

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3645314号  
(P3645314)

(45) 発行日 平成17年5月11日(2005.5.11)

(24) 登録日 平成17年2月10日(2005.2.10)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

F I

C09B 67/48  
C08K 5/3415  
C09B 67/10

C09B 67/48 Z  
C08K 5/3415  
C09B 67/10

請求項の数 3 (全 12 頁)

<p>(21) 出願番号 特願平7-163151 (22) 出願日 平成7年6月29日(1995.6.29) (65) 公開番号 特開平8-27391 (43) 公開日 平成8年1月30日(1996.1.30) 審査請求日 平成14年6月13日(2002.6.13) (31) 優先権主張番号 02074/94-8 (32) 優先日 平成6年6月29日(1994.6.29) (33) 優先権主張国 スイス(CH)</p>	<p>(73) 特許権者 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 100064447 弁理士 岡部 正夫 (74) 代理人 100085176 弁理士 加藤 伸晃 (74) 代理人 100106703 弁理士 産形 和央 (74) 代理人 100096943 弁理士 臼井 伸一</p>
---	---

最終頁に続く

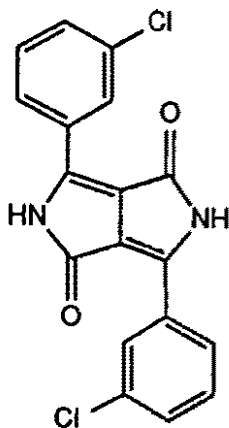
(54) 【発明の名称】 ジケトピロロピロール顔料の新しい変態結晶

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

式：

【化1】



(I)

のジケトピロロピロールの 変態結晶であって、

【表 1】

格子面間隔 (d値 オングストローム)	2倍照角 ( $2\theta$ )	相対強度
13.1801	6.70	100
6.6594	13.29	50
6.3830	13.86	91
5.7056	15.52	40
5.1298	17.27	54
4.5362	19.55	47
4.4159	20.09	36
4.0577	21.89	29
3.3910	26.26	25
3.1307	28.49	22

10

の回折線を有する X 線回折パターンにより特徴づけられる 変態結晶。

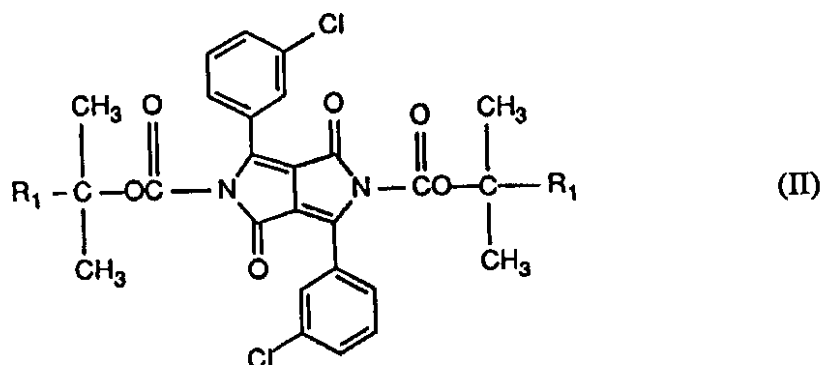
【請求項 2】

請求項 1 記載の式 (I) のジケトピロロピロールの 変態結晶の製造方法であって、

20

式：

【化 2】



30

(式中、 $R_1$  は  $C_1 \sim C_6$  アルキルである) の可溶性ジケトピロロピロールを水または水を含むもしくは含まない有機溶媒に溶解し、溶液を酸の存在下で  $50 \sim 150$  の温度において加熱し、次いで冷却して析出した生成物を従来法により単離することからなる製造方法。

【請求項 3】

請求項 1 に記載の式 (I) のジケトピロロピロールの 変態結晶を顔料として含んでい

40

る高分子有機材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本願は 1, 4 - ジケト - 3, 6 - ビス (3 - クロロフェニル) ピロロ [3, 4 - c] ピロロールの新規結晶変態、その製造及びこれら新規な生成物を顔料として使用することに関する。

【0002】

色々な種類の有機顔料の代表的なものの多くが多形性であることはよく知られている。同一の化学組成を有するにもかかわらず、このような顔料は 2 つ以上の結晶変態をとる。これは特にフタロシアニン、キナクリドン及びいくつかのアゾ色素について言えることであ

