

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4173004号
(P4173004)

(45) 発行日 平成20年10月29日(2008.10.29)

(24) 登録日 平成20年8月22日(2008.8.22)

(51) Int.Cl.

F 1

C09B 57/00	(2006.01)	C 09 B 57/00	Z
G03G 9/09	(2006.01)	G 03 G 9/08	3 6 1
B41M 5/00	(2006.01)	B 41 M 5/00	E
C07D 471/14	(2006.01)	C 07 D 471/14	1 0 2
C07D 471/22	(2006.01)	C 07 D 471/22	

請求項の数 6 (全 23 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-563149 (P2002-563149)
 (86) (22) 出願日 平成14年2月6日 (2002.2.6)
 (65) 公表番号 特表2004-525215 (P2004-525215A)
 (43) 公表日 平成16年8月19日 (2004.8.19)
 (86) 國際出願番号 PCT/IB2002/000369
 (87) 國際公開番号 WO2002/062796
 (87) 國際公開日 平成14年8月15日 (2002.8.15)
 審査請求日 平成17年1月13日 (2005.1.13)
 (31) 優先権主張番号 0103011.3
 (32) 優先日 平成13年2月7日 (2001.2.7)
 (33) 優先権主張国 英国 (GB)

(73) 特許権者 596081005
 クラリアント・インターナショナル・リミテッド
 スイス国、ツエーハー-4132・ムツテンツ、ロータウスシユトーレ・61
 (74) 代理人 100062007
 弁理士 川口 義雄
 (74) 代理人 100113332
 弁理士 一入 章夫
 (74) 代理人 100114188
 弁理士 小野 誠
 (74) 代理人 100103920
 弁理士 大崎 勝真
 (74) 代理人 100124855
 弁理士 坪倉 道明

最終頁に続く

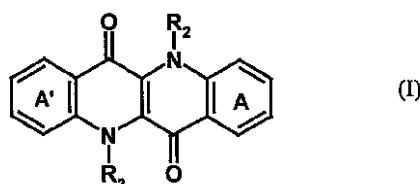
(54) 【発明の名称】エピンドリジオン顔料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一般式 (I) で表されるエピンドリジオン化合物。

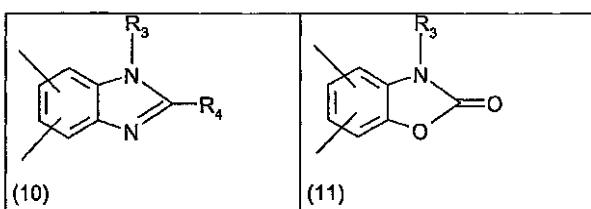
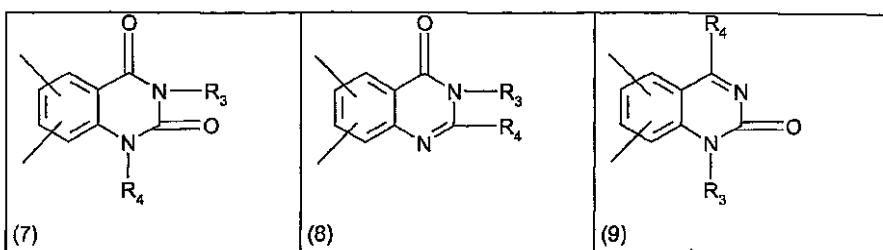
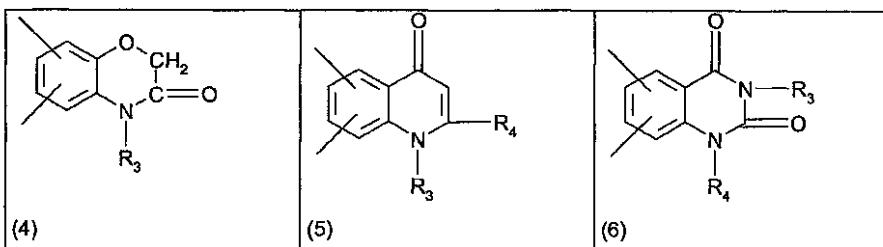
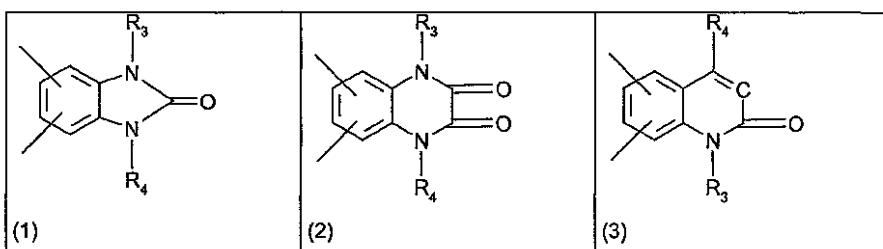
【化 1】



10

[式中、Aで示す環は、2, 3位で直線的に、あるいは1, 2位または3, 4位で斜めに縮合して成分(1)~(11)からなる群から選択される付随成分を有する縮環からなる、縮環した複素環式芳香族環系を表し、

