(19)日本国特許庁(JP)　(12)公表特許公報(A)　(11)特許出願公表番号
特表2004-529225
(P2004-529225A)
(43)公表日　平成16年9月24日(2004.9.24)

(51)Int.Cl.[7]	FI		テーマコード（参考）
C09B 48/00	C09B 48/00	Z	4J002
C08K 5/3437	C08K 5/3437		4J038
C08L 101/00	C08L 101/00		4J039
C09B 67/10	C09B 67/10		
C09B 67/20	C09B 67/20	C	

審査請求 未請求　予備審査請求 有　（全 48 頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2002-565003(P2002-565003)
(86)(22)出願日　平成14年1月24日(2002.1.24)
(85)翻訳文提出日　平成15年7月25日(2003.7.25)
(86)国際出願番号　PCT/EP2002/000728
(87)国際公開番号　WO2002/064681
(87)国際公開日　平成14年8月22日(2002.8.22)
(31)優先権主張番号　60/264,930
(32)優先日　平成13年1月30日(2001.1.30)
(33)優先権主張国　米国(US)

(71)出願人　396023948
チバ　スペシャルティ　ケミカルズ　ホールディング　インコーポレーテッド
Ｃｉｂａ　Ｓｐｅｃｉａｌｔｙ　Ｃｈｅｍｉｃａｌｓ　Ｈｏｌｄｉｎｇ　Ｉｎｃ．
スイス国，４０５７　バーゼル，クリベツクシュトラーセ　１４１
(74)代理人　100078662
弁理士　津国　肇
(74)代理人　100075225
弁理士　篠田　文雄
(72)発明者　ベブラー，フリドリン
アメリカ合衆国、デラウエア　１９７０７、ホッケシン、ステニング・ドライブ　５０９

最終頁に続く

(54)【発明の名称】２，９－ジクロロキナクリドン顔料

(57)【要約】
その粒子形状及び粒度によって指定され、マストーンにおけるＣＩＥ色空間値によって特性決定される高彩度不透明なγ－２，９－ジクロロキナクリドン顔料及びその製造方法を開示する。新規なγ－２，９－ジクロロキナクリドン顔料は、塗料、たとえば自動車用塗料及びプラスチックを着色するのに特に有用である。

【特許請求の範囲】
【請求項１】
１１～２３m^2/gの比表面積をもつ粒子を有するγ－２，９－ジクロロキナクリドン顔料であって、乾燥膜厚さ２５±５μmのアクリル又はポリエステルエナメル塗料で塗装されたパネル上での計測でL^*＝３５～４２、C^*＝少なくとも４０及びｈ＝１４～２０のマストーンにおけるＣＩＥ色空間値ならびに白黒背景上での結合剤に対する顔料の重量比０．１８によって特性決定され、前記エナメル塗料が、黒い背景の前と白い背景の前との色差△E^*が８以下になるような不透明度を有することを特徴とするγ－２，９－ジクロロキナクリドン顔料。
【請求項２】
一次粒子を有するγ－２，９－ジクロロキナクリドン顔料であって、前記一次粒子の少なくとも９０％が０．１～０．８μmの範囲の平均粒度を有し、さらに、前記粒子の少なくとも６０％が長さ：幅及び／又は高さの平均アスペクト比１：１～３：１を有することを特徴とするγ－２，９－ジクロロキナクリドン顔料。
【請求項３】
一次粒子の少なくとも６０％が、０．１～０．８μmの範囲の長さと、対向する面の間の二面角が０°～約２０°であり、隣接する面の間の二面角が約７０°～９０°である形状とを有する、請求項２記載のγ－２，９－ジクロロキナクリドン顔料。
【請求項４】
一次粒子の少なくとも９０％が０．１～０．８μmの範囲の平均粒度を有し、さらに、前記粒子の少なくとも６０％が長さ：幅及び／又は高さの平均アスペクト比１：１～３：１を有することを特徴とする、請求項１記載のγ－２，９－ジクロロキナクリドン顔料。
【請求項５】
マストーンにおけるＣＩＥ色空間値L^*＝３７～４１、C^*＝４２～４７及びｈ＝１６～１８によって特性決定される、請求項１～４のいずれか記載のγ－２，９－ジクロロキナクリドン顔料。
【請求項６】
１１～２３m^2/gの比表面積を有する、請求項２又は３記載のγ－２，９－ジクロロキナクリドン顔料。
【請求項７】
ａ）２，９－ジクロロ－６，１３－ジヒドロキナクリドンを過酸化水素で酸化して２，９－ジクロロキナクリドン粗生成物を生成することと、
ｂ）得られた２，９－ジクロロキナクリドン粗生成物を粉砕して予備粉砕２，９－ジクロロキナクリドン生成物を形成することと、
ｃ）予備粉砕２，９－ジクロロキナクリドン生成物を極性溶媒と接触させることと、
ｄ）予備粉砕２，９－ジクロロキナクリドン生成物と溶媒との混合物を６０℃以上、好ましくは１００～２００℃の温度に加熱して予備粉砕２，９－ジクロロキナクリドン生成物を熟成させることと、
ｅ）１１～２３m^2/gの比表面積をもつ粒子を有する熟成した２，９－ジクロロキナクリドン顔料であって、乾燥膜厚さ２５±５μmのアクリル又はポリエステルエナメル塗料で塗装されたパネル上での計測でL^*＝３５～４２、C^*＝少なくとも４０及びｈ＝１４～２０のマストーンにおけるＣＩＥ色空間値ならびに白黒背景上での結合剤に対する顔料の重量比０．１８によって特性決定され、前記エナメル塗料が、黒い背景の前と白い背景の前との色差△E^*が４．８以下になるような不透明度を有する２，９－ジクロロキナクリドン顔料を単離することと
を含む、γ－２，９－ジクロロキナクリドン顔料の製造方法。
【請求項８】
ａ）２，９－ジクロロ－６，１３－ジヒドロキナクリドンを過酸化水素で酸化して２，９－ジクロロキナクリドン粗生成物を生成することと、
ｂ）得られた２，９－ジクロロキナクリドン粗生成物を粉砕して予備粉砕２，９－ジクロ

ロキナクリドン生成物を形成することと、
ｃ）予備粉砕２，９－ジクロロキナクリドン生成物を極性溶媒と接触させることと、
ｄ）予備粉砕２，９－ジクロロキナクリドン生成物と溶媒との混合物を６０℃以上、好ましくは１００～２００℃の温度に加熱して予備粉砕２，９－ジクロロキナクリドン生成物を熟成させることと、
ｅ）一次粒子を有する成熟した２，９－ジクロロキナクリドン顔料であって、前記一次粒子の少なくとも６０％が０．１～０．８μｍの範囲の平均粒度を有し、さらに、長さ：幅及び／又は高さの平均アスペクト比が１：１～３：１であることを特徴とする熟成した２，９－ジクロロキナクリドン顔料を単離することと
を含む、γ－２，９－ジクロロキナクリドン顔料の製造方法。

【請求項９】
前記熟成した顔料がマストーンにおけるＣＩＥ色空間値L^*＝３７～４１、C^*＝４２～４７及びｈ＝１６～１８によって特性決定される、請求項７又は８記載の方法。

【請求項１０】
極性溶媒が、メチルアセトアミド、ホルムアミド、スルホラン、メチルホルムアミド、ジ（C_1～C_8アルキル）スルホキシド、ジ（Ｎ－C_1～C_8アルキル）－ホルムアミド又はＮ－C_1～C_8アルキル－ピロリドン、好ましくはジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド又はＮ－メチル－ピロリドンである、請求項７、８又は９記載の方法。

【請求項１１】
高分子量有機材料及び有効着色料の請求項１～６いずれか記載のγ－２，９－ジクロロキナクリドン顔料を含む組成物。

【請求項１２】
前記高分子量有機材料が、セルロースエーテル、セルロースエステル、ポリウレタン、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリオレフィン、ポリスチレン、ポリスルホン、ポリアミド、ポリシクロアミド、ポリイミド、ポリエーテル、ポリエーテルケトン、ポリハロゲン化ビニル、ポリテトラフルオロエチレン、アクリル及びメタクリルポリマー、ゴム、シリコーンポリマー、フェノール／ホルムアルデヒド樹脂、メラミン、ホルムアルデヒド樹脂、尿素／ホルムアルデヒド樹脂、エポキシ樹脂ならびにジエンゴム又はそれらのコポリマーからなる群より選択される、請求項１１記載の組成物。

【請求項１３】
前記高分子量有機材料が、後で圧延、注型、成形又は繊維へと加工されるプラスチックであるか、工業用又は自動車用塗料又はインクコーティングである、請求項１１又は１２記載の組成物。

【請求項１４】
請求項１～６のいずれか記載の顔料の有効着色量を高分子量有機材料に配合することを含む、高分子量有機材料を着色する方法。

【請求項１５】
請求項７～１１のいずれかにより製造した顔料の有効着色量を高分子量有機材料に配合することを含む、高分子量有機材料を着色する方法。

【発明の詳細な説明】

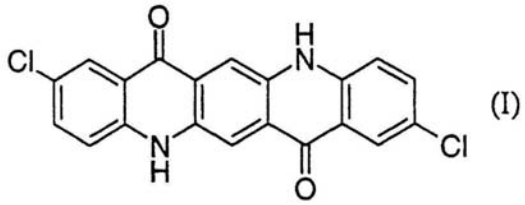
【技術分野】

【０００１】
本発明は、２，９－ジクロロキナクリドン顔料、特に、顕著な色特性を有する新規な形態のγ－２，９－ジクロロキナクリドン顔料、その製造及び高分子量有機材料における顔料としてのその使用に関する。

【０００２】
５，１２－ジヒドロキノ［２，３－ｂ］アクリジン－７，１４－ジオンとも呼ばれるキナクリドンは周知の高性能有機顔料である。特に、式（Ｉ）の線状２，９－ジクロロキナクリドンは、その抜群の顔料特性及びマゼンタ顔料としてのその使用に関して公知である。

【０００３】

【化１】



【０００４】
いくつかの特許が２，９－ジクロロキナクリドンの製造及び仕上げを記載している。たとえば、ＵＳ３，１５７，６５９は、硫酸の存在におけるα－、β－及びγ－２，９－ジクロロキナクリドンの製造を記載している。

【０００５】
さらには、ＵＳ４，８９５，９４９は、出発キナクリドン材料を、アルコール及び塩基の存在下、周囲温度又は周囲温度に近い温度で微粉砕することにより、少なくとも一つのキナクリドン誘導体と親キナクリドンとの顔料固溶体を製造する方法を開示している。

【０００６】
ＤＥ２，７５３，３５７は、予備粉砕した２，９－ジクロロキナクリドンを界面活性剤の存在下８５℃で水性アルカリ媒体と接触させることによって顔料形態に転換する方法を記載している。

【０００７】
ＵＳ５，１９４，０８８は、粗顔料を予備粉砕することと、予備粉砕した顔料を約５０℃未満の温度で極性有機溶媒と接触させることから本質的になる、粗有機顔料を顔料形態に転換する方法を記載している。

【０００８】
ＵＳ５，０９５，０５６には、エンジニアリングプラスチック基材及びコーティングを着色する方法であって、３０m^2/g未満の比表面積を有する２，９－ジクロロキナクリドンの有効着色量を前記エンジニアリングプラスチック又はコーティングに配合することを含む方法が記載されている。この特許は、特に、小さめの粒度の２，９－ジクロロキナクリドンに対する大きめの粒度の２，９－ジクロロキナクリドンの熱安定性の増大を強調している。

【０００９】
実際に、優れた熱安定を有するが、ただし他の顔料特性を犠牲にした、比表面積３０m^2/g未満の大きめの粒度の２，９－ジクロロキナクリドン顔料が市販されている。特に、それらの彩度及び隠蔽力はまだ望みよりも低く、それらの色相は黄色がかった赤である。このような顔料は、広い顔料粒度分布及び不規則な粒子形状を有する。電子鏡検法によって示されるように、長さ：幅及び／又は高さの平均アスペクト比は、少なくとも５：１、たとえば５：１～１５：１である。顔料粒子は非常に多様な形状を示す。

【００１０】
ＵＳ５，０８４，５７３は、粗２，９－ジクロロ－キナクリドンを、極性溶媒中、脂肪族長鎖硫黄化合物及び塩基の存在で小板形態に転換することを開示している。

