



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1900096 B

(45) 授权公告日 2011.06.08

(21) 申请号 200610106135.1

CN 1318593 A, 2001.10.24, 权利要求 1-21.

(22) 申请日 2006.07.19

US 5436322 A, 1995.07.25, 全文.

(30) 优先权数据

102005033580.2 2005.07.19 DE

US 20020111465 A1, 2002.08.15, 说明书第 32, 46, 71, 75, 131-148 段.

(73) 专利权人 朗盛德国有限责任公司

CN 1251377 A, 2000.04.26, 说明书第 4 页第 1 段, 第 5 页第 2 段, 第 9 页第 3 段, 第 16 页第 2 段实施例 1.

地址 德国莱沃库森

(72) 发明人 U·费尔德赫斯 F·林克

US 3944540, 1976.03.16, 全文.

R·格贝尔 S·恩德尔特

张纲等. 沉淀结晶过程中的添加晶种技术. 化学世界 2002 6. 2002, 2002(6), 326-328.

D·普费岑罗伊特

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

审查员 朱洁

司 72001

代理人 关立新 李连涛

(51) Int. Cl.

C07F 15/04 (2006.01)

C07D 239/62 (2006.01)

C09B 45/22 (2006.01)

C09B 45/38 (2006.01)

(56) 对比文件

DE 10328999 A1, 2005.01.27, 说明书第 23 段, 第 10 页第 2-3 段实施例 1.

US 3976646, 1976.08.24, 全文.

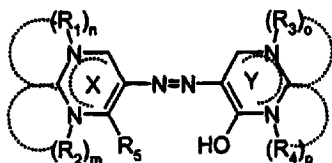
权利要求书 1 页 说明书 10 页

(54) 发明名称

在晶种存在下制备偶氮化合物的金属化合物的方法

(57) 摘要

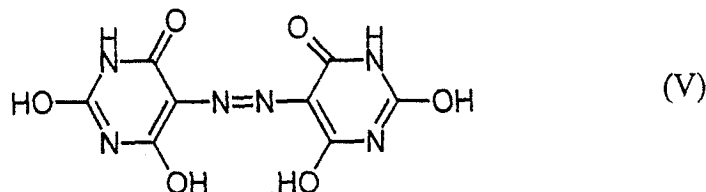
制备其互变异构结构形式符合式 (I) 的偶氮化合物的金属化合物的方法, 其特征在于, 该制备在晶种存在下进行。



(I)

1. 制备偶氮化合物的 Ni 化合物的方法,且所述偶氮化合物的 Ni 化合物包含客体化合物蜜胺,

其中所述偶氮化合物在其游离酸形式符合式 (V) 或其互变异构形式



所述方法的特征在于,该制备是在晶种存在下进行。

2. 根据权利要求 1 的方法,其特征在于,使用的晶种具有和要制备的主-客体化合物相同的化学结构。

3. 根据权利要求 1 的方法,其特征在于,该制备是在晶种存在下进行,按照要制备的主-客体化合物理论上可得数量计算,晶种数量为 1-10000ppm。

4. 根据权利要求 2 的方法,其特征在于,该制备是在晶种存在下进行,按照要制备的主-客体化合物理论上可得数量计算,晶种数量为 1-10000ppm。

5. 根据权利要求 3 的方法,其中所述晶种数量为 10-5000ppm。

6. 根据权利要求 3 的方法,其中所述晶种数量为 50-3000ppm。

7. 根据权利要求 3 的方法,其中所述晶种数量为 100-2000ppm。

8. 根据权利要求 1 至 7 中之一的方法,其特征在于,晶种是在偶氮偶合反应期间或之前存在于反应介质中。

9. 根据权利要求 1 至 7 中之一的方法,其特征在于,得到的主-客化合物的 BET 比表面积至少为 160m<sup>2</sup>/g。

10. 根据权利要求 1 至 7 中之一的方法,其特征在于,该按照权利要求 1 至 7 中之一的方法制备的主-客体化合物以水基浆体的形式喷雾干燥。

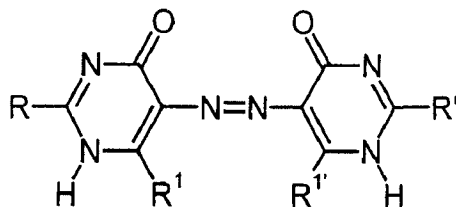
11. 根据权利要求 1 至 7 中之一的方法,其中,所述 Ni 化合物是 Ni 盐或 Ni 配合物。

## 在晶种存在下制备偶氮化合物的金属化合物的方法

[0001] 本发明涉及在晶种存在下制备偶氮化合物的金属化合物的方法,这种金属化合物作为颜料的应用,以及该颜料的用途。

[0002] 金属与下式的偶氮化合物的金属配位颜料

[0003]



[0004] 其中 R 和 R' 彼此独立地是 OH、NH<sub>2</sub>、NH-CN、芳氨基或酰氨基, R<sup>1</sup> 和 R<sup>1'</sup> 彼此独立地是 -OH 或 -NH<sub>2</sub>, 以及该物质的主客体化合物已在文献中广泛报道, 这些文献的实例是:

[0005] -DE-A-2 064 093

[0006] -US-A-4, 622, 391

[0007] -EP 0 994 162 A1

[0008] -EP 0 994 163 A1

[0009] -EP 0 994 164 A1

[0010] -DE 103 28 999 A1.