【化 2】

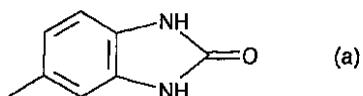


(式中、

R_3 および R_4 は独立に、水素、 C_{1-8} アルキル、 C_{5-6} シクロアルキル、あるいはハロゲン、ニトロ基、 C_{1-8} アルキル、フェニル、 $-COOR$ (R は C_{1-8} アルキルである)、および C_{1-2} アルコキシからなる群から選択される基によってフェニル環をモノ置換または多置換することができるベンジル、ベンズアニリド、もしくはナフチルであり；または、

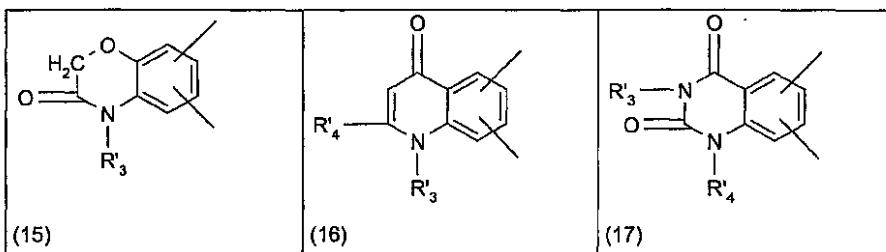
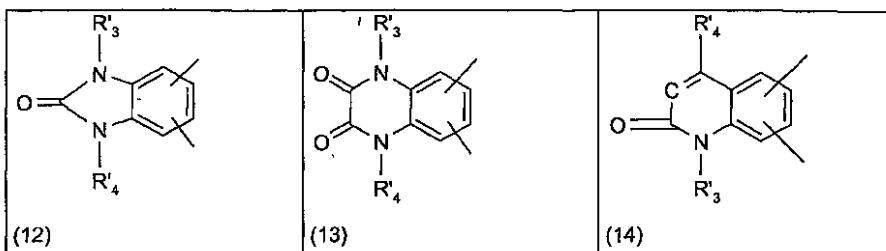
R_3 および / または R_4 は、式 (a) の基である)

【化 3】

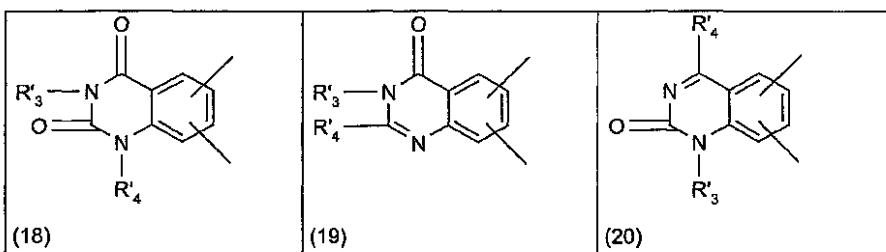


環 A' は、置換もしくは非置換芳香族環、または 2, 3 位で直線的に、あるいは 1, 2 位または 3, 4 位で斜めに縮合して成分 (12) から (22) の付随成分を有する縮環からなる縮環した複素環式芳香族環系を表し、

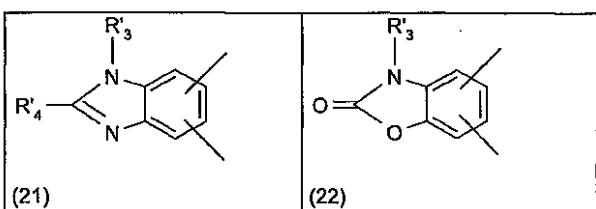
【化4】



10



20



30

(式中、R'3 および R'4 は独立に、水素、C₁~₈アルキル、C₅~₆シクロアルキル、あるいはハロゲン、ニトロ基、C₁~₈アルキル、フェニル、-COOR (R は C₁~₈アルキルである)、および C₁~₂アルコキシからなる群から選択される基によってフェニル環をモノ置換または多置換することができるベンジル、ベンズアニリド、もしくはナフチルである)

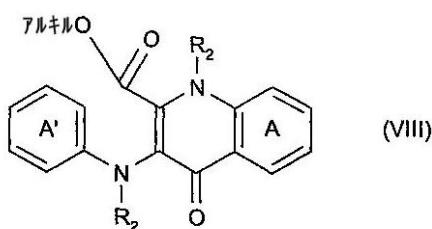
R₂ は水素、C₁~₁₂アルキル、フェニル、または -COOR (R は C₁~₈アルキルである)である]

【請求項2】

ポリリン酸または濃硫酸中で式(VIII)の化合物を環化するステップを含む請求項1に記載の式(I)で表されるエピンドリジオン化合物の調製方法。

40

【化5】



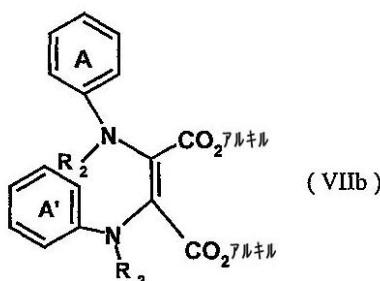
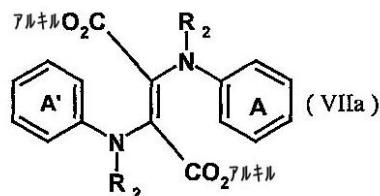
50

