



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105452389 B

(45)授权公告日 2018.03.13

(21)申请号 201480043915.9

(22)申请日 2014.03.25

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 105452389 A

(43)申请公布日 2016.03.30

(30)优先权数据  
2013-162396 2013.08.05 JP  
2014-060231 2014.03.24 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日  
2016.02.03

(86)PCT国际申请的申请数据  
PCT/JP2014/058343 2014.03.25

(87)PCT国际申请的公布数据  
W02015/019659 JA 2015.02.12

(73)专利权人 东洋油墨SC控股株式会社  
地址 日本东京都  
专利权人 东洋色材株式会社

(72)发明人 望月明光 高畑德允 滨田直树  
糟谷孝志

(74)专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司 11243

代理人 金鲜英 涂琪顺

(51)Int.Cl.  
G09B 48/00(2006.01)  
B41M 5/00(2006.01)  
G09B 67/20(2006.01)  
G09B 67/46(2006.01)  
G09D 11/322(2014.01)  
G02B 5/20(2006.01)  
G02B 5/22(2006.01)  
G03F 7/004(2006.01)  
G03G 9/087(2006.01)  
G03G 9/09(2006.01)

(56)对比文件  
CN 101493538 A,2009.07.29,  
CN 1360617 A,2002.07.24,  
CN 101206398 A,2008.06.25,  
审查员 郑帅

权利要求书1页 说明书29页

(54)发明名称

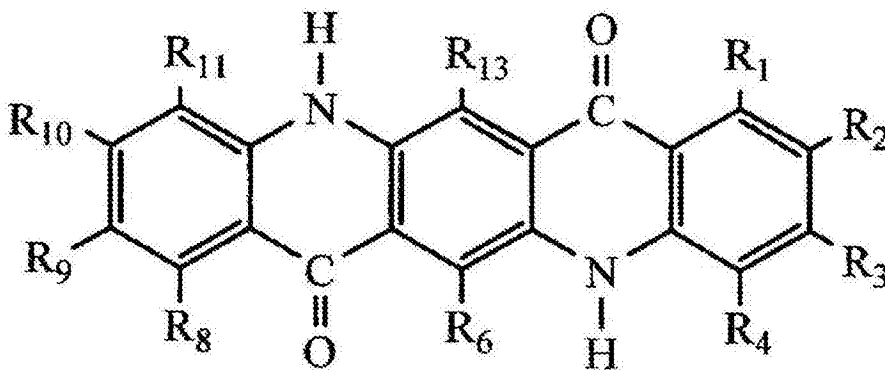
卤化有机颜料的制造方法、通过该制造方法获得的卤化有机颜料以及包含该卤化有机颜料的着色组合物

(57)摘要

本发明是卤化有机颜料的制造方法,其特征在于,包含将有机颜料用卤化剂卤化的卤化工序,上述卤化剂包含选自由三氯异氰尿酸、二氯异氰尿酸金属盐、三溴异氰尿酸和二溴异氰尿酸金属盐所组成的组中的一种以上N-卤代酰亚胺化合物。通过本发明,可以提供不使用毒性强的原料,卤化氢气体、琥珀酰亚胺等不期望的副生成物不会大量副生的安全性和生产性优异的卤化有机颜料的制造方法。

1. 一种卤化有机颜料的制造方法，  
其包含在溶剂存在下将有机颜料用卤化剂卤化的卤化工序，  
所述溶剂包含强酸，  
所述卤化剂包含选自由三氯异氰脲酸、二氯异氰脲酸金属盐、三溴异氰脲酸和二溴异氰脲酸金属盐所组成的组中的一种以上N-卤代酰亚胺化合物。
2. 根据权利要求1所述的卤化有机颜料的制造方法，所述N-卤代酰亚胺化合物包含选自由三氯异氰脲酸和二氯异氰脲酸钠所组成的组中的一种以上N-氯酰亚胺化合物。
3. 根据权利要求1所述的卤化有机颜料的制造方法，所述溶剂进一步包含低共熔盐。
4. 根据权利要求2所述的卤化有机颜料的制造方法，所述溶剂进一步包含低共熔盐。
5. 根据权利要求1所述的卤化有机颜料的制造方法，所述强酸包含选自由硫酸、发烟硫酸、氯磺酸、多磷酸和甲磺酸所组成的组中的一种以上。
6. 根据权利要求3所述的卤化有机颜料的制造方法，所述低共熔盐为氯化铝和氯化钠的低共熔盐。
7. 根据权利要求4所述的卤化有机颜料的制造方法，所述低共熔盐为氯化铝和氯化钠的低共熔盐。
8. 根据权利要求1~7的任一项所述的卤化有机颜料的制造方法，所述有机颜料包含选自由喹吡啉酮系颜料、酞菁系颜料、蒽醌系颜料、喹酞酮系颜料、茈系颜料、异吲哚啉酮系颜料、二噁嗪系颜料和阴丹酮系颜料所组成的组中的至少任一种。
9. 根据权利要求8所述的卤化有机颜料的制造方法，所述喹吡啉酮系颜料包含下述式I所示的喹吡啉酮化合物，

(式I)



所述式I中， $R_1 \sim R_4$ 、 $R_6$ 、 $R_8 \sim R_{11}$ 、 $R_{13}$ 各自独立地表示选自由氢原子、氯原子、溴原子、C1~C4的烷基、C1~C4的烷氧基、苯邻二甲酰亚胺甲基、 $-\text{CH}_2\text{NHCOCCH}_2\text{Cl}$ 、 $-\text{SO}_2\text{Cl}$ 、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 和 $-\text{X}_1-\text{X}_2-\text{N}(\text{X}_3)_2$ 所组成的组中的任一种；M表示氢原子或碱金属； $\text{X}_1$ 表示 $-\text{SO}_2\text{NH}-$ 或 $-\text{CH}_2\text{NHCOCCH}_2\text{NH}-$ ； $\text{X}_2$ 表示C1~C4的亚烷基； $\text{X}_3$ 表示可以具有杂原子的C1~C4的烷基； $\text{X}_3$ 彼此可以互相连接而形成环；其中， $R_1 \sim R_4$ 、 $R_6$ 、 $R_8 \sim R_{11}$ 、 $R_{13}$ 的至少一个为氢原子。

## 卤化有机颜料的制造方法、通过该制造方法获得的卤化有机颜料以及包含该卤化有机颜料的着色组合物

### 技术领域

[0001] 本发明涉及卤化有机颜料的制造方法。更具体而言,涉及将有机颜料用特定N-卤代酰亚胺化合物进行卤化的、安全性和生产性优异的卤化有机颜料的制造方法。此外,涉及通过该制造方法获得的卤化有机颜料以及包含该卤化有机颜料的着色组合物等。

### 背景技术

[0002] 有机颜料由于其作为色料的有效性,因此作为胶印油墨、凹版印刷油墨、柔性版印刷油墨、塑料用着色剂、涂料、彩色调色剂、滤色器用彩色滤光片用抗蚀剂油墨、喷墨油墨等着色组合物,使用于极其宽范围的用途。这些有机颜料根据其用途而要求着色力、鲜明性和色相等色彩特性、耐光性、耐热性、耐酸性、耐碱性、耐溶剂性和耐转移性等耐久性、以及分散性和流动性等特性。

[0003] 基于这些理由,为了色相的调整、以及耐气候性、耐光性、耐热性和耐化学性等耐久性的改善,大多使用结构中包含卤素的卤化有机颜料。作为代表性的卤化有机颜料,可举出卤化喹吡啶酮系颜料、C.I. 颜料蓝15:1、C.I. 颜料蓝15:2、C.I. 颜料绿7、C.I. 颜料绿36、C.I. 颜料紫23、C.I. 颜料红254、C.I. 颜料黄138、C.I. 颜料黄109、C.I. 颜料黄110等(非专利文献1)。

[0004] 卤化喹吡啶酮系颜料是以喹啉并[2,3-b]吡啶-7,14(5H,12H)-二酮为基本骨架,其氢原子的一部分被卤原子取代的化合物的总称。作为卤化喹吡啶酮系颜料的例子,如非专利文献1所示,2,9-二氯喹吡啶酮和3,10-二氯喹吡啶酮分别作为C.I. 颜料红202和C.I. 颜料红209而登记于国际颜色编号体系(Colour Index International)的数据库。除此以外,未取代喹吡啶酮与4,11-二氯喹吡啶酮的固溶体作为C.I. 颜料红207而登记、公开。

[0005] 进一步,作为上述卤化喹吡啶酮系颜料以外的其它卤化喹吡啶酮,3,10-二氯喹吡啶酮磺酸钠和苯邻二甲酰亚胺甲基化3,10-二氯喹吡啶酮在专利文献1中公开了,记载了作为喷墨油墨的颜料分散助剂来使用。

[0006] 作为这些卤化喹吡啶酮以外的喹吡啶酮化合物,作为喹啉并[2,3-b]吡啶-7,14(5H,12H)-二酮本身的未取代喹吡啶酮和2个甲基取代的2,9-二甲基喹吡啶酮分别作为C.I. 颜料紫19和C.I. 颜料红122而已知。此外,专利文献2中公开了苯邻二甲酰亚胺甲基取代的喹吡啶酮,专利文献3中公开了磺酸基取代的喹吡啶酮,专利文献4中公开了-SO<sub>2</sub>NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>基取代的喹吡啶酮。

[0007] 喹吡啶酮化合物所具有的喹啉并[2,3-b]吡啶-7,14(5H,12H)-二酮的基本骨架为比较简单的化学结构。因此,在使用喹吡啶酮化合物作为颜料的情况下,存在能够调整的色调的范围窄,此外,由于结晶性良好因此调制微细的粒子困难这样的本质上的课题。然而,通过发现许多如上述C.I. 颜料红207那样将以二氯喹吡啶酮为主体的2种以上喹吡啶酮均质地混合而得的固溶体颜料,从而色调的范围扩大,同时由于为混合物因此结晶性降低而变得易于调制成微细的颜料粒子,在彩色调色剂、喷墨油墨、彩色滤光片用抗蚀剂油墨等期

望极其微细的颜料粒子的用途中也被广泛使用。进一步,在作为颜料分散助剂而使用的喹吡啶酮中,如上所述,发现了在二氯喹吡啶酮中导入有苯邻二甲酰亚胺甲基或磺酸基而得的喹吡啶酮等多种卤化喹吡啶酮。

[0008] 如上述那样,导入了1个以上卤原子的卤化喹吡啶酮成为产业上越来越重要的化合物。在该过程中,与其制造有关的课题也受到关注。例如,作为氯化喹吡啶酮的制造的起始原料而使用的氯苯胺,存在具有致癌性的嫌疑这样的安全性的课题,作为工业药品比较昂贵且获得困难。此外,在将氯苯胺用于起始原料来制造氯化喹吡啶酮的情况下,与将苯胺用于起始原料来制造未取代喹吡啶酮的情况相比,存在总的收率变低等生产性的课题。

[0009] 进一步,工业上制造的氯化喹吡啶酮实质上仅为二氯喹吡啶酮及其固溶体,在使用于油墨、涂料、塑料、彩色调色剂、喷墨油墨和彩色滤光片用抗蚀剂油墨等着色组合物的情况下,存在能够调整的色调的范围还是窄,难以调制成为微细的粒子这样的课题。

[0010] 包含卤化喹吡啶酮的上述卤化有机颜料能够通过各种方法来制造。这些方法可以大致区分为将成为母体的有机颜料通过卤化剂卤化来制造的方法、和使用具有卤原子的原料来制造颜料的方法。在后者的方法中,一般而言,往往是具有卤原子的原料的获得困难且昂贵。此外所得的卤化有机颜料也成为单一化合物,因此通过控制颜料的卤素取代数来试图调整色相等,往往得不到色彩特性优异的卤化有机颜料。因此,工业上一般采用前者的方法。

[0011] 作为前者的方法,已知(1)使用氯、溴作为卤化剂将有机颜料卤化的方法(例如,专利文献5)、(2)使用N-溴琥珀酰亚胺作为卤化剂将有机颜料卤化的方法(例如,专利文献6)等。

[0012] 然而,(1)的方法中,由于使用毒性强的氯、溴,因此需要考虑到安全性的大规模的特殊制造设备。此外,需要用于对副生的大量的卤化氢气体进行处理的设备。进一步由于在颜料的制造工序(制造设备、反应溶剂等)中混入的金属元素(铁、铝、钙等),因此存在所希望的卤化有机颜料的一部分被金属元素置换、色淀化了的副生成物和不期望的杂质会混入到所得的卤化有机颜料中,对用途所要求的特性带来不良影响这样的问题。