[0011] 已知上述金属化合物或其主客体化合物的制备伴随着产物性质的较严重的波动。特别是在工业规模的生产条件下, 尤其是在分批生产时, 所得物质的某些参数, 例如 BET 比表面积, 会有大体上严重的波动。这当然是一个缺点, 因为所述化合物的消费者希望产品质量始终一致。另外, 特别是在制造用于液晶显示器的滤色片之前, 希望产品是具有高 BET 比表面积的等级。

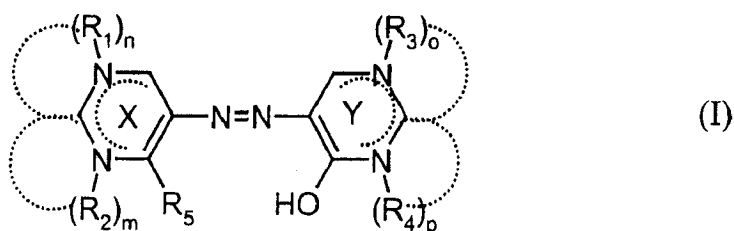
[0012] 在 EP-A-1142960 中详细描述了分批法的缺点。该专利中描述的连续制备法需要相当可观的额外设备, 特别是许多供起始物料用的容器、混合反应器以及控制体积和 pH 的调节、泵送和安全系统, 它们必须彼此极其准确地协调一致。

[0013] 可以利用热处理步骤, 例如像 EP-A1-0994162 或 DE 10328999 中所述, 使产品质量具有一定的均一性(重复性)。但是, 这是以 BET 比表面积减小为代价而得到的, 它是不利的, 尤其是对于在制造液晶显示器用的滤色片中的应用。

[0014] 因此, 本发明的一个目的是找到一种制备上述金属化合物的方法, 它提高金属化合物或其主客体化合物的制备的重复性, 特别是可以重复形成具有高的 BET 比表面积的产物。产物质量的波动应当极小。

[0015] 本发明涉及一种制备式 (I) 或其互变异构结构的偶氮化合物的金属化合物

[0016]



[0017] 其中

[0018] 标记着 X 和 Y 的环可以各带有选自 = O、= S、= NR<sub>7</sub>、-NR<sub>6</sub>R<sub>7</sub>、-OR<sub>6</sub>、-SR<sub>6</sub>、-COOR<sub>6</sub>、-CN

、-CONR<sub>6</sub>R<sub>7</sub>、-SO<sub>2</sub>R<sub>8</sub>、 $\begin{matrix} -N-CN \\ | \\ R_6 \end{matrix}$  烷基、环烷基、芳基和芳烷基的一个或二个取代基，

[0019] 对于环 X 和 Y，其环内和环外双键之和均为 3，其中

[0020] R<sub>6</sub> 是氢、烷基、环烷基、芳基或芳烷基，

[0021] R<sub>7</sub> 是氢、氰基、烷基、环烷基、芳基、芳烷基或酰基，

[0022] R<sub>8</sub> 是烷基、环烷基、芳基或芳烷基，

[0023] R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub> 和 R<sub>4</sub> 是氢、烷基、环烷基、芳基或芳烷基，而且如式 (I) 中用虚线表示的，它们还可以形成 5 或 6 元环，该环上可以稠合另外的环，

[0024] R<sub>5</sub> 是 -OH、-NR<sub>6</sub>R<sub>7</sub>，烷基，环烷基，芳基或芳烷基，其中 R<sub>6</sub> 和 R<sub>7</sub> 同以上的定义，

[0025] 在对 R<sub>1</sub> 至 R<sub>8</sub> 给出的含 CH 基团的取代基中，该 CH 基团中的氢原子可以被取代，

[0026] m、n、o 和 p 可以是 1，或者，当双键是从相应的取代基 R<sub>1</sub> 至 R<sub>4</sub> 所位于的环氮原子出发时，如式 (I) 中的虚线所示，则可以是 0，

[0027] 该化合物可任选地包含客体化合物，

[0028] 该方法的特征在于，制备是在晶种存在下进行。

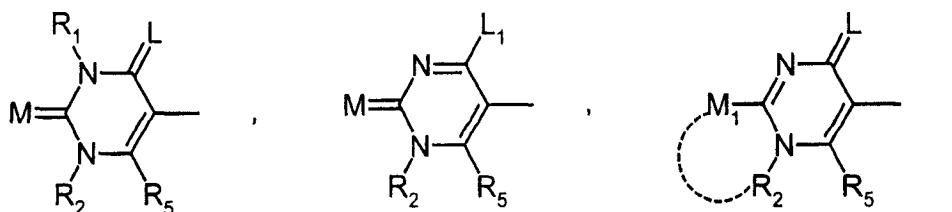
[0029] 按照本发明，式 (I) 的偶氮化合物的金属化合物特别是指式 (I) 的偶氮化合物的金属配位化合物和 / 或式 (I) 的偶氮化合物的类盐金属化合物。在按照本发明制备的金属化合物中，式 (I) 的偶氮化合物一般通过一次或多次脱质子作用以阴离子形式存在，而金属则作为阳离子存在，它与式 (I) 的偶氮化合物的阴离子以类盐、类配位化合物或配位形式（即，含共价键组分）结合。式 (I) 显示的是未脱质子化形式，即，游离酸形式的偶氮化合物。这些类配合物和 / 或类盐的金属化合物的制备优选以式 (I) 的酸性偶氮化合物与金属化合物在碱的任选存在下形成式 (I) 的偶氮化合物的金属化合物的反应为基础。