(式中、A'、R₂、およびAは請求項1で示した意味である)

【請求項3】

式(VIIa)または(VIIb)で表される中間体化合物。

【化6】



(式中、R₂、A、およびA'は請求項1と同様の定義である)

【請求項4】

式(VIII)で表される中間体化合物。

【化7】



(式中、R₂、A、およびA'は請求項1と同様の定義である)

【請求項5】

請求項1に記載の式(I)で表される化合物の顔料としての使用。

【請求項6】

ヨーティング産業における着色剤としての請求項1に記載の式(I)の化合物の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、エピンドリジオン(epindolidione)化合物とも呼ばれる新規なジベンゾ[b,g][1,5]ナフチリジン-6,12(5H,11H)ジオン化合物に関し、これらを顔料として使用することに関する。本発明は、これらのエピンドリジオン化合物を調製する特に有利な方法にも関する。

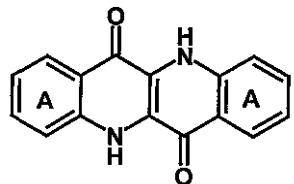
【背景技術】

【0002】

米国特許第3,334,102号は、以下の一般式で表されるエピンドリジオン化合物の調製について記載している。

【0003】

【化1】



(式中、Aで示す環はハロゲン原子またはメトキシ基を有する)

米国特許第3,334,102号またはJ.Org.Chem.、33(11)、40 10
04(1968)に開示されている調製方法は、ジヒドロキシフル酸ジメチルおよび簡単なアニリンから出発している。米国特許第3,334,102号に開示されている顔料は、ポリオレフィンおよびラッカーに使用すると緑黄色から赤黄色の色調を与える。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明の目的は、溶剤、移行、および光に対する堅牢度が高く、熱安定性が良好で、着色力が高く、容易に分散可能な新しいオレンジ色から赤色の顔料を提供することである。

【0005】

本発明の別の目的は、容易に入手可能な中間体から出発して新規な顔料を得ることができることである。

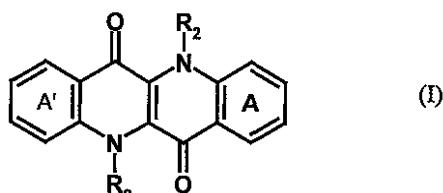
【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明は、その一態様において、一般式(I)の化合物を提供する。

【0007】

【化2】



(式中、A'は置換もしくは非置換芳香族環系、または縮環した複素環式芳香族環系であり、Aは縮環した複素環式芳香族環系であり、R2は共に水素、C1-12アルキル、フェニル、または-COOR(RはC1-8アルキルである)である)

Aで示す環は、2,3位で直線的に、あるいは1,2位または3,4位で斜めに縮合して成分(1)から(11)の付随成分を有する縮環を含む。

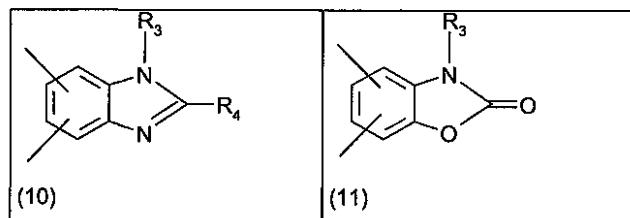
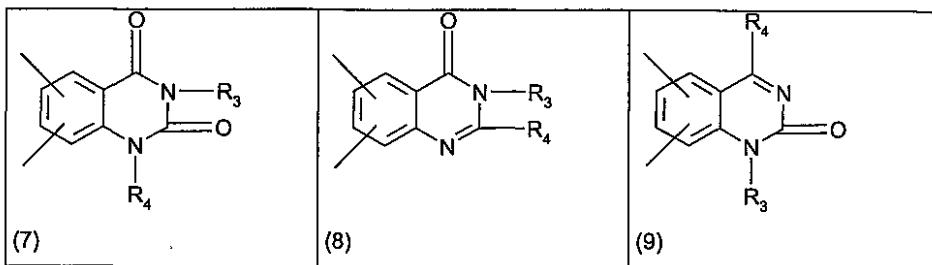
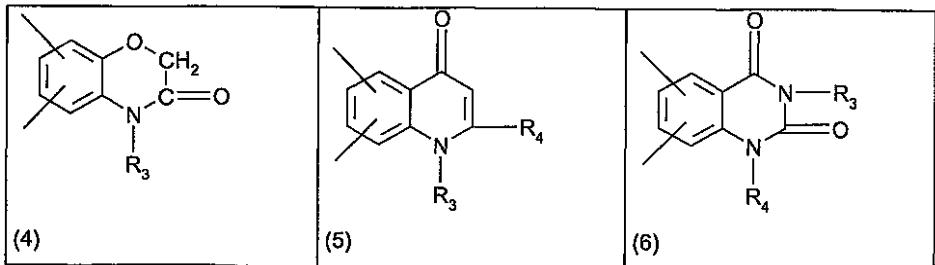
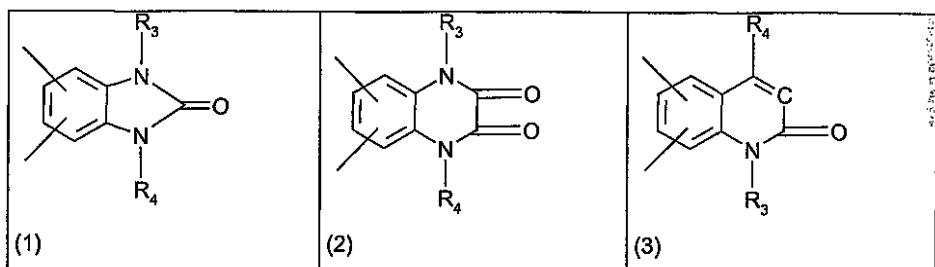
【0008】