[0013] 另一方面,(2)的方法中,作为副生成物而副生琥珀酰亚胺。因此,存在需要用于从所得的卤化有机颜料中分离除去琥珀酰亚胺,对其进行处理的设备等问题。此外,多数情况下,存在使用三氟乙酸、氯仿等环境上不期望的有机溶剂、和卤化反应的收率差等问题。

[0014] 进一步,以往的制造方法中,在多数情况下,有所得的粗制卤化有机颜料的粒径大,着色力、鲜明性这样的色彩特性差的倾向。因此,难以直接作为色料使用。因此,为了精加工成作为色料利用价值高的颜料形态,在暂且制造粗制卤化有机颜料后,需要酸涂浆等颜料化工序的情况多。然而,从生产性的观点考虑,一直以来要求不经过这样的颜料化工序,而获得作为色料有用的卤化有机颜料的方法。

[0015] 可是,在一般的有机化合物的卤化的情况下,除了上述以外还已知使用了各种卤化剂的卤化的方法。然而,有机颜料与一般的有机化合物的性质大不相同,缺乏在有机溶剂中的溶解性。因此,预料到在与一般的有机化合物的卤化反应同样的反应条件下(溶剂、卤化剂等)反应难以进行。因此,要求可以解决上述问题的、可以适合用于有机颜料的卤化的卤化剂、和使用了该卤化剂的卤化有机颜料的制造方法。

[0016] 现有技术文献

- [0017] 专利文献
- [0018] 专利文献1:日本特开2005-206630号公报
- [0019] 专利文献2:日本特开昭55-108466号公报
- [0020] 专利文献3:日本特公昭50-4019号公报
- [0021] 专利文献4:日本特开昭56-118462号公报
- [0022] 专利文献5:日本特开平7-292271号公报
- [0023] 专利文献6:日本特表2007-533773号公报
- [0024] 非专利文献
- [0025] 非专利文献1:Willy Herbst等著,“Industrial Organic Pigments:Production, Properties,Applications”,John Wiley&Sons (1993年)

## 发明内容

- [0026] 发明所要解决的课题
- [0027] 如上述那样,以往的卤化有机颜料的制造方法中,使用氯、溴、氯苯胺等毒性强的原料,反应收率低,由于卤化氢气体、琥珀酰亚胺等不期望的副生成物大量副生因此需要大规模的制造设备、处理设备等,安全性和生产性存在课题。此外,存在所得的卤化有机颜料的能够调整的色调的范围窄,此外难以调制成微细的颜料粒子这样的课题。
- [0028] 因此,本发明所要解决的课题是提供安全性和生产性优异的新的卤化有机颜料的制造方法。此外,提供具有宽范围的色调,被调制成微细粒子的卤化有机颜料以及使用了该卤化有机颜料的着色组合物等。
- [0029] 用于解决课题的手段
- [0030] 本发明人等为了解决上述课题而反复进行了深入研究,结果完成了本发明。
- [0031] 即,本发明涉及卤化有机颜料的制造方法,其包含将有机颜料用卤化剂卤化的卤化工序,上述卤化剂包含选自由三氯异氰尿酸、二氯异氰尿酸金属盐、三溴异氰尿酸和二溴异氰尿酸金属盐所组成的组中的一种以上N-卤代酰亚胺化合物。
- [0032] 本发明涉及通过上述卤化有机颜料的制造方法获得的卤化有机颜料。
- [0033] 此外本发明涉及包含上述卤化有机颜料和载色剂成分的着色组合物。
- [0034] 进一步本发明涉及包含上述着色组合物的彩色调色剂、喷墨油墨和彩色滤光片用抗蚀剂油墨。
- [0035] 本发明涉及使用上述彩色调色剂或上述喷墨油墨而印刷的印刷物。
- [0036] 本发明涉及具备使用上述彩色滤光片用抗蚀剂油墨而形成的滤色区域(filter segment)的滤色器。
- [0037] 发明的效果
- [0038] 本发明与以往的卤化有机颜料的制造方法不同,不使用氯、溴、氯苯胺等毒性强的原料,使用安全性高、操作容易的N-卤代酰亚胺化合物作为卤化剂,因此不需要特别的制造设备和副生成物的处理设备,因此可以提供安全性优异,总收率高,生产性优异的卤化有机颜料的制造方法。
- [0039] 此外,通过本发明的制造方法获得的卤化有机颜料,由于能够调整的色调的范围宽,因此可以提供用途广的、有用性优异的着色组合物。

[0040] 以往的制造方法中,为了可以利用卤化有机颜料作为色料而需要经过卤化工序和颜料化工序这样的2阶段的制造工序,与此相对,本发明的制造方法中,可以将卤化和采用酸涂浆处理的颜料化同时进行,能够实现制造工序的缩短化,可以提供生产性优异的卤化有机颜料的制造方法。

### 具体实施方式

[0041] 本申请的公开内容与2013年8月5日申请的日本特愿2013-162396号和2014年3月24日申请的日本特愿2014-60231号所记载的主题相关,它们的公开内容通过引用而援引至本文中。

[0042] 本发明涉及卤化有机颜料的制造方法,其包含将有机颜料用卤化剂卤化的卤化工序,上述卤化剂包含选自由三氯异氰脲酸、二氯异氰脲酸金属盐、三溴异氰脲酸和二溴异氰脲酸金属盐所组成的组中的一种以上N-卤代酰亚胺化合物。

[0043] 更优选上述N-卤代酰亚胺化合物包含选自由三氯异氰脲酸和二氯异氰脲酸钠所组成的组中的一种以上N-氯酰亚胺化合物。

[0044] 优选上述卤化工序在溶剂存在下进行,上述溶剂包含强酸和低共熔盐(eutectic salt)的至少任一种。

[0045] 优选上述强酸包含选自由硫酸、发烟硫酸、氯磺酸、多磷酸和甲磺酸所组成的组中的一种以上。

[0046] 优选上述低共熔盐为氯化铝和氯化钠的低共熔盐。

[0047] 优选上述有机颜料包含选自由喹吖啶酮系颜料、酞菁系颜料、蒽醌系颜料、喹酞酮系颜料、花系颜料、异吲哚啉酮系颜料、二噁嗪系颜料和阴丹酮系颜料所组成的组中的至少任一种。

[0048] 以下,详细说明本发明。另外,本说明书中的所谓“C.I.”,是指比色指数。

[0049] <作为卤化剂的N-卤代酰亚胺化合物>

[0050] 本发明中使用的卤化剂包含选自由三氯异氰脲酸、二氯异氰脲酸金属盐、三溴异氰脲酸和二溴异氰脲酸金属盐所组成的组中的一种以上N-卤代酰亚胺化合物。

[0051] 作为使用了这些N-卤代酰亚胺化合物的卤化反应的优点,可举出不使用毒性高的氯、溴,此外,反应时不副生有害的卤化氢气体,因此安全性极高。上述之中,氯化反应所使用的N-氯酰亚胺化合物在游泳池水的消毒剂等中广泛使用,易于操作,可以说是安全性高的化合物。

[0052] 作为N-卤代酰亚胺化合物的上述金属盐,没有特别限定,但从成本和获得的容易性的观点考虑,优选为碱金属盐,更优选为钠盐或钾盐,特别优选为钠盐。因此,作为本发明中使用的卤化剂的更优选的方案,可举出包含选自由三氯异氰脲酸、二氯异氰脲酸钠、三溴异氰脲酸和二溴异氰脲酸钠所组成的组中的一种以上N-卤代酰亚胺化合物的方案。此外,卤化有机颜料之中,氯化有机颜料是在产业界广泛使用的重要化合物。因此,包含作为氯化剂使用的、选自由三氯异氰脲酸和二氯异氰脲酸钠所组成的组中的一种以上N-氯酰亚胺化合物的方案作为特别优选的方案而举出。

[0053] N-卤代酰亚胺化合物的使用量优选相对于有机颜料为与所希望的卤原子的取代数对应的理论量的1~2摩尔当量,但通过适当调节反应温度、催化剂的添加等反应条件,可

以降低到理论量的1~1.2摩尔当量。

[0054] 即,N-卤代酰亚胺化合物的使用量,优选以有效卤素基准计为1~2摩尔当量。

[0055] <溶剂>

[0056] 本发明的制造方法中,优选卤化工序在溶剂存在下进行。该溶剂只要是不阻碍卤化反应,没有引起有机颜料的骨架分解的担心的溶剂,就没有特别限制,但从反应收率等观点考虑,优选使用包含强酸和低共熔盐的至少任一种的溶剂。作为强酸,可举出硫酸、发烟硫酸、氯磺酸和多磷酸等无机酸、三氟乙酸、二氯乙酸、甲磺酸和乙磺酸等有机酸。作为强酸,可以将它们单独使用或混合使用。从成本、反应收率、制造工序上的优点等观点考虑,优选为无机酸和甲磺酸等,更优选为硫酸、发烟硫酸、氯磺酸、多磷酸、甲磺酸和它们的混合物。关于硫酸,由于如果含水率多则有可能引起有机颜料骨架的分解,因此优选为90质量%以上的高浓度的硫酸。

[0057] 作为低共熔盐,可举出氯化铝和氯化钠的低共熔盐等。

[0058] 溶剂可以为强酸和低共熔盐的混合物。

[0059] 溶剂的量没有特别限制,在使用强酸的情况下,优选相对于有机颜料使用2~50质量倍,从有机颜料的溶解性和卤化的卤原子的取代数和工业上的经济性的观点考虑,更优选使用3~20质量倍。

[0060] 在使用低共熔盐作为溶剂的情况下,优选相对于有机颜料使用2~30质量倍。

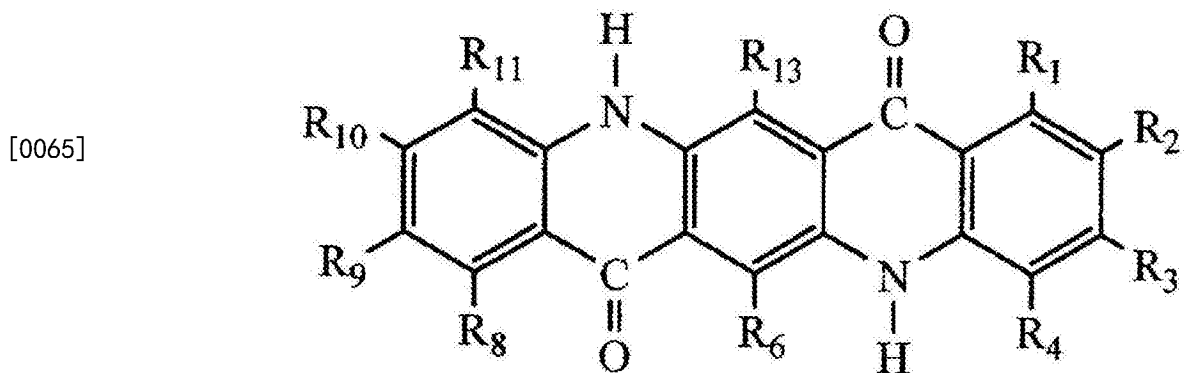
[0061] <有机颜料>

[0062] 本发明的制造方法中可以作为原料使用的有机颜料,只要是可以用本发明中使用的N-卤代酰亚胺化合物卤化的有机颜料,则没有特别限定。作为本发明中的有机颜料,可举出喹吡啶酮系颜料、偶氮系颜料、酞菁系颜料、蒽醌系颜料、二噻嗪系颜料、二酮吡咯并吡咯系颜料、喹酞酮系颜料、蒽并噻啶系颜料、三苯并[cd, jk]芘-5,10-二酮系颜料、异二苯并蒽酮系颜料、阴丹酮系颜料、黄烷士酮系颜料、紫环酮系颜料、茈系颜料、异二氢吡啶系颜料、异吡啶酮系颜料、噻嗪啶系颜料、硫啶系颜料和皮蒽酮系颜料等。这些有机颜料只要具有至少一个能够被卤素取代的氢原子,则可以为结构中已经具有卤素作为取代基的颜料。这些之中,优选包含选自自由喹吡啶酮系颜料、酞菁系颜料、蒽醌系颜料、喹酞酮系颜料、茈系颜料、异吡啶酮系颜料、二噻嗪系颜料和阴丹酮系颜料所组成的组中的至少任一种的有机颜料。

[0063] 作为本发明的制造方法的原料使用的喹吡啶酮系颜料优选为下述式I所示的喹吡啶酮化合物。

[0064] [化1]

