基、卤素如F、Cl、Br、C_1-C_6-烷氧基、-OH、-CN和NH_2取代。

所提到的烃嵌入化合物中的芳烷基取代基优选为苯基或萘基-C_1-C_4-烷基，其中芳基可以被例如卤素如F、Cl、Br、-OH、C_1-C_6-烷基、C_1-C_6-烷氧基、-NH_2、-NO_2和-CN取代。

所提到的烃嵌入化合物中的酰基取代基优选为（C_1-C_6-烷基）-羰基，苯基羰基、C_1-C_6-烷基磺酰基、苯基磺酰基、被C_1-C_6-烷基、苯基或萘基取代或未取代的氨基甲酰基；被C_1-C_6-烷基、苯基或萘基取代或未取代的氨磺酰或被C_1-C_6-烷基、苯基或萘基取代或未取代的脒基，其中所述的烷基还可以被例如卤素如F、Cl、Br、-OH、-CN、-NH_2或C_1-C_6-烷氧基取代，所述的苯基和萘基还可以被例如卤素如F、Cl、Br、-OH、C_1-C_6-烷基、C_1-C_6-烷氧基、-NH_2、-NO_2和-CN取代。

优选嵌入物的具体例子是石蜡、石蜡油、三聚异丁烯、四聚异丁烯、脂族和芳族烃的混合物例如石油分馏过程中所产生的物质如：氯化石蜡烃如十二烷基氯或十八烷酰氯；C_{10}-C_{30}醇如1-癸醇、1-十二烷醇、1-十六烷醇、1-十八烷醇和它们的混合物；三油酸甘油酯醇(olein alcohol)、1,12-十八烷二醇；脂肪酸及其盐和混合物如甲酸、乙酸、十二烷酸、十六烷酸、十八烷酸、油酸；脂肪酸酯如C_{10}-C_{20}脂肪酸的甲基酯；脂肪酸酰胺如硬脂酰胺、硬脂酸一乙醇酰胺、硬脂酸二乙醇酰胺；硬脂腈；脂肪胺如十二烷胺、十六烷胺(cetylamine)、十六烷胺(hexadecylamine)、十八烷胺和其它胺；脂肪胺与磺酸和羧酸的盐，碳环烃如环十二烷、萘烷、邻-、间-、对-二甲苯、1,2,5-三甲基苯、十二烷基苯混合物、四氢化萘、萘、1-甲基萘、2-甲基萘、联苯、二苯甲烷、芪、芴、蒽、菲、间-，对-三联苯、邻-，对-二氯苯、硝基苯、1-氯萘、2-氯萘、1-硝基萘；碳环的醇和酚以及它们的衍生物如苯甲醇、十氢-2-萘酚、

二苯基醚、砜如二苯基砜、甲基苯基砜、4,4′-二-2-（羟基乙氧基）二苯基砜；碳环羧酸和它们的衍生物如苯甲酸、3-硝基苯甲酸、肉桂酸、1-萘甲酸、邻苯二甲酸、邻苯二甲酸二丁基酯、邻苯二甲酸二辛基酯、四氯邻苯二甲酸、2-硝基苯甲酰胺、3-硝基苯甲酰胺、4-硝基苯甲酰胺、4-氯苯甲酰胺、磺酸如2,5-二氯苯磺酸、3-硝基、4-硝基苯磺酸、2,4-二甲基苯磺酸、1-和2-萘磺酸、5-硝基-1-和5-硝基-2-萘磺酸、二仲丁基萘磺酸的混合物、联苯-4-磺酸、1,4-、1,5-、2,6-、2,7-萘二磺酸、3-硝基-1,5-萘二磺酸、1-蒽醌磺酸、2-蒽醌磺酸、联苯-4,4′-二磺酸、1,3,6-萘三磺酸，和这些磺酸的盐例如钠、钾、钙、锌、镍和铜盐；磺酰胺如苯磺酰胺、2-、3-和4-硝基苯磺酰胺、2-、3-和4-氯苯磺酰胺、4-甲氧基苯磺酰胺、3,3′-磺酰基二苯磺酰胺、4,4′-氧二苯磺酰胺、1-和2-萘磺酰胺。