10

20

30

【化3】



10

20

30

(式中、

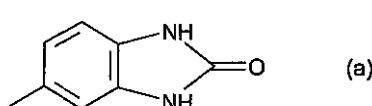
R₃ および R₄ は独立に、水素、C₁ - 8 アルキル、C₅ - 6 シクロアルキル、ベンジル、ベンズアニリド、あるいはハロゲン、ニトロ基、C₁ - 8 アルキル、フェニル、-COOR (R は C₁ - 8 アルキルである)、および C₁ - 2 アルコキシ、好ましくは塩素、C₁ - 4 アルキル、フェニル、または -COOR からなる群から選択される基によってフェニル基をモノ置換または多置換することができるナフチルであり；または、

R₃ および / または R₄ は、式 (a) の基である

【0009】

【化4】

40

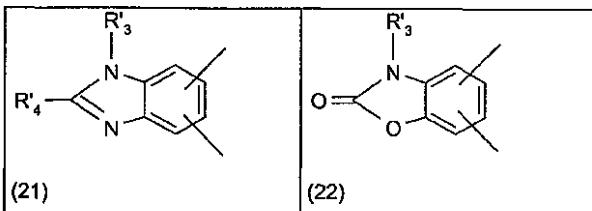
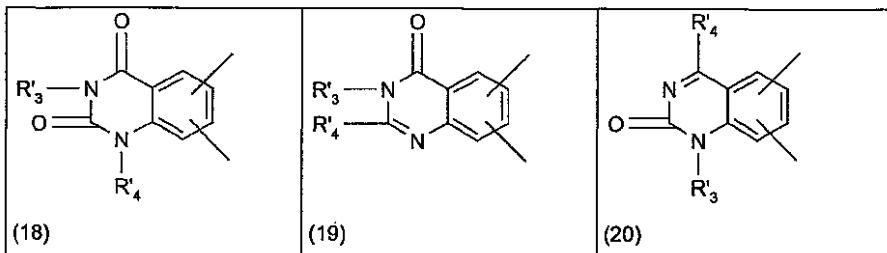
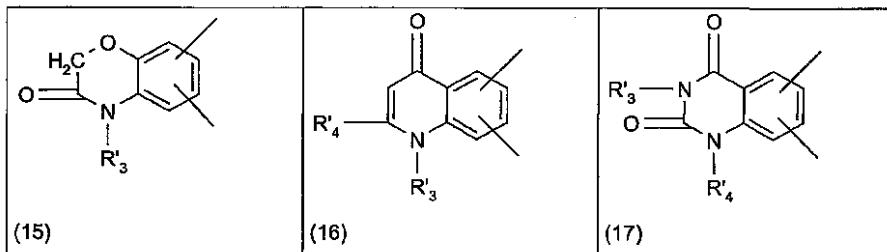
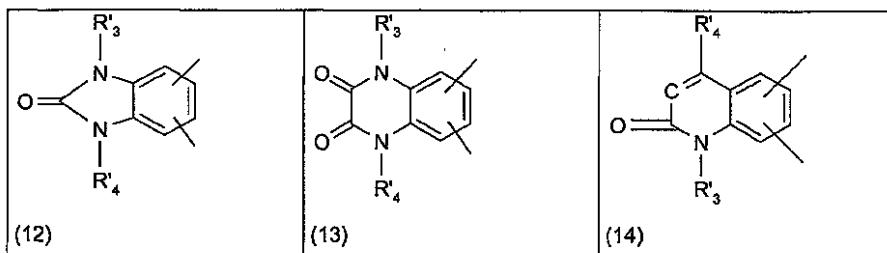


【0010】

A' が縮環した複素環式芳香族環系である場合、A' で示す環は、2, 3 位で直線的に、あるいは 1, 2 位または 3, 4 位で斜めに縮合して成分 (12) から (22) の付随成分を有する縮環を含む。