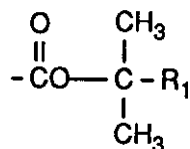
50

る（例えば W. Herbst, K. Hunger, Industrial Organic Pigments (1933), 41-43, 427-428, 453-454 参照）。顔料によっては、反対にたった1つの結晶変態しか知られていない。例えば、ここ何年来知られており米国特許 4,415,685 及び 4,579,949 などに記載されているジケトピロロピロール顔料類については第二の結晶変態は色々試みられているにもかかわらずまったく得られていない。

【0003】

最近、下記式

【化3】

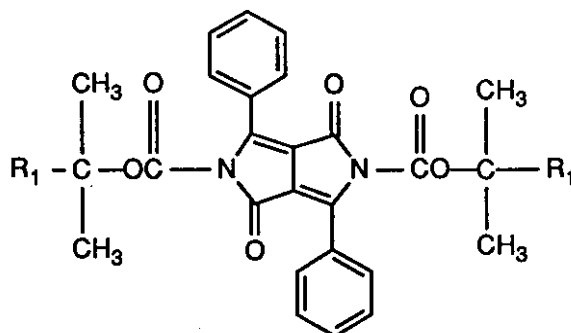


10

【式中 R<sub>1</sub> は C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub> アルキルである】

のような脱離基がジケトピロロピロールのような不溶性の物質に中にも容易に導入でき、下記構造

【化4】



20

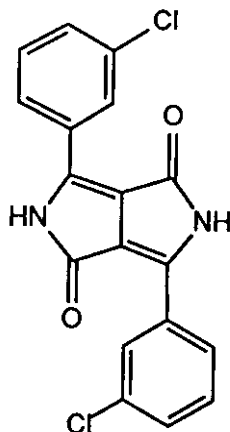
を有する可溶性のカルバメートを形成できることが見出されている。また熱処理（50～400 の間での加熱）、化学処理（有機や無機の酸あるいは塩基で処理）または光分解（例えば 375 nm 未満の波長に曝す）によって元来の顔料を改質することができることが知られている。これらの研究については出願日が 1993 年 11 月の特許出願に記載されている。

30

【0004】

驚くべきことに、式

【化5】



40

のジケトピロロピロールの場合、上述したように N 非置換顔料を特定の条件下で化学処理あるいは熱処理して改質すると既知の変態ではなくそれぞれの処理により新規の結晶変態

50

が起こることが見いだされた。

新規の変態を以後 変態と言ひ、既知の変態（以後 変態という）と異なるX線回折パターンを有し、色調が黄味がかつた赤にシフトことが特徴である。この色のシフトが顔料として使用するのに興味がある点である。

【0005】

完全なX線回折パターンはシーメンスD500X線回折計（CuK 照射）を用いて従来法で測定される。

黄味が少ない既知の 変態のX線回折パターンは以下の回折線の特徴とする。

【表2】

格子面間隔 (d 値 オングストローム)	2 倍照角 ( $2\theta$ )	相対強度
14.2895	6.18	32
7.1039	12.45	14
6.7517	13.10	53
5.7301	15.45	9
5.3610	16.52	29
4.7321	18.74	41
4.2189	21.04	44
3.7282	23.85	11
3.4883	25.52	62
3.3796	26.35	37
3.2458	27.46	100
3.1650	28.17	24
2.9888	29.87	24

10

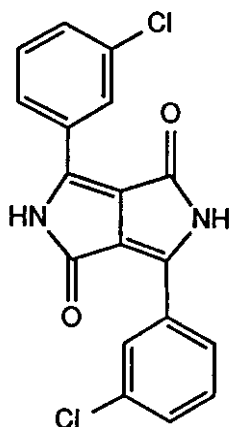
20

30

【0006】

本発明は下記式

【化6】



(I)

40

のジケトピロロピロールであつてそのX線回折パターンが以下の回折線の特徴とする 変態であるに関する。

50

【表 3】

格子面間隔 (d 値 オンダストローム)	2 倍照角 ( $2\theta$ )	相対強度
13.1801	6.70	100
6.6594	13.29	50
6.3830	13.86	91
5.7056	15.52	40
5.1298	17.27	54
4.5362	19.55	47
4.4159	20.09	36
4.0577	21.89	29
3.3910	26.26	25
3.1307	28.49	22