[0030] 按照本发明制备的金属化合物或其主客体化合物，也可以是水合物的形式。

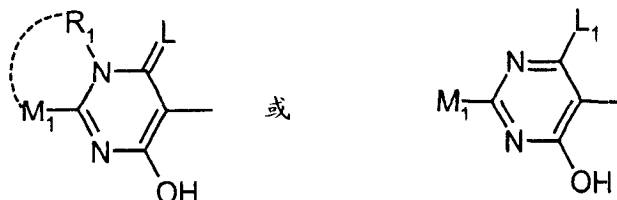
[0031] 上述的标记 X 和 Y 的环上的取代基的数目（一或二个取代基），按照本发明应理解为不包括已画出的取代基 R<sub>1</sub> 至 R<sub>5</sub> 和 -OH。因此，所述的在标记 X 和 Y 的环上的取代基是位于 R<sub>1</sub> 至 R<sub>5</sub> 未占据的位置上的取代基。于是，和 R<sub>1</sub> 至 R<sub>5</sub> 取代基一起，也可以有两个以上的取代基位于标记 X 和 Y 的环上。

[0032] 在本发明方法的一项优选的实施方案中，式 (I) 化合物中标记为 X 的环是下式的环

[0033]



[0034]



[0035] 其中

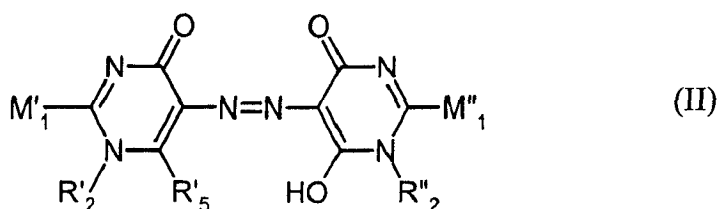
[0036] L 和 M 彼此独立地是 = O、= S 或 = NR<sub>6</sub>,[0037] L<sub>1</sub> 是氢, -OR<sub>6</sub>, -SR<sub>6</sub>, -NR<sub>6</sub>R<sub>7</sub>, -COOR<sub>6</sub>, -CONR<sub>6</sub>R<sub>7</sub>, -CN, 烷基, 环烷基, 芳基或芳烷基,[0038] M<sub>1</sub> 是 -OR<sub>6</sub>, -SR<sub>6</sub>, -NR<sub>6</sub>R<sub>7</sub>, -COOR<sub>6</sub>, -CONR<sub>6</sub>R<sub>7</sub>, -CN, -SO<sub>2</sub>R<sub>8</sub>,  $\begin{matrix} -N-CN \\ | \\ R_6 \end{matrix}$ , 烷基, 环烷基,

芳基或芳烷基,

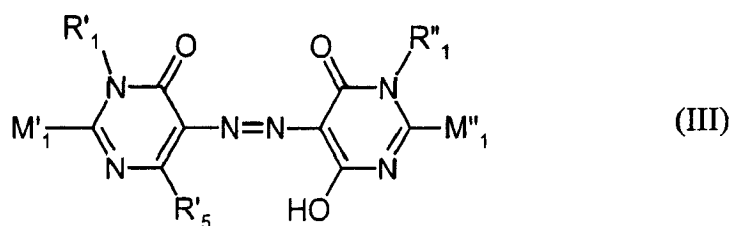
[0039] 或者取代基 M<sub>1</sub> 和 R<sub>1</sub>, 或 M<sub>1</sub> 和 R<sub>2</sub>, 可以形成一个 5 或 6 元环, R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub> 和 R<sub>8</sub> 的定义同上。

[0040] 特别优选的按照本发明制备的金属化合物是其游离酸形式符合式 (II) 或 (III) 的结构或其互变异构形式的偶氮化合物的金属化合物

[0041]



(II)



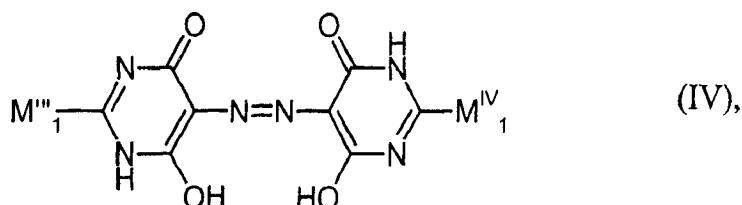
(III)

[0042] 其中

[0043] R'<sub>5</sub> 是 -OH 或 -NH<sub>2</sub>,[0044] R'<sub>1</sub>, R''<sub>1</sub>, R'<sub>2</sub> 和 R''<sub>2</sub> 均为氢,[0045] M'<sub>1</sub> 和 M''<sub>1</sub> 彼此独立地是氢, -OH, -NH<sub>2</sub>, -NHCN, 芳氨基或酰氨基。