【0011】

【化 5】



(式中、

R'_3 および R'_4 は独立に、水素、 C_{1-8} アルキル、 C_{5-6} シクロアルキル、ベンジル、ベンズアニリド、あるいはハロゲン、ニトロ基、 C_{1-8} アルキル、フェニル、 $-COOR$ (R は C_{1-8} アルキルである)、および C_{1-2} アルコキシ、好ましくは塩素、 C_{1-4} アルキル、フェニル、または $-COOR$ (R は C_{1-8} アルキルである) からなる群から選択される基によってフェニル基をモノ置換または多置換することができるナフチルである)

本発明は、別の態様では、一般式(I')の化合物を提供する。

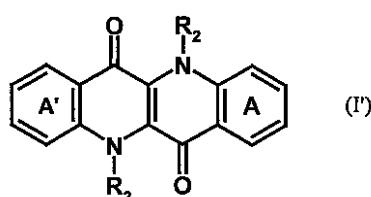
〔 0 0 1 2 〕

【化 6】

10

20

30



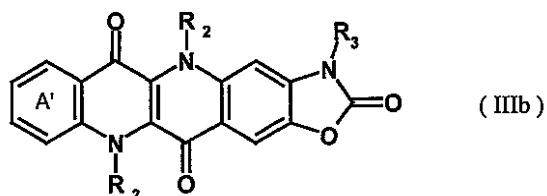
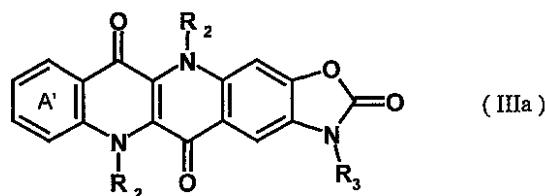
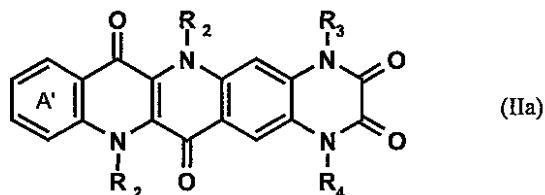
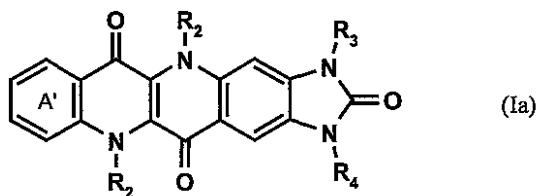
(式中、 R_2 、 A 、および A' は、 A' 中の R'_3 および R'_4 が水素でない以外は上述と同様の定義である)

50

式(I)の好ましい化合物は、式(Ia)、(IIa)、(IIIa)、および(IIb)の化合物である。

【0013】

【化7】

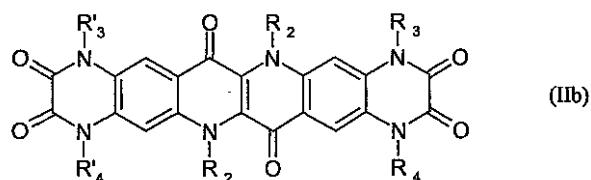
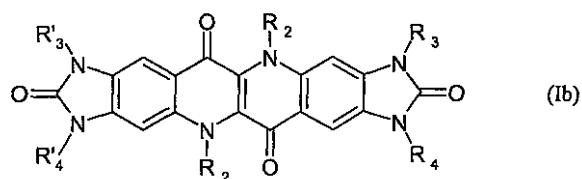


(式中、A'、R₂、R₃、およびR₄は上述と同様の定義である)

より好ましい化合物は、式(Ib)および(IIb)の化合物である。

【0014】

【化8】



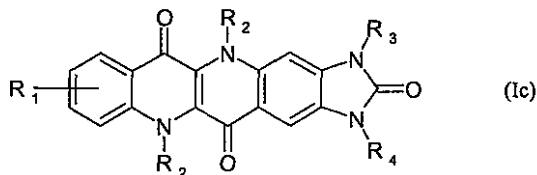
(式中、R₂、R₃、R₄、R'₃、およびR'₄は上述と同様の定義である)

他のより好ましい化合物は、式(Ic)の化合物である。

50

【0015】

【化9】

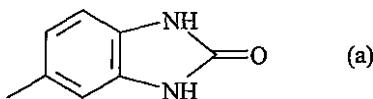


(式中、R₂、R₃、およびR₄は上述と同様の定義であり、R₁は水素、ハロゲン、またはC₁₋₈アルキルである) 10

置換基R₃およびR₄は互いに独立に、好ましくは、水素、メチル基、エチル基、n-もしくはi-プロピル基、n-、i-、sec-もしくはtert-ブチル基、シクロヘキシリル基、置換もしくは非置換ベンズアニリド基、ナフチル基、式(a)の基