【００１１】
驚くことに、２，９－ジクロロキナクリドンは、０．１～０．８μmの範囲の平均粒度及び１１～２３m^2/gの範囲の比表面積をもつ本質的に等軸晶ないし斜方晶の粒子形状（軸どうしがほぼ直交し、コンパクトなアスペクト比をもつ短い棒状）をもつそのγ結晶形で、驚くほど高い彩度、きわめて高い不透明度及び優れた耐候性挙動をもつ独特なマゼンタ（青みがかった赤）の色合いを示す。高い光沢の非常に薄い隠蔽層をたとえばコーティング中に得ることができる。電子鏡検法によって示されるように、長さ：幅及び／又は高さの平均アスペクト比は１：１～３：１である。

【００１２】

高い彩度及び不透明度は非常に望ましい顔料特性であり、いずれも望ましくはあるが同時に達成することは非常に困難である。したがって、新規な２，９－ジクロロキナクリドン顔料は、新たなスタイリングの機会及び特に他の有機、無機又は特殊効果顔料と組み合わせた非常に低廉な新たな色合いの生成を塗料製造者に提供するため、価値がある。したがって、色相、彩度及び不透明度の違いが商品的に相当重要になることがある。抜群の堅牢性、その優れた流動学的性質及び独特な色特性のおかげで、プラスチック及びコーティングの用途、特に自動車用塗装系における使用に非常に適している。

【００１３】

図１は、本発明γ－２，９－ジクロロキナクリドン顔料のＸ線回折図である。ｘ軸は二重視射角（°２θ）を反映し、ｙ軸は回折光線の強さを反映する。

【００１４】

図２は、α／γ－２，９－ジクロロキナクリドン混合物及び２θ角２７．８度のピークで１．２～１．５の半値幅を示す予備粉砕した２，９－ジクロロキナクリドンのＸ線回折図である。ｘ軸値は°２θであるが、ｙ軸値は、図１に比較して２．５倍に拡大されている。

【００１５】

図３は、例１Ｃにしたがって得られた２，９－ジクロロキナクリドンの電子顕微鏡写真である。

【００１６】

本発明は、その結晶形、顔料粒度及び形状、その比表面積ならびにその色特性によって指定される新規な２，９－ジクロロキナクリドン顔料に関する。色空間値は、たとえば顔料マストーンの吹付け塗装パネルから公知の計測（以下に記す）によって得られる。顔料マストーンは、一つの顔料だけを使用して基材を着色していることを意味する。色空間値は、Commission Internationale de l'Eclairage（ＣＩＥ）（ＤＩＮ５０３３パート３、ＤＩＮ６１７４）のL*C*h系に基づく色相角を使用して定義される。L*C*h系は、１９７６ＣＩＥ　L*a*b*色空間（以下、ＣＩＥＬａｂ又はＣＩＥＬａｂ系と呼ぶ）と相関している。

【００１７】

本発明のγ－２，９－ジクロロキナクリドンの色空間値は以下の値を特徴とする。

【００１８】

【表１】

CIE 色空間座標	広範囲	特に	好ましい	より好ましい	もっとも好ましい
L* （明度）	35–42	35–42	36–42	36–41	37–41
C* （彩度）	≥40	40–47	41–47	41–47	42–47
h （色相角）	14–20	14–19	15–19	15–18	16–18

【００１９】

色計測は、スペクトル成分をもつ大面積視で、DATACOLOR Internationalによって販売されるAppliedColor Systems社のACS、CS-5クロマセンサに対してACSカラリメータプログラムを使用して実施される。

【００２０】

色データを計測するためには、まず顔料を基材、たとえば、例５に記載されているようなアクリル塗装系又は例９に記載されているようなポリエステル塗装系に配合する。そして、着色された基材、たとえば塗装されたパネル又は着色されたプラスチックシートの色を計測する。色は、いかなる背景色も認めることができないような程度まで基材が着色され

ていることを意味する「完全隠蔽」で計測する。「完全隠蔽」では、塗装されたパネルの背景色又は着色されたプラスチックシート越しの背景色を視ることはできない（色計測は、背景としてたとえば黒いパネルを使用した場合と白いパネルを使用した場合とで同一の結果を出す）。実用には、白黒背景で計測される色差△Ｅ*が８以下、好ましくは≦４．８であるならば、アクリル又はポリエステルエナメル塗料で不完全な隠蔽で計測し、明度（Ｌ*）、彩度（Ｃ*）及び色相角（ｈ）ごとに白及び黒の平均値をとることで十分である。場合によっては、着色されたアクリル又はポリエステルエナメルの上に透明なクリアコートを色が変わらないように十分な薄さで被着することもできる。

【００２１】

適切な基材は、ラッカ、インク、塗料及びプラスチックを含む。特に適切な塗料は、自動車産業で従来から使用されているベースコート／クリアコート系を含む。特に適切なプラスチックは、ポリハロゲン化ビニル、特にポリ塩化ビニル及びポリオレフィン、たとえば低密度もしくは線状低密度又は高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリアミド及びＡＢＳを含む。

【００２２】

新規な２，９－ジクロロキナクリドン顔料は、マゼンタ顔料の場合に非常に高い不透明度を示す。不透明度又は隠蔽力は、塗料が基材の色又は色の違いを隠す能力である。これは、黒い基材上の塗料の反射と白い基材上の塗料の反射との比較計測によって測定される。たとえば黒及び白のガラス板又は対比カードをそのような基材として使用することもできる。

【００２３】

本２，９－ジクロロキナクリドン顔料は、図１に示す、γ－２，９－ジクロロキナクリドンに典型的なＸ線回折図を示す。

【００２４】

したがって、新規なγ－２，９－ジクロロキナクリドンは、２７．８の±０．２　２θ二重視射角に対応する一つの強いピーク、５．２、１５．１、１６．４、２２．９及び２３．３に対応する五つの中強度のピークならびに１５．７、１９．２、２１．２、２４．４、２５．２、２６．５及び２８．９に対応する七つの比較的弱いピークを有するＸ線回折図によって特性決定される。本出願に関して、「強い」とは、６０％を超える相対強さを有することをいい、「中間」とは２０～６０％をいい、「弱い」とは２０％未満をいう（例１Ｃのデータを参照）。

【００２５】

本γ－２，９－ジクロロキナクリドン顔料の主要な特徴は、その狭い粒度分布及び本質的に等軸晶ないし斜方晶のような形のその一次顔料粒子形状であり、電子顕微鏡写真による測定で、粒子の少なくとも９０％が０．１～０．４μｍの幅及び０．１～０．８μｍの長さを有し、粒子の少なくとも６０％が０．１～０．３μｍの幅及び０．１～０．６μｍの長さを有することである。一次粒子は、単独であることもできるし、双晶として凝集又はいっしょに成長することもできる。

【００２６】

好ましくは、顔料結晶は、以下の比で留まるならば、本質的に等軸晶又は正方晶である。長さ：幅及び／又は高さの平均アスペクト比は、１：１～３：１、好ましくは１：１～２：１、もっとも好ましくは１：１～１．５：１である。換言するならば、長い方の寸法：短い方の寸法の比は３：１未満であり、あるいはまた、１：１よりも大きく、かつ、３：１よりも小さい。さらに、このような寸法の比は１：１～１：２である。好ましくは、一次粒子の少なくとも６０％（より好ましくは８０％～１００％）がこの範囲に当てはまり、ほぼ長方形の外形を有する（対向する面の間の二面角が０°～約２０°、好ましくは０°～１０°、もっとも好ましくは平行であり、隣接する面の間の二面角が約７０°～９０°、好ましくは８０°～９０°、もっとも好ましくは直交である）。

【００２７】

本２，９－ジクロロキナクリドン顔料は、ＢＥＴ法による測定で１１～２３m^2/g、好まし

くは１３～２１㎡/g、もっとも好ましくは１４～１９㎡/gの比表面積を示す。
【００２８】
本２，９－ジクロロキナクリドンはまた、塗装系、たとえば自動車用塗装系に配合されると、抜群の粘性挙動を示す。
【００２９】
さらには、本２，９－ジクロロキナクリドン顔料を含有する塗料を吹き付けられたパネルは、種々の光源、たとえば薄明かりもしくは陽光又は種々の人工光源にさらされた場合でもメタメル現象を示さず、高彩度マゼンタ色を維持する。
【００３０】
本γ－２，９－ジクロロキナクリドンは、優れた顔料特性、たとえば高い不透明度、優れた流動学的性質、熱安定性及び耐候性挙動ならびに顕著に良好な抗凝集性を有する。分散させやすく、高い色強度で速やかに発色する。
【００３１】
本顔料は優れた塗布性を示すが、本γ－２，９－ジクロロキナクリドン顔料の顔料特性をさらに改善するため、場合によっては、対応する製造工程の前、最中又は後で質感向上剤及び／又は凝集防止剤を加えることもできる。
【００３２】
質感向上剤及び／又は凝集防止剤は、好ましくは、γ－２，９－ジクロロキナクリドン顔料、質感向上剤及び／又は凝集防止剤の混合物の合わせた重量に基づいて０．０５～２０重量％、もっとも好ましくは１～１０重量％の量で本γ－キナクリドン顔料に配合される。
【００３３】
質感向上剤は、本γ－２，９－ジクロロキナクリドン顔料の性質を改善するさらなる成分として特に有用である。適当な質感向上剤は、少なくとも１２個の炭素原子を有する脂肪酸及び脂肪酸のアミド、エステル又は塩を含む。典型的な脂肪酸誘導質感向上剤は、脂肪酸、たとえばステアリン酸又はベヘン酸ならびに脂肪アミン、たとえばラウリルアミン及びステアリルアミンを含む。加えて、脂肪アルコール又はエトキシル化脂肪アルコール、ポリオール、たとえば脂肪族１，２－ジオール、グリセロールモノステアレート又はポリビニルアルコールならびにエポキシ化大豆油、ロウ、樹脂酸及び樹脂酸塩が適当な質感向上剤である。
【００３４】
凝集防止剤は顔料産業で公知であり、レオロジー改善剤、たとえば顔料誘導体、たとえばスルホン酸、スルホン酸の塩、たとえば金属もしくは第四アルキルアンモニウム塩又はスルホンアミド誘導体としてもしばしば使用される。一般に、引用例として本明細書に取り込むＵＳ３，３８６，８４３又はＵＳ４，３１０，３５９に記載されているような顔料クラスからの顔料の誘導体である凝集防止剤を使用することが好ましい。
【００３５】
本γ－２，９－ジクロロキナクリドン顔料は、その抜群の耐薬品性、熱安定性、耐候・耐光安定性のおかげで、種々の基材、たとえば無機材料及び特に高分子量有機材料の着色に非常に適している。したがって、本発明は、本顔料の有効着色量を高分子量有機材料に配合することを含む、高分子量有機材料を着色する方法ならびに高分子量有機材料及び本γ－２，９－ジクロロキナクリドン顔料の有効着色量を含む組成物に関する。
【００３６】
有効着色量は、高分子量有機材料中で所望の色を提供するのに適した量である。特に、本γ－２，９－ジクロロキナクリドン顔料は、着色される高分子量有機材料の量に基づいて０．０１～３０重量％、好ましくは０．１～１０重量％の量で使用される。
【００３７】
本顔料で着色された着色高分子量有機材料は多様な用途で有用である。たとえば、本顔料は、ラッカ、インク、エナメル塗料及び熱可塑性又は熱硬化性ポリマーの着色に有用である。