[0046] 特别优选的金属化合物是其游离酸形式符合式 (IV) 结构或其互变异构结构的式 (I) 偶氮化合物的金属化合物

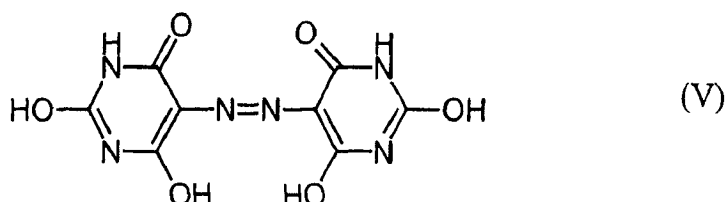
[0047]



[0048] 其中  $M'''_1$  和  $M''_1$  彼此独立地是 OH 和 / 或 NHCN。

[0049] 特别优选式 (V) 或其互变异构结构的偶氮化合物的金属化合物

[0050]



[0051] 在以上各式中, 取代基优选有以下定义:

[0052] 在烷基的定义中, 取代基优选是  $C_1-C_6$  烷基, 它可以被例如卤素 (如氯、溴或氟)、 $-OH$ 、 $-CN$ 、 $-NH_2$  或  $C_1-C_6$  烷氧基取代。其中  $C_1-C_6$  烷基是有 1 至 6 个碳原子的直链或支链的烷基, 例如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基或己基, 包括其所有的异构形式。

[0053] 在环烷基的定义中, 取代基优选是  $C_3-C_7$  环烷基, 尤其是  $C_5-C_6$  环烷基, 它可以被例如  $C_1-C_6$  烷基、 $C_1-C_6$  烷氧基、卤素 (如 Cl、Br、F)、 $C_1-C_6$  烷氧基、 $-OH$ 、 $-CN$  和  $NH_2$  取代。

[0054] 在芳基的定义中, 取代基优选是苯基或萘基, 它可以被例如卤素 (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。

[0055] 在芳烷基的定义中, 芳烷基优选是苯基-或萘基- $C_1-C_4$  烷基, 它可以在芳基部分被例如卤素 (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。

[0056] 在酰基的定义中, 取代基优选是 ( $C_1-C_6$  烷基) 羰基, 苯基羰基,  $C_1-C_6$  烷基磺酰基, 苯基磺酰基, 任选被  $C_1-C_6$  烷基、苯基和萘基取代的氨基甲酰基, 任选被  $C_1-C_6$  烷基、苯基和萘基取代的氨基磺酰基, 或任选被  $C_1-C_6$  烷基、苯基或萘基取代的脒基, 所述的烷基可以被例如卤素 (如 Cl、Br、F)、 $-OH$ 、 $-CN$ 、 $-NH_2$  或  $C_1-C_6$  烷氧基取代, 所述的苯基和萘基可以被例如卤素 (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。

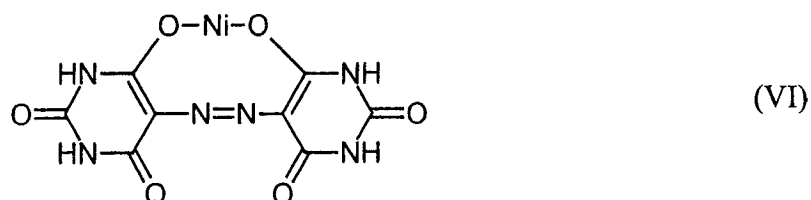
[0057] 在  $M_1$  与  $R_1$  或者  $M_1$  与  $R_2$  和 / 或  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  和 / 或  $R_4$  一起, 按以上化学式中虚线所示的方式形成 5 或 6 元环的情形, 所涉及的环系优选是三唑、咪唑或苯并咪唑、嘧啶或喹啉啉环系。

[0058] 如上所述, 金属化合物是类盐或类配合物的金属化合物, 作为式 (I) 至 (V) 的偶氮化合物的金属化合物, 合适的代表优选是式 (I) 至 (V) 的偶氮化合物的一、二、三和四价阴离子的盐和配合物。合适的金属最好是选自 Li、Na、K、Mg、Ca、Sr、Ba、Al、Sn、Pb、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、Cd、Hf、Ta、W、La、Ce、Pr 和 Nd 的一种或多种金属。

[0059] 特别优选式 (I) 至 (V) 与二价或三价金属的盐和配合物, 尤其是镍盐和镍配合物。在本发明方法的一项优选的实施方案中, 制备了式 (I) 偶氮化合物的 Ni 盐或 Ni 配合物。

[0060] 该金属化合物优选是结构 (VI) 或其互变异构结构的 1 : 1 偶氮巴比土酸 - 镍配合物

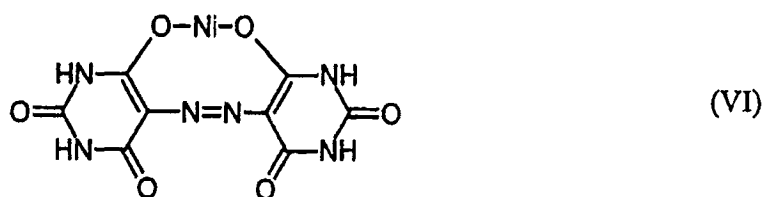
[0061]