## (式 I)

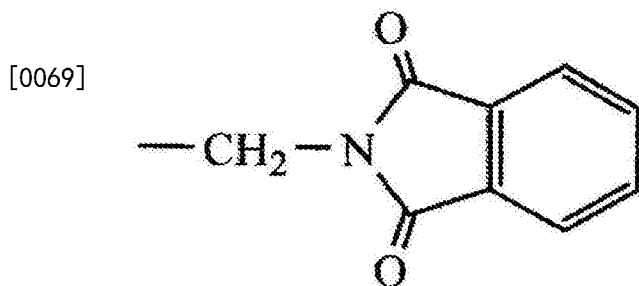


[0066] (上述式I中,  $R_1 \sim R_4, R_6, R_8 \sim R_{11}, R_{13}$ 各自独立地表示选自由氢原子、氯原子、溴原子、C(碳原子数)1~C4的烷基、C1~C4的烷氧基、苯邻二甲酰亚胺甲基、 $-\text{CH}_2\text{NHCOC}_2\text{H}_4\text{Cl}$ 、 $-\text{SO}_2\text{Cl}$ 、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 和 $-\text{X}_1-\text{X}_2-\text{N}(\text{X}_3)_2$ 所组成的组中的任一种。M表示氢原子或碱金属。X1表示 $-\text{SO}_2\text{NH}-$ 或 $-\text{CH}_2\text{NHCOC}_2\text{H}_4\text{NH}-$ 。X2表示C1~C4的亚烷基。X3表示可以具有杂原子的C1~C4的烷基。X3彼此可以互相连接而形成环。然而,  $R_1 \sim R_4, R_6, R_8 \sim R_{11}, R_{13}$ 的至少一个为氢原子。)

[0067] 这里, 作为C1~C4的烷基, 可举出甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基等。作为C1~C4的烷氧基, 可举出甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基等。M表示氢原子或碱金属, 作为碱金属, 可举出锂、钠、钾等。作为C1~C4的亚烷基, 可举出甲撑基、乙撑基、乙叉基、三甲撑基、丙撑基、异丙叉基、四甲撑基、2-甲基-1,3-丙烷二基等。此外, 所谓苯邻二甲酰亚胺甲基, 是指下述(式II)所示的基团。

[0068] [化2]

## (式 II)



[0070] 此外, 作为杂原子, 可举出氮原子、氧原子、硫原子等。因此, 作为可以具有杂原子的C1~C4的烷基, 除了上述的C1~C4的烷基以外, 可举出二甲基氨基甲基、二甲基氨基乙基、甲氧基甲基、乙氧基乙基、甲硫基甲基等。进一步, X3彼此可以互相连接而形成环。在该情况下, 由于X3中结合了氮原子, 因此式I中的 $-\text{N}(\text{X}_3)_2$ 所示的部分成为环状氨基的结构。作为X3彼此互相连接而形成环的情况下的环, 可举出吡咯烷环、哌啶环、哌嗪环、吗啉环、噻唑烷二酮环等。

[0071] 因此, 作为式I中的 $-\text{N}(\text{X}_3)_2$ 所示的部分, 可举出哌啶子基、吗啉基等。

[0072] 上述式I所示的噻唑啉酮化合物之中, 作为优选的方案, 可举出 $R_2, R_3, R_9, R_{10}$ 的任一

个或二个为氢原子以外的原子或取代基,其以外的 $R_1\sim R_4$ 、 $R_6$ 、 $R_8\sim R_{11}$ 、 $R_{13}$ 全部为氢原子的情况。这里, $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_9$ 、 $R_{10}$ 的任二个为氢原子以外的原子或取代基的情况下, $R_2$ 和 $R_9$ 、或 $R_3$ 和 $R_{10}$ 为氢原子以外的原子或取代基,其以外的 $R_1\sim R_4$ 、 $R_6$ 、 $R_8\sim R_{11}$ 、 $R_{13}$ 全部为氢原子的情况作为更优选的方案而举出。特别是, $R_2$ 和 $R_9$ 、或 $R_3$ 和 $R_{10}$ 为选自氯原子、溴原子、 $C_1\sim C_4$ 的烷基和 $C_1\sim C_4$ 的烷氧基所组成的组中的一种,其以外的 $R_1\sim R_4$ 、 $R_6$ 、 $R_8\sim R_{11}$ 、 $R_{13}$ 全部为氢原子的情况作为特别优选的一方案而举出。作为这样的喹吡啶酮化合物,可以例示例如,2,9-二甲基喹吡啶酮(C.I. 颜料红122)、2,9-二乙基喹吡啶酮等二烷基喹吡啶酮、2,9-二甲氧基喹吡啶酮等二烷氧基喹吡啶酮、2,9-二氯喹吡啶酮(C.I. 颜料红202)、3,10-二氯喹吡啶酮(C.I. 颜料红209)等二氯喹吡啶酮等。此外, $R_1\sim R_4$ 、 $R_6$ 、 $R_8\sim R_{11}$ 、 $R_{13}$ 全部为氢原子的情况也是特别优选的一方案。

[0073] 本发明的卤化有机颜料的制造方法中,可以将上述式I所示的喹吡啶酮化合物的 $R_1\sim R_4$ 、 $R_6$ 、 $R_8\sim R_{11}$ 、 $R_{13}$ 的至少一个氢原子置换成卤原子。本发明中,由于反应收率极其高,因此可以适用于式I所示的各种喹吡啶酮化合物。其中,将在市场中大量流通的 $R_1\sim R_4$ 、 $R_6$ 、 $R_8\sim R_{11}$ 、 $R_{13}$ 全部为氢原子的未取代喹吡啶酮使用于原料时,产业上的优点多,因此优选。

[0074] 以下,列举本发明的卤化有机颜料的制造方法的原料所使用的、除了喹吡啶酮系颜料以外的有机颜料的具体例,但不一定限定于这些。

[0075] 偶氮系颜料的例子:C.I. 颜料黄12、C.I. 颜料黄83、C.I. 颜料黄180、C.I. 颜料红146、C.I. 颜料红269等。

[0076] 酞菁系颜料的例子:C.I. 颜料红15、C.I. 颜料蓝15:1、C.I. 颜料蓝15:2、C.I. 颜料蓝15:3、C.I. 颜料绿58、铝酞菁等。

[0077] 蒽醌系颜料的例子:C.I. 颜料黄147等。

[0078] 二噻嗪系颜料的例子:C.I. 颜料紫23、C.I. 颜料紫37等。

[0079] 二酮吡咯并吡咯系颜料的例子:C.I. 颜料红254等。

[0080] 喹酞酮系颜料的例子:C.I. 颜料黄138等。

[0081] 蒽并噻啶系颜料的例子:C.I. 颜料黄108等。

[0082] 三苯并[cd, jk]芘-5,10-二酮系颜料的例子:C.I. 颜料红168等。

[0083] 异二苯并蒽酮系颜料的例子:C.I. 颜料紫31等。

[0084] 阴丹酮系颜料的例子:C.I. 颜料蓝60等。

[0085] 黄烷士酮系颜料的例子:C.I. 颜料黄24等。

[0086] 紫环酮系颜料的例子:C.I. 颜料橙43等。

[0087] 茈系颜料的例子:C.I. 颜料红178等。

[0088] 异二氢吡啶系颜料的例子:C.I. 颜料黄139等。

[0089] 异吡啶啉酮系颜料的例子:C.I. 颜料黄109、C.I. 颜料黄110等。

[0090] 噻嗪啉系颜料的例子:C.I. 颜料红279、C.I. 颜料橙80

[0091] 硫啉系颜料的例子:C.I. 颜料红88等。

[0092] 皮蒽酮系颜料的例子:C.I. 颜料橙40等。

[0093] <卤化有机颜料>

[0094] 本发明中的所谓卤化有机颜料,是将上述颜料的取代基的一部分置换成卤素的颜料、或在颜料的基本骨架上具有卤素作为取代基的颜料。作为卤素,是溴和氯的至少一种。

[0095] 作为本发明中的卤化有机颜料,具体而言,可举出例如,C.I.颜料红202、C.I.颜料红209等喹吡啶酮系颜料;

[0096] C.I.颜料绿7、C.I.颜料绿36、C.I.颜料蓝15:1、或C.I.颜料蓝15:2等酞菁系颜料;

[0097] C.I.颜料紫23等二噁嗪系颜料;

[0098] C.I.颜料红254等二酮吡咯并吡咯系颜料;

[0099] C.I.颜料黄138等喹酞酮系颜料;

[0100] C.I.颜料红168等三苯并[cd,jk]芘-5,10-二酮系颜料;

[0101] C.I.颜料紫31等异二苯并蒽酮系颜料;

[0102] C.I.颜料蓝64等阴丹酮系颜料;

[0103] C.I.颜料橙66等异二氢吡啶系颜料;

[0104] C.I.颜料黄109、C.I.颜料黄110、或C.I.颜料橙61等异吡啶啉酮系颜料;

[0105] C.I.颜料红279等噻嗪啉系颜料;

[0106] C.I.颜料红88、C.I.颜料红181等硫啉系颜料;

[0107] C.I.颜料橙51、C.I.颜料红216、或C.I.颜料红226等皮蒽酮系颜料;等,并且也包含将这些颜料进一步卤化了的化合物。然而,不是一定限定于这些。

[0108] <卤化工序>

[0109] 本发明的制造方法的卤化工序中的卤化的反应温度优选为可以抑制使用的有机颜料的分解反应、磺化反应和氯磺化反应等副反应的温度。然而,本发明的制造方法中,在使成为目标的生成物为导入了巯基、氯巯基等生成物的情况下,可以对作为原料的有机颜料,同时进行磺化和氯磺化中的至少任一种和卤化。

[0110] 卤化的反应温度可以根据有机颜料、溶剂、N-卤代酰亚胺化合物的种类、以及催化剂的有无和所希望的卤原子的取代数来适当确定,但大致为0~150℃,优选为10~100℃。

[0111] 卤化的反应时间由于也受N-卤代酰亚胺化合物在溶剂中的溶解速度的影响,因此可以根据N-卤代酰亚胺化合物的粒子的大小、反应槽中的反应液的搅拌速度而适当确定,但在N-卤代酰亚胺化合物的粒子为数毫米并进行充分搅拌的情况下,优选为30分钟~10小时,更优选为1小时~5小时。

[0112] 在作为溶剂使用硫酸和/或氯磺酸的情况下,如果提高反应温度,则有磺化(使用了硫酸的情况)和/或氯磺化(使用了氯磺酸的情况)与卤化同时进行的倾向。

[0113] 例如,在作为原料使用酞菁系颜料进行磺化和卤化的情况下,可以如上述那样提高反应温度来同时进行,或者,也能够通过首先将原料与5%发烟硫酸混合,在反应温度100~120℃以2~3小时进行磺化处理,接着与磺化处理相比降低反应温度,添加卤化剂,优选在反应温度10~20℃以3~4小时进行卤化处理这样的2阶段来进行。

[0114] 本发明的制造方法中,在卤化反应时,为了使反应率提高,可以添加催化剂。当所希望的卤原子的取代数多时,特别是在取代3个以上卤原子的情况下,通过添加催化剂从而反应收率提高。作为催化剂,可举出硫黄、二氯化二硫等硫化物、碘、氯化碘、溴化碘等碘化合物、氯化铁、氯化亚铜、氯化铜、氯化铝、氯化铈等金属氯化物等。

[0115] 通过本发明而获得的卤化有机颜料成为卤原子的取代数不同的多种卤化有机颜料的混合物。例如,如果将未被卤化的有机颜料以卤原子的取代数平均为2个的方式卤化,将所得的反应物通过TOF-MS等进行质谱分析,则多数情况下,检测到相当于卤原子的取代

数为1个、2个和3个的卤化有机颜料的分子离子峰,由质谱的峰强度算出的含有比率成为约1:2:1(摩尔比)。如果举出氯化有机颜料作为例子,则通过本发明而获得的氯化有机颜料与通过以往的制造方法而获得的氯原子的平均取代数为相同的2个的有机颜料相比,虽然色相近似,但是具有鲜明性和着色力优异这样的优势。即,卤原子的取代数为2个的卤化有机颜料是单一成分,与此相对,通过本发明而获得的氯化有机颜料由于作为由氯原子的取代数为1个、2个和3个的有机颜料(约1:2:1(摩尔比))构成的3成分的混合物而获得,因此推测结晶性降低,通过精加工成微细的颜料粒子从而显示优异的色调。

[0116] 此外,通过本发明而获得的卤化有机颜料,通过使卤原子的取代数变化,可以调整为宽的色调。如果有机颜料的氢原子被卤原子取代,则多数情况下,可见吸收长波长化,因此随着卤原子的取代数增加而变为深色。例如,通过本发明而获得的卤化喹吡啶酮如果对未取代喹吡啶酮导入氯原子直到8个左右则变为栗色。