【００３８】
本顔料で着色される高分子量有機材料は一般に10^3～10^8g/molの範囲の分子量を有し、たとえば、セルロースエーテル、セルロースエステル、ポリウレタン、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリオレフィン、ポリスチレン、ポリスルホン、ポリアミド、ポリシクロアミド、ポリイミド、ポリエーテル、ポリエーテルケトン、ポリハロゲン化ビニル、ポリテトラフルオロエチレン、アクリル及びメタクリルポリマー、ゴム、シリコーンポリマー、フェノール／ホルムアルデヒド樹脂、メラミン／ホルムアルデヒド樹脂、尿素／ホルムアルデヒド樹脂、エポキシ樹脂ならびにジエンゴム又はそれらのコポリマーである。
【００３９】
熱硬化性コーティング又は架橋した化学反応性コーティングに有用である高分子量有機材料もまた、本顔料で着色される。本発明にしたがって製造される着色された高分子量有機材料は、通例の結合剤を含み、高温で反応性である仕上げ剤で特に有用である。これらの仕上げ剤は、当該技術で公知の溶媒又は水性もしくは粉末塗装系から得ることができる。コーティングに使用される着色された高分子量有機材料の例は、アクリル、アルキド、エポキシ、フェノール、メラミン、尿素、ポリエステル、ポリウレタン、ブロックされたイソシアネート、ベンゾグアナミンもしくはセルロースエステル樹脂又はそれらの組み合わせを含む。本発明にしたがって製造される着色された高分子量有機材料はまた、たとえば化粧品用途における自然乾燥又は物理乾燥コーティングとして有用である。
【００４０】
本γ－２，９－ジクロロキナクリドン顔料は、自動車産業で従来から使用されている水性及び溶媒ベースのコーティング、特にアクリル／メラミン樹脂、アルキド／メラミン樹脂又は熱可塑性アクリル樹脂系ならびに粉末コーティング及びＵＶ／ＥＢ硬化塗装系を調製するのに特に適している。
【００４１】
本γ－２，９－ジクロロキナクリドン顔料で着色されたコーティング及びインク系は、高い光沢、高い不透明度、優れた耐熱、耐光及び耐候堅牢性ならびにブリード及びオーバスプレー堅牢性を有する。
【００４２】
本顔料は、２，９－ジクロロキナクリドン粗原料から、製造される顔料粗原料及び仕上げ工程が重要である方法にしたがって製造される。適当な仕上げ方法は、たとえば２，９－ジクロロ－６，１３－ジヒドロキナクリドンを、触媒の存在で、酸化剤として過酸化水素を用い、場合によっては顔料粒子成長及び粒子位相指向剤の存在で、２，９－ジクロロキナクリドン顔料へと酸化させる直接着色処理によって得られる２，９－ジクロロキナクリドンから出発する。
【００４３】
２，９－ジクロロキナクリドン粗原料は、いかなる結晶変態又は結晶変態の混合物、たとえば公知のα、β又はγ形を有することもでき、好ましくは、γもしくはα結晶形又はそれらの混合物を有する。２，９－ジクロロキナクリドン粗原料は、場合によっては、無機塩、たとえば硫酸ナトリウム、塩化カルシウム又は塩化ナトリウムの存在で予備粉砕する。好ましい手法では、顔料粗原料を、１０～３０％無機塩、たとえばＮａＣｌ、$CaCl_2$、Na_2SO_4又は$Al_2(SO_4)_3$の存在で、水和水を用いるか用いないで予備粉砕する。好ましい粉砕混合物組成は、顔料粗原料７５～８５％及び無水$Na_2SO_4$１５～２５％である。
【００４４】
本明細書で使用する「予備粉砕」とは、液体の完全な非存在における粉砕又は、液体、たとえば位相指向性溶媒又は界面活性剤が使用されるとしても、ミル仕込み原料が粉末の特性を維持し、わずかな量（最大で顔料の約１０重量％）、すなわち後続の溶媒処理工程で本γ－２，９－ジクロロキナクリドンへの転換に影響しないような量でしか存在しない場合の粉砕をいう。
【００４５】

上記仕上げ処理の２，９－ジクロロキナクリドン粗原料の予備粉砕は、たとえば、水平又は垂直ビーズミル、たとえば磨砕機もしくはボールミル又は当該産業で公知の高速ミキサ中で実施される。場合によって存在する無機塩が粉砕助剤として働き、流動する能力を高め、ひいては、得られる予備粉砕粉末の排出量を増すことができる。

【００４６】

予備粉砕処理は公知であり、多様な方法で達成することができる。したがって、１２．７mmの鋼球及びルーフィングネイルを用いて予備粉砕することも可能であるし、金属磨砕及びそれに伴う希酸による顔料抽出の必要性を避けるため、１２．７mmの高密度高アルミナセラミック球又はロッド（DiamoniteProducts Manufacturing社）を用いて予備粉砕を達成することもできる。酸化物の溶融によって結晶質ジルコニア相及び非晶質シリカ相でできた粒度０．１～２．５cm、好ましくは０．５～１．０cmのセラミックビーズが特に適している（QuartzProducts社の製品）。多様なサイズの粉砕媒を使用することができるが、前述したサイズが好ましい。粉砕装置は公知であり、ボールミル、すなわち、金属又は磁器の球、好ましくはセラミックビーズを充填した磨砕ミルが適している。

【００４７】

得られる予備粉砕粉末は、Ｘ線回折図のブロードピークによって示されるように、凝集性が高く、結晶性が低い。予備粉砕粉末は、好ましくは１．０～１．５、より好ましくは１．２～１．５の範囲である、２θ角２７．８度での半値幅の計測によって特定される。

【００４８】

そして、予備粉砕２，９－ジクロロキナクリドンを極性有機溶媒中で後処理に付す。驚くことに、予備粉砕２，９－ジクロロキナクリドンは、選択される極性溶媒、たとえばジ（Ｎ－C_1～C_8アルキル、好ましくはメチル）アセトアミド、ホルムアミド、メチルアセトアミド、メチルホルムアミド、ジ（C_1～C_8アルキル）スルホキシド、スルホラン、ジ（Ｎ－C_1～C_8アルキル）ホルムアミド及びＮ－C_1～C_8アルキル－ピロリドン、もっとも好ましくはジメチルスルホキシド（ＤＭＳＯ）、ジメチルホルムアミド（ＤＭＦ）又はＮ－メチル－ピロリドン（ＮＭＰ）だけにより、本γ－２，９－ジクロロキナクリドンに転換することができる。当業者はまた、オキソ基及び約２．８～約６．０デバイ単位（ベンゼン中２５℃で計測して２．８～６．０・10^{-18}esu）、好ましくは３．８～５．０デバイ単位（３．８～５．０・10^{-18}esu）の双極子モーメントμを有するようなものの中から選択される他の極性有機溶媒を考慮し、溶媒和することを考えるであろう。考慮される代替溶媒は、好ましくは親水性であり、もっとも好ましくは水とでいかなる比ででも混和可能であるべきであり、たとえばテトラメチル尿素である。

【００４９】

予備粉砕顔料又は顔料塩混合物は、まず、たとえばふるい分けによって粉砕媒から分別し、次に、極性の高い溶媒中に、適宜に粉砕助剤として使用される無機塩とともに懸濁させる。

【００５０】

極性溶媒中の後処理工程を適当な設備、たとえば混練機又は好ましくは攪拌器を備えた容器で実施して、溶媒と顔料粒子との完全な接触を保証する。好ましくは、最終生成物に望まれる顔料特性に依存して、懸濁液を、６０℃超～２４０℃までの温度、もっとも好ましくは１００～２００℃で５分～２０時間、好ましくは３０分～５時間攪拌する。極性の高い溶媒は一般に、顔料の重量の５～２０倍、好ましくは８～１５倍の範囲の量で存在する。極性溶媒が液体であり、熟成条件下で安定である限り、熟成処理は、場合によっては不活性雰囲気中、いかなる圧力（たとえば10^4～10^6Pa）で実施してもよい。

【００５１】

予備粉砕粉末と溶媒との接触が、凝集した顔料粉末を解凝集させ、粒子熟成を受けさせる。熟成（再結晶）は、粒子が、必要ならば部分的に非晶質状態又は望ましくない結晶変態から結晶性の高いγ相に転換される間、所望の形状及び粒度を帯びる過程である。溶媒処理を実施するときの高温のおかげで、熟成工程は、時間の関数として容易に制御することができる。

【００５２】
有利には、添加物、たとえば位相指向剤、成長阻害剤、分散剤などの通例の量での添加は当然可能であるが、本方法はそのような化合物の存在を要しない。それどころか、添加物の完全な非存在でより良好な結果が得られるということがわかった。
【００５３】
本γ－２，９－ジクロロキナクリドンを製造するときに考慮すべきもう一つの側面は、使用される２，９－ジクロロキナクリドン粗原料の純度である。驚くことに、純度が高ければ高いほど、より良好な（より等軸晶寄りの）アスペクト比が得られるということがわかった。したがって、高純度の２，９－ジクロロキナクリドン粗原料、すなわち、出発原料をほとんど含有しない粗原料、たとえば２，９－ジクロロ－６，１３－ジヒドロキナクリドン又は他の副生成物、たとえば過酸化水素を用いる酸化以外の合成を含むキナクリドン合成の際に生成される２，９－ジクロロキナクリドンキノンなどを使用することが適当である。
【００５４】
高純度２，９－ジクロロキナクリドン粗原料は、２，９－ジクロロキナクリドンを濃硫酸に溶解させる分光法による計測で、好ましくは、少なくとも９７％、もっとも好ましくは９７．５％超の純度を有する。有利には、高純度２，９－ジクロロキナクリドン粗原料は、引用例として本明細書に取り込むＵＳ５，８４０，９０１に記載されているように、酸化促進触媒、たとえばキノン化合物の存在で酸化剤として過酸化水素を用いる６，１３－ジヒドロキナクリドンの酸化によって調製される。
【００５５】
最終的な顔料粒度は溶媒処理の際に生成されるため、顔料は、ろ過し、プレスケークを水及び／又は有機溶媒、たとえばアルコール、たとえばメタノール、エタノール、ｎ－プロパノール又はイソプロパノールで洗浄し、乾燥させることによって直接単離することができる。
【００５６】
この革新的な２，９－ジクロロキナクリドンは、市販のマゼンタ顔料、たとえば不透明なβ－キナクリドン又は他の市販の大粒度２，９－ジクロロキナクリドン顔料に比較して、高い不透明度及び抜群の顔料特性を持つ独特な高彩度マゼンタ色を呈する。
【００５７】
本２，９－ジクロロキナクリドン顔料は、白黒の背景で結合剤に対する顔料の重量比０．１８を有し、確立された工業的手法にしたがって調製され、計測された厚さ２５±５μｍのアクリル又はポリエステルエナメル塗装系で適切に計測して△Ｅ≦（以下）８、好ましくは≦４．８、もっとも好ましくは≦４．０の極めて高い不透明度を示す。このような不透明度は、従来の２，９－ジクロロキナクリドンマゼンタ顔料のいずれによっても到達することはできない。
【００５８】
以下の例が本発明の種々の実施態様を示すが、本発明の範囲がそれに限定されることはない。例中、断りない限り、部はすべて重量部である。Ｘ線回折図は、RIGAKU GEIGERFLEX回折計タイプD/MaxII v BXで計測した。上記のようにCS-5クロマセンサ分光光度計を使用して比色データを得、Zeissタイプ９１０電子顕微鏡で電子顕微鏡写真を撮影した。
【００５９】
例１Ａ
ＵＳ５，８４０，９０１に記載されているように酸化剤として過酸化水素を用いる２，９－ジクロロ－６，１３－ジヒドロキナクリドンの酸化によって得られる、比表面積７．２m^2/g及び分光光度計測による２，９－ジクロロキナクリドン純度９７．８％の２，９－ジクロロキナクリドン粗原料を以下の手順にしたがって予備粉砕した。
【００６０】
Ｌアームを装着し、ＭＯＨ硬度７．５、ロックウェル４５Ｎ硬度６０～６５、衝撃強さ３．０kg/cm及び圧縮強さ８５００kg/cmの直径０．６cmのセラミック粉砕媒３．７８リット

ルを含むUnionProcess社（米オハイオ州Akron）製の1-SDG Attritor（商標）ミルに２，９－ジクロロキナクリドン粗原料５００gを仕込み、窒素を流しながら５００rpmの回転速度で顔料を６０分間微粉砕した。微粉砕サイクルの最後に、回転が続く間に１５分間ミルの底の弁を開くことによって生成物を回収して、低い結晶度の高度に凝集した褐色の粉末を得た。

【００６１】

例１Ｂ

さらなる量の無水硫酸ナトリウム７５gを磨砕機に仕込んで例１Ａの手順を繰り返して、高収率で容易に排出することができる低い結晶度の高度に凝集した均質な褐色の粉末を得た。

【００６２】

例１Ｃ

温度計、攪拌器及び凝縮器を備えた１リットルのフラスコにＮＭＰ５００mlを仕込み、室温（２０～２７℃）で攪拌した。例１Ａの予備粉砕２，９－ジクロロキナクリドン粉末５５gをゆっくりと加えた。懸濁液は薄く、攪拌しやすかった。さらに５０mlのＮＭＰを加えて漏斗をすすぎ、３０分間かけて懸濁液を１５０～１５３℃まで加熱し、その温度で３時間攪拌した。その後、加熱なしで、温度を６０～６５℃に低下させながら懸濁液を３０分間攪拌し、最後にろ過した。プレスケークをメタノールで洗浄したのち水洗し、乾燥させて、微粉砕後に塗料、インク及びプラスチックに使用することができる高彩度高不透明度マゼンタ顔料を得た。