[0062] 按照本发明制备的金属化合物可任选地含有一种或多种客体化合物。该客体化合物优选是无机化合物,即,含有至少一个共价结合的碳原子的化合物。按照本发明制备的金属化合物和客体化合物的组合物可以是包合物、插层化合物或固溶体。

[0063] 优选它们是结构 (VI) 或其互变异构结构的 1 : 1 偶氮巴比土酸 - 镍配合物和包含于其中的至少一种其它有机化合物的包合物、插层化合物或固溶体

[0064]



[0065] 特别优选它们是上述式 (VI) 金属化合物与蜜胺的摩尔比 1 : 2 的插层化合物。

[0066] 一般来说,按照本发明制备的金属化合物形成层状晶格,其中在一层之内基本上是通过氢键和 / 或金属离子成键。所讨论的金属配合优选形成由基本上平面层组成的晶格。

[0067] 因此,本发明制备式 (I) 的偶氮化合物的金属配合物或其主客体化合物的方法优选在晶种存在下进行,该晶种具有和要用本发明方法制备的式 (I) 偶氮化合物的金属化合物或其主客体化合物相同的化学结构。特别是,当要制备的产物是式 (I) 的偶氮化合物金属化合物与作为客体存在于其中的一种化合物的组合物时,还使用这类包合组合物的晶种。已经令人惊奇地发现,所用的晶种的物理性质不一定决定所制备的金属化合物的物理性质。例如,即使使用的晶种具有较低的 BET 比表面积,也会得到具有高的 BET 比表面积金属化合物。

[0068] 本发明的制备方法优选在晶种存在下进行,按照在指定的反应批料中理论上可得到的要制备的金属化合物数量计,晶种数量为 1-10000ppm,特别是 10-5000ppm,优选 50-3000ppm,尤其是 100-2000ppm。

[0069] 按照本发明,可以方便地制备其中优选含有客体化合物的式 (I) 偶氮化合物的金属化合物,及与其相应的颜料,它们具有很高的 BET 表面积,特别适用于 LCD 用途。

[0070] 利用本发明的方法,可以得到 BET 比表面积至少为 180m<sup>2</sup>/g,例如 180-240m<sup>2</sup>/g,特别是 180-210m<sup>2</sup>/g 的式 (I) 偶氮化合物的金属化合物或其与至少一种客体化合物的组合物。该比表面积是按照 DIN66131 :“用 BET 法通过气体吸附测定固体的比表面积”测定的。

[0071] 对于某些应用,如 EP-A1-0994162 中所述,对用本发明方法得到的金属化合物或其主客体化合物进行热处理可能是明智作法。热处理通常产生狭窄的颗粒大小分布。然而,如本文开头所述,这一般也伴随着比表面积降低。如果仍要进行热处理,一项优选的实施方案包括将所制备的金属化合物或其主 - 客体化合物的水悬浮液分成至少两个 pH 阶段进行热处理。与单步热处理相比,这可以显著改进所获得的色强度。多步热处理最好是每步处

理都在 80-125℃ 的温度下进行。多步热处理优选在水存在和任选地在有机溶剂存在下于 0-4 的 pH 值下进行。至少一个热处理阶段的 pH 优选为 2-4, 特别是 2.5-3.5。第二步热处理优选 pH 为 0-3, 更优选为 1-2.5。两步热处理的 pH 值优选差 0.5 至 3 个单位, 最好是 1 至 2 个单位。优选至少两步热处理彼此独立地持续 0.25 ~ 24 小时, 特别是 1 至 12 小时, 尤其优选 2 至 8 小时。

[0072] 然而, 当采用热处理方法时, 使用晶种以及任选地还利用泵送循环可能也有好处, 因为获得了产物质量波动减小的优点, 并且在热处理之前可以从更高水平的比表面积开始。

[0073] 本发明的使用晶种的方法不一定导致高于 180m<sup>2</sup>/g 的 BET 比表面积。正如专业人员会知道的, 其原因是比表面积的确还依赖于其它制备参数, 例如制备温度。但在其它方面均有利的制备条件下, 对于按照本发明方法制备的金属化合物, 本发明方法的确能以较大的重复性导致较高的 BET 比表面积。

[0074] 在一项特别优选的本发明方法中, 晶种是在偶氮偶合反应期间或开始之前, 更优选在重氮巴比土酸与巴比土酸形成偶氮巴比土酸的反应期间或开始之前, 存在于反应介质中。

[0075] 特别优选的起始物是巴比土酸和重氮巴比土酸, 其中含有晶种, 特别是偶氮巴比土酸的盐, 优选钠盐、钾盐或镍盐, 它也可以优选地以插层化合物, 特别是蜜胺的插层化合物的形式存在。

[0076] 优选的起始物还有偶氮巴比土酸及其盐, 特别是钠盐、二钠盐、钾盐和二钾盐, 含有晶种, 尤其是镍-偶氮巴比土酸, 优选该晶种为插层化合物, 特别是蜜胺插层化合物。

[0077] 本发明方法优选分批进行, 即所谓的分批法。正如专业人员所充分理解的, “分批法”一词是指不连续的方法。即, 金属化合物的制备不是连续地, 而是分批或间歇地进行。在第一批反应完成后, 将产物分离。相反, 在连续法的情形, 连续供入起始物并连续除去产物。