甲酰胺和磺酰胺是优选的嵌入化合物（嵌入物），特别合适的是脲和取代脲如苯脲、十二烷基脲等，以及它们与下列物质的缩聚物：醛尤其是甲醛、杂环化合物如巴比土酸、苯并咪唑酮、5-苯并咪唑酮磺酸、2,3-二羟基喹喔啉、2,3-二羟基喹喔啉6-磺酸、吓唑、吓唑-3,6-二磺酸、2-羟基喹啉、2,4-二羟基喹啉、己内酰胺、三聚氰胺、6-苯基-1,3,5-三嗪-2,4-二胺、6-甲基-1,3,5-三嗪-2,4-二胺、氰尿酸。

特别优选的嵌入物还包括表面活性化合物，尤其是表面活性剂，它们可以从例如下列文献中获悉：K.Lindner, Tenside-Textilhilfsmittel-Waschrohstoffe,第二版，第一卷,Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH,Stuttgart,1964。它们可以是阴离子、非离子或阳离子化合物或两性物。合适的阴离子化合物的例子是纯肥皂、氨基羧酸盐、低或高酰化的氨基羧酸盐、脂肪酸硫酸酯、脂肪酸酯的硫酸酯、酰胺等，伯烷基硫酸盐、羧基合成醇的硫酸酯盐、仲烷基硫酸盐、酯化或醚化聚氧化物的硫酸盐、取代聚乙二醇醚的硫酸盐（硫酸化环氧乙烷加合物）、酰化或烷基化链烷醇胺的硫酸盐、脂肪酸、它们的酯、酰胺等的磺酸盐、伯烷基磺酸盐、仲烷基磺酸盐、带有以酯形式连接的酰基的烷基磺酸盐、烷基或烷基苯基醚磺酸盐、多羧酸酯的磺酸盐、烷基苯磺酸盐、烷基萘磺酸盐、芳族磺酸脂族酯、烷基苯并咪唑磺酸盐、磷酸盐、多磷酸盐、膦酸盐、次膦酸盐（phosphinates）、硫代硫酸盐、亚硫酸氢盐、亚磺酸盐、过硫酸盐。适当的非离子化合物的例子是多元醇的酯和醚，烷基聚乙二醇醚、酰基聚乙二醇醚、烷基芳基聚乙二醇醚、酰化和烷基化链烷醇胺聚乙二醇醚。合适的阳离子化合物的例子是烷基胺盐、季铵盐、烷基吡啶盐、简单和四价咪唑啉盐、烷基二胺和烷基多胺、酰基二胺和酰基多胺、酰基链烷醇胺、链烷醇胺酯、烷基-OCH_2-N-吡啶盐、烷基-CO-NH-CH_2-N-吡啶盐、烷基亚乙基脲、锍化物、磷鎓化合

物、砷化物、烷基胍、酰基双胍。适合的两性物的例子是烷基甜菜碱、磺基甜菜碱和氨基羧酸。优选使用非离子表面活性剂，尤其是脂肪醇、脂肪胺的环氧乙烷加成物以及辛基酚或壬基酚的环氧乙烷加成物。

重要的优选嵌入物还有天然树脂和树脂酸例如松香酸和它的转化产物及盐。此类转化产物的例子是氢化、脱氢和歧化松香酸。通过加入马来酸酐和富马酸它们能进一步被二聚、聚合或改性。它们当中令人感兴趣的是羧基被改性的树脂酸例如甲基、羟乙基、乙二醇、甘油、季戊四醇酯以及树脂酸腈和树脂酸胺和脱氢松香醇。