[0117] 以往的喹吡啶酮的制造方法也可以通过并入本发明的制造方法来使生产性进一步提高。例如,直接使用将2,5-二苯胺基对苯二甲酸用多磷酸闭环而合成了未取代喹吡啶酮的反应液,进行本发明的卤化反应,从而不需要未取代喹吡啶酮的离析操作。此外,由于可以以多磷酸作为溶剂而使闭环反应和卤化反应这两者连续进行,因此可以获得优异的生产性。进一步,作为上述分散助剂而公开的二氯喹吡啶酮磺酸钠是将二氯喹吡啶酮磺化而获得的,但在本发明的制造方法中,通过将硫酸使用于溶剂,可以使氯化反应与磺化反应两者同时进行,因此能够通过一工序来制造。

[0118] 本发明的制造方法由于不使用以往的制造方法中的具有致癌性嫌疑的氯苯胺、毒性强的氯气、溴气等原料,因此安全性明显优异。例如,氯苯胺虽然通过苯的采用氯气的氯化反应、硝基化反应和还原反应来获得,但可举出需要使用毒性高的氯气、和大量副生的氯化氢气体的处理等危险性、制造工序上的缺点。与此相对,本发明的制造方法中,没有有害的卤化氢气体的副生,因此可举出安全性高,不需要大规模的处理装置这样的优点。

[0119] 本发明的制造方法与以往的方法相比反应收率高,生产性优异。例如,将氯苯胺用于起始原料来制造氯化喹吡啶酮的以往的方法中,其制造条件对反应收率有影响,但根据本发明人等的认识,标准的制造条件下的反应收率为约80%。与此相对,本发明的制造方法中,如果由以苯胺为起始原料经由未取代喹吡啶酮来制造氯化喹吡啶酮这样的制造工序来估计收率,则反应收率为约90%。

[0120] 通过本发明的制造方法而获得的卤化有机颜料优选满足下述(1)~(3)中的至少一个特性。通过满足这些特性中的任一个,从而所得的卤化颜料作为色料具有着色力、鲜明性等色彩特性、和耐光性、耐热性、耐转移性等耐久性。

[0121] (1) 卤素取代数的平均值为0.05以上7.0以下。

[0122] (2) 卤素分布宽度为3以上。

[0123] (3) 平均粒径为0.1 $\mu\text{m}$ 以下,优选为0.06 $\mu\text{m}$ 以下。关于平均粒径的测定,下文描述。

[0124] 在所得的卤化有机颜料为酞菁系颜料的情况下,优选满足上述(1)~(3)和下述(4)~(5)的至少一个条件。

[0125] (4) 铝酞菁和卤化铝酞菁的含量为1.0质量%以下。

[0126] (5) 中心元素为选自自由氢、锰、铁、钴、锌、镍和铜所组成的组中的任一种以上。

[0127] 本发明的制造方法即使对于包含卤化有机颜料的固溶体颜料,生产性也优异。以

往的固溶体颜料的调制方法中,例如,将未被卤化的有机颜料和卤化有机颜料用包含硫酸或强碱的有机溶剂溶解而均匀地混合后,添加不良溶剂和中和剂等来析出、离析,进一步根据需要用溶剂制成浆料进行加热处理,或者,加入无机盐和多元醇等通过溶剂盐研磨进行颜料化。与此相对,在本发明的制造方法中,例如,将硫酸使用于溶剂将作为原料的有机颜料卤化时,为了将原料的一部分卤化、将原料的剩余部分不卤化,使N-卤代酰亚胺化合物的添加量相对于原料稍少地进行调制,从而可以获得具有与上述同样的色调的固溶体颜料。因此,本发明的制造方法能够使卤化反应与固溶体颜料的调制这两者同时进行。

#### [0128] <颜料化>

[0129] 本发明的制造方法由于将卤化和采用酸涂浆处理的颜料化同时进行,因此能够缩短制造工序,并且获得使用价值高的颜料形态的卤化有机颜料。然而,可以进一步具有精加工成作为色料与用途对应的颜料形态的其它颜料化工序(也称为调节或修整工序)。

[0130] 在进行颜料化工序的情况下,优选在卤化工序后,进行从反应液蒸馏除去溶剂,或将反应液用大量的水稀释而使卤化有机颜料析出,进行过滤,作为卤化有机颜料的含水滤饼或干燥品而分离的分离工序,接着,进行公知的颜料化工序。作为公知的颜料化工序的处理,可举出例如,有机溶剂存在下的加热处理、加入了无机盐和多元醇等的溶剂盐研磨处理或溶解于硫酸等然后用大量的水稀释的酸涂浆处理等。此外,在颜料化工序中或前后,可以添加树脂、活性剂、体质颜料和颜料分散剂等,来提高颜料的利用价值。这里所谓颜料分散剂,是指在颜料骨架中导入了酸性取代基或碱性取代基等的化合物、以及分子内具有与颜料相互作用大的部分结构的高分子化合物等,是具有颜料分散能力的化合物的总称。

[0131] 如以上所述,本发明的卤化有机颜料的制造方法是安全性和生产性优异的方法。

#### [0132] <着色组合物及其用途>

[0133] 将通过本发明的制造方法获得的卤化有机颜料与载色剂成分混合来制成着色组合物,可以适合用作印刷油墨、涂料、塑料用着色剂、印染剂、彩色调色剂、喷墨油墨和彩色滤光片用抗蚀剂油墨等色料。特别是,可以适合用于塑料用着色剂、彩色调色剂、喷墨油墨和彩色滤光片用抗蚀剂油墨等。

[0134] 通过本发明的制造方法获得的卤化有机颜料由于具有宽范围的色调,可以微细地分散,因此通过用于彩色调色剂、喷墨油墨和彩色滤光片用抗蚀剂油墨等着色组合物,从而可以提供显示优异的鲜明性、高着色力的印刷物、涂覆物、滤色器等最终制品。

[0135] 本发明的着色组合物包含通过本发明的制造方法获得的卤化有机颜料和载色剂成分。着色组合物是将卤化有机颜料和载色剂成分混合,用球磨机、珠磨机、辊磨机或高速冲击磨机等分散设备将卤化有机颜料分散,根据需要,将各种添加剂例如分散剂、色调调节材料和物性调节材料等混合而得的。着色组合物中的卤化有机颜料的含量优选为0.1质量%~80质量%的范围。此外,着色组合物中的载色剂成分的含量优选为20质量%~99.9质量%的范围。

[0136] 着色组合物所使用的载色剂成分,可举出胶印油墨用载色剂、凹版印刷油墨用载色剂、涂料用载色剂、塑料用着色剂所使用的载色剂、印染用载色剂、彩色调色剂用树脂,喷墨油墨用载色剂和彩色滤光片用抗蚀剂油墨用载色剂等。

[0137] 胶印油墨用载色剂,例如,是由松香改性酚树脂、石油树脂、醇酸树脂或这些干性油改性树脂等树脂、与根据需要的亚麻子油、桐油、豆油等植物油、与正链烷烃、异链烷烃、

芳香烃、环烷烃、 $\alpha$ -烯烃等溶剂形成的。关于它们的混合比例,将载色剂成分的合计质量作为基准(100质量%),优选为树脂:植物油:溶剂=10~50质量%:0~30质量%:20~60质量%的范围。

[0138] 胶印油墨中,根据需要,可以适当配合油墨溶剂、干燥剂、流平改良剂、增稠剂等公知的添加剂。

[0139] 凹版印刷油墨用载色剂是由树脂与溶剂形成的。关于它们的混合比例,以载色剂成分的合计质量作为基准(100质量%),优选为树脂:溶剂=5~40质量%:60~95质量%的范围。

[0140] 作为树脂,可举出例如,脂松香、木蒸松香、浮油松香、石灰松香、松香酯、马来酸树脂、硬沥青、达马、紫胶、聚酰胺树脂、乙烯基树脂、硝酸纤维素、环化橡胶、氯化橡胶、乙基纤维素、乙酸纤维素、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物树脂、氨基甲酸酯树脂、聚酯树脂、醇酸树脂等。

[0141] 作为溶剂,可举出例如,正己烷等脂肪族烃系、甲苯等芳香族烃系、甲醇、乙醇、异丙醇等醇系、丙酮、甲基乙基酮等酮系、乙酸乙酯、乳酸乙酯、乙酰乙酸乙酯等酯系、二乙基醚等醚系、乙二醇单乙基醚、乙二醇单甲基醚、乙二醇单丁基醚等醚-醇系、氯苯等芳香族卤化物系等。

[0142] 凹版印刷油墨中,根据需要,除了例如硫酸钡、碳酸钡、碳酸钙、石膏、矾土白、粘土、二氧化硅、白炭黑、滑石、硅酸钙、沉降性碳酸镁等体质颜料以外,作为辅助剂,可以适当配合颜料分散剂、增塑剂、紫外线防止剂、抗氧化剂、抗静电剂等公知的添加剂。

[0143] 涂料用载色剂是由树脂与溶剂形成的。关于它们的混合比例,以载色剂成分的合计质量作为基准(100质量%),优选为树脂:溶剂=5~45质量%:55~95质量%的范围。

[0144] 作为树脂,可举出例如,硝酸纤维素、氨基醇酸树脂、丙烯酸系树脂、氨基丙烯酸系树脂、氨基甲酸酯树脂、聚乙烯醇缩乙醛树脂、环氧树脂、聚酯树脂、聚氯乙烯树脂、1,1-二氟乙烯树脂、氟乙烯树脂、聚醚砜树脂等。

[0145] 作为溶剂,可举出脂肪族烃系、芳香族烃系、卤代烃系、醇系、酮系、酯系、醚系、醚-醇系、醚-酯系等有机溶剂、水等。

[0146] 涂料中,根据需要,可以适当配合体质颜料、颜料分散剂、流平改良剂、增稠剂、固化剂等公知的添加剂。

[0147] 作为塑料用着色剂所使用的载色剂,可举出芳香族羧酸、脂肪族羧酸芳香族羧酸金属盐、脂肪族羧酸金属盐、脂肪族羧酸酯、聚乙烯蜡、低密度聚乙烯(LDPE)和高密度聚乙烯(HDPE)等。

[0148] 可以使用塑料用着色剂和/或本发明的卤化有机颜料将塑料着色,成型着色塑料。作为用于塑料成型的塑料用树脂,可举出聚丙烯树脂、聚乙烯树脂、乙烯-丙烯共聚物、 $\alpha$ 烯烃与丙烯酸或马来酸的共聚物、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、乙烯与丙烯酸或马来酸酐的共聚物等聚烯烃系树脂、聚氯乙烯树脂、聚乙酸乙烯酯等乙烯基树脂、缩甲醛树脂、丁缩醛树脂等缩醛树脂、聚丙烯腈、甲基丙烯酸系树脂等丙烯酸系树脂、聚苯乙烯、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物等苯乙烯树脂、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚碳酸酯等聚酯树脂、6-尼龙等尼龙、不饱和聚酯树脂、环氧树脂、尿素树脂、三聚氰胺树脂、纤维素树脂等。这些树脂也可以作为塑料用着色剂所使用的载色剂而使用。

[0149] 塑料用着色剂中,根据需要,可以适当配合增塑剂、紫外线防止剂、抗氧化剂、脱模

剂等公知的添加剂。

[0150] 印染用载色剂是在将颜料用非离子表面活性剂水溶液、阴离子系表面活性剂水溶液等高浓度地分散而得的颜料分散体中混合的退黏剂、黏着剂等,是由树脂与溶剂形成的。关于它们的混合比例,以载色剂成分的合计质量作为基准(100质量%),优选为树脂:溶剂=1~20质量%:80~99质量%的范围。

[0151] 作为树脂,可举出丙烯酸系树脂、氨基丙烯酸系树脂、氨基甲酸酯树脂等。作为溶剂,可举出脂肪族烃系、芳香族烃系、醇系、酮系、酯系、醚系、醚-醇系、醚-酯系的有机溶剂、水等。

[0152] 印染剂中,根据需要,可以适当配合颜料分散剂、消泡剂、增稠剂、表面活性剂等公知的添加剂。

[0153] 作为彩色调色剂用树脂,可举出聚苯乙烯树脂、苯乙烯-丙烯酸共聚物、聚氯乙烯树脂、苯乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、松香改性马来酸树脂、酚树脂、环氧树脂、聚酯树脂、低分子聚乙烯、低分子聚丙烯、离子交联聚合物树脂、聚氨基甲酸酯树脂、有机硅树脂、松香酯、松香等。

[0154] 彩色调色剂中,根据需要,可以适当配合颜料分散剂、荷电控制剂、脱模剂等公知的添加剂。

[0155] 喷墨油墨用载色剂是由树脂与溶剂形成的。关于它们的混合比例,以载色剂成分的合计质量作为基准(100质量%),优选为树脂:溶剂=1~10质量%:90~99质量%的范围。

[0156] 作为树脂,可举出丙烯酸系树脂、苯乙烯-丙烯酸共聚物、聚酯树脂、聚酰胺树脂、聚氨基甲酸酯树脂、氟树脂等的、溶解于水的树脂、在水中为分散性的乳液和胶态分散树脂等。这些树脂中,根据需要可以加入氨、胺、无机碱等中和剂。