【００６３】

図３に示すように、電子顕微鏡写真は、等軸晶形又は斜方晶形（軸どうしがほぼ直交する短いロッド状）を有し、少なくとも９０％が幅０．１～０．４μm及び長さ０．１～０．８μmを維持する顔料粒子を示す。

【００６４】

Ｘ線回折図は、以下のデータをもつγ－２，９－ジクロロキナクリドンに特徴的なパターン（図１）を示す。

【００６５】

【表２】

散乱角 [°2θ]	相対強さ [%]
5.2	22
15.1	41
15.7	8
16.4	22
19.2	16
21.2	7
22.9	25
23.3	34
24.4	11
25.2	10
26.5	13
27.8	100
28.9	10

【００６６】
例２
ＮＭＰの代わりに同量のジメチルスルホキシド（ＤＭＳＯ）を極性溶媒として使用して例１Ｃの手順を繰り返して、類似した色特性及び類似した良好な顔料特性をもつγ－２，９－ジクロロキナクリドンを得た。
【００６７】
例３
例１Ａの予備粉砕２，９－ジクロロキナクリドン粉末の代わりに同量の例１Ｂの予備粉砕２，９－ジクロロキナクリドン粉末を使用し、極性溶媒としてＮＭＰの代わりに同量のジメチルホルムアミド（ＤＭＦ）を使用し、懸濁液を環流温度で４時間攪拌して例１Ｃの手順を繰り返して、類似した色特性及び類似した良好な顔料特性をもつγ－２，９－ジクロロキナクリドンを得た。
【００６８】
例４
懸濁液を１５０～１５３℃で３時間攪拌する代わりに環流状態で３時間攪拌して例１Ｃの手順を繰り返して、例１Ｃにしたがって調製した顔料よりもわずかに黄色がかった色合いを有するが、類似した良好な顔料特性をもつ高彩度γ－２，９－ジクロロキナクリドンマゼンタ顔料を得た。
【００６９】
例５
この例は、例１Ｃにしたがって調製した本γ－２，９－ジクロロキナクリドンの自動車用塗装系への配合を例示する。
【００７０】
ミルベース調合
１パイント（４７３．１８ml）ジャーに高固形分アクリルコポリマーポリオール樹脂（固形分６８％、DUPONT）４８g、アクリルＡ－Ｂ分散剤樹脂（固形分５５％、DU PONT）１０．５g及びSolvesso 100（American Chemical）４２．３gを仕込んだ。例１Ｃにしたがって得たγ－２，９－ジクロロキナクリドン１９．２g及びガラスビーズ２４０gを加えた。

ジャーの中の混合物をSkandex振とう機上で１時間振とうした。ミルベースは顔料１６．０％を含有し、顔料／結合剤の比が０．５であり、固形分が４８％であった。

【００７１】

パネルに吹き付けるためのマストーン色

上記ミルベース４３．７g、市販の無着色自動車用ベースコート（ポリエステル／ポリオール樹脂、アクリルコポリマーポリオール樹脂、メラミン樹脂、添加物及び溶媒のブレンド、固形分４７．８％、DUPONT）２５．４g、メラミン樹脂Cymel 327（Cyanamid）１７．３gならびにポリエステル／ポリオール、アクリルコポリマーポリオール及びメラミン樹脂、添加物及び溶媒のブレンドからなる市販の無着色自動車用ベースコート（固形分５８％、DUPONT）１４．０gを混合し、キシレン７６部、ブタノール２１部及びメタノール３部を含む溶媒混合物で、２号フィッシャーカップによる計測で２０～２２秒の吹付け粘度まで希釈した。

【００７２】

樹脂／顔料分散系をベースコートとして１．５分間隔で２回パネルに吹き付けた。２分後、クリアコート樹脂を１．５分間隔で２回ベースコートに吹き付けた。そして、吹き付けしたパネルを、フラッシュキャビネット中、空気で１０分間フラッシュしたのち、オーブン中１２９℃（２６５°F）で３０分間「ベーク」して、マゼンタ色のパネルを得た。塗装されたパネルは、ATLASウェザロメータでの露光データによって示されるように、優れた耐候性を有するものであった。

【００７３】

塗装したパネル上で、Ｄ６５光源及び鏡面部品を含む１０度観察装置を使用して以下のＣＩＥ色空間値L^*、C^*、ｈを計測した。

L^*＝３７．５、C^*＝４３．１、ｈ＝１６．６

【００７４】

アクリルエナメル展色のためのマストーン色

上記ミルベース４７．３g、アクリルＡ－Ｂ分散剤樹脂（固形分５５％、DU PONT）３６．４g、高固形分アクリルコポリマーポリオール樹脂（固形分６８％、DUPONT）１６．３gを混合して、顔料濃度が７．６％であり、結合剤に対する顔料の比が０．１８であり、固形分が４９．７％である樹脂／顔料分散系を得た。

【００７５】

１００μm湿膜アプリケータを使用して、樹脂／顔料分散系をLeneta社のLeneta白黒チャート上で展色した。膜をフラッシュキャビネット中で１５分間フラッシュし、１０分間ベークした。コーティングの最終厚さは２５μmであった。

【００７６】

白黒の背景で以下の△E^*数を計測した。△E^*＝４．０。肉眼で見る限り、隠蔽はほぼ完全であった。

【００７７】

Ｄ６５光源及び鏡面部品を含む１０度観察装置を使用して、白い背景上の部分からＣＩＥ色空間値L^*、C^*、ｈを得た。

L^*＝３６．７、C^*＝４３．０、ｈ＝１６．６

【００７８】

例６

ポリ塩化ビニル６３．０g、エポキシ化大豆油３．０g、バリウム／カルシウム熱安定剤２．０g、フタル酸ジオクチル３２．０g及び例１Ｃ又は２～４にしたがって調製したγ－２，９－ジクロロキナクリドン顔料１．０gを、攪拌棒を使用してガラスビーカの中で混合した。この混合物を、二軸ロール実験ミル上、一定に折畳み、取り出し、送ることにより、１６０℃、ローラ速度２５rpm及び１：１．２の摩擦で８分間延伸することにより、厚さ約０．４mmの柔らかいＰＶＣシートに成形した。得られた柔らかいＰＶＣシートは、魅力的なマゼンタの色合いで着色されており、熱、光及び移染に対して優れた堅牢性を有するものであった。

【００７９】
例７
例１Ｃにしたがって調製したγ－２，９－ジクロロキナクリドン顔料５g、CHIMASORB（登録商標）944LD（立体障害アミン光安定剤）２．６５g、TINUVIN（登録商標）328（ベンゾトリアゾールＵＶ吸収剤）１．０g及びIRGANOX（登録商標）B-215ブレンド（抗酸化剤）２．０g（すべてCibaSpecialty Chemicals社から市販）を高密度ポリエチレン１０００gと１７５～２００rpmの速度で環流後３０秒間混合した。環流させた着色済みの樹脂を暖かく展性であるうちに裁断し、グラニュレータに供給した。得られたグラニュールを射出成形機で２００、２５０及び３００℃で５分の滞留時間及び３０秒のサイクル時間で成形した。飽和した赤色がかったマゼンタ色を示す、実質的に色の差なく均一に着色されたチップを得た。これらのチップは優れた光安定性を示した。
【００８０】
Ｄ６５光源及び鏡面部品を含む１０度観察装置を使用して、２００℃で成形したチップ上で以下のＣＩＥ色空間値L^*、C^*、ｈを得た。
L^*＝４０．５、C^*＝４６．１、ｈ＝１７．５
【００８１】
例８
ポリプロピレングラニュール（Chemie LinzのDAPLEN PT-55（登録商標））１０００g及び例１Ｃ又は２～４で得たγ－２，９－ジクロロキナクリドン顔料１０gを混合ドラム中で徹底的に混合した。このようにして得たグラニュールを２６０～２８５℃で溶融紡糸して、良好な耐光堅牢性及び紡織繊維性の赤色フィラメントを得た。
【００８２】
例９
この例は、例１Ｃにしたがって調製した本γ－２，９－ジクロロキナクリドンの自動車用ポリエステル／ＣＡＢエナメル塗装系への配合を示す。
【００８３】
結合剤溶液（結合剤８．２％）
CAB（登録商標）531.1（Eastman Chem.）酢酸ブチル／キシレン２：１中２０％　４１．０
NUODEX（登録商標）6（ジルコニウムオクトエート、Nordmann,Rassmann, D-Hamburg）１．５
Solvesso（登録商標）150（Exxon）１８．５
酢酸ブチル２１．５
キシレン１７．５
【００８４】
ミルベース調合
２５０mlジャーにDynapol（登録商標）H700-08（Degussa-Huls）１５．７３g、上記の調製したばかりの結合剤溶液１１．８０g、Maprenal（登録商標）MF650（VianovaResins）１１．８０g及び分散剤Disperbyk（登録商標）161（BYK Chemie）２．６７gを仕込んだ。例１Ｃにしたがって得たγ－２，９－ジクロロキナクリドン８g及びガラスビーズ１００gを加えた。ジャーの中の混合物をSkandex振とう機で１時間振とうした。ミルベースは顔料１６．０％を含有し、顔料：結合剤の比が１：２．２５であり、固形分（顔料＋結合剤）が５９％であった。
【００８５】
ＰＥＳ／ＣＡＢエナメル展色のためのマストーン色
上記ミルベース２３．７５g、Dynapol（登録商標）H700-08　１０．５０g、上記結合剤溶液７．８７g及びMaprenal（登録商標）MF650　７．８７gを混合して、顔料濃度が７．６％であり、顔料：結合剤の比が１：５．２２であり、固形分（顔料＋結合剤）が４７，３％である樹脂／顔料分散系を得た。
【００８６】

１００μm湿膜アプリケータを使用して、樹脂／顔料分散系をLeneta社のLeneta白黒チャート上で展色した。膜をフラッシュキャビネット中で３０分間フラッシュしたのち、オーブン中１３０℃（２６６°F）で３０分間「ベーク」した。コーティングの最終厚さは２８μmであった。

【００８７】

白黒の背景で以下の△E^*数を計測した。△E^*＝５．４。この色差は満足な隠蔽に対応した。

【００８８】

Ｄ６５光源及び鏡面部品を含む１０度観察装置を使用して、白い背景上の部分からＣＩＥ色空間値L^*、C^*、ｈを得た。

L^*＝３８．２、C^*＝４３．９、ｈ＝１６．６

【００８９】

さらなる例

当然、顔料濃度及び層厚さを変えることは可能である。顔料濃度をたとえば１０重量％、１５重量％又は２０重量％に増すことにより、より薄い層、たとえば厚さが２０μm、１５μm又は１０μmにすぎなくても良好な隠蔽を得ることが可能である。これは、本顔料の優れたレオロジーでのみ可能である。当業者は、本顔料によって想到しうるこれまで実施不可能であったすべての可能性を容易に十分に理解するであろう。

【図面の簡単な説明】

【００９０】

【図１】本発明γ－２，９－ジクロロキナクリドン顔料のＸ線回折図である。

【図２】α／γ－２，９－ジクロロキナクリドン混合物及び２θ角２７．８度のピークで１．２～１．５の半値幅を示す予備粉砕２，９－ジクロロキナクリドンのＸ線回折図である。

【図３】例１Ｃにしたがって得られた２，９－ジクロロキナクリドンの電子顕微鏡写真である。

【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau

(43) International Publication Date
22 August 2002 (22.08.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/064681 A2

(51) International Patent Classification[7]: C09B 67/52, 48/00, 67/10

(21) International Application Number: PCT/EP02/00728

(22) International Filing Date: 24 January 2002 (24.01.2002)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
60/264,930 30 January 2001 (30.01.2001) US

(63) Related by continuation (CON) or continuation-in-part (CIP) to earlier application:
US 60/264,930 (CON)
Filed on 30 January 2001 (30.01.2001)

(71) Applicant *(for all designated States except US)*: **CIBA SPECIALTY CHEMICAL HOLDING INC.** [CH/CH]; Klybeckstrasse 141, CH-4057 Basel (CH).

(72) Inventor; and
(75) Inventor/Applicant *(for US only)*: **BÄBLER, Fridolin** [CH/US]; 509 Stenning Drive, Hockessin, DE 19707 (US).