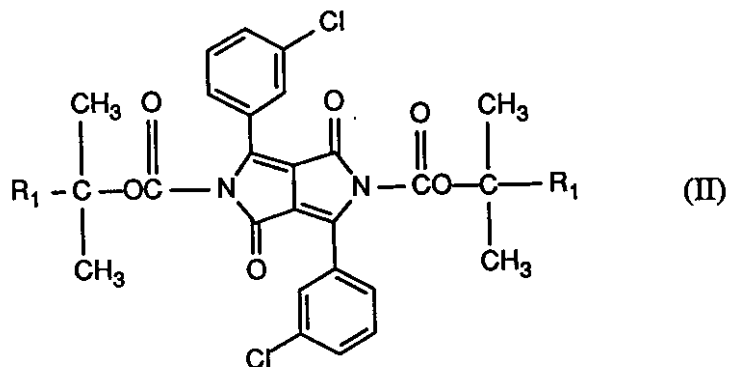
10

20

【0007】

新規な 変態は、下記式

【化 7】



30

[ 式中  $R_1$  は  $C_1 - C_6$  アルキルである ]

の可溶性のジケトピロロピロールを水及び/または有機溶媒に溶かし、溶液を 50 ~ 150 の間で酸の存在下で加熱し、ついで冷却すると沈澱してくる生成物を従来法で単離して得られる。

$C_1 - C_6$  アルキルである  $R_1$  は、例えばメチル、エチル、 $n$ -プロピル、イソプロピル、 $n$ -ブチル、 $t$ -ブチル、 $n$ -アミル、またはヘキシルである。 $R_1$  はエチル、特にメチルが好ましい。

40

【0008】

溶解した式 I I のジケトピロロピロールは酸の存在下で溶媒にもよるが 70 から 130 で 5 分 ~ 30 分間還流処理するのがよい。ついで混合物を 10 ~ 30 まで冷却する。使用できる溶媒は不活性の非プロトン性溶媒、たとえばジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、ドデカン、トルエン、キシレン、アセチルアセトン、ジメチルスルホキシド、あるいはこれらの混合物である。

テトラヒドロフラン、キシレン、特にトルエンが好ましい。

50

## 【 0 0 0 9 】

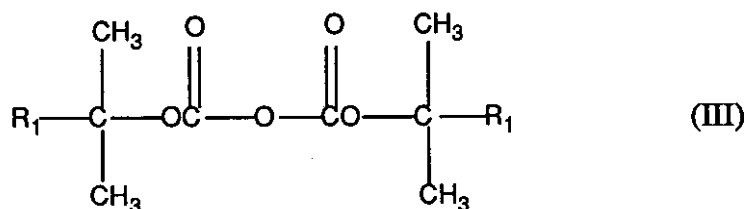
適当な酸は無機または有機の酸で、例えば、塩酸、硫酸、トルエンスルホン酸またはトリフルオロ酢酸である。4 - トルエンスルホン酸が好ましい。式 I I のジケトピロロピロール 1 モル当たり、酸を 1 0 ~ 3 0 モル、好ましくは 1 5 ~ 2 5 モルを用いるのがよい。酸は顔料塩を懸濁する前、懸濁する時、または懸濁後のいずれに加えてもよいが好ましいのは顔料塩を懸濁する前または懸濁するときである。

ジケトピロロピロール 1 モルに対し、1 5 ~ 2 0 モルの 4 - トルエンスルホン酸を、トルエン中で 8 0 ~ 1 1 0 で 1 0 ~ 2 0 分間使用するのが好ましい。