[0078] 本发明的一种特别优选的方法包括通过留下前一批料中所要求数量的产物, 或将其留下, 向反应器中引入晶种。留下所要求数量的产物是一种可以采用并且有经济好处的手段, 特别是在成批生产的情形。

[0079] 在本说明书的上下文中, 式 (I) 的偶氮化合物的金属化合物优选含至少一种客体化合物, 并且在晶种存在下制得, 它也被称作本发明制备的颜料。

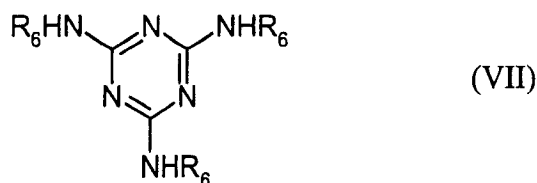
[0080] 合适的金属化合物包括这样的金属化合物, 其中一种金属化合物, 例如盐或金属配合物, 已被掺入到另一金属配合物, 例如镍配合物的晶格中。在这种情形, 对于某些金属, 例如式 (VI) 中的镍, 可以被其它金属离子置换, 或者另外的金属离子可以参与和金属化合物 (优选镍配合物) 的大体上强的相互作用。

[0081] 金属配合物的包合物、插层化合物和固溶体本身是文献中已知的。在例如 EP 0074515、EP 0073463, EP 0994163 和 EP 0994162 (其中第 5 页 40 行至第 7 页 58 行) 中也描述了这些化合物及其制备。因此可参考这些出版物中关于合适化合物的陈述的全部内容。

[0082] 使用的特别优选的客体化合物是蜜胺或蜜胺衍生物, 尤其是式 (VII) 化合物

[0083]





[0084] 其中

[0085]  $\text{R}_6$  是氢或可任选被 OH 基取代的  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$  烷基, 尤其优选其中  $\text{R}_6$  是氢的那些化合物。

[0086] 可掺入到金属配合物的晶格中的客体物质的数量一般为金属化合物重量的 5-200%。优选掺入 10-100% 重量。这是不能用合适的溶剂洗去的客体物质的数量, 容易由元素分析得到。当然也可以加入多于或少于所述数量的物质, 一种可选择的可能性是不洗除任何多余物。优选掺入量为金属化合物重量的 10-150%。

[0087] 金属化合物或其主-客体化合物的制备按照例如 EP 0 074 515, EP 0073 463, EP 0 994 163 和 EP 0 994 162 中所述进行。在合成了偶氮化合物之后, 与金属盐进行配位反应, 这一般在要插层的化合物存在下进行。在具有工业应用的二价和三价金属配合物的插层化合物的情形, 特别是技术和经济上重要的偶氮巴比土酸-镍配合物的插层化合物, 配位和插层反应, 以及后继的分离过程, 最好是在酸性 pH 范围中进行。

[0088] 上述金属的水溶性盐优选地具有金属盐适用性, 尤其是氯化物、溴化物、乙酸盐、硝酸盐等, 优选镍盐。所用的金属盐优选在 20°C 的水溶解度大于 20g/L, 特别是大于 50g/L。

[0089] 也可以使用含有所述各种金属的这些盐的混合物。使用这种盐混合物特别适合得到中间色调的彩色终产物。

[0090] 在一项优选的实施方案中, 本发明方法以分批法在反应器中进行, 例如在搅拌釜式反应器中进行, 优选使用泵送循环。这里的“泵送循环”指的是提供某种装置, 用其可以在制备期间取出反应器中的内容物并使其再流回到反应器。这种泵送循环的一个优选的实施方案涉及使用的反应器, 特别是搅拌釜反应器, 拥有一个优选位于反应器外部的管线系统。该管线系统在至少两个不同的位置与反应器或反应器内容物连接。利用管线系统中包括的装置可以在一个或多个位点取出反应器中的内容物, 在流过该管线系统之后, 可以在一个或多个其它位点又流回到反应器。这一类的具体装置是泵。按照本发明使用的泵送循环系统优选以计量装置为特色, 该装置使反应组分, 例如起始物、起始物溶液、碱、酸等, 得以引入到位于反应器外部的管线系统中。

[0091] 本发明的一种特别优选的方法包括不是直接将酸和碱计量加入到反应器中, 而是加入到泵送循环系统中。本发明的特别优选的方法包括以这样的方式计量供应反应物、酸和 / 或碱, 使得计量供应时间是理论总泵送循环周期的时间的 0.2-5 倍, 特别是 1-2 倍。理论总泵送循环周期表示反应器内容物全部流过泵送循环系统一次所经过的时间。

[0092] 假设泵送循环产生了一个具有较高流动速度的区域。该流动速度通常高于搅拌釜反应器中搅拌效果低的各处 (例如最高搅拌叶片之上的区域) 的流速。在向泵送循环系统的区域中计量加料的情形, 由于该处的高流速, 可以避免浓度的局部峰值。另外, 保证了整个反应器内容物的更好的混合。本发明的方法令人惊奇地得到比不用泵送循环法制备的产物具有还要高的比表面积的产品。再者, 泵送循环的使用导致产物质量波动的进一步减小。可以并联使用 2 个或更多的泵送循环系统。