【0016】

【化10】



20

【0017】

非置換フェニル基、あるいはハロゲン、好ましくは塩素、ニトロ基、フェニル、C₁₋₈アルキル、好ましくはC₁₋₄アルキル、およびC₁₋₂アルコキシで1回または複数回置換したフェニル基である。

【0018】

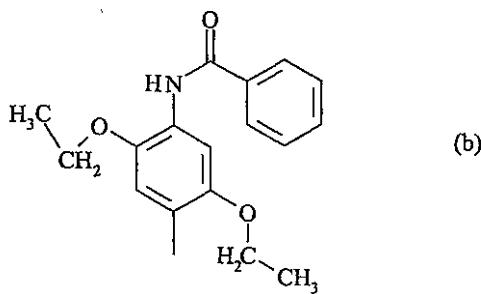
R₃またはR₄の定義における上述の置換フェニル基は、好ましくは、o-、m-、p-メチル-、エチル-、クロロ-、メトキシフェニル、2,4-および3,5-ジメチルフェニル、2,5-ジクロロ-、ジメトキシ-、ジエトキシ-フェニル、m-、p-ニトロフェニル、2,5-ジ-クロロ-、2,5-ジエトキシ-4-ニトロフェニル、2-メトキシ-4-ニトロフェニル、3-クロロ-4-メチル-、3-クロロ-4-メトキシフェニル、およびp-エトキシフェニルからなる群から選択される。 30

【0019】

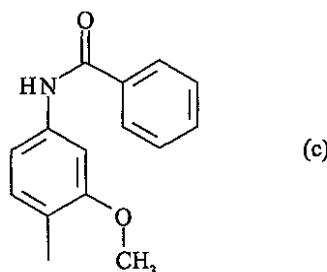
R₃またはR₄の定義における上述の置換ベンズアニリド基は、好ましくは式(b)および(c)で表される基からなる群から選択される。

【0020】

【化11】



40



【0021】

10

置換基 R'_3 および R'_4 は互いに独立に、好ましくは、メチル基、エチル基、 n -もしくは i -プロピル基、 n -、 i -、sec-もしくはtert-ブチル基である。

【0022】

好ましいエピンドリジオン化合物は、 R_2 および R_4 が水素、 R_3 がメチル、エチル、プロピル、またはブチル置換基である化合物である。

【0023】

対称的に四置換された好ましい化合物は、テトラメチル-、テトラエチル-、テトラブロピル (n -または i -)、およびテトラブチル (n -、 i -、sec-、またはtert-) 置換化合物である。

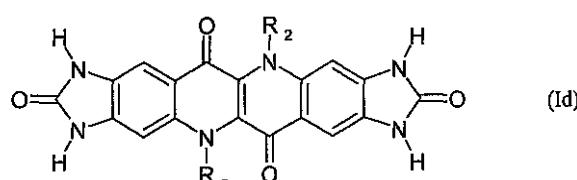
【0024】

20

四置換された別の好ましい化合物は、式 (Id) の化合物である。

【0025】

【化12】



30

(式中、 R_2 は上述と同様の定義である)。

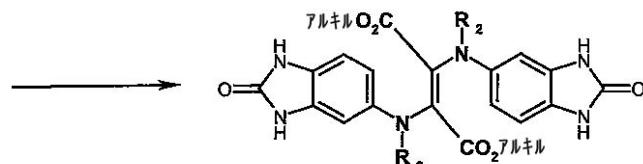
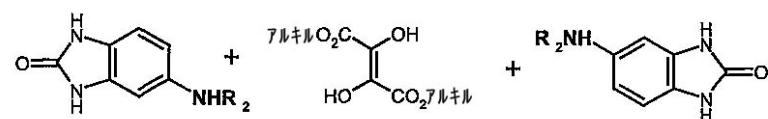
【0026】

本発明は、一態様では、以下の反応経路を特徴とする、先に定義した式 (Id) で表されるエピンドリジオン化合物を調製する方法を提供する。

【0027】

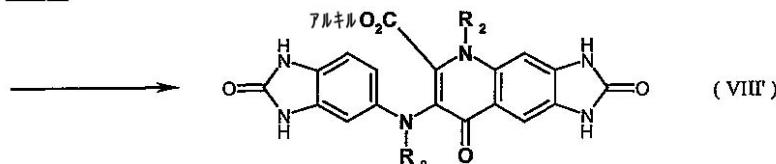
【化13】

ステップ1



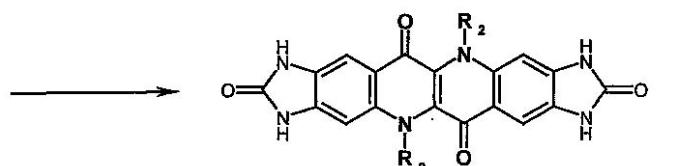
10

ステップ2



(VIII)

ステップ3



(Id)