## 【 0 0 1 0 】

式 I I のジケトピロロピロールは一般に知られている方法に従って調製することができる 10  
。例えば式 I のジケトピロロピロールを下記式

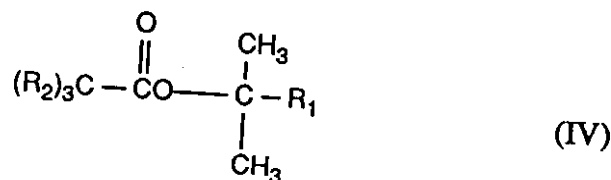
## 【 化 8 】



20

のジカルボネート、あるいは式

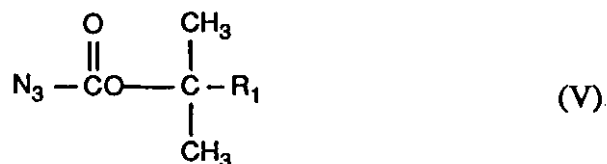
## 【 化 9 】



[ 式中 R<sub>2</sub> は塩素、フッ素、または臭素である ] 30

のトリハロ酢酸エステル、あるいは式

## 【 化 1 0 】



[ R<sub>1</sub> はすでに定義した通りである ] 40

のアジドと、非プロトン性有機溶媒中で、触媒としての塩基の存在下で、0 から 4 0 0 の間で 2 ~ 8 0 時間反応させることで調製できる。

式 I I I のジカルボネート、式 I V のトリハロ酢酸エステル、あるいは式 V のアジドは 2 倍から 1 0 倍過剰に用いるのがよい。

式 I のジケトピロロピロールは式 I I I のジカルボネートと反応させるのが好ましい。

式 I I I のジカルボネート、式 I V のトリハロ酢酸エステル及び式 V のアジドは既知物質である。一般に知られた方法で新規物質も作ることができる。

## 【 0 0 1 1 】

適当な溶媒の例としては、テトラヒドロフランやジオキサンのようなエーテル、エチレングリコールメチルエーテル、エチレングリコールエチルエーテル、ジエチレングリコール 50

、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテルのようなグリコールエーテル、アセトニトリル、ベンゾニトリル、N, N - ジメチルホルムアミド、N, N - ジメチルアセタミド、ニトロベンゼン、N - メチルピロリドンのような二極性非プロトン性溶媒、トリクロロエタンのようなハロゲン化脂肪族あるいは芳香族炭化水素、ベンゼン、またはトルエン、キシレン、アニソールやクロロベンゼンのようなアルキル - 、アルコキシ - 、ハロゲン置換ベンゼン、ピリジン、ピコリン、またはキノリンのような芳香族窒素含有複素環があげられる。好ましい溶媒の例としてはテトラヒドロフラン、N, N - ジメチルホルムアミド及びN - メチルピロリドンがある。以上述べた溶媒は混合物として用いることもできる。反応物の重量部当たり溶媒を5から20重量部用いるのがよい。

10

## 【0012】

触媒に適した塩基の例は、リチウム、ナトリウム、あるいはカリウムのようなアルカリ金属それ自体、その水酸化物や炭酸塩、リチウムアミド、ナトリウムアミド、カリウムアミドのようなアルカリ金属アミド、リチウムヒドリド、ナトリウムヒドリド、カリウムヒドリドのようなアルカリ金属水素化物、アルカリ土類金属、例えばナトリウムやカリウムのメチラート、エチラート、n - プロピラート、イソプロピラート、n - ブチラート、sec - ブチラート、tert - ブチラート、2 - メチル - 2 - ブチラート、2 - メチル - 2 - ペンチラート、3 - メチル - 3 - ペンチラート、3 - エチル - 3 - ペンチラートのよう

20

な一級、二級もしくは三級の炭素数1から10の脂肪族アルコールから誘導されるアルカリ金属アルコラート、たとえばジアザビシクロオクタン、ジアザビシクロウンデセン、4 - ジメチルアミノピリジンなどの有機脂肪族、芳香族、複素環の窒素塩基、トリメチルアミンやトリエチルアミンのようなトリアルキルアミンである。これら塩基の混合物も使用することができる。

## 【0013】

好ましいのはジアザビシクロオクタン、ジアザビシクロウンデセン、特に4 - ジメチルアミノピリジンのような有機窒素塩基である。

## 【0014】

反応は10 から100 の間で、特に好ましくは14 から40 の間で大気圧下で行うのが好ましい。

## 【0015】

本発明のジケトピロロピロールは、例えば米国特許第4, 415, 685号及び第4, 579, 949号でその変態について記載しているように、高分子有機材料を着色するための顔料として好適である。しかしながら、ジケトピロロピロールは基質によって温度は異なるが加熱すると再び変態に転換されるので、比較的高温で処理される材料中に用いるときは注意が必要である。

30

## 【0016】

他の顔料の多くと同様に、本発明のジケトピロロピロールも公知の方法で表面処理をしてコーティングシステムでの特性を改善するとよい。凝集を防止あるいは減少させ、かつ分散安定性を改善するために用いられる添加物を本発明の顔料と一緒に使用するとよい。このように処理された顔料は、単独であるいは他の顔料と混ぜて、いろいろなコーティングシステムで上色を赤色とするのに優れた特性を示す。特にアクリル、アルキド及びポリエステルタイプの自動車用仕上げシステムにおいて好ましい。使用できる凝集防止剤の例として2 - フタルイミドメチルキナクリドン、キナクリドンスルホン酸及び他の似たような誘導体があげられる。システムによっては重合分散剤を使用すると顔料の特性が更に改善されることがある。