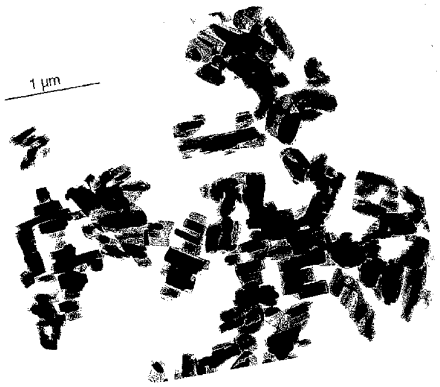
(74) Common Representative: **CIBA SPECIALTY CHEMICAL HOLDING INC.**; Patentabteilung, Klybeckstrasse 141, 4057 Basel (CH).

(81) Designated States *(national)*: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Designated States *(regional)*: ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent

[Continued on next page]

(54) Title: IIIDING 2, 9-DICIILOROQUINACRIDONE PIGMENT



(57) Abstract: A high chroma, opaque gamma 2, 9-dichloroquinacridone pigment specified by its particle shape and size and characterized by C.I.E. color space values in massitone, and a process for its preparation is disclosed. The new gamma 2, 9-dichloroquinacridone pigment is especially useful for coloring coating compositons, such as automotive paints, and plastics.

WO 02/064681 A2

(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

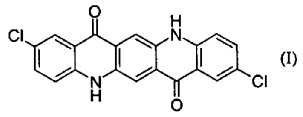
Published:

— *without international search report and to be republished upon receipt of that report*

Hiding 2,9-dichloroquinacridone pigment

The present invention relates to a 2,9-dichloroquinacridone pigment, in particular to a novel form of a gamma 2,9-dichloroquinacridone pigment having a distinguishing color characteristic, its preparation and its use as a pigment in high molecular weight organic materials.

Quinacridones, also referred to as 5,12-dihydroquino[2,3-b]acridine-7,14-diones, are well-known high performance organic pigments. In particular the linear 2,9-dichloroquinacridone of formula (I) is known for its outstanding pigment properties and its use as a magenta pigment.



(I)

Several patents describe the preparation and finishing of 2,9-dichloroquinacridone, for example US-3,157,659 describes the preparation of alpha, beta and gamma 2,9-dichloroquinacridone in the presence of sulfuric acid.

Additionally, US-4,895,949 discloses a process for preparing pigmentary solid solutions of at least one quinacridone derivative and the parent quinacridone by milling the starting quinacridone materials at ambient or near ambient temperatures in the presence of an alcohol and a base.

DE-2,753,357 describes a conversion process of a preground 2,9-dichloroquinacridone into a pigmentary form by contacting it with an aqueous alkaline medium at 85°C in the presence of surfactant(s).

US-5,194,088 describes a process for converting a crude organic pigment into a pigmentary form consisting essentially of premilling the crude pigment and

contacting the premilled pigment with a polar organic solvent at a temperature below about 50°C.

A process for pigmenting engineering plastic substrates and coatings comprising incorporating an effective pigmenting amount of 2,9-dichloroquinacridone having a specific surface area of below 30 m^2/g into said engineering plastic or coating is described in the US-5,095,056. The patent particularly emphasizes the increased heat stability of a larger particle size versus a smaller particle size 2,9-dichloroquinacridone.

Indeed larger particle size 2,9-dichloroquinacridone pigments are commercially available with a specific surface area of below 30 m^2/g having excellent heat stability. however, at the cost of other pigment properties. In particular, their chroma and hiding power are still lower than desirable, and their hue is yellowish red. Such pigments have a broad pigment particle size distribution and an irregular particle shape. As shown by electron microscopy, the average aspect ratio of length to width and/or height is at least 5:1, for example from 5:1 to 15:1. The pigment particles show a great variety of shapes.

US-5,084,573 discloses the conversion of a crude 2,9-dichloro-quinacridone into a platelet form in a polar solvent in the presence of an aliphatic long chain sulfur compound and a base.

Surprisingly, 2,9-dichloroquinacridone in its gamma crystal form with an essentially isometric to orthorhombic particle shape (short rod-like with almost orthogonal axes and compact aspect ratio) with an average particle size in the range of 0.1 to 0.8 μm and a specific surface area in the range of 11 to 23 m^2/g shows an unique magenta (bluish red) color shade with surprisingly high chroma, extremely high opacity and excellent weatherability behavior. Very thin, hiding layers of high gloss can be obtained for example in coatings. As shown by electron microscopy, the average

aspect ratio of length to width and/or height is from 1:1 to 3:1.

High chroma and opacity are very desirable pigment properties, both desirable but most difficult to achieve simultaneously. Thus, the new 2,9-dichloroquinacridone pigment is valuable since it offers the paint producer new styling opportunities and the creation of very economic new color shades in particular in combination with other organic, inorganic or effect pigments. Hence, a difference in hue, chroma and opacity can be of considerable commercial importance. Due to the outstanding fastness properties, its excellent rheological properties and unique color characteristics, it is highly suited for use in plastics and coatings applications, particularly in automotive coating systems.

Figure 1 is an X-ray diffraction pattern of the inventive γ-2,9-dichloroquinacridone pigment. The x-axis reflects the double glancing angles (°2θ) while the y-axis reflects the intensity of the diffracted ray.

Figure 2 is an X-ray diffraction pattern of a premilled 2,9-dichloroquinacridone that shows an alpha/gamma 2,9-dichloroquinacridone mixture and a half band width of the peak at 27.8 degree two theta angles of 1.2 to 1.5. The x-axis values are °2θ, while the y-axis values are expanded by a factor of 2.5, as compared with Figure 1.

Figure 3 is the electron micrograph of the 2,9-dichloroquinacridone obtained according to Example 1C.

The present invention relates to a novel 2,9-dichloroquinacridone pigment which is specified by its crystal form, pigment particle size and shape, its specific surface area and its color characteristics. The color space values are obtained by known measurements (as noted hereafter) from, for example, sprayed paint panels of a pigment masstone. A pigment masstone means that only one pigment is used to color the substrate. The color space values are defined using the hue-angle which is based on the L*C*h system of the Commission Internationale de l'Éclairage (CIE)

(DIN 5033 Part 3; DIN 6174). The L*C*h* system correlates with the 1976 CIE L*a*b* color space (herein referred as CIELab or CIELab-system).

The color space values of the gamma 2,9-dichloroquinacridone according to the present invention are characterized by the following values:

CIE color space coordinates	broad range	in particular	preferred	more preferred	most preferred
L* (lightness)	35–42	35–42	36–42	36–41	37–41
C* (chroma)	≥40	40–47	41–47	41–47	42–47
h (hue angle)	14–20	14–19	15–19	15–18	16–18

The color measurements are carried out in a large area view with a spectral component using a ACS Colorimeter Program on an ACS, CS-5 Chromasensor from Applied Color Systems, Inc. and distributed by DATACOLOR International.

In order to measure the color data, the pigment is first incorporated into a substrate, for example, an acrylic paint system such as those described in Example 5 or a polyester paint system such as described in example 9. It is the color of the pigmented substrate such as the coated panel or a pigmented plastic sheet which is then measured. The color is measured at "complete hide", which means that the substrate is pigmented to such an extent that any background color is not observable. At "complete hide" it is not possible to see the background color of a coated panel or the background color through a pigmented plastic sheet (color measurements give identical results, for example with a black or a white panel as background). For practical purposes, it is sufficient to measure at incomplete hide on an acrylic or polyester enamel coating, provided the color difference ΔE^* measured over a black and white background is less or equal to 8, preferably ≤ 4.8, and to take the average value of over white and over black for each the lightness (L*), the

chroma (C*) and the hue angle (h). Optionally, a transparent clear coat can be applied above the pigmented acrylic or polyester enamel so far thin enough in order the color not to be altered.

Appropriate substrates include lacquers, inks, coating compositions, and plastics. Especially appropriate coating compositions include the basecoat/clearcoat systems conventionally used in the automotive industry. Especially appropriate plastics include the polyvinyl halides, especially polyvinyl chloride, and the polyolefins, for example low or linear low density or high density polyethylene, polypropylene, polyester, polyamide and ABS.

The new 2,9-dichloroquinacridone pigment shows a very high opacity for a magenta pigment. The opacity or hiding power is the capacity of a coating material to hide the color or differences in color of a substrate. It is determined by comparative measurement of the reflection of a coating material on a black and white substrate. Black and white glass plates or contrasting cards, for example, can be used as such a substrate.

The instant 2,9-dichloroquinacridone pigment shows the typical X-ray diffraction pattern of gamma 2,9-dichloroquinacridone as depicted in Figure 1.

Thus, the new gamma 2,9-dichloroquinacridone is characterized by an x-ray diffraction pattern having one strong peak corresponding to ± 0.2 2θ double glancing angles of 27.8, five medium strength peaks corresponding to 5.2, 15.1, 16.4, 22.9 and 23.3, and seven relatively weak peaks corresponding to 15.7, 19.2, 21.2, 24.4, 25.2, 26.5 and 28.9. For purposes of this application "strong" means having a relative intensity above 60%, "medium" means between 20 and 60% and "weak" means below 20% (see data in Example 1C).

A key feature of the instant gamma 2,9-dichloroquinacridone pigment is its narrow particle size distribution and its primary pigment particle shape of an essentially

isometric to orthorhombic like shape with at least 90% of the particles having a width of 0.1 to 0.4 μm and a length of 0.1 to 0.8 μm, and with at least 60% of the particles having a width of 0.1 to 0.3 μm and a length of 0.1 to 0.6 μm as determined by an electron micrograph. Primary particles can be single or sometimes agglomerated or grown together as twins.

Preferably, the pigment crystal is essentially isometric or tetragonal provided it remains with the following ratios. The average aspect ratio of length to width and/or height is from 1:1 to 3:1; preferably, 1:1 to 2:1; most preferably, 1:1 to 1.5:1. In other words, the ratio of the longer dimension to the shorter dimension is less than 3:1, alternatively greater than 1:1 but less than 3:1. Still further, the ratio of such dimensions is between 1:1 to 2:1. Preferably, at least 60% (more preferably 80% to 100%) of the primary particles fit into this range and have an almost rectangular outline (dihedral angle between opposite faces from 0° to about 20°, preferably from 0° to 10°, most preferred parallel, and dihedral angles between contiguous faces from about 70° to 90°, preferably from 80° to 90°, most preferred orthogonal).

The instant 2,9-dichloroquinacridone pigment shows a specific surface area of 11–23 m^2/g, preferably 13–21 m^2/g, most preferred 14–19 m^2/g as determined by the BET method.

The instant 2,9-dichloroquinacridone also shows an outstanding viscosity behavior when incorporated in a paint system such as for example an automotive paint system.

Additionally, panels sprayed with paints containing the instant 2,9-dichloroquinacridone pigment do not show metamerism and maintain the high chroma magenta color when exposed to different light sources, such as dim or sun or various sources of artificial light.

The instant gamma 2,9-dichloroquinacridone has superior pigment properties, such

as a high opacity, excellent rheological properties, heat stability and weatherability behavior, as well as a remarkably good flocculation resistance. It is easily dispersible and develops quickly a high color strength.

Although the instant pigment shows excellent application properties, in order to further improve the pigment properties of the instant gamma 2,9-dichloroquinacridone pigment, texture-improving agents and/or anti-flocculants optionally can be added before, during or after the corresponding preparatory process.

The texture-improving agent and/or anti-flocculant is preferably incorporated into the instant gamma quinacridone pigment in an amount of from 0.05 to 20 percent, most preferably 1 to 10 percent, by weight, based on the combined weights of the gamma 2,9-dichloroquinacridone pigment, texture-improving agent and/or anti-flocculant mixture.

Texture-improving agents are especially useful as an additional component which improves the properties of the instant gamma 2,9-dichloroquinacridone pigment. Suitable texture-improving agents include fatty acids having at least 12 carbon atoms, and amides, esters or salts of fatty acids. Typical fatty acid derived texture-improving agents include fatty acids such as stearic acid or behenic acid, and fatty amines such as laurylamine and stearylamine. In addition, fatty alcohols or ethoxylated fatty alcohols, polyols such as aliphatic 1,2-diols, glycerol mono stearate or polyvinylalcohol and epoxidized soy bean oil, waxes, resin acids and resin acid salts are suitable texture-improving agents.

Anti-flocculants are known in the pigments industry and are often also used as rheology improving agents, for example, pigment derivatives such as sulfonic acid, sulfonic acid salts like metal or quaternary alkylammonium salts or sulfonamide derivatives. Generally, antiflocculants which are derivatives of a pigment from pigment classes such as those described in US-3,386,843 or US-4,310,359 are

preferably utilized, which are incorporated herein by reference.