适合用于嵌入的还有聚合物例如环氧乙烷-环氧丙烷嵌段共聚物，优选其数均分子量Mn不低于1000，优选为1000-10,000g/mol，聚乙烯醇、聚（甲基）丙烯酸、改性纤维素例如羧甲基纤维素、羟乙基-和丙基纤维素、甲基-和乙基-羟乙基纤维素。

其它合适的嵌入物是基于下列物质的缩合产物:

A）磺化芳族化合物，

B）醛和/或酮，和可有可无的

C）选自非磺化芳族化合物、脲和脲衍生物的一种或多种化合物。

“基于”指的是缩合产物可以由除A、B和可有可无的C以外的其它反应物制得，但是，对于该申请来说，缩合产物只能由A、B和可有可无的C制备。

组分A）磺化芳族化合物在本发明中将被理解为：也包括磺基甲基化的芳族化合物。优选的磺化芳族化合物是萘磺酸、酚磺酸、二羟基苯磺酸、磺化二甲苯基醚、磺基甲基化4,4′-二羟基二苯基砜、磺化二苯甲烷、磺化联苯、磺化羟基联苯，尤其是2-羟基联苯、磺化三联苯或苯磺酸。

用作组分B）的醛和/或酮具体包括脂族、环脂族以及芳族化合物。优选的是脂族醛，特别优选的是甲醛和其它3-5个碳原子的脂族醛。

用作组分C）的非磺化芳族化合物的例子是酚、甲酚、4,4′-二羟基二苯基砜和二羟基二苯甲烷。

脲衍生物的例子是二羟甲基脲、烷基脲、三聚氰胺和胍。

优选基于下列物质的缩合产物:

A）选自萘磺酸、酚磺酸、二羟基苯磺酸、磺化二甲苯基醚、磺基甲基化4,4′-二羟基二苯基砜、磺化二苯甲烷、磺化联苯、磺化羟基联苯尤其是2-羟基联苯、磺化三联苯和苯磺酸的至少一种磺化芳族化合物，

B）甲醛，和可有可无的

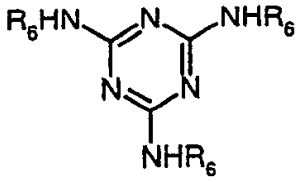
C）选自酚、甲酚、4,4′-二羟基二苯基砜、二羟基二苯甲烷、脲、二羟甲基脲、三

聚氰胺和胍的一种或多种化合物。

优选的缩合产物是基于下列物质的缩合产物：4,4′-二羟基二苯基砜、磺化二甲苯基醚和甲醛；4,4′-二羟基二苯基砜、酚磺酸和甲醛；4,4′-二羟基二苯基砜、亚硫酸氢钠、甲醛和脲；萘磺酸、4,4′-二羟基二苯基砜和甲醛；磺化三联苯和甲醛；和/或磺化2-羟基联苯和甲醛以及萘磺酸和甲醛。

优选的嵌入化合物（嵌入物）是环状或无环有机化合物，尤其是三聚氰胺或三聚氰胺衍生物或缩聚物，优选基于脲和甲醛的缩聚物、或环氧乙烷-环氧丙烷嵌段共聚物。

用作嵌入物的特别优选物质是，三聚氰胺或三聚氰胺衍生物，尤其是式（III）的那些物质：



(III)

其中

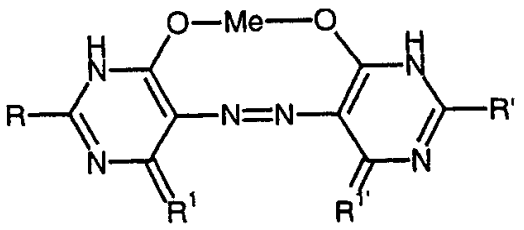
R_6是氢、可以被OH取代或未取代的C_1-C_4烷基，或苯基，

特别优选的是其中R_6是氢。

羟苯基氨基三嗪（phenyloliaminotriazine）也是优选的嵌入物（intercolate）。

在实施本发明方法时，可以加入到金属配合物晶格中的嵌入物的量通常为巴比土酸金属配合物的5%-200%重量，优选为10%-100%重量。这里所述的量是用适当溶剂洗不掉的物质的量，它是由元素分析得到的。应该知道加入的嵌入物也可能比上述量多或少，在这种情况下，不必为洗掉过量物而烦恼。优选的是该方法中嵌入物的量为10-150%重量。