40

## 【0017】

本発明のジケトピロロピロールは、着色する高分子有機材料の0.01 - 30重量%を用いる。好ましくは0.1 - 10重量%で、型の場合は20 から180 の間の温度で材料に混合するのがよい。

50

として使用することができ、印刷インキ、サイジングカラー、バインダーカラー、物理的あるいは酸化されて乾燥するコーティング材料、酸硬化、アミン硬化及び過酸化硬化コーティング材料、ポリウレタンコーティング材料などのあらゆるコーティングに適している。加工温度が許せば、本発明の顔料は、単独または他の無機や有機の顔料と一緒に、合成、半合成、天然の巨大分子材料を着色するのに使用することもできる。得られた着色、例えばコーティング材料、印刷やプラスチックにおける着色は、黄味がかった赤を特徴とし、オーバースプレー、マイグレーション、光や風化に対し堅牢であり、色合いの強さと透明性で際だっている。

【0018】

本発明の顔料は、固体、弾性材料、ペースト、高粘度材料、低粘度または揺変性の材料を着色するのに使用することができ、公知の方法によりこれらの材料に混合することができる。例をあげると、水含有ペーストは湿潤剤の存在または非存在下で顔料を水中に混ぜ込んで作成することができる。また顔料を水存在下で分散剤中に混ぜ込んだり練り込んで作成することもできこの際有機溶媒やオイルが存在してよい。これらのペーストは、フラッシュペースト、印刷インキ、サイジングカラー、ポリマー分散剤を作成するのに用いることができる。しかし顔料も攪拌、圧延、混練や錬磨により水や有機溶媒、非乾性油、乾性油、プラスチック、ゴムなどに導入することができる。最後に、顔料を有機や無機の材料、粒状や繊維状の物質、粉体や他の顔料と乾式混合して加工し、組成物とする事も可能である。

10

【0019】

20

【実施例】

以下の実施例により発明を説明する。

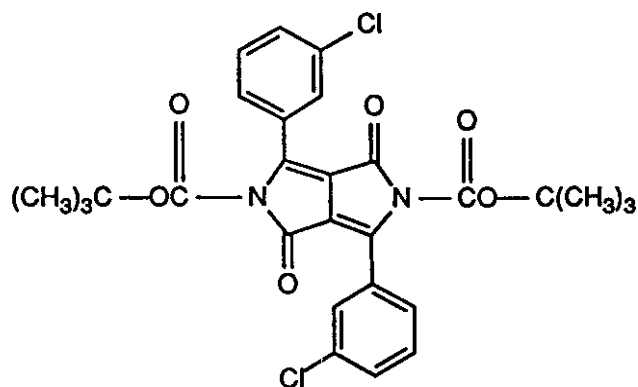
【0020】

実施例 1 a : 可溶性ジケトピロロピロールの調製

28.6 g の 1, 4 - ジケト - 3, 6 - ジ ( 3 - クロロフェニル ) ピロロ [ 3, 4 - c ] ピロールを含む 800 ml のモレキュラーシーブで乾燥したテトラヒドロフランに 2.44 g の 4 - ジメチルアミノピリジンを加え、ついで 38.5 g のジ - tert - ブチルジカルボネートを加えた。生じた懸濁液を室温で 24 時間空気中の水分を排除しながら攪拌した。ついで溶媒を減圧下で留去した。残渣をまず水で洗い、ついでメタノールで洗浄して真空下室温で乾燥し、38.6 g ( 理論値の 86.5% ) の鮮やかなオレンジ色の下記

30

【化 1 1】



40

【表 4】

分析	C	H	N	Cl
理論値	60.33 %	4.70 %	5.03 %	12.72 %
実測値	60.23 %	4.82 %	5.08 %	13.06 %

## 【 0 0 2 1 】

b) 6.8 g の 4 - トルエンスルホン酸を、工程 a) の生成物 1.0 g と 75 ml のトルエンの混合物に加えた。反応混合物を 105 に熱し、この温度で 15 分間激しく攪拌し、氷浴中で急激に 20 にまで冷却した。析出した顔料を漉しとり、メタノールついで水で洗い、真空乾燥機で乾燥して、赤色粉末 0.56 g (理論値の 57.2 %) を得た。MS (DEI) : m/z 356 (M<sup>+</sup>)。