[0093] 优选将制备得到的悬浮液过滤,这样得到的滤饼可以在任选地用水洗后干燥。

[0094] 在本文中合适的干燥方法一方面包括常用方法,例如浆叶式干燥等。这类干燥方法和随后的常规的颜料研磨,产生粉状的颜料。

[0095] 滤饼优选以含水浆体的形式喷雾干燥。用于喷雾的浆体的固体分数优选为 10-40%重量,特别是 15-30%重量。

[0096] 本发明还提供了一种制备颜料制剂的方法,其中至少一种本发明制备的金属化合物或其主-客体化合物与至少一种分散剂混合。这些颜料制剂优选用来掺入到水基体系中。

[0097] 关于合适的分散剂,可以提到本文开头所述的先有技术,特别是 EP-A1-0994164 第 9 页 56 行至第 11 页 23 行,其公开的内容是本说明书的一部分。特别优选颜料制剂中含 90%以上,尤其是 95%以上,最好是 97%以上重量的颜料(本发明制备的金属化合物+作为客体变种任选加入的化合物)和分散剂。

[0098] 本发明还涉及本发明制备的具有至少为  $180\text{m}^2/\text{g}$ ,例如  $180\text{-}240\text{m}^2/\text{g}$ ,特别是  $180\text{-}210\text{m}^2/\text{g}$  的 BET 比表面积金属化合物或其主-客体化合物(优选与蜜胺),还提供了一种含有所述金属化合物或主-客体化合物、至少一种光致固化单体和至少一种光引发剂的光致抗蚀剂。本发明还提供了由其制备的滤色片和液晶显示器,其中含有本发明制备的具有至少为  $180\text{m}^2/\text{g}$ ,例如  $180\text{-}240\text{m}^2/\text{g}$  的 BET 比表面积金属化合物或其主客体化合物。在制备用于液晶显示器的滤色片时,将本发明制备的具有至少为  $180\text{m}^2/\text{g}$ ,例如  $180\text{-}240\text{m}^2/\text{g}$  的 BET 比表面积金属化合物或其主客体化合物(优选与蜜胺)在加或不加粘合剂树脂和/或分散剂的有机溶剂中研磨,然后加入光致固化单体、光化反应引发剂和任选存在的其它粘合剂和/或溶剂,进行加工,得到光致抗蚀剂,它随后用合适的涂布方法,例如辊涂、喷涂、旋涂、浸涂或气刀涂布,涂覆在合适的基底上,通常是玻璃板,用光掩膜进行曝光,然后固化和显影,形成预制好的滤色片。

[0099] 本发明还优选地提供了本发明制备的具有至少为  $180\text{m}^2/\text{g}$ ,例如  $180\text{-}240\text{m}^2/\text{g}$  的 BET 比表面积金属化合物或其主-客体化合物作为液晶显示器中滤色片的颜料的应用。

[0100] 本发明还提供了一种制备液晶显示器中滤色片的方法,该方法包括使用本发明制备的金属化合物或其主-客体化合物,在每种情形其 BET 比表面积均优选至少为  $180\text{m}^2/\text{g}$ ,例如  $180\text{-}240\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0101] 本发明制备的金属化合物或其主-客体化合物,或颜料制剂,还非常适合颜料的所有各种最终用途。

[0102] 例如,它们适合将所有种类的清漆着色以制造油墨、水浆涂料或粘合剂色料(covers),适合合成的、半合成的或天然的大分子物质例如聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚酰胺、聚乙烯或聚丙烯的自体染色。它们还可以用于天然的、再生的或人造的纤维,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,以及用于纺织品和纸张的印色。通过在非离子、阴离子或阳离子表面活性剂存在下研磨或捏合,从这些颜料可以制得细小、稳定的水基色料漆,包括乳胶漆,它们可用于纸张着色、纺织品的涂料印花、层压件印刷或者粘胶的纺丝染色。用本发明方法制备的颜料非常适合于喷墨印刷,而且由于它们的较高的 BET 比表面积,非常适合用于液晶显示器的滤色片。

[0103] 实施例

[0104] 发明实施例 1

[0105] 190g 干物质含量为 81% 的水湿润的重氮巴比土酸糊, 相当于 150g 干物质, 用实验室搅拌器在 3000g 水中搅拌。加入 600mg 晶种 (用蜜胺插层的偶氮巴比土酸的镍盐, BET 比表面积  $160\text{m}^2/\text{g}$ )。然后将该混合物间接加热至  $80^\circ\text{C}$ , 在此温度下加入 134g 巴比土酸。随后搅拌约 30 分钟, 然后用 30% 浓度的氢氧化钾溶液将 pH 调节至 5.0。接着在  $80^\circ\text{C}$  和 pH 5.0 搅拌 2 小时。用水将该批料稀释至 5400g。然后将其间接加热至  $90^\circ\text{C}$ , 在此温度下加入 252g 蜜胺。接着逐滴加入 575g 浓度为 22.5% 的氯化镍溶液。搅拌 90 分钟以便使反应尽可能完全。然后用 30% 浓度的氢氧化钾溶液调节至 pH 5.0。