[0157] 此外,作为溶剂,可举出例如,水、乙二醇、聚乙二醇、乙二醇单甲基醚、取代吡咯烷酮等。此外,在加快喷墨油墨的干燥性的目的下,也可以使用甲醇、乙醇、异丙醇等醇类。

[0158] 喷墨油墨中,根据需要,可以适当配合防腐剂、渗透剂、螯合剂、为了使颜料的分散稳定性提高的阴离子系表面活性剂、非离子系表面活性剂、阳离子系表面活性剂、两性离子系表面活性剂等公知的添加剂。另外,喷墨油墨也可以用于滤色器的制造。

[0159] 彩色滤光片用抗蚀剂油墨用载色剂是由包含选自由热塑性树脂、热固性树脂和活性能量射线固化性树脂所组成的组中的至少任一种树脂、与单体和/或低聚物、以及溶剂形成的。关于它们的混合比例,以载色剂成分的合计质量作为基准(100质量%),优选为树脂:单体和/或低聚物:溶剂=4~15质量%:2~8质量%:77~94质量%的范围。

[0160] 作为热塑性树脂,可举出例如,丁缩醛树脂、苯乙烯-马来酸共聚物、氯化聚乙烯树脂、氯化聚丙烯树脂、聚氯乙烯树脂、氯乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、聚乙酸乙烯酯树脂、聚氨酯系树脂、聚酯树脂、丙烯酸系树脂、醇酸树脂、聚苯乙烯树脂、聚酰胺树脂、橡胶系树脂、环化橡胶系树脂、纤维素树脂、聚乙烯树脂、聚丁二烯树脂、聚酰亚胺树脂等。此外,作为热固性树脂,可举出例如,环氧树脂、苯胍胺树脂、松香改性马来酸树脂、松香改性富马酸树脂、三聚氰胺树脂、尿素树脂、酚树脂等。作为活性能量射线固化性树脂,可举出向具有羟基、羧基、氨基等反应性取代基的线型高分子经由异氰酸酯基、醛基、环氧基等而导入了(甲基)丙烯酸系化合物、肉桂酸等光交联性基的树脂等。

[0161] 作为单体和低聚物,可举出(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸 $\beta$ -羧基乙酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、三甘醇二(甲基)丙烯酸酯、三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二缩水甘油基醚二(甲基)丙烯酸酯、双酚A二缩水甘油基醚二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二缩水甘油基醚二(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、三环癸基(甲基)丙烯酸酯、酯丙烯酸酯、羟甲基化三聚氰胺的(甲基)丙烯酸酯、环氧(甲基)丙烯酸酯、氨基甲酸酯丙烯酸酯等各种丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸、苯乙烯、乙酸乙烯酯、羟基乙基乙烯基醚、乙二醇二乙基醚、季戊四醇三乙基醚、(甲基)丙烯酰胺、N-羟基甲基(甲基)丙烯酰胺、N-乙基甲基酰胺、丙烯腈等。它们可以单独或2种以上混合使用。

[0162] 作为溶剂,可举出脂肪族烃系、乙苯、二甲苯、甲苯等芳香族烃系、卤代烃系、乙醇、丙醇、丁醇、乙二醇、二甘醇、甘油等醇系、环己酮、甲基乙基酮等酮系、乙酸乙酯等酯系、二甘醇二甲基醚、乙二醇二乙基醚等醚系、乙二醇单甲基醚等醚-醇系、乙基溶纤剂乙酸酯等醚-酯系等有机溶剂。

[0163] 彩色滤光片用抗蚀剂油墨中,根据需要可以适当配合颜料分散剂、光聚合引发剂、敏化剂等公知的添加剂。

[0164] <印刷物和滤色器>

[0165] 本发明的印刷物的特征在于,使用上述彩色调色剂或上述喷墨油墨来印刷。本发明的印刷物可以通过使用凹版印刷、柔版印刷等公知的印刷方式涂布于膜状或片状的基材,通过采用烘箱的干燥将被膜固定来获得。

[0166] 作为上述基材,可举出由聚乙烯、聚丙烯等聚烯烃、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚碳酸酯、聚乳酸等聚酯、聚苯乙烯、AS树脂、ABS树脂等聚苯乙烯系树脂、尼龙、聚酰胺、聚氯乙烯、聚偏1,1-二氯乙烯、赛璐玢、纸、铝等、或它们的复合材料等形成的基材。

[0167] 本发明的滤色器的特征在于,具备使用上述彩色滤光片用抗蚀剂油墨形成的滤色区域。

[0168] 滤色器具备至少1个红色滤色区域、至少1个绿色滤色区域、和至少1个蓝色滤色区域,进一步可以具备品红色滤色区域、青色滤色区域、和黄色滤色区域。

[0169] 本发明的滤色器可以通过公知的印刷法或光刻法来制造。

[0170] 实施例

[0171] 以下,基于实施例对本发明进行说明,但本发明不限于此。实施例中,“份”和“%”分别表示“质量份”和“质量%”。

[0172] 另外,化合物的鉴定根据使用飞行时间型质谱分析装置(autoflexIII(TOF-MS),bruker-daltonics公司制)得到的质谱的分子离子峰与计算得到的质量数的一致、以及使用元素分析装置(2400CHN元素分析装置,Perkinelmer公司制)得到的碳、氢和氮的比率与理论值的一致来进行。

[0173] 关于卤原子的量,通过氧瓶燃烧法使化合物燃烧,将被水吸收的液体通过离子色谱仪定量含量而转换成卤素取代数来算出。

[0174] 此外,关于所得的卤化有机颜料中的各成分(卤化化合物)的含有率(摩尔比),将通过TOF-MS的测定而获得的质谱的各成分的信号强度(峰)的比设为各成分的摩尔比。

[0175] 颜料粒子的平均粒径通过以下方法来测定、算出。在颜料的粉末中加入丙二醇单甲基醚乙酸酯,作为树脂型分散剂少量添加Disperbyk-161 (BYK公司制),在超声波洗涤机的水浴中进行1分钟分散处理来调制测定用试样。将该试样通过透射型电子显微镜(TEM),以5~10万倍拍摄6叶(6视场份)的可以观察到200个以上的颜料的一次粒子的照片,以1nm单位计测任意1000个一次粒子的大小(粒子的短轴径和长轴径),将其平均值设为颜料粒子的平均粒径。

[0176] 以下,示出本发明的制造方法的例子。

[0177] [实施例1]

[0178] 将98%硫酸99份与30%发烟硫酸21份混合来调制99.5%硫酸120份。在其中作为催化剂加入碘0.1份后,作为酞菁系颜料将酞菁铜(C.I. 颜料蓝15, T-99CRUDE BLUE, 珠海东洋科美化学有限公司制) 20份,一边保持30℃以下一边用冰水浴冷却一边加入。接着,加热直到50℃并加入三氯异氰尿酸2.7份,在该温度搅拌3小时。此时,三氯异氰尿酸的量相对于酞菁铜为0.33倍摩尔,以有效氯基准计为1.00摩尔当量。接着,在水600份中一边搅拌一边注入上述反应液,加热到70℃,按照过滤、温水洗涤、1%氢氧化钠水溶液洗涤、温水洗涤的顺序进行处理,然后进行干燥,获得了氯取代数为平均0.9个的氯化酞菁铜18.6份。收率为89%。

[0179] 用电子显微镜对该氯化酞菁铜进行了确认,结果平均粒径为0.06μm。此外,卤素分布宽度为4。未确认到含有铝酞菁和氯化铝酞菁。

[0180] 上述卤素分布宽度、铝酞菁和氯化铝酞菁的含量的测定使用飞行时间型质谱分析装置(autoflexIII (TOF-MS), bruker-daltonics公司制)如以下那样测定。关于铝酞菁和氯化铝酞菁的含量,在使用上述装置进行质谱分析而获得的颜料的质谱中,算出相当于各成分的分子离子峰的信号强度(各峰值)、和累计各峰值而得的值(总峰值),通过各峰值相对于总峰值的比例来求出。

[0181] 关于卤素分布宽度,计数各峰值相对于总峰值的比例为1%以上的峰的数,设为卤素分布宽度。

[0182] [实施例2~10]

[0183] 变更为表1~表2所示的条件,除此以外,通过与实施例1同样的方法,获得了各个卤化酞菁。2%发烟硫酸通过将98%硫酸86份与30%发烟硫酸34份混合来调制。表1所示的加入量的摩尔当量为有效卤素基准的摩尔当量。将所得的卤化酞菁的氯取代数、溴取代数、收率一并示于表2。

[0184] 另外,使用的N-卤代酞亚胺化合物全部都为粒状的白色固体,操作容易,反应中也未确认到气体的产生,一系列的操作极其容易。

[0185] 用电子显微镜对实施例2~10中获得的氯化酞菁铜进行了确认,结果都是平均粒径为0.06μm。未确认到含有铝酞菁和氯化铝酞菁。

[0186] [表1]

[0187]

实施例	溶剂		N-卤代酰亚胺化合物	
	名称	加入量 (质量份)	名称	加入量 (上层:质量份) (下层:摩尔当量)
2	2%发烟硫酸	120	三氯异氰尿酸	2.7 1.0
3	2%发烟硫酸	120	二氯异氰尿酸钠	3.8 1.0
4	99.5%硫酸	120	三氯异氰尿酸	2.7 1.0
5	氯磺酸	120	三氯异氰尿酸	6.0 2.2
6	氯磺酸	120	三氯异氰尿酸	8.8 3.3
7	氯磺酸	120	三氯异氰尿酸	12.0 4.6
8	氯磺酸	120	二溴异氰尿酸钠	10.2 1.9
9	氯磺酸	120	三溴异氰尿酸	9.9 2.3
10	氯磺酸	120	三氯异氰尿酸	2.2 0.8

[0188] [表2]

[0189]

实施例	催化剂		反应温度 (°C)	反应时间 (小时)	收量 (质量份)	氯取 代数 (平均)	溴取 代数 (平均)	收率 (质量%)
	名称	加入量 (质量份)						
2	无	无	30	4	19.4	0.9	-	92
3	无	无	30	4	18.6	0.9	-	88
4	无	无	50	3	17.4	0.7	-	84
5	碘	0.1	20	2	21.9	2.1	-	97
6	碘	0.1	20	3	21.6	3.0	-	89
7	碘	0.1	20	3	21.8	4.0	-	87
8	碘	0.3	30	3	21.9	-	1.6	90
9	碘	0.3	30	3	21.6	-	2.1	84
10	碘	0.1	20	3	19.9	0.8	-	95

[0190] [比较例1]

[0191] 显示作为现有方法的使用了氯气的卤化酞菁的制造例。

[0192] 将氯化铝81份、氯化钠19份和氯化铁1份加温来熔融,在140°C加入酞菁铜(C.I.颜料蓝15,T-99CRUDE BLUE,珠海东洋科美化学有限公司制)20份。升温到160°C并吹入氯气5份。在水1000份中注入上述反应液,按照过滤、温水洗涤、1%盐酸水溶液洗涤、温水洗涤、1%氢氧化钠水溶液洗涤、温水洗涤的顺序进行处理,然后进行干燥,获得了氯取代数为平均2.0个的粗制氯化酞菁铜20.6份。收率为92%。吹入氯气时氯化氢气体和氯化铝的升华物产生,需要捕捉它们的装置。

[0193] [比较例2]

[0194] 使用比较例1中获得的粗制氯化酞菁铜,通过酸涂浆进行颜料化。在98%硫酸120份中溶解粗制氯化酞菁铜20份,在50℃搅拌3小时。接着,在水600份中一边搅拌一边注入溶解液,加热到70℃,进行过滤、温水洗涤、1%氢氧化钠水溶液洗涤、温水洗涤,进行干燥,获得了氯取代数为平均2.0个的氯化酞菁铜19.2份。收率为96%。如果将该氯化酞菁铜的一部分压缩成型为片剂状并通过荧光X射线和质谱分析计进行测定,则检测到铝酞菁、被1~4个氯取代了的铝酞菁,其含量为4.9质量%。

[0195] [比较例3]

[0196] 显示作为现有方法的使用了具有卤原子的原料的卤化酞菁的制造例子。

[0197] 将邻苯二甲酸酐28份、氯邻苯二甲酸酐105份、氯化亚铜19份、尿素139份、钼酸铵0.5份、作为溶剂的叔戊基苯(商品名:Hisol P,烷基苯混合物,日本石油公司制)210份加入玻璃高压釜中,在200℃以压力2.0kg/cm<sup>2</sup>·G反应4小时。将精制的浆料在减压下加热从而蒸馏除去溶剂来回收。在残留物中添加2000份的5%硫酸,在90℃搅拌4小时并过滤,进行干燥,获得了氯取代数为平均3.0个的粗制氯化酞菁铜109.7份。收率为85%。