Due to its outstanding chemical resistance, heat stability, weather and light stability, the instant gamma 2,9-dichloroquinacridone pigment is highly suitable for the coloration of various substrates such as inorganic materials and in particular high molecular weight organic materials. Thus, the present invention relates to a method of coloring a high molecular weight organic material which comprises incorporating an effective pigmenting amount of the instant pigment into the high molecular weight organic material and to a composition comprising a high molecular weight organic material and an effective pigmenting amount of the instant gamma 2,9-dichloroquinacridone pigment.

An effective pigmenting amount is any amount suitable to provide the desired color in the high molecular weight organic material. In particular, the instant gamma 2,9-dichloroquinacridone pigment is used in an amount of 0.01 to 30% by weight, preferably 0.1 to 10% by weight, based on the weight of the high molecular weight organic material to be pigmented.

The pigmented, high molecular weight organic materials which are colored with the instant pigment are useful in a variety of applications. For example, the instant pigment is useful for the pigmentation of lacquers, inks, enamel coating compositions and thermoplastic or thermoset polymers.

The high molecular weight organic materials which are colored with the instant pigment generally have a molecular weight in the range of from 10^3 to 10^8 g/mol and are, for example, cellulose ethers, cellulose esters, polyurethanes, polyesters, polycarbonates, polyolefins, polystyrene, polysulfones, polyamides, polycycloamides, polyimides, polyethers, polyether ketones, polyvinyl halides, polytetrafluoroethylene, acrylic and methacrylic polymers, rubber, silicone polymers, phenol/formaldehyde resins, melamine/formaldehyde resins, urea/formaldehyde resins, epoxy resins and

diene rubbers or copolymers thereof.

High molecular weight organic materials which are useful for heat-curable coatings or cross-linked, chemically-reactive coatings, are also colored with the instant pigment. The pigmented, high molecular weight organic materials prepared according to the present invention are especially useful in finishes which contain customary binders and which are reactive at high temperature. These finishes can be obtained from solvent or aqueous or powder paint systems known in the art. Examples of pigmented, high molecular weight organic materials which are used in coatings include acrylic, alkyd, epoxy, phenolic, melamine, urea, polyester, polyurethane, blocked isocyanate, benzoguanamine or cellulose ester resins, or combinations thereof. The pigmented, high molecular weight organic materials prepared according to the present invention are also useful as air-drying or physically-drying coatings for example in cosmetics use.

The instant gamma 2,9-dichloroquinacridone pigment is particularly suitable for preparing aqueous and solvent based coatings conventionally employed in the automobile industry, especially in acrylic/melamine resin, alkyd/melamine resin or thermoplastic acrylic resin systems, as well as in powder coatings and UV/EB cured coating systems.

Coatings and ink systems colored with the instant gamma 2,9-dichloroquinacridone pigment possess a high gloss, a high opacity, excellent heat, light and weather fastness, as well as bleed and overspraying fastness properties.

The instant pigment is prepared from 2,9-dichloroquinacridone crude, according to a process the key of which is the pigment crude produced and a finishing step. Suitable finishing processes start from 2,9-dichloroquinacridone obtained by direct pigmentary procedures in which, for example, 2,9-dichloro-6,13-dihydroquinacridone is oxidized to 2,9-dichloroquinacridone pigment in the presence of a catalyst

with hydrogen peroxide as oxidant and optionally in the presence of a pigment particle growth and particle phase director.

The 2,9-dichloroquinacridone crude can have any crystal modification or a mixture of crystal modifications such as the known alpha, beta or gamma form, preferably it has a gamma or alpha crystal form or a mixture thereof. The 2,9-dichloroquinacridone crude is premilled optionally in the presence of an inorganic salt such as sodium sulfate, calcium chloride or sodium chloride. In a preferred procedure, the pigment crude is premilled in the presence of 10-30% inorganic salt such as NaCl, $CaCl_2$, Na_2SO_4 or $Al_2(SO_4)_3$ with or without water of hydration. The preferred milling mixture composition is 75 to 85% pigment crude and 15–25% anhydrous Na_2SO_4.

Premilling, as the term is used herein, refers to milling in the complete absence of liquids, or if liquids are used such as a phase directing solvent or a surface active agent, they are present in such small amounts (maximum of about 10% by weight of pigment) or of such a nature that the mill charge retains the characteristics of a powder and does not in the following solvent treatment step affect the conversion to the instant gamma 2,9-dichloroquinacridone.

The premilling of the 2,9-dichloroquinacridone crude of the above finishing procedure is carried out for example in a horizontal or a vertical bead mill such as an attritor or ball mill or in a high speed mixer known in the industry. The optional presence of an inorganic salt can act as a grinding aid and increase the ability to flow and therefore increase the discharge amount of the resulting premilled powder.

Premilling operations are known and can be accomplished in various ways. Thus, it is possible to premill with 12.7 mm steel balls and roofing nails, or to avoid metal attrition and the corresponding need for pigment extraction with dilute acid, premilling can be accomplished with 12.7 mm high density, high alumina ceramic balls or rods (Diamonite Products Manufacturing, Inc.). Ceramic beads of 0.1 to

2.5 cm, preferably 0.5 to 1.0 cm size made from crystalline zirconia phase and amorphous silica phase by fusion of the oxides are particularly suitable (product of Quartz Products Corporation). Although a variety of sizes of grinding media can be used, the aforementioned sizes are preferred. Grinding apparatuses are known, a ball mill, or an attritor mill filled with metal or porcelain balls, preferably ceramic beads, being suitable.

The resulting premilled powder is highly aggregated and of low crystallinity as shown by the broad peaks of the x-ray diffraction pattern. The premilled powder is specified by the measurements of the half band width of the 27.8 degree two theta angle, which is preferably in the range of 1.0 to 1.5, more preferably 1.2 to 1.5.

Then, the premilled 2,9-dichloroquinacridone is subjected to an aftertreatment in a polar organic solvent. Surprisingly, the premilled 2,9-dichloroquinacridone can be converted to the instant gamma 2,9-dichloroquinacridone only by selected polar solvents, such as di(N-C_1-C_8-alkyl, preferably methyl) acetamide, formamide, methyl acetamide, methyl formamide, di(C_1-C_8-alkyl)sulfoxide, sulfolane, di(N-C_1-C_8-alkyl)-formamide and N-C_1-C_8-alkyl-pyrrolidone; most preferably, dimethyl sulfoxide (DMSO), dimethyl formamide (DMF) or N-methyl-pyrrolidone (NMP). The skilled artisan will also consider other polar organic solvents chosen amongst such having an oxo group and a dipole moment μ of from about 2.8 to about 6.0 Debye units ($2.8\text{-}6.0\cdot10^{-18}$ esu, measured in benzene at 25°C), preferably from 3.8 to 5.0 Debye units ($3.8\text{-}5.0\cdot10^{-18}$ esu) and to solvatize. Alternative solvents to be considered should preferably be hydrophilic, most preferably mixable with water in any proportions, such as tetramethylurea.

The premilled pigment or pigment salt mixture is first separated from the grinding media, for example, by sieving and is then suspended in a highly polar solvent, together with the inorganic salt used as a grinding help if applicable.

The after treatment step in the polar solvent is carried out in any suitable equipment, such as a kneader or preferably a vessel with a stirrer, to ensure complete contact between solvent and pigment particles. Preferably the suspension is stirred at a temperature above 60°C up to 240°C, and most preferably at 100 to 200°C for 5 minutes to 20 hours, preferably 30 minutes to 5 hours, depending on the desired pigmentary properties of the ultimate product. The highly polar solvent is generally present in an amount ranging from 5 to 20 times the weight of pigment, and preferably 8 to 15 times. The ripening process may be conducted under any pressure (for example from 10^4 to 10^6 Pa, optionally in an inert atmosphere, provided the polar solvent is liquid and stable under the ripening conditions.

Contact of the premilled powder with the solvent causes the aggregated pigment powder to deaggregate and undergo particle ripening. Ripening (recrystallisation) is a process in which the particles take the desired shape and size while they are if necessary converted from a partially amorphous state or from an undesired crystal modification to a highly crystalline gamma phase. Owing to the high temperature at which the solvent treatment is conducted, the ripening process can be easily controlled as a function of time.

Advantageously, the instant process does not require the presence of any additives, such as phase directors, growth inhibitors, dispersants or the like, though adding such compounds in customary amounts would of course be feasible. On the contrary, it has been found that better results are obtained in the complete absence of additives.

Another aspect to be considered when preparing the instant gamma 2,9-dichloro-quinacridone is the purity of the 2,9-dichloroquinacridone crude to be used. It has surprisingly been found that the higher the purity, the better (more isometric) aspect ratio is obtained. Thus, it is suitable to use a 2,9-dichloroquinacridone crude of high purity - that is, one that contains little of the starting materials, for example the

2,9-dichloro-6,13-dihydroquinacridone or other by-products such as the 2,9-dichloroquinacridone quinone or others generated during the quinacridone synthesis, including synthesis by other than oxidation with hydrogen peroxide.

The high purity 2,9-dichloroquinacridone crude preferably has a purity of at least 97%, most preferably of above 97.5% as measured by a spectroscopic method in which the 2,9-dichloroquinacridone is dissolved in concentrated sulfuric acid. Advantageously, a high purity 2,9-dichloroquinacridone crude is prepared by the oxidation of the 6,13-dihydroquinacridone in the presence of an oxidation promoting catalyst, such as quinone compounds, with hydrogen peroxide as the oxidant as described in the US-5,840,901, which is incorporated herein by reference.

Since the ultimate pigment particle size is generated during the solvent treatment, the pigment can be isolated directly by filtration, washing the presscake with water and/or organic solvents such as alcohols like methanol, ethanol, n-propanol or isopropanol, and drying.

In comparison to commercially available magenta pigments, such as opaque beta quinacridone or other commercially available large particle size 2,9-dichloroquinacridone pigments, the innovative 2,9-dichloroquinacridone exhibits a uniquely high chroma magenta color with a high opacity and outstanding pigment properties.

The instant 2,9-dichloroquinacridone pigments show an extremely high opacity of from ΔE (less than or equal to) ≤ 8, preferably ≤ 4.8 and most preferably ≤ 4.0 suitably measured at in a 25 ± 5 µm thick acrylic or polyester enamel coating system having a pigment to binder weight ratio of 0.18 over a black and white background and prepared and measured according to established industry procedures. Such opacity is not reached by any previous 2,9-dichloroquinacridone magenta pigments.

The following examples illustrate various embodiments of the invention, but the scope of the invention is not limited thereto. In the examples, all parts are by weight

unless otherwise indicated. The x-ray diffraction patterns are measured on a RIGAKU GEIGERFLEX diffractometer, type D/MaxII v BX. The coloristic data are obtained utilizing a CS-5 CHROMA SENSOR spectrophotometer as described above and the electron micrograph was taken on a Zeiss type 910 electron microscope.

Example 1A: A 2,9-dichloroquinacridone crude with a specific surface area of 7.2 m^2/g and a purity of 97.8% 2,9-dichloroquinacridone as determined spectrophotometrically, and which is obtained by the oxidation of 2,9-dichloro-6,13-dihydroquinacridone with hydrogen peroxide as the oxidant as described in US-5,840,901 is premilled according to the following procedure:

A 1-SDG Attritor™ mill manufactured by Union Process, Inc. Akron, Ohio, fitted with L-arms and containing 3.78 liters of 0.6 cm diameter ceramic grinding media with 7.5 MOH hardness, 60-65 Rockwell 45 N hardness, 3.0 kg/cm impact strength and 8500 kg/cm compressive strength, is charged with 500 grams of the 2,9-dichloroquinacridone crude and the pigment is milled under a nitrogen flow at a rotation speed of 500 rpm for 60 minutes. At the conclusion of the milling cycle, the product is recovered by opening the valve at the bottom of the mill while rotation continues for 15 minutes yielding a brown highly aggregated powder with a low crystallinity.

Example 1B: The procedure of Example 1A is repeated but charging the attritor with an additional amount of 75 grams anhydrous sodium sulfate yielding an homogenous brown highly aggregated powder with a low crystallinity, and which can be easily discharged in a high yield.