20

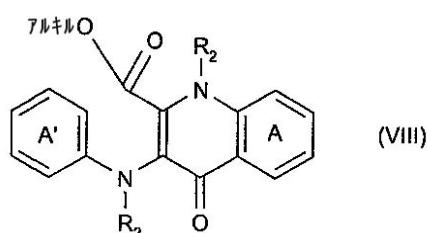
【0028】

さらに、本発明は、ポリリン酸または濃硫酸中で式(VIII)の化合物を環化することにより、先に定義した式(I)のエピンドリジオン化合物を調製する方法を提供する。

【0029】

【化14】

30



(VIII)

(式中、A'、R₂、およびAは先に示した意味である)。

【0030】

40

本発明は、別の態様では、第1のステップにおいて、溶媒中、塩化水素もしくは臭化水素捕捉剤として作用する塩基の存在下もしくは不在下で、アリールアミンをクロロ酢酸アルキルまたはブロモ酢酸アルキルと縮合して式(I')のエピンドリジオン化合物を調製する方法を提供する。この方法は、溶媒、例えば、アルコール、トルエン、キシレンまたはキシレン混合物、ニトロベンゼン、クロロベンゼン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、またはN-メチルピロリドン中で実施される。好ましくは、この反応をエタノール、tert-アミルアルコール、またはトルエン中で実施する。反応温度は好ましくは10～150である。この塩基は、酢酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、トリエチルアミンなど有機合成に使用する一般的な塩基から選択される無機塩基または有機塩基である。

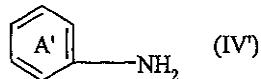
50

【0031】

このアリールアミンは、一般式(IV')の化合物である。

【0032】

【化15】



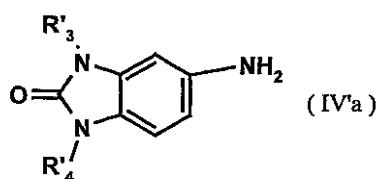
(式中、A'で示す環を上述と同様に定義する)

10

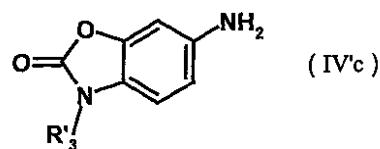
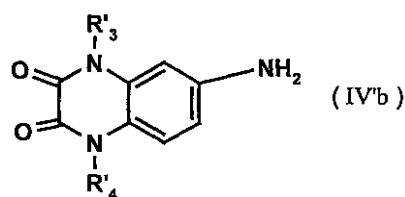
式(IV')の好ましい化合物は、アニリンまたは置換アニリン、ナフチルアミンまたは置換ナフチルアミン、または式(IV'a)から(IV'd)の化合物である。

【0033】

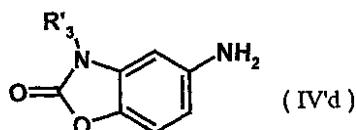
【化16】



20



30



(式中、R'3およびR'4は、先に定義した意味である)。

【0034】

40

式(IV')、特に式(IV'a)から(IV'd)の化合物の調製については、欧州特許公開第0911337A号に記載されている。

【0035】

本方法の第2のステップでは、N-アリールグリシンアルキルエステルをシュウ酸ジアルキルと溶媒中、強塩基の存在下で縮合させる。このプロセスを、第1のステップと同じ種類の溶媒中で実施する。好ましくは、この反応をエタノール、tert-アミルアルコール、またはトルエン中で実施する。反応温度は好ましくは10~150である。この強塩基は、ナトリウムアルコラートまたはカリウムアルコラート、水素化ナトリウムまたは水素化カリウム、ナトリウムもしくはカリウムジアルキルアミド、またはカルボアニオンを調製するために通常使用する他の強塩基とすることができます。この強塩基は、好まし

50

くは、ナトリウムエトキシド、ナトリウムtert-ブトキシド、またはナトリウムtert-アミレートである。塩基の量はN-アリールグリシンアルキルエステルに対して1~200mol%である。

【0036】

N-アリールグリシンアルキルエステルとシュウ酸ジアルキルのモル比は1:1であることが好ましい。

【0037】

本方法の第3のステップでは、ステップ2で得た生成物を一般式(IV)の化合物と溶媒中で縮合させる。

【0038】

【化17】

10



(式中、Aで示す環は上述と同様の定義である)。

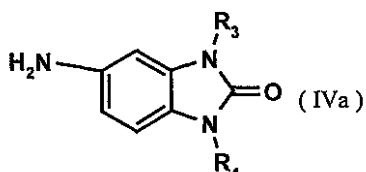
【0039】

式(IV)の好ましい化合物は、式(IVa)から(IVd)の化合物である。

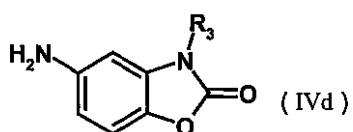
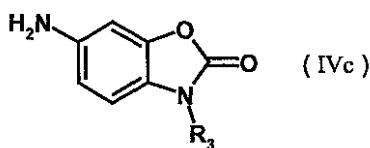
【0040】