[0198] [比较例4]

[0199] 使用比较例3中获得的粗制氯化酞菁铜,通过酸涂浆进行颜料化。在98%硫酸120份中溶解粗制氯化酞菁铜20份,在50℃搅拌3小时。接着,在水600份中一边搅拌一边注入溶解液,加热到70℃,按照过滤、温水洗涤、1%氢氧化钠水溶液洗涤、温水洗涤的顺序进行处理,然后,进行干燥,获得了氯取代数为平均3.0个的氯化酞菁铜19.3份。收率为96%。

[0200] 如比较例1~4中所示,为了可以将通过以往的制造方法获得的卤化有机颜料作为色料来利用,需要经过卤化工序和颜料化工序这样的2阶段的制造工序。与此相对,通过本发明的制造方法获得的卤化有机颜料,可以不经过颜料化工序,而作为色料来利用,因此生产工序的缩短成为可能,可以说是生产性优异的制造方法。

[0201] [比较例5]

[0202] 显示使用专利文献6所记载的方法制造的卤化酞菁的例子。

[0203] 将作为酞菁系颜料的酞菁铜(C.I.颜料蓝15,T-99CRUDE BLUE,珠海东洋科美化学有限公司制)20份和N-溴琥珀酰亚胺28份的混合物,在三氟乙酸1400mL与98%硫酸420mL的溶液中,在室温搅拌24小时。此时,N-溴琥珀酰亚胺的量相对于酞菁铜为4.52倍摩尔,以有效溴基准计为4.52摩尔当量。将所得的暗蓝色溶液注入到5000份的冰水中。将所得的固体用水洗涤,通过过滤来取出,进行干燥,获得了溴化酞菁铜17.5份。收率为58%,与同样地进行了溴化的实施例7、8相比低。此外,溴取代数为平均3.76个,比理论上获得的溴取代数低。

[0204] [实施例11]

[0205] 将作为蒽醌系颜料的C.I.颜料黄147(Filestar Yellow RNB,BASF公司制)10份加入到氯磺酸150份中使其溶解后,加入三氯异氰脲酸2.6份,在20℃搅拌2小时。此时,三氯异氰脲酸相对于颜料黄147为0.66倍摩尔,以有效氯基准计为2.0摩尔当量。接着,在水600份中一边搅拌一边注入反应液,加热到70℃,按照过滤、温水洗涤、1%氢氧化钠水溶液洗涤、温水洗涤的顺序进行处理,然后,进行干燥,获得了10.8份的氯取代数为平均1.9个的氯化颜料黄147。收率为97%。

[0206] [比较例6]

[0207] 作为现有技术,显示采用氯气的制造方法的例子。

[0208] 代替实施例11的三氯异氰脲酸而使用氯气,除此以外,与实施例11同样地进行了卤化反应。在反应液的底部通入玻璃管以约2份/小时的速度导入氯气,直到氯取代数变为2.0。此时的氯气导入量的合计为6.1份。氯取代数为2.0时的氯气的必要理论量为3.2份,因此氯气基准的收率为52%。此外,卤化化合物的收量为10.3份、收率为92%,比实施例11的情况低。进一步,为了捕捉未反应的氯气和副生的氯化氢气体,除了实施例11的制造装置以外还需要使其吸收于碱水的装置。

[0209] [实施例12]

[0210] 将作为喹啉酮系颜料的C.I. 颜料黄138 (Paliotol Yellow K0961HDK, BASF公司制) 10份加入到氯磺酸80份中使其溶解后,加入三氯异氰脲酸1.1份,在10℃搅拌3小时。此时,三氯异氰脲酸相对于颜料黄138为0.33倍摩尔,以有效氯基准计为1.00摩尔当量。接着,在水600份中一边搅拌一边注入反应液,加热到70℃,按照过滤、温水洗涤、1%氢氧化钠水溶液洗涤、温水洗涤的顺序进行处理,然后,进行干燥,获得了9.6份的氯取代数为平均0.3个、进一步被取代了的氯化颜料黄138。收率为94%。氯取代数是平均(整体)为8.3个。平均粒径为0.06μm。

[0211] [实施例13]

[0212] 将作为茈系颜料的C.I. 颜料红178 (Paliogen Red K3911, BASF公司制) 10份加入到98%硫酸80份中使其溶解后,加入三氯异氰脲酸1.04份,在10℃搅拌3小时。此时,三氯异氰脲酸相对于颜料红178为0.33倍摩尔,以有效氯基准计为1.00摩尔当量。接着,在水600份中一边搅拌一边注入反应液,加热到70℃,按照过滤、温水洗涤、1%氢氧化钠水溶液洗涤、温水洗涤的顺序进行处理,然后,进行干燥,获得了9.9份的氯取代数为平均1.00个的氯化颜料红178。收率为98%。平均粒径为0.05μm。

[0213] [实施例14]

[0214] 将作为异吡啶酮系颜料的C.I. 颜料黄109 (Irgazin Yellow L1030, BASF公司制) 10份加入到氯磺酸80份中使其溶解后,加入三氯异氰脲酸1.19份,在10℃搅拌3小时。此时,三氯异氰脲酸相对于颜料黄109为0.33倍摩尔,以有效氯基准计为1.00摩尔当量。接着,在水600份中一边搅拌一边注入反应液,加热到70℃,按照过滤、温水洗涤、1%氢氧化钠水溶液洗涤、温水洗涤的顺序进行处理,然后,进行干燥,获得了8.8份的氯取代数为平均0.25个、进一步被取代了的氯化颜料黄109。收率为88%。氯取代数是平均(整体)为8.25个,平均粒径为0.04μm。

[0215] [实施例15]

[0216] 将作为异吡啶酮系颜料的C.I. 颜料黄110 (Irgazin Yellow L2060, BASF公司制) 10份和碘0.05份加入到98%硫酸80份中使其溶解后,加入三氯异氰脲酸1.21份,在10℃搅拌3小时。此时,三氯异氰脲酸相对于颜料黄110为0.33倍摩尔,以有效氯基准计为1.00摩尔当量。接着,在水600份中一边搅拌一边注入反应液,加热到70℃,按照过滤、温水洗涤、1%氢氧化钠水溶液洗涤、温水洗涤的顺序进行处理,然后,进行干燥,获得了8.5份的氯取代数为平均0.78个、进一步被取代了的氯化颜料黄110。收率为91%。氯取代数是平均(整体)为2.78个。

[0217] [实施例16]

[0218] 将作为二噁嗪系颜料的C.I. 颜料紫23 (Lionogen Violet FG-6240, Toyo Color公

司制) 10份加入到甲磺酸100份中使其溶解后,加入三氯异氰尿酸1.32份,在20℃搅拌2小时。此时,三氯异氰尿酸相对于颜料紫23为0.33倍摩尔,以有效氯基准计为1.00摩尔当量。接着,在水600份中一边搅拌一边注入反应液,加热到70℃,按照过滤、温水洗涤、1%氢氧化钠水溶液洗涤、温水洗涤的顺序进行处理,然后,进行干燥,获得了10.4份的氯取代数为平均0.23个、进一步被取代了的氯化颜料紫23。收率为98%。氯取代数是平均(整体)为2.23个,平均粒径为0.03 $\mu\text{m}$ 。

[0219] [实施例17]

[0220] 将作为阴丹酮系颜料的C.I.颜料蓝60(Lionogen Blue 6510,Toyo Color公司制) 10份加入到甲磺酸100份中使其溶解后,加入三氯异氰尿酸1.76份,在20℃搅拌3小时。此时,三氯异氰尿酸相对于颜料蓝60为0.33倍摩尔,以有效氯基准计为1.00摩尔当量。接着,在水600份中一边搅拌一边注入反应液,加热到70℃,按照过滤、温水洗涤、1%氢氧化钠水溶液洗涤、温水洗涤的顺序进行处理,然后,进行干燥,获得了9.8份的氯取代数为平均0.71个的氯化颜料蓝60。收率为90%。平均粒径为0.05 $\mu\text{m}$ 。

[0221] 以下,作为使用了本发明的卤化有机颜料的着色组合物的例子,制作涂料,进行涂覆来评价鲜明性和耐久性。另外,为了与通过现有方法获得的卤化有机颜料比较,使用氯取代数几乎相同的实施例5记载的氯化酞菁铜、比较例1记载的粗制氯化酞菁铜和比较例2记载的氯化酞菁铜这3种来进行比较评价。

[0222] [实施例18]

[0223] 将实施例5中获得的卤化酞菁6份和涂料用载色剂(Phthalkyd 133-60(日立化成公司制) 56份、Melan 20(日立化成公司制) 28份、二甲苯10份的混合物) 94份用3mm钢球分散而获得了深色涂料。与其分开地,将作为体质颜料的Tipaue CR-90(石原产业公司制) 25份和涂料用载色剂(Phthalkyd 133-60(日立化成公司制) 47份、Melan 20(日立化成公司制) 23份和二甲苯5份的混合物) 75份用3mm $\phi$ 氧化铝球分散而获得了白涂料。将这些深色涂料10份和白涂料24份混合而获得了浅色涂料。

[0224] 将上述浅色涂料用6密耳的涂布器涂覆在金属板(冷轧钢板SPCC-SD,单面水研涂装板,灰色电沉积涂装)的涂装面,用150℃的烘箱使其固化,制作涂板。将涂覆面用测色计(Spectro Color Meter SE2000,日本电色工业公司制)测色,结果鲜明性 $C^* = 49.5$ 。如后述那样,与使用了比较例2中获得的氯化酞菁铜的情况相比显示高的数值,高度鲜明。

[0225] 接下来,将深色涂料用6密耳的涂布器涂覆在相同的金属板,用150℃的烘箱使其固化来制作涂板,进一步用6密耳的涂布器反复涂布白涂料,用180℃的烘箱使其固化来制作涂板。对涂覆面测色,结果明度 $L^* = 96.6$ 。如后述那样,与使用了比较例2中获得的氯化酞菁铜的情况相比显示高的数值。

[0226] 比较例1、比较例2中获得的氯化酞菁铜包含蓝色的铝酞菁作为杂质,因此推定该杂质从深色涂膜转移(=渗出)到白涂膜而着色,明度变小。即明确了,使用了本发明的氯化酞菁铜的涂料,作为耐久性的一种的耐转移性优异。

[0227] [比较例7]

[0228] 作为比较,代替通过实施例5记载获得的氯化酞菁铜,使用了比较例1中获得的粗制氯化酞菁铜,除此以外,进行与实施例18同样的操作,制作深色涂料。然而,由于所得的深色涂料的粘度极其高,因此不能与钢球分离,不能进行作为涂料的评价。

[0229] [比较例8]

[0230] 作为比较,代替实施例5中获得的氯化酞菁铜,使用比较例2中获得的氯化酞菁铜,通过与实施例18同样的方法来制作深色涂料和浅色涂料。通过与实施例18同样的方法,对使用浅色涂料制作的涂板进行测色,结果鲜明性 $C^*$ =45.3。此外,对在使用深色涂料制作的涂板上反复涂布白涂料而得的涂板进行测色,结果明度 $L^*$ =92.4。

[0231] 以下,作为使用了本发明的卤化有机颜料的着色组合物的例子,调制塑料用着色剂,使用其来制作着色塑料成型物,进行评价。另外,为了与通过现有方法获得的卤化有机颜料比较,使用氯取代数几乎相同的实施例5记载的氯化酞菁铜、比较例1记载的粗制氯化酞菁铜和比较例2记载的氯化酞菁铜这3种进行比较评价。

[0232] [实施例19]

[0233] 将实施例5中获得的氯化酞菁铜100份、和硬脂酸钙100份在混合机中混合而获得了塑料用着色剂(干色料(dry color))。将所得的塑料用着色剂(干色料)2份、高密度聚乙烯树脂(制品名:Hizex2208J,primepolymer公司制)1000份、附着剂数滴进行翻滚而充分地混合后,用注射成型机成型为板状,用测色计(Minolta分光测色计CM-2002,Konica Minolta公司制)测定色相。将所得的板用白色软质氯乙烯的片夹住,加压并加热1分钟,然后,确认对白色软质氯乙烯的转移性,但未观察到转移。所得的板的鲜明性 $C^*$ 为39.2,色相角度 $h$ 为256.2°。如后述那样,与使用了比较例1、比较例2中获得的氯化酞菁铜的情况相比,耐转移性优异,色相成为红色鲜明。

[0234] [比较例9]