Example 1C: A one liter flask equipped with a thermometer, stirrer and condenser is charged with 500 ml NMP and stirred at room temperature (20–27°C). Fifty-five grams premilled 2,9-dichloroquinacridone powder according to Example 1A are slowly added. The suspension is thin and easily stirrable. Additional 50 ml NMP are added to rinse the funnel and the suspension is heated in 30 minutes to 150–153°C

and stirred at that temperature for 3 hours. The suspension is then stirred without heating for 30 minutes, allowing the temperature to decrease to 60–65°C, and it is finally filtered. The press cake is washed with methanol followed by water and dried yielding a high chroma, highly opaque magenta pigment which after pulverization can be employed in paints, inks and plastics.

The electron micrograph shows pigment particles with an isometric or orthorhombic shape (short rod-like with almost orthogonal axes) and with at least 90% of the particles keeping a width of 0.1–0.4 µm and a length of 0.1–0.8 µm as shown in Figure 3.

The x-ray diffraction pattern shows the characteristic pattern of a gamma 2,9-dichloroquinacridone (Figure 1) with the following data:

SCATTERING ANGLE [°2θ]	RELATIVE INTENSITY [%]
5.2	22
15.1	41
15.7	8
16.4	22
19.2	16
21.2	7
22.9	25
23.3	34
24.4	11
25.2	10
26.5	13
27.8	100
28.9	10

Example 2: The procedure of Example 1C is repeated, using instead of NMP the

same amount of dimethyl sulfoxide (DMSO) as the polar solvent, yielding a gamma 2,9-dichloroquinacridone with a similar color characteristic and similar good pigment properties.

Example 3: The procedure of Example 1C is repeated, using the same amount of premilled 2,9-dichloroquinacridone powder according to Example 1B instead of premilled 2,9-dichloroquinacridone powder according to Example 1A, the same amount of dimethylformamide (DMF) as the polar solvent instead of NMP, and stirring the suspension at reflux temperature for 4 hours, yielding a gamma 2,9-dichoroquinacridone with a similar color characteristics and similar good pigment properties.

Example 4: The procedure of Example 1C is repeated; however stirring the suspension for 3 hours at reflux, instead of stirring for 3 hours at 150 to 153°C, yielding a high chroma gamma 2,9-dichloroquinacridone magenta pigment having a slightly yellower shade versus the pigment prepared according to Example 1C but with similar good pigment properties.

Example 5: This Example illustrates the incorporation of the instant gamma 2,9-dichloroquinacridone prepared according to Example 1C into an automotive paint system.

Millbase formulation: A pint jar (473.18 ml) is charged with 48 grams high solids acrylic copolymer polyol resin (68% solids, DU PONT), 10.5 grams acrylic A-B dispersant resin (55% solids, DU PONT) and 42.3 grams Solvesso 100 (American Chemical). 19.2 grams gamma 2,9-dichloroquinacridone obtained according to Example 1C and 240 grams of glass beads are added. The mixture in the jar is shaken on a Skandex shaker for 1 hour. The millbase contains 16.0 % pigment with a pigment/binder ratio of 0.5 and a solids content of 48%.

Masstone color for spraying a panel: 43.7 grams of the above millbase, 25.4 grams

of an unpigmented commercial automotive basecoat (blend of polyester/polyol resin, acrylic copolymer polyol resins, melamine resin, additives and solvent 47.8% solids, DU PONT), 17.3 grams of a melamine resin Cymel 327 (Cyanamid) and 14.0 grams of a commercial unpigmented automotive basecoat consisting of a blend of polyester/polyol, acrylic copolymer polyol and melamine resins, additives and solvent (58% solids, DU PONT) are mixed and diluted with a solvent mixture comprising 76 parts xylene, 21 parts butanol and 3 parts methanol to a spray viscosity of 20-22 seconds as measured by a #2 Fisher Cup.

The resin/pigment dispersion is sprayed onto a panel twice at 1½ minute intervals as basecoat. After 2 minutes, the clearcoat resin is sprayed twice at 1½ minute intervals onto the basecoat. The sprayed panel is then flashed with air in a flash cabinet for 10 minutes and then "baked" in an oven at 129°C (265°F) for 30 minutes, yielding a magenta colored panel. The coated panel has excellent weatherability as shown by the exposure data in an ATLAS weather-O-meter.

The following C.I.E. L*, C*, h color space values are measured on the coated panel using a D65 illuminant and 10 degree observer with a specular component included:

L*= 37.5 ; C*= 43.1 ; h = 16.6.

Masstone color for an acrylic enamel drawdown: 47.3 grams of the above millbase, 36.4 grams of acrylic A-B dispersant resin (55% solids, DU PONT), 16.3 grams of an high solids acrylic copolymer polyol resin (68% solids, DU PONT) are mixed, yielding a resin/pigment dispersion with a concentration of 7.6% pigment in a pigment to binder ratio of 0.18 and a solid content of 49.7%.

The resin/pigment dispersion is drawn down onto a Leneta black and white chart from the Leneta Company using a 100 µm wet film applicator. The film is flashed in a flash cabinet for 15 minutes and baked for 10 minutes. The final thickness of the coating is 25 µm.

The following ΔE* number is measured over the black and white background: ΔE* = 4.0. The hide is almost complete as seen with the naked eye.

The C.I.E. L*, C*, h color space values are obtained from the portion over white background using a D65 illuminant and 10 degree observer with a specular component included:

L* = 36.7 ; C* = 43.0 ; h = 16.6.

Example 6: 63.0 grams of polyvinyl chloride, 3.0 grams epoxidized soy bean oil, 2.0 grams of barium/cadmium heat stabilizer, 32.0 grams dioctyl phthalate and 1.0 gram of the gamma 2,9-dichloroquinacridone pigment prepared according to Example 1C or 2 to 4 are mixed together in a glass beaker using a stirring rod. The mixture is formed into a soft PVC sheet with a thickness of about 0.4 mm by rolling for 8 minutes on a two roll laboratory mill at a temperature of 160°C, a roller speed of 25 rpm and friction of 1:1.2, by constant folding, removal and feeding. The resulting soft PVC sheet is colored in an attractive magenta shade and has excellent fastness to heat, light and migration.

Example 7: Five grams of the gamma 2,9-dichloroquinacridone pigment prepared according to Example 1C, 2.65 grams ®CHIMASORB 944LD (hindered amine light stabilizer), 1.0 gram ®TINUVIN 328 (benzotriazole UV absorber) and 2.0 grams ®IRGANOX B-215 Blend (anti-oxidant), all available from Ciba Specialty Chemicals Corporation, are mixed together with 1000 grams of high density polyethylene at a speed of 175–200 rpm for 30 seconds after flux. The fluxed, pigmented resin is chopped up while warm and malleable, and then fed through a granulator. The resulting granules are molded on an injection molder with a 5 minute dwell time and a 30 second cycle time at a temperature of 200, 250 and 300°C. Homogeneously colored chips which show a saturated reddish magenta color with practically no color differences are obtained. They have an excellent light stability.

The following C.I.E. L*, C*, h color space values are obtained on a chip molded at 200°C using a D65 illuminant and 10 degree observer with a specular component included:

L* = 40.5 ; C* = 46.1 ; h = 17.5.

Example 8: 1000 grams of polypropylene granules (DAPLEN PT-55® from Chemie Linz) and 10 grams of the gamma 2,9-dichloroquinacridone pigment obtained in Example 1C or 2–4 are thoroughly mixed in a mixing drum. The granules so obtained are melt spun at 260-285°C to red filaments of good light fastness and textile fiber properties.

Example 9: This Example illustrates the incorporation of the instant gamma 2,9-dichloroquinacridone prepared according to Example 1C into an automotive polyester/CAB enamel paint system.

Binder solution (8.2% binder):

41.0 CAB® 531.1 (Eastman Chem.), 20% in butyl acetate / xylene 2:1
1.5 NUODEX® 6 (zirkonium octoate, Nordmann, Rassmann, D-Hamburg)
18.5 Solvesso® 150 (Exxon)
21.5 butyl acetate
17.5 xylene

Millbase formulation: A 250 ml jar is charged with 15.73 grams Dynapol® H 700-08 (Degussa-Hüls), 11.80 grams of the above freshly prepared binder solution, 11.80 grams Maprenal® MF 650 (Vianova Resins) and 2.67 grams dispersant Disperbyk® 161 (BYK Chemie). 8 grams gamma 2,9-dichloroquinacridone obtained according to Example 1C and 100 grams of glass beads are added. The mixture in the jar is shaken on a Skandex shaker for 1 hour. The millbase contains 16.0% pigment with a pigment/binder ratio of 1:2.25 and a solids (pigment + binder) content of 59%.

Masstone color for an PES/CAB enamel drawdown: 23.75 grams of the above

millbase, 10.50 grams of Dynapol® H 700-08, 7.87 grams of the above binder solution and 7.87 grams Maprenal® MF 650 are mixed, yielding a resin/pigment dispersion with a concentration of 7.6% pigment in a pigment to binder ratio of 1:5.22 and a solid (pigment + binder) content of 47,3%.

The resin/pigment dispersion is drawn down onto a Leneta black and white chart from the Leneta Company using a 100 µm wet film applicator. The film is flashed in a flash cabinet for 30 minutes and then "baked" in an oven at 130°C (266°F) for 30 minutes. The final thickness of the coating is 28 µm.

The following ΔE^* number is measured over the black and white background: $\Delta E^* = 5.4$. This coloristic difference corresponds to a satisfactory hide.

The C.I.E. L*, C*, h color space values are obtained from the portion over white background using a D65 illuminant and 10 degree observer with a specular component included:

$L^* = 38.2$; $C^* = 43.9$; $h = 16.6$.

Further examples: Of course, it is possible to vary the pigment concentration and the layer thickness. By increasing the pigment concentration for example to 10%, 15% or 20% by weight, it is possible to obtain a good hide already with thinner layers, for example only 20 µm, 15 µm or even 10 µm thick. This is only possible owing to the instant pigments' excellent rheology. The skilled artisan will easily fully appreciate all hitherto unworkable possibilities that the instant pigments enable him to reach.

Claims:

1. A gamma 2,9-dichloroquinacridone pigment having particles with a specific surface area of 11-23 m^2/g, which pigment is characterized by C.I.E. color space values in masstone of L* = 35–42, C* is at least 40 and h = 14–20, measured on a panel coated with an acrylic or polyester enamel coating of dry film thickness of 25 ± 5 µm and pigment to binder weight ratio of 0.18 over a black and white background, which enamel coating having such opacity that the color difference ΔE* before the black and before the white background is less than or equal to 8.

2. A gamma 2,9-dichloroquinacridone pigment having primary particles comprising at least 90% of said primary particles with an average particle size in the range of 0.1 to 0.8 µm, further characterized in that at least 60% of said particles have an average aspect ratio of length to width and/or height from 1:1 to 3:1.

3. A gamma 2,9-dichloroquinacridone pigment according to claim 2, wherein at least 60% of the primary particles have a length in the range of 0.1 to 0.8 µm and a shape with dihedral angle between opposite faces from 0° to about 20° and dihedral angles between contiguous faces from about 70° to 90°.

4. A gamma 2,9-dichloroquinacridone pigment according to claim 1 comprising at least 90% of the primary particles with an average particle size in the range of 0.1 to 0.8 µm, further characterized in that at least 60% of said particles have an average aspect ratio of length to width and/or height from 1:1 to 3:1.

5. A gamma 2,9-dichloroquinacridone pigment according to any claim 1 to 4, which is characterized by C.I.E. color space values in masstone of L* = 37–41, C* = 42–47 and h = 16–18.

6. A gamma 2,9-dichloroquinacridone pigment according to claim 2 or 3, having a specific surface area of 11-23 m^2/g.

7. A process for the preparation of a gamma 2,9-dichloro-quinacridone pigment, comprising

a) oxidizing a 2,9-dichloro-6,13-dihydroquinacridone with hydrogen peroxide to produce a 2,9-dichloro-quinacridone crude product;

b) grinding the resulting 2,9-dichloroquinacridone crude product to form a premilled 2,9-dichloroquinacridone product;

c) contacting the premilled 2,9-dichloroquinacridone product with a polar solvent;

d) heating the premilled 2,9-dichloroquinacridone product and solvent mixture at a temperature greater than 60°C, preferably between 100 and 200°C, to ripen the premilled 2,9-dichloroquinacridone product; and

e) isolating the ripened 2,9-dichloroquinacridone pigment having particles with a specific surface area of 11-23 m^2/g, which pigment is characterized by C.I.E. color space values in masstone of L* = 35–42, C* at least 40 and h = 14–20, measured on a panel coated with an acrylic or polyester enamel coating of dry film thickness of 25 ± 5 µm and pigment to binder weight ratio of 0.18 over a black and white background, which enamel coating has such opacity that the color difference ΔE* before the black and before the white background is less than or equal to 4.8.