本发明方法优选的实施方案的特征是，用等摩尔量的偶氮化合物的钠、锂或钾盐和金属盐制备式（Ia）的1：1偶氮金属配合物或它的一个互变异构体。



(Ia)

其中

Me 表示权利要求 1 中所提到的金属，

R 和 R′以及 R^1 和 $R^{1'}$同权利要求 1 的定义，

本发明优选的含有嵌入物的偶氮化合物的金属配合物具有由下列范围的色度坐标 x 和 y 所定义的色区(colour locus):

色区是按照 DIN53 238 在醇酸树脂-三聚氰胺清漆中确定的，其中颜料以完全分散状态存在。

$$x = \frac{X}{X+Y+Z} \qquad y = \frac{Y}{X+Y+Z} \quad ,$$

其中

X、Y 和 Z 是三刺激值。

Bayer Farben Revue, Sonderheft 3/2 D, 1986; p.12-14 中描述了标准的彩色系统。

用于偶氮巴比土酸（衍生物）与金属盐之间的色淀反应的金属盐优选选自上述金属的水溶性金属盐，尤其是该金属的氯化物、溴化物、乙酸盐、硝酸盐。优选金属盐在 20℃下的水溶解度大于 20g/l，尤其是大于 50g/l。

该制备方法特别合适的金属盐是氯化镁、硫酸镁、氯化钙、醋酸钙、甲酸钙、氯化钡、硝酸钡、醋酸钡、碳酸钡、硝酸锶、氯化锰、硫酸锰、氯化铁（III）、硝酸铁（III）、硫酸亚铁（II）、氯化钴、硝酸钴、硫酸钴、甲酸镍、硝酸镍、硫酸镍、氯化镍、醋酸镍、硫酸铝、硝酸铝、硫酸铬（III）、硝酸铬（III）、氯化锌、硫酸锌、醋酸锌、氯化镉、硫酸镉、硝酸镉、硫酸铜（II）、氯化铜（II）、醋酸铜（II）和甲酸铜（II）、硝酸镧和氯化铝水合物。

也可能使用这些盐的混合物，该混合物含有上述各种金属盐。使用此类盐混合物特别适合得到彩色最终产物的中间色调。

然后，可以通过过滤其水悬浮液，以含水滤饼形式分离出本发明所得到的金属配合物。用热水洗涤后，这些滤饼可以按照例如惯用的干燥方法干燥。

因此本发明提供一种金属配合嵌入物，其分散粗糙度低于 200（按照 DIN 53 775 第 7 部分测定），冷轧温度为 25℃，热轧温度为 150℃。

此处报告的所有分散粗糙度都是由该改进方法确定的。

嵌入至少一种化合物的式（I）偶氮化合物的金属配合物在这里称为颜料。因此本发明也提供了一种颜料制剂，该颜料制剂包括至少一种本发明的颜料和分散剂。

对于该申请而言，分散剂是使精细颗粒形式的颜料颗粒在水介质中保持稳定的物质。优选，精细颗粒指的是细度(fine division)为 0.001-5μm，优选 0.005-1μm，更优选 0.005-0.5μm。