[0106] 将该颜料浆 (除了 6g 用于发明实施例 2 之外) 在抽吸过滤器上分离, 洗掉电解质, 在真空干燥箱中于  $80^\circ\text{C}$  干燥, 在标准的实验室磨机中研磨约 2 分钟。

[0107] 该实验重复 5 次。得到的产物的 BET 表面积在  $180$  至  $192\text{m}^2/\text{g}$  的范围内。

[0108] 发明实施例 2

[0109] 将发明实施例 1 的批料中的 6g 颜料浆先作为晶种悬浮液加入。加入 3000g 水。用实验室搅拌器搅拌干物质含量为 81% 的 190g (相当于 150g 干物质) 重氮巴比土酸用水湿润的糊状物。然后将该混合物间接加热至  $80^\circ\text{C}$ , 在此温度下加入 134g 巴比土酸。随后约搅拌 30 分钟, 用浓度为 30% 的氢氧化钾溶液将 pH 调节至 5.0。接着在  $80^\circ\text{C}$  在 pH 5.0 下搅拌 2 小时。该批料随后用水稀释至 5400g, 接着间接加热至  $90^\circ\text{C}$ , 在该温度下加入 252g 蜜胺。然后逐滴加入 575g 浓度为 22.5% 的氯化镍。接着搅拌 90 分钟以便使反应尽可能完全。然后用浓度 30% 的氢氧化钾溶液调节 pH 至 5.0。

[0110] 将该颜料浆在抽吸过滤器上分离, 洗掉电解质, 在真空烘箱中于  $80^\circ\text{C}$  干燥, 在标准的实验室磨机中研磨约 2 分钟。

[0111] 这得到了 BET 表面积为  $185\text{m}^2/\text{g}$  的产物。

[0112] 对照实施例 1

[0113] 190g 干物质含量为 81% 的偶氮巴比土酸的水湿润的糊 (相当于干重 154g) 在 3000g 水中用实验室搅拌器搅拌。将该混合物加热至  $80^\circ\text{C}$ , 在该温度下加入 134g 巴比土酸。接着搅拌约 30 分钟后, 用浓度为 30% 的氢氧化钾溶液调节至 pH 5.0。随后在  $80^\circ\text{C}$  和 pH 5.0 搅拌 2 小时。将该批料用水稀释至 5400g, 然后间接加热至  $90^\circ\text{C}$ , 在该温度加入 252g 蜜胺。接着逐滴加入 575g 浓度为 22.5% 的氯化镍溶液。搅拌 90 分钟以便使反应尽可能完全。随后用 30% 浓度的氢氧化钠溶液调节 pH 至 5.0。

[0114] 在抽吸过滤器上分离该颜料浆, 洗去电解质, 在真空烘箱中于  $80^\circ\text{C}$  干燥, 在标准的实验室磨机中研磨约 2 分钟。

[0115] 该实验重复 5 次。得到的产物的 BET 表面积在  $143$  至  $177\text{m}^2/\text{g}$  的范围内。

[0116] 对照实施例 2

[0117] 一个  $20\text{m}^3$  的反应器带有夹套加热 / 冷却系统、搅拌器、流动扰动器和泵送循环系统, 向其中装入 6000 升热 ( $80^\circ\text{C}$ ) 水, 搅拌速度 20rpm。加入干物质含量为 81% 的 380kg 重氮巴比土酸的水湿润的糊 (相当于干重 308kg)。

[0118] 保持温度为  $80^\circ\text{C}$ , 在该温度加入 268kg 巴比土酸。利用设定为  $15\text{m}^3/\text{h}$  的泵送循环进行操作。泵送循环 1 小时后, 在 30 分钟内用计量加入到泵送循环系统中的 30% 浓度的氢氧化钾溶液调节 pH 至 5.0, 随后在  $80^\circ\text{C}$  和 pH 5.0 下利用泵送循环搅拌 2 小时。将该批

料用水稀释至 1500 升,然后加热至 90℃,在此温度加入 500kg 蜜胺。泵送循环速度设定为 30m<sup>3</sup>/h。然后在 30 分钟内通过泵送循环回路计量加入 1150kg 浓度为 22.5%的氯化镍溶液。接着利用泵送循环搅拌 90 分钟以便使反应尽可能完全。在 30 分钟内,利用计量加入到泵送循环系统中的 30%浓度的氢氧化钾溶液调节 pH 至 5.0。

[0119] 然后通过向泵送循环回路中计量加入盐酸,在 30 分钟内将 pH 调节至 2.5。升温至 98℃,进行热处理 4 小时。然后在 30 分钟内利用计量加入到泵送循环回路中的 30%浓度的氢氧化钾溶液将 pH 调节至 5.0,温度则调节在 80℃。

[0120] 反应器中不结块,很容易实际上排放完全。均匀的颜料浆在压滤机上分离,洗去电解质,在 80℃干燥。得到高度均一的产物,其粒子大小分布很窄,BET 表面积为 167m<sup>2</sup>/g。

[0121] 发明实施例 3

[0122] 在对照实施例 2 的批料中,将约 20 升产物悬浮液留在反应器中作为晶种,然后像对照实施例 2 中一样地重复操作。得到高度均一的产物,其粒子大小分布很窄,BET 表面积为 182m<sup>2</sup>/g。