8. A process for the preparation of a gamma 2,9-dichloro-quinacridone pigment, comprising

a) oxidizing a 2,9-dichloro-6,13-dihydroquinacridone with hydrogen peroxide to produce a 2,9-dichloro-quinacridone crude product;

b) grinding the resulting 2,9-dichloroquinacridone crude product to form a premilled 2,9-dichloroquinacridone product;

c) contacting the premilled 2,9-dichloroquinacridone product with a polar solvent;

d) heating the premilled 2,9-dichloroquinacridone product and solvent mixture at a temperature greater than 60°C, preferably between 100 and 200°C, to ripen the

premilled 2,9-dichloroquinacridone product; and

e) isolating the ripened 2,9-dichloroquinacridone pigment having primary particles comprising at least 60% of said primary particles with an average particle size in the range of 0.1 to 0.8 µm, further characterized in that the average aspect ratio of length to width and/or height is from 1:1 to 3:1

9. A process according to claim 7 or 8, wherein said ripened pigment is characterized by C.I.E. color space values in masstone of L* = 37–41, C* = 42–47 and h = 16–18.

10. A process according to claim 7, 8 or 9, wherein the polar solvent is methyl acetamide, formamide, sulfolane, methyl formamide, di(C_1-C_8-alkyl)sulfoxide, di(N-C_1-C_8-alkyl)-formamide or N-C_1-C_8-alkyl-pyrrolidone, preferably dimethyl sulfoxide, dimethyl formamide or N-methyl-pyrrolidone.

11. A composition comprising a high molecular weight organic material and an effective pigmenting amount of a gamma 2,9-dichloroquinacridone pigment according to any claim 1 to 6.

12. A composition according to claim 11, wherein said high molecular weight organic material is selected from the group consisting of cellulose ethers, cellulose esters, polyurethanes, polyesters, polycarbonates, polyolefins, polystyrene, polysulfones, polyamides, polycycloamides, polyimides, polyethers, polyether ketones, polyvinyl halides, polytetrafluoroethylene, acrylic and methacrylic polymers, rubber, silicone polymers, phenol/formaldehyde resins, melamine, formaldehyde resins, urea/formaldehyde resins, epoxy resins and diene rubbers or copolymers thereof.

13. A composition according to claim 11 or 12, wherein said high molecular weight organic material is a plastic that is subsequently calendered, cast, molded or processed to fibers, or is an industrial or automotive paint or ink coating.

14. A process for coloring a high molecular weight organic material, which comprises incorporating an effective pigmenting amount of a pigment according to any claim 1 to 6 into the high molecular weight organic material.

15. A process for coloring a high molecular weight organic material, which comprises incorporating an effective pigmenting amount of a pigment prepared according to any claim 7 to 11 into a high molecular weight organic material.

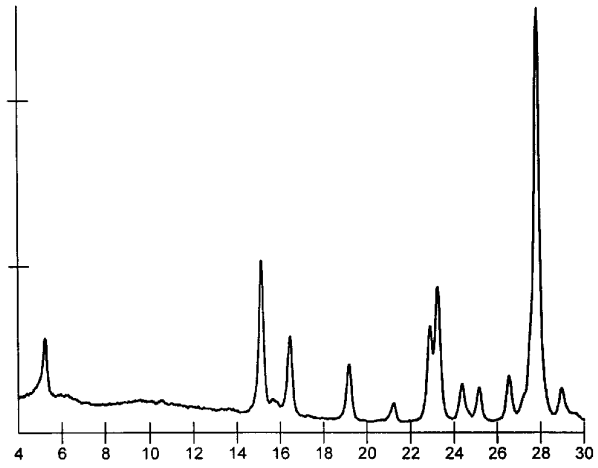

4 6 8 10 12 14 16 18 20 22 24 26 28 30

Fig. 1

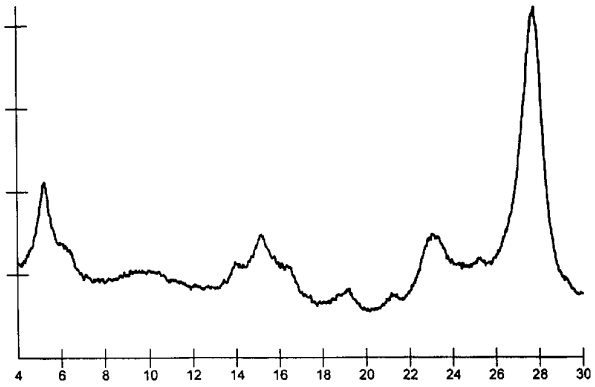

4 6 8 10 12 14 16 18 20 22 24 26 28 30

Fig. 2

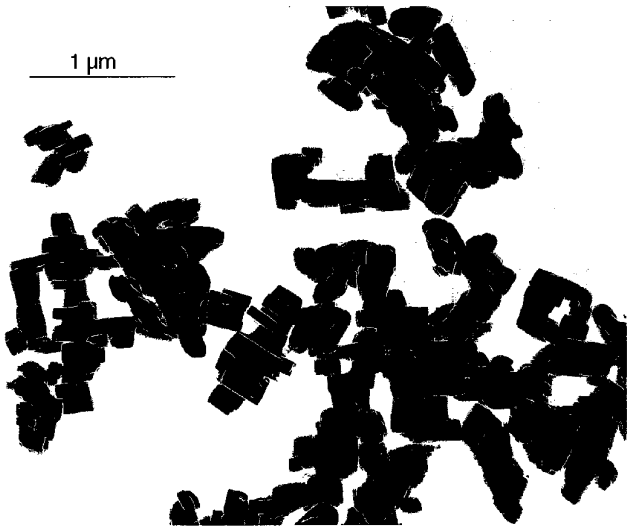


Fig. 3

【国際公開パンフレット（コレクトバージョン）】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau

(43) International Publication Date
22 August 2002 (22.08.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/064681 A3

(51) International Patent Classification⁷: C09B 67/52, 48/00, 67/10

(21) International Application Number: PCT/EP02/00728

(22) International Filing Date: 24 January 2002 (24.01.2002)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
60/264,930 30 January 2001 (30.01.2001) US

(63) Related by continuation (CON) or continuation-in-part (CIP) to earlier application:
US 60/264,930 (CON)
Filed on 30 January 2001 (30.01.2001)

(71) Applicant *(for all designated States except US)*: **CIBA SPECIALTY CHEMICAL HOLDING INC.** [CH/CH]; Klybeckstrasse 141, CH-4057 Basel (CH).

(72) Inventor; and

(75) Inventor/Applicant *(for US only)*: **BÄBLER, Fridolin** [CH/US]; 509 Stenring Drive, Hockessin, DE 19707 (US).

(74) Common Representative: **CIBA SPECIALTY CHEMICAL HOLDING INC.**; Patentabteilung, Klybeckstrasse 141, 4057 Basel (CH).

(81) Designated States *(national)*: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Designated States *(regional)*: ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:
— *with international search report*
— *before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of receipt of amendments*

(88) Date of publication of the international search report:
3 October 2002

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

WO 02/064681 A3

(54) **Title:** 2, 9-DICHLOROQUINACRIDONE PIGMENT

(57) **Abstract:** A high chroma, opaque gamma 2, 9-dichloroquinacridone pigment specified by its particle shape and size and characterized by C.I.E. color space values in masstone, and a process for its preparation is disclosed. The new gamma 2, 9-dichloroquinacridone pigment is especially useful for coloring coating compositons, such as automotive paints, and plastics.

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 02/00728

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C09B67/52 C09B48/00 C09B67/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C09B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR 1 274 726 A (BASF AG) 27 October 1961 (1961-10-27) page 4, right-hand column, line 37 - line 41 & US 3 157 659 A 17 November 1964 (1964-11-17) cited in the application	1-15
A	EP 0 829 523 A (CIBA GEIGY AG) 18 March 1998 (1998-03-18) the whole document & US 5 840 901 A 24 November 1998 (1998-11-24) cited in the application	1-15
A	EP 0 666 288 A (HOECHST AG) 9 August 1995 (1995-08-09) abstract; example 14	1-15

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.

[X] Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
5 August 2002	13/08/2002

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Dauksch, H

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 02/00728

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication,where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 524 904 A (CIBA GEIGY AG) 27 January 1993 (1993-01-27) abstract; example 9 & US 5 194 088 A 16 March 1993 (1993-03-16) cited in the application	1-15
A	EP 0 466 649 A (CIBA GEIGY AG) 15 January 1992 (1992-01-15) the whole document & US 5 084 573 A 28 January 1992 (1992-01-28) cited in the application	1-15
P,A	EP 1 074 587 A (CIBA SC HOLDING AG) 7 February 2001 (2001-02-07) the whole document	1-15
A	EP 0 863 186 A (CLARIANT INT LTD) 9 September 1998 (1998-09-09) abstract; example 2	1-15
A	EP 0 530 142 A (CIBA GEIGY AG) 3 March 1993 (1993-03-03) abstract; example 10	1

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP 02/00728

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
FR 1274726	A	27-10-1961	NONE		
EP 0829523	A	18-03-1998	BR	9704376 A	15-06-1999
			CN	1176978 A ,B	25-03-1998
			CZ	9702593 A3	18-03-1998
			DE	69706621 D1	18-10-2001
			DE	69706621 T2	04-07-2002
			EP	0829523 A2	18-03-1998
			JP	11043620 A	16-02-1999
			TW	444048 B	01-07-2001
			US	5840901 A	24-11-1998
EP 0666288	A	09-08-1995	DE	4403231 A1	10-08-1995
			CA	2141725 A1	04-08-1995
			DE	59507147 D1	09-12-1999
			EP	0666288 A1	09-08-1995
			JP	8034934 A	06-02-1996
			US	5614014 A	25-03-1997
EP 0524904	A	27-01-1993	US	5194088 A	16-03-1993
			CA	2073196 A1	09-01-1993
			DE	69213368 D1	10-10-1996
			DE	69213368 T2	06-03-1997
			EP	0524904 A2	27-01-1993
			ES	2091442 T3	01-11-1996
			JP	5222314 A	31-08-1993
			KR	218585 B1	01-09-1999
			MX	9203962 A1	01-01-1993
EP 0466649	A	15-01-1992	US	5084573 A	28-01-1992
			DE	69101599 D1	11-05-1994
			DE	69101599 T2	11-08-1994
			EP	0466649 A1	15-01-1992
			JP	3179521 B2	25-06-2001
			JP	4253979 A	09-09-1992
EP 1074587	A	07-02-2001	BR	0003363 A	13-03-2001
			CN	1283655 A	14-02-2001
			EP	1074587 A2	07-02-2001
			JP	2001081352 A	27-03-2001
			US	6323342 B1	27-11-2001
EP 0863186	A	09-09-1998	EP	0863186 A1	09-09-1998
			JP	10292125 A	04-11-1998
EP 0530142	A	03-03-1993	US	5286863 A	15-02-1994
			CA	2076281 A1	23-02-1993
			DE	69228280 D1	11-03-1999
			DE	69228280 T2	12-08-1999
			EP	0530142 A1	03-03-1993
			ES	2128346 T3	16-05-1999
			JP	5230384 A	07-09-1993
			KR	216158 B1	16-08-1999
			MX	9204789 A1	01-04-1993

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

フロントページの続き

(51)Int.Cl.[7]	FI	テーマコード（参考）
Ｃ０９Ｂ 67/52	Ｃ０９Ｂ 67/52	C
Ｃ０９Ｄ 7/12	Ｃ０９Ｄ 7/12	
Ｃ０９Ｄ 11/00	Ｃ０９Ｄ 11/00	
Ｃ０９Ｄ 201/00	Ｃ０９Ｄ 201/00	

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VN,YU,ZA,ZM,ZW

Ｆターム(参考) 4J002 AB021 AB031 AC001 BB001 BC021 BD001 BD151 BG001 BL001 CC011 CC031 CC161 CC181 CD001 CF001 CG001 CH001 CK021 CL001 CM041 CN031 CP031 EU036 FD096 GH01
4J038 BA041 BA091 CA001 CB001 CC021 CD001 CD121 CG001 DA041 DA141 DA161 DB001 DD001 DE001 DF001 DG001 DH001 DJ021 DK011 DL031 PB07
4J039 AB02 AD04 AD09 AD15 AE02 AE03 AE04 AE05 AE06 AE07 AE08 BC17 BC33 BC69 BE01