通过本发明方法得到的金属配合物可以用于所有颜料用途。例如它们可以用于使所有类型的清漆着色，以便生产印刷颜料、刷墙粉颜料或基料颜料(binder colours)，也可以用于合成、半合成或天然大分子物质例如聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚酰胺、聚乙烯或聚丙烯大量着色。它们也可以用于天然、再生或人工纤维例如纤维素、聚酯、聚碳酸酯、聚丙烯腈或聚酰胺纤维的纺丝-染色，还可以用于纺织品和纸的印花。在非离子、阴离子或阳离子表面活性剂的存在下，通过研磨或捏和，这些颜料提供了一种细碎、稳定、含水的乳液颜料制剂和涂料颜料，它们可以用于纸的着色、纺织品的颜料印花、层压、粘胶的纺丝-染色。

下面将参照图 1 的流程图，通过实施例更详细地描述本发明。

实施例

通用方法的描述

把偶氮巴比土酸衍生物的碱金属盐的分散液和金属盐的分散液于约 20℃下在原料储存器 1 中搅拌，然后在 cavitron 8 中粉碎，形成部分泵送的环流。

在原料储存器 2 中加入嵌入物的含水制剂。把原料储存器 1 和 2 中的溶液混合在一起，可以通过控制进料泵 9 和 10 设定反应物流的混合比。

打开旋塞 47 和 43，关闭旋塞 37 和 34。金属配合物 A 物流和嵌入物分散体 B 物流在混合喷嘴 22 处混合，然后通过反应器 18。用 pH 探头 16 测定反应混合物的 pH 值，如果需要，可以由容器 3 向混合喷嘴 22 处加入碱或醋酸盐缓冲溶液，把 pH 值调节为所需要的值。关闭旋塞 26。通过带孔的圆盘组 20（节气阀）后，混合物流入收集器 6，由原料储存器 5 定量加入碱。把混合物的 pH 值调节为 5（pH 计 19）。

旋塞 39、40、41 和 42 是原料储存器 1-4 的排放旋塞。

阀 29、30、33、36 是超压阀，把它们装入作为安全阀。

万一产物聚集和相关的压力聚集，反应物将流回原料储存器。

旋塞 46 控制用于清洗反应器的清洗水。

在使起始化合物快速反应的情况下，可以把所需要的所有组分（金属盐、偶氮巴比土酸化合物和嵌入物）一开始就加入到原料储存器 1 中，并搅拌/粉碎。

在使起始化合物缓慢反应，而且色淀和嵌入在不同的 pH 范围内进行时，通常所采用的方法如下所述。偶氮巴比土酸（衍生物）和溶解的金属盐是原料储存器 1

中悬浮液的组分。嵌入物位于原料储存器 2 中。关闭旋塞 37、34、31、43 和 28。打开旋塞 47、44、48 和 49。反应混合物和来自容器 3 的 pH 调节化学品在混合喷嘴 22 处混合，并通过反应器 18。通过 pH 探头 16 测定色淀反应后的实际 pH 值，如果需要，通过泵 11 改变来自容器 3 的控制化学品的进料速率，从而将 pH 值调节到需要的范围。把被嵌入的物质泵入反应器 18 下方以色淀的偶氮巴比土酸衍生物的分散液流中，所得到的混合物通过静态混合器 25。带孔的圆盘组使反应区 17 和 18 的压力维持为约 3 巴。用 pH 探头 15 测定完全反应的分散液的 pH 值。泵 12 的控制体系 24 调节来自另外的原料储存器 4 的控制化学品的通过量，使 pH 达到最佳嵌入反应所需要的范围。

实施例 1

首先把 1100g 浓度为 11％重量的偶氮巴比土酸钠分散液、100g 三聚氰胺、在 1000g 去离子水中的 80.5g $CdCl_2*H_2O$ 加入到原料储存器 1 中，通过 cavitron 8 循环 15 分钟。关闭或已经关闭了旋塞 37、43 和 49。在旋塞 47 处于打开位置的情况下，把分散液输送到温度控制到 103℃的反应器 18 中，流速为 6kg/h。用 pH 探头 16 测定第一反应器 18 下方的 pH 值，并通过由容器 3 泵入醋酸钠溶液将 pH 值维持在 2。在收集器 6 中，用探头 19 测定混合物的 pH 值，并用容器 5 中的醋酸钠溶液将 pH 升高到 5，以便终止反应。然后，用抽吸过滤器分离产品，用热水洗涤至无电解质，干燥并在实验室碾磨机上研磨。把如此得到的颜料粉末按照 DIN53238 混到醇酸树脂-三聚氰胺清漆中。