X線解析パターンは以下の回折線の特徴とする。

## 【表 5】

格子面間隔 (d 値 オングストローム)	2 倍照角 (2θ)	相対強度
13.1801	6.70	100
6.6594	13.29	50
6.3830	13.86	91
5.7056	15.52	40
5.1298	17.27	54
4.5362	19.55	47
4.4159	20.09	36
4.0577	21.89	29
3.3910	26.26	25
3.1307	28.49	22

## 【 0 0 2 2 】

## 実施例 2 :

7.5 g の実施例 1 b で得られた顔料、98.9 g の下記組成の C A B 溶液 :

## 【表 6】

## セルロースアセトブチラート

商品名CAB531.1 (Eastman Chem.)

2:1ブタノール/キシレン中20%

41.00g

ジルコニウムオクトアート

1.5g

SOLVESSO150 (商品名)\* 18.50g

ブチルアセテート

21.50g

キシレン

17.50g

10

および36.50gのポリエステル樹脂DINAPOL H700 (商品名) (Dynamit Nobel)、4.60gのMAPRENAL MF600 (Hoechst)、2.50gの分散剤DISPERBYK160 (商品名) (Byk Chemie)を一緒にして90分間振とう機を用いて分散させた (全コーティング材料は150g、顔料5%)。

このようにして得られた上色コーティング材料27.69gを17.31gのA1保存溶液 (8%強度)と混合して下塗り仕上げ塗料とした。A1保存溶液の組成は以下の通りである。

20

## 【表7】

商品名SILBERLINE SS 3334AR,

60% (Silberline Ltd.)

12.65g

CAB溶液 (組成は前述)

56.33g

ポリエステル樹脂 商品名DINAPOL H700

20.81g

メラミン樹脂 商品名MAPRENAL MF650

2.60g

商品名SOLVESSO 150\*

7.59g

30

\* SOLVESSO150はESSOが出している芳香族溶剤

混合物をアルミニウムパネルに噴霧し (湿フィルムの厚さは約20μm)、室温で30分間蒸発させた後、上塗り仕上げ塗料として下記組成の熱硬化性アクリルワニス を噴霧した。(湿フィルムの厚さ約50μm)

## 【表8】

40

アクリル樹脂、商品名URACRON 2263XB、		
キシレン／ブタノール中50% (Chem. Fabrik Schweizerhalle)	29.60 g	
メラミン樹脂 商品名CYMEL 327、		
イソブタノール中90%	5.80 g	
ブチルグリコールアセテート	2.75 g	10
キシレン	5.70 g	
n-ブタノール	1.65 g	
シリコンオイル、キシレン中1%	0.50 g	
光安定剤 商品名TINUVIN 900、		
キシレン (Chiba) 中10%	3.00 g	
光安定剤 商品名TINUVIN 292、		20
キシレン (Chiba) 中10%	1.00 g	

室温で更に30分間蒸発させた後コーティングを130 で30分間焼き付けした。

【0023】

実施例3：

実施例1bで調製した顔料0.6gを67gのポリ塩化ビニル、33gのジオクチルフタレート、2gのジブチルスズジラウレート及び2gの二酸化チタンと混合し、混合物をローラーミルで160 15分間加工して薄いシートとした。こうしてできた赤色のPVCシートは非常に堅牢度がよかった。

---

フロントページの続き

- (74)代理人 100091889  
弁理士 藤野 育男
- (74)代理人 100101498  
弁理士 越智 隆夫
- (74)代理人 100096688  
弁理士 本宮 照久
- (74)代理人 100102808  
弁理士 高梨 憲通
- (74)代理人 100104352  
弁理士 朝日 伸光
- (74)代理人 100107401  
弁理士 高橋 誠一郎
- (74)代理人 100106183  
弁理士 吉澤 弘司
- (72)発明者 ツィミン ハオ  
スイス国, マルリィ 1723, ロウテ ドゥ セントレ 19
- (72)発明者 アブール イクバル  
スイス国, アルコンシール 1732, ラ デイ 202
- (72)発明者 フリッツ ヘレン  
スイス国, ドゥディンゲン 3186, カッセラルストラーセ 3

審査官 吉住 和之

(56)参考文献 特開昭63-048279(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.<sup>7</sup>, DB名)

C09B 57/00

C09B 67/48