[0235] 作为比较,代替实施例5中获得的氯化酞菁铜,使用了比较例1中获得的粗制氯化酞菁铜,除此以外,进行与实施例19同样的操作,获得了板状成型物。然而,所得的板观察到大量绿色的麻点,与实施例19中获得的板相比,成为显色性极其差这样的结果。用显微镜观察麻点,结果确认到为未能分散的氯化酞菁铜的颜料粒子。

[0236] [比较例10]

[0237] 作为比较,代替实施例5中获得的氯化酞菁铜,使用了比较例2中获得的氯化酞菁铜,除此以外,进行与实施例19同样的操作,获得了板状成型物。对所得的板进行测色,结果鲜明性 $C^*$ 为38.8,色相角度 $h$ 为255.9°,与实施例19的情况相比绿色不鲜明。进一步确认转移性,结果确认到转移,即关于作为耐久性的一个项目的耐转移性,比实施例19的情况差。

[0238] [实施例20]

[0239] 将氯化铝81份、氯化钠19份和氯化铁1份加温进行熔融,加入碘0.1份后,在140°C加入酞菁铜20份。将反应液保持于130°C,一边剧烈地搅拌,一边加入三氯异氰尿酸5.7份,在该温度搅拌4小时。此时,三氯异氰尿酸的量相对于酞菁铜为0.71倍摩尔,以有效氯基准计为2.1摩尔当量。在水1000份中注入上述反应液,按照过滤、温水洗涤、1%盐酸水溶液洗涤、温水洗涤、1%氢氧化钠水溶液洗涤、温水洗涤的顺序进行处理,然后,进行干燥,获得了氯取代数为平均2.0个的粗制氯化酞菁铜21.1份。收率为94%。

[0240] [实施例21~33]

[0241] 首先,显示采用喹吡啶酮的简单卤化反应的卤化喹吡啶酮的制造例。

[0242] 在表3~4所记载的溶剂中加入喹吡啶酮、N-卤代酰亚胺化合物和催化剂,在表5所记载的反应条件下进行了卤化反应。接着,在水600份中一边搅拌一边注入反应液,加热到

70℃,按照过滤、温水洗涤、1%氢氧化钠水溶液洗涤、温水洗涤的顺序进行处理,然后,进行干燥,获得了卤化喹吖啶酮。关于实施例30和实施例31,由于反应物具有叔氨基,因此与硫酸根离子相互作用,由于加入了水600份的反应液(浆料)的过滤性极其不良因此在该浆料中加入氢氧化钠而成为弱碱性后进行过滤、温水洗涤、干燥,获得了卤化喹吖啶酮。

[0243] 直到卤原子的取代基数为4个为止,几乎定量地进行卤化反应,使用的N-卤代酰亚胺化合物的大部分被消耗,由收量算出的收率为99%,极其良好。此外,各种N-卤代酰亚胺化合物全部为粒状的白色固体,操作容易,卤化反应中的气体的发生也大体上未确认到,一系列的操作极其容易。

[0244] 另外,在表3中,未取代喹吖啶酮使用了Cinquasia Red Y (BASF公司制),二甲基喹吖啶酮使用了Hostaperm PinK E (Clariant公司制),二氯喹吖啶酮使用了Cinquasia Magenta RT (BASF公司制)。二甲氧基喹吖啶酮和二溴喹吖啶酮通过美国专利2821529号公报记载的制造方法合成而使用。苯邻二甲酰亚胺甲基化喹吖啶酮使用了通过日本特开昭55-108466号公报记载的制造方法获得的取代基数为1.4个的合成物。二乙基氨基丙基氨基磺酰喹吖啶酮使用了通过日本特开昭56-118462号公报记载的制造方法获得的取代基数为1.5个的合成物。二乙基氨基乙基氨基甲基羰基氨基甲基喹吖啶酮使用了通过日本特开昭51-18736号公报记载的制造方法获得的取代基数为1.0个的合成物。

[0245] [表3]

[0246]

实施例	溶剂		唑吡啶酮	
	名称	加入量 (质量份)	名称	加入量 (质量份)
21	98%硫酸	150	无取代唑吡啶酮	10
22	98%硫酸	150	无取代唑吡啶酮	10
23	98%硫酸	150	无取代唑吡啶酮	10
24	98%硫酸	150	无取代唑吡啶酮	10
25	98%硫酸	150	二甲基唑吡啶酮	10
26	98%硫酸	150	二甲氧基唑吡啶酮	10
27	氯磺酸	150	二氯唑吡啶酮	10
28	98%硫酸	150	二溴唑吡啶酮	10
29	98%硫酸	150	苯邻二甲酰亚胺唑吡啶酮	10
30	98%硫酸	150	二乙氧基丙基氧基磺酰唑吡啶酮	10
31	98%硫酸	150	二乙氧基乙基氧基甲基糠基氧基 甲基唑吡啶酮	10
32	98%硫酸	150	无取代唑吡啶酮	10
33	98%硫酸	150	无取代唑吡啶酮	10

[0247]

[表4]

[0248]

实施例	N-卤代酰亚胺化合物				加入量		催化剂	
	名称	质量份	摩尔当量	名称	加入量	质量份	加入量	
								质量份
2 1	三氯异氰尿酸	5.0	2.0	无	无	无	无	
2 2	二氯异氰尿酸钠	2.8	0.8	无	无	无	无	
2 3	二氯异氰尿酸钠	0.7	0.2	无	无	无	无	
2 4	三氯异氰尿酸	9.9	4.0	无	无	无	无	
2 5	三氯异氰尿酸	4.6	2.0	无	无	无	无	
2 6	三氯异氰尿酸	4.2	2.0	无	无	无	无	
2 7	三氯异氰尿酸	14.0	6.9	碘	0.1	0.1	0.1	
2 8	三氯异氰尿酸	3.3	2.0	无	无	无	无	
2 9	三氯异氰尿酸	2.9	2.0	无	无	无	无	
3 0	三氯异氰尿酸	2.6	2.0	无	无	无	无	
3 1	三氯异氰尿酸	3.1	2.0	无	无	无	无	
3 2	三溴异氰尿酸	7.8	2.0	无	无	无	无	
3 3	二溴异氰尿酸钾	5.2	1.0	无	无	无	无	

[0249]

[表5]

实施例	反应温度 (°C)	反应时间 (小时)	收量 (质量份)	氯取 代数 (平均)	溴取 代数 (平均)	收率 (质量%)
21	20	3	12.1	2.0	—	99
22	20	3	10.8	0.8	—	99
23	20	2	10.1	0.2	—	99
24	20	3	14.2	4.0	—	99
25	20	3	11.9	2.0	—	99
26	20	3	11.7	2.0	—	99
27	30	5	12.3	8.0	—	71
28	20	3	11.3	2.0	2.0	99
29	20	3	11.1	2.0	—	98
30	20	3	10.8	2.0	—	97
31	20	3	11.0	2.0	—	97
32	20	3	14.9	—	2.0	99
33	20	3	12.4	—	1.0	99

## [0251] [实施例34]

[0252] 显示采用-SO<sub>3</sub>H基取代了的喹吡啶酮的氯化反应的氯化喹吡啶酮的制造例。本例中显示连续进行磺化反应和氯化反应的二氯喹吡啶酮磺酸的制造例。

[0253] 在98%硫酸100份和30%发烟硫酸50份的混合液中加入未取代喹吡啶酮10份,在60°C搅拌2小时进行磺化反应。接着,将温度降低到25°C并加入三氯异氰尿酸5份,在该温度搅拌3小时。此时,三氯异氰尿酸的量相对于使用的喹吡啶酮为0.67倍摩尔,以有效氯基准计为2.0摩尔当量。在水600份中一边搅拌一边注入反应液,进行过滤、水洗涤,将所得的水糊料加入到水500份中制成浆料。加入25%氢氧化钠水溶液而调整为pH11,进行过滤、水洗涤、干燥,获得了16.1份的氯化喹吡啶酮(收率98%)。

[0254] 该氯化喹吡啶酮的氯原子的取代数为2.0个,-SO<sub>3</sub>Na基的取代数为1.3个,与日本特开2005-206630号公报所公开的二氯喹吡啶酮磺酸为相同组成的化合物。

## [0255] [实施例35]

[0256] 显示采用-SO<sub>2</sub>Cl基取代了的喹吡啶酮的氯化反应的氯化喹吡啶酮的制造例。本例中显示连续进行氯磺化反应和氯化反应,制造二氯喹吡啶酮磺酰氯,接着,进行氨基化反应的制造例。

[0257] 在氯磺酸150份中,加入未取代喹吡啶酮10份,在40°C搅拌2小时进行氯磺化反应。接着,将温度降低到25°C并加入三氯异氰尿酸5份,在该温度搅拌3小时。此时,三氯异氰尿酸的量相对于使用的喹吡啶酮为0.67倍摩尔,以有效氯基准计为2.0摩尔当量。进一步,加入亚硫酸酰氯6份,在该温度搅拌1小时。在冰水1000份中注入反应液,进行过滤、水洗涤,将所得的水糊料加入到水500份中制成浆料。加入二乙基氨基丙基胺13份,在60°C搅拌5小时,进行过滤、水洗涤、干燥,获得了氯化喹吡啶酮20.6份(收率98%)。该氯化喹吡啶酮的氯原子的取代数为2.0个,二乙基氨基丙基氨基磺酰基(-SO<sub>2</sub>NH(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>)为1.5个,与实施例30为相同组成的化合物。

## [0258] [实施例36]

[0259] 显示采用-CH<sub>2</sub>NHCOCH<sub>2</sub>Cl取代了的喹吡啶酮的氯化反应的氯化喹吡啶酮的制造例。

本例中显示连续地进行氯乙酰胺甲基化反应和氯化反应,制造二氯(氯乙酰胺甲基)喹吡啶酮,接着进行氨基化反应的制造例。

[0260] 在98%硫酸150份中,加入未取代喹吡啶酮10份、氯乙酰胺4.5份和低聚甲醛1.5份,在20℃搅拌4小时进行氯乙酰胺甲基化反应。接着,加入三氯异氰尿酸5份,在该温度搅拌3小时。此时,三氯异氰尿酸的量相对于使用的喹吡啶酮为0.67倍摩尔,以有效氯基准计为2.0摩尔当量。在冰水1000份中注入反应液,进行过滤、水洗涤,将所得的水糊料加入到水500份中制成浆料。加入二乙基氨基乙基胺8份,在60℃搅拌5小时,进行过滤、水洗涤、干燥,获得了氯化喹吡啶酮17.8份(收率98%)。该氯化喹吡啶酮的氯原子的取代数为2.0个,二乙基氨基乙基氨基甲基氨基甲基(-CH<sub>2</sub>NHCOCH<sub>2</sub>NHC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>)为1.0个,与实施例31为相同组成的化合物。

[0261] [实施例37]

[0262] 显示在喹吡啶酮的制造工序中,并入了本发明的制造方法的制造例。本例中显示连续进行闭环反应和氯化反应的二氯喹吡啶酮的制造例。

[0263] 依照常规方法,在多磷酸150份中加入2,5-二苯胺基对苯二甲酸10份,在125℃搅拌3小时进行闭环,获得了未取代喹吡啶酮的多磷酸溶液。接着,将温度降低到50℃并加入三氯异氰尿酸4.5份,在该温度搅拌2小时。此时,三氯异氰尿酸的量相对于使用的喹吡啶酮为0.67倍摩尔,以有效氯基准计为2.0摩尔当量。将反应液注入50℃的水600份中,按照过滤、温水洗涤、1%氢氧化钠水溶液洗涤、温水洗涤的顺序进行处理,然后,进行干燥,获得了氯化喹吡啶酮11.5份(收率96%)。该氯化喹吡啶酮的氯原子的取代数为2.0个,与实施例21为相同组成的化合物。

[0264] [实施例38]

[0265] 接下来,显示将由本发明的制造方法得到的氯化喹吡啶酮用溶剂处理而精加工成颜料的制造例。

[0266] 在N,N-二甲基甲酰胺2000份中,加入上述实施例21中获得的氯化喹吡啶酮100份,在120~140℃搅拌3小时,进行过滤、水洗涤、干燥,获得了精加工成颜料的氯化喹吡啶酮。

[0267] 将该精加工成颜料的氯化喹吡啶酮用电子显微镜进行观察,结果颜料粒子的平均粒径为0.025μm。后述的比较例11的由以往的制造方法得到的氯化喹吡啶酮也同样地用电子显微镜进行观察,结果颜料粒子的平均粒径为0.034μm,本发明涉及的氯化喹吡啶酮更微细。此外,比较例11的氯化喹吡啶酮全部为二氯喹吡啶酮,与此相对,本发明涉及的氯化喹吡啶酮是单氯喹吡啶酮、二氯喹吡啶酮和三氯喹吡啶酮为1:2:1(摩尔比)的比例的混合物,因此可以认为结晶性降低而变为小粒径。