【化18】

20



30



40

(式中、R₃およびR₄は、先に定義した意味である)。

【0041】

式(IV)、特に式(IV'a)から(IV'd)の化合物の調製については、欧洲特許公開第0911337A号に記載されている。

【0042】

この反応を、好ましくは、エタノール、tert.アミルアルコール、またはトルエン

50

中で実施する。反応温度は好ましくは10～200である。酸は、硫酸、塩酸、酢酸、パラ-トルエンスルホン酸など有機合成に使用する一般的な酸から選択される無機酸または有機酸である。

【0043】

本方法の第4のステップでは、下記フローチャートに示す中間体(VIII)を生成するため、ステップ3で得た生成物(VIIa)および(VIIb)を不活性な高沸点溶媒中で加熱して環化する。このプロセスを、高沸点溶媒、例えば、ジフェニルオキシド、Dowtherm Aとも呼ばれるビフェニルとジフェニルオキシドとの混合物、または沸点が240を超える溶媒中で実施する。反応温度は好ましくは200～280である。

10

【0044】

最後に、第5のステップでは、ステップ4で得た单環化(monocyclic)生成物をポリリン酸または濃硫酸中で加熱することにより、エピンドリジオン化合物へとさらに環化する。反応温度は好ましくは100～180である。

【0045】

この方法の主な利点は、非対称エピンドリジオン化合物を容易に調製できる点にある。

【0046】

以下の反応式は、上述の方法の各ステップを示したものである。

【0047】

【化19】

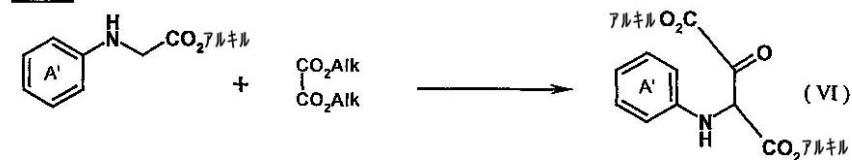
20

反応式

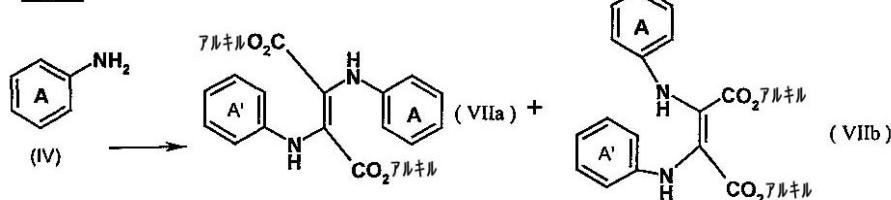
ステップ1



ステップ2

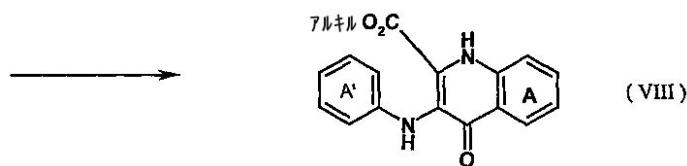
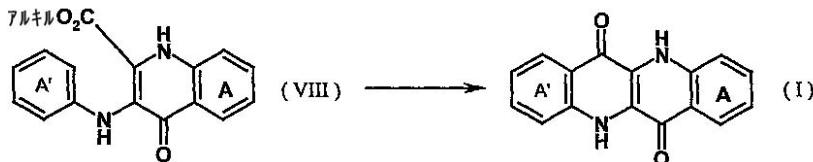


ステップ3



30

40

ステップ4ステップ5

10

【0048】

顔料の特性をさらに向上させるために、この粗製顔料を有機溶媒中高温、例えば60～200、特に70～150、好ましくは75～100で処理することができる。このような仕上げの処理を、好ましくは、ミリング操作または混練操作と併せて行なう。

【0049】

本発明の別の態様は、上記反応スキームに示した式(VIIa)、(VIIb)、および式(VIIII)で表される中間体化合物である。

20

【0050】

本発明による式(I)のエピンドリジオン化合物は、顔料として特に有用である。

【0051】

本発明による顔料は、プラスチックまたは合成樹脂を含む無溶剤組成物および溶剤含有組成物であるポリマー組成物の着色に(油性または水性塗料中で、種々のコーティング材料中で、ビスコースまたは酢酸セルロースのスピンドリジオニング(spin dyeing)に、またはポリアミド、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ゴム、人工皮革などのプラスチックの着色に)適している。本発明による顔料は、グラフィック産業用印刷インク、製紙用パルプの着色、織物のコーティング、または顔料捺染に使用することもできる。

30

【0052】

得られる着色は、その優れた耐熱性、耐光性、耐候性、耐薬品性、色強度(color strength)、および極めて良好な施工特性(applications properties)、例えば耐結晶性(cry stallization fastness)および分散堅牢度(dispersing fastness)、特に、耐移行性、耐ブリード性、耐上塗り性、耐溶剤性が顕著である。

【0053】

また、本発明の顔料は、(1成分もしくは2成分顔色剤としても知られる)1成分もしくは2成分粉体トナー、磁性トナー、液体トナー、重合トナー、特殊トナーなどの電子写