颜料的 CIELAB 三刺激值是:

X = 10.66　Y = 10.37　Z = 7.35。

颜料的 BET 比表面积是 20.2m^2/g。

实施例 2

与实施例 1 不同的是用 90.3g $SnCl_2*2H_2O$ 代替 $CdCl_2*H_2O$。第一反应器 18 下方的 pH 值维持在 2.0。把所得到的颜料粉末按照 DIN53238 混到醇酸树脂-三聚氰胺清漆中。

颜料色区的 CIELAB 三刺激值是:

X = 19.9　Y = 15.3　Z = 6.2。

产品的 BET 比表面积是 39m^2/g。

实施例 3

首先把 5000g 浓度为 11％重量的偶氮巴比土酸钠分散液、480g 三聚氰胺、2250g

浓度为25％重量的$NiCl_2 \cdot 6H_2O$溶液 和2500g去离子水加入到容器1中，通过经cavitron（ 8）循环而将其粉碎20分钟。反应器温度为114℃。按照实施例1的方法把混合物泵入反应器17、18。反应混合物的流速为8kg/h。通过定量加入醋酸钠溶液把该混合物的pH值调节为1.4。把按照与实施例1类似的方法分离的颜料粉末按照DIN53238混到醇酸树脂-三聚氰胺清漆中。

颜料色区的CIELAB三刺激值是:

X = 27.22　Y = 22.46　Z = 5.6。

粉末的BET比表面积是67m^2/g。

粉末的粉碎粗糙度是80。

实施例4

首先把1000g 浓度为12％重量的偶氮巴比土酸钠分散液、450g浓度为24％重量的$NiCl_2 \cdot 6H_2O$溶液 和500ml水加入到容器1中，把500ml 浓度为20％重量的Pluronic F38（BASF AG制造的EO-PO缩聚物，摩尔质量 5000）溶液加入到容器2中。旋塞43已经关闭，旋塞44打开，以使聚合物在第一反应器18下方混合。目标pH是0.8，通过由容器3加入醋酸钠溶液来控制。流速是6kg/h。反应器温度是114℃。把按照与实施例1类似的方法分离的颜料粉末按照DIN53238混到醇酸树脂-三聚氰胺清漆中。

颜料色区的CIELAB是:

X = 28.4　Y = 24.5　Z = 5.5。

粉末的BET比表面积是30m^2/g。

实施例5

在容器1中，把564.1g 氰亚氨基偶氮巴比土酸的钾盐和338.7g $MnCl_2*H_2O$于7L去离子水中搅拌，并通过cavitron 8将其粉碎15分钟。在容器2中，用2L去离子水把419.3g三聚氰胺分散。

旋塞47、44、48和49已经打开。在pH为5的条件下，在反应器18中进行色淀。用pH探头16测定色淀反应后的pH值，如果需要，把容器3中的醋酸钠溶液加入到混合喷嘴22处，使pH值达到色淀所需要的值5。把容器2中的三聚氰胺分散体定量加入到上面的静态混合器25中，通过加入来自容器4的10％的HCl溶液得到嵌入作用所需要的pH值。用pH计15测定嵌入反应的pH。把所得到的颜料粉末按照DIN53238混到醇酸树脂-三聚氰胺清漆中。

颜料的CIELAB色区是:

X = 40　Y = 28.15　Z = 5.6。

颜料的 BET 比表面积是 32m^2/g。

01-04-09

说 明 书 附 图

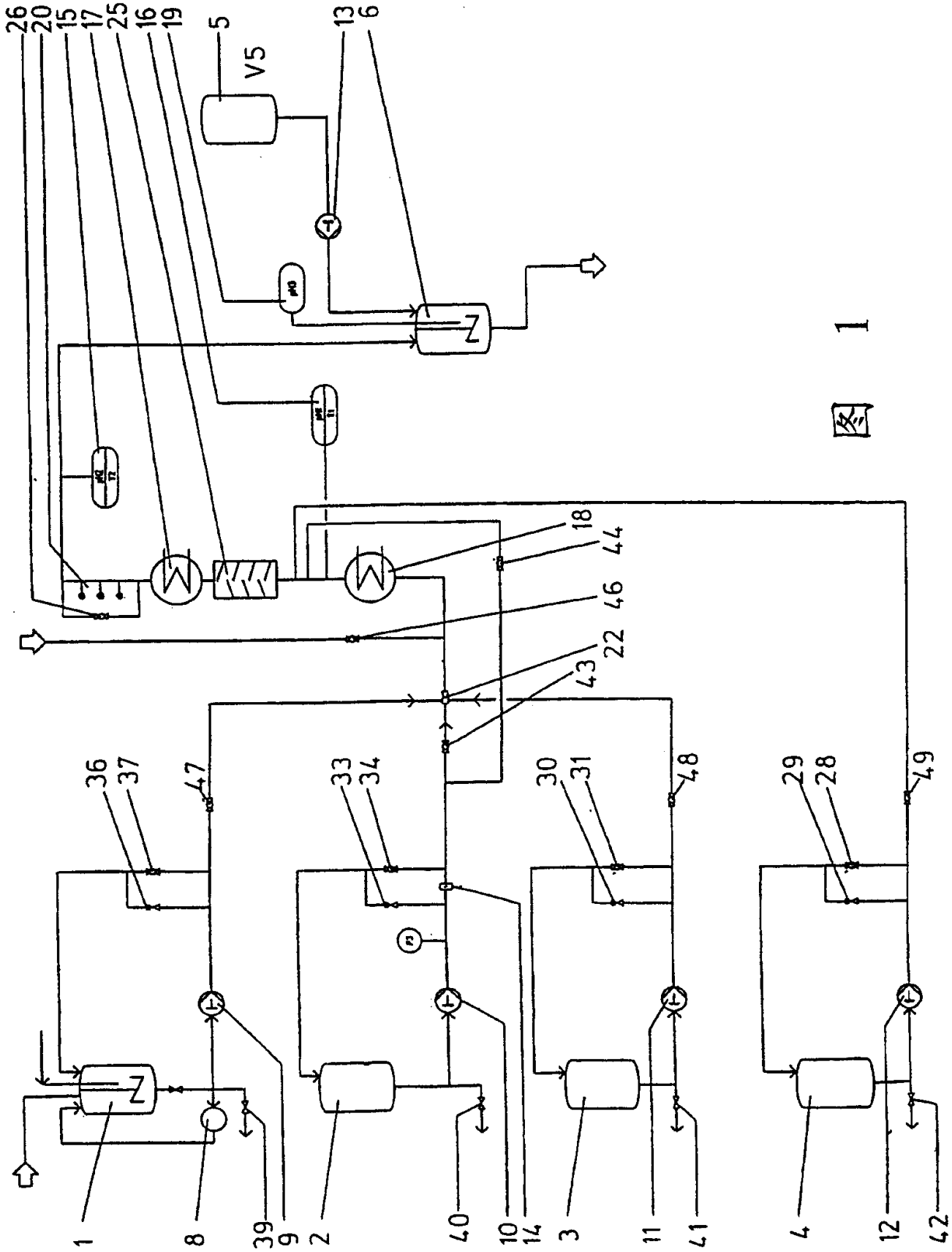


图 1