[0268] 接下来,为了评价作为色料的性能,制作胶印油墨来评价色调。将精加工成颜料的氯化喹吡啶酮0.5份和松香改性酚树脂(Tamano1 340,荒川化学公司制)0.45份、作为溶剂的由AF溶剂7号(JX日矿日石Energy公司制)1.05份构成的胶印油墨清漆2份,使用胡佛式研磨机(东洋精机制)施加150磅(68kg)的荷重来研磨,制作红色油墨。与其分开地,将二氧化钛(R-680,石原产业公司制)2份和胶印油墨清漆(由上述松香改性酚树脂0.9份和AF溶剂7号2.1份构成的混合物)3份同样地研磨而制作白油墨。接着,将上述红色油墨和白油墨混合来制作淡红色油墨,夹入到2张透明膜来制成测色试样。

[0269] 测色使用测色计(Spectro Color Meter SE2000,日本电色公司制),测定L\*值(明

度)、h值(色相角度)、C\*值(鲜明性)。然而,如果将白油墨相对于红色油墨的混合比例逐渐地增加则L\*值增大,但h值也增大,即变为黄色,并且由于C\*值降低因此难以进行绝对的评价。因此以L\*值成为一定值的方式调整白油墨的混合比例来测色,用此时的h值和C\*值评价色调。另外,着色力采用了白油墨的混合比例的倒数。

[0270] 表6为评价结果,是L\*值为55时的数值。本发明涉及的氯化喹吡啶酮相对于后述的比较例11,色相没有显著差别,但鲜明性高,着色力优异。

[0271] [表6]

[0272]

	h值(色相角度)	C*值(鲜明性)	着色力
实施例38	342.2°	53.1	112%
比较例11	342.4°	50.9	比较标准

[0273] [比较例11]

[0274] 显示将由以氯苯胺用作原料的以往的制造方法得到的氯化喹吡啶酮用溶剂进行处理而精加工成颜料的制造例。

[0275] 在98%硫酸1500份中加入二氯喹吡啶酮(Cinquasia Magenta RT, BASF公司制)100份使其溶解,在20℃搅拌3小时后,在水6000份中一边搅拌一边注入溶解液,加热到70℃,按照过滤、温水洗涤、1%氢氧化钠水溶液洗涤、温水洗涤的顺序进行处理,然后,进行干燥。接着,加入到N,N-二甲基甲酰胺2000份中,在120~140℃搅拌3小时,进行过滤、水洗涤、干燥,获得了精加工成颜料的氯化喹吡啶酮。

[0276] [实施例39]

[0277] 代替实施例21中获得的氯化喹吡啶酮而使用实施例22中获得的氯化喹吡啶酮,进行与实施例38相同的操作,获得了精加工成颜料的氯化喹吡啶酮。

[0278] 将该精加工成颜料的氯化喹吡啶酮使用X射线衍射测定装置(MiniFlexII, rigaku公司制),进行X射线衍射测定。主峰的CuK $\alpha$ 射线的布拉格角度为6.2°、13.2°、24.0°、26.4°,与美国专利3160510号公报的表3所记载的固溶体为几乎一致的峰。此外,如果对精加工成颜料前的实施例22的氯化喹吡啶酮进行X射线衍射测定,则该主峰的布拉格角度与上述完全相同。该氯化喹吡啶酮的氯取代数为0.8个,分析的结果是,虽然包含约35%的未取代喹吡啶酮,但用X射线衍射测定检测不到 $\alpha$ 型、 $\gamma$ 型的未取代喹吡啶酮,因此可以确认形成了固溶体。进一步,在溶剂处理前后X射线衍射的峰确认不到变化,因此可以确认为具有稳定结晶的固溶体。

[0279] [实施例40]

[0280] 代替实施例21中获得的氯化喹吡啶酮而使用实施例23中获得的氯化喹吡啶酮,进行与实施例38相同的操作,获得了精加工成颜料的氯化喹吡啶酮。

[0281] 该精加工成颜料的氯化喹吡啶酮的由电子显微镜观察得到的粒子的平均粒径为0.14 $\mu$ m。在后述的比较例12中,将未被氯化的未取代喹吡啶酮按照实施例23进行硫酸处理后进行与实施例38相同的操作而精加工成颜料,由电子显微镜观察得到的粒子的平均粒径为0.36 $\mu$ m。即,本发明涉及的精加工成颜料的氯化喹吡啶酮的氯取代数为0.2个,分析的结果是,虽然其大部分为未被氯取代的未取代喹吡啶酮,但可以确认由于少量包含的氯化喹吡啶酮的存在而粒子有效地被微细化。

[0282] 此外,与实施例39同样地进行X射线衍射测定,结果实施例40和比较例12两者都为 $\gamma$ 型的结晶型。

[0283] 接下来,与实施例38同样地,制作胶印油墨来评价色调,将结果示于表7中。

[0284] 本发明涉及的氯化喹吡啶酮相对于后述的比较例12,色相没有显著差别,但鲜明性高,着色力优异。即,通过本发明的制造方法将喹吡啶酮略微地氯化,从而可以保持氯化前的喹吡啶酮的本质物性,同时调制成优异的色调。

[0285] [表7]

[0286]

	h值(色相角度)	C*值(鲜明性)	着色力
实施例40	352.9°	50.2	125%
比较例12	353.3°	47.8	比较标准

[0287] [比较例12]

[0288] 显示将未取代喹吡啶酮在硫酸处理后用溶剂进行处理而精加工成颜料的制造例。

[0289] 在98%硫酸150份中加入未取代喹吡啶酮(Cinquasia Red Y,BASF公司制)10份使其溶解,在20℃搅拌3小时后,在水600份中一边搅拌一边注入溶解液,加热到70℃,按照过滤、温水洗涤、1%氢氧化钠水溶液洗涤、温水洗涤的顺序进行处理,然后,进行干燥。接着,加入到N,N-二甲基甲酰胺200份中,在120~140℃搅拌3小时,进行过滤、水洗涤、干燥,获得了精加工成颜料的未取代喹吡啶酮。

[0290] [实施例41]

[0291] 作为包含本发明的氯化喹吡啶酮和载色剂成分的着色组合物的例子,显示彩色调色剂的利用例。

[0292] 将实施例38中获得的氯化喹吡啶酮50份和聚酯树脂(日本特开2012-198438号公报的实施例1所记载的聚酯树脂A)50份使用加压捏合机在120℃混合,接着使用三辊在95℃混炼而获得了着色组合物。将该着色组合物10份、聚酯树脂(日本特开2012-198438号公报的实施例1所记载的聚酯树脂A)87.5份、荷电控制剂(3,5-二叔丁基水杨酸钙盐)1份和脱模剂(乙烯均聚物,重均分子量850,分散度1.08,熔点107℃)1.5份用亨舍尔混合机混合后,使用双轴混炼挤出机在120℃熔融混炼,接着用粉碎机粉碎,分级而获得了平均粒径为5~10 $\mu$ m的微细的调色剂母粒子。进一步,加入疏水性氧化钛(STT-30A,titan工业公司制)0.5份进行混合,获得了彩色调色剂A。

[0293] 与其分开地,代替实施例38中获得的氯化喹吡啶酮,使用比较例11中获得的氯化喹吡啶酮进行同样的操作,获得了彩色调色剂B。

[0294] 使这些彩色调色剂通过热压来熔融而在玻璃板上制作均匀的薄层,通过目视来评价透明性,结果彩色调色剂A与彩色调色剂B相比透明性高。

[0295] 此外,将这些彩色调色剂6份和作为载体的被平均粒径为60 $\mu$ m的有机硅树脂涂布了的铁氧体载体(DFC-350C,同和铁粉公司制)100份混合来制作显影剂,使用复印机(CLC-730,canon公司制),在复印用纸(彩色应用用纸Ncolor127,A4尺寸,127g/m<sup>2</sup>,fujixerox公司制)上印刷图像来制作印刷物。通过目视来评价这些印刷物,结果使用彩色调色剂A制作的印刷物与使用彩色调色剂B制作的印刷物相比,鲜明性优异,为高浓度。

[0296] [实施例42]

[0297] 作为包含本发明的氯化喹吡啶酮和载色剂成分的着色组合物的例子,显示喷墨油墨的利用例。

[0298] 将实施例38中获得的氯化喹吡啶酮19份、苯乙烯-丙烯酸共聚物(Joncryl61J,重均分子量10000,酸值195mgKOH/g,固体成分31%,BASF公司制)16.4份、非离子表面活性剂(聚氧乙烯联苯乙烯化苯基醚,Emulgen A-90,花王公司制)5份、离子交换水59.6份混合,加入氧化锆珠(直径0.5mm $\phi$ )用油漆摇动器分散12小时,制作浓缩液。将该浓缩液12.5份、苯乙烯-丙烯酸共聚物(Emapoly TYN-40,固体成分44.8%,岐阜shellac制造所公司制)2.5份、非离子表面活性剂(聚氧乙烯联苯乙烯化苯基醚,Emulgen A-90,花王公司制)2.0份、离子交换水64.9份混合,适当加入二甘醇单丁基醚,调整为粘度为2.5cps(由E型粘度计得到的25℃的值)、表面张力40达因/cm后,使用1.0 $\mu$ m膜滤器过滤,进一步使用0.45 $\mu$ m膜滤器过滤,制作喷墨油墨A。

[0299] 与其分开地,代替实施例38中获得的氯化喹吡啶酮,使用了比较例11中获得的氯化喹吡啶酮,除此以外,进行同样的操作,获得了喷墨油墨B。将这些喷墨油墨填充于墨盒(HG5130,SEIKO EPSON公司制),在优质纸(npi优质,单位面积重量64.0g/m<sup>2</sup>,日本制纸公司制)和铜版纸(OK topcoat N,单位面积重量104.7g/m<sup>2</sup>,王子制纸公司制)上,以600 $\times$ 600dpi的析像度,印刷彩色图表图像(ProfileMaker用图表图像“TC3.5CMYK il\_i0”,X-rite公司制),制作印刷物。通过目视来评价印刷出的印刷物,结果喷墨油墨A与喷墨油墨B相比鲜明性优异,为高浓度。

[0300] [实施例43]

[0301] 作为包含本发明的氯化喹吡啶酮和载色剂成分的着色组合物的例子,显示彩色滤光片用抗蚀剂油墨的利用例。

[0302] 将实施例38中获得的氯化喹吡啶酮10.5份、作为分散助剂的实施例35中制造的氯化喹吡啶酮1.5份、丙烯酸系树脂溶液(日本特开2013-120309号公报的实施例所记载的丙烯酸系树脂溶液1)23份、作为分散剂的Ajisper PB821(味之素Fine-Techno公司制)3.6份、丙二醇单甲基醚乙酸酯61.4份混合,加入氧化锆珠(直径0.1mm $\phi$ )用微细磨机(PICO MILL)(浅田铁工公司制)分散8小时,制作浓缩液。

[0303] 将该浓缩液40份、丙烯酸系树脂溶液(日本特开2013-120309号公报的实施例所记载的丙烯酸系树脂溶液2)213.2份、光聚合性单体(Aronix M400,东亚合成公司制)2.8份、光聚合引发剂(Irgacure 907,BASF公司制)2份、敏化剂(EAB-F,保土谷化学工业公司制)0.4份、乙二醇单甲基醚乙酸酯39.6份混合,用1 $\mu$ m的过滤器过滤,制作彩色滤光片用抗蚀剂油墨A。

[0304] 与其分开地,代替实施例38中获得的氯化喹吡啶酮,使用了比较例11中获得的氯化喹吡啶酮,除此以外,进行同样的操作,获得了彩色滤光片用抗蚀剂油墨B。

[0305] 将这些彩色滤光片用抗蚀剂油墨以膜厚成为1.5 $\mu$ m的方式涂布在0.7mm厚的玻璃板上,制作涂板,干燥后,照射300mJ/cm<sup>2</sup>的紫外线。进一步,在230℃加热1小时从而获得了滤色器。

[0306] 所得的滤色器的评价用对比度比的数值来判断。关于对比度比,在2块偏振板中夹入滤色器,使用色彩亮度计(BM-5A,topcon公司制)来测定亮度,将偏振板平行时的亮度除以偏振板垂直时的亮度来算出。

[0307] 其结果是,采用彩色滤光片用抗蚀剂油墨A的滤色器的对比度比为3500,采用彩色滤光片用抗蚀剂油墨B的滤色器的对比度比为1700,彩色滤光片用抗蚀剂油墨A更优异。

[0308] 产业可利用性

[0309] 本发明的卤化有机颜料的制造方法不需要特别的制造设备和副生成物的处理设备等,安全性和生产性优异。此外,通过本发明的制造方法获得的卤化有机颜料由于能够调整的色调的范围宽,因此通过本发明,可以提供用途广的有用性优异的着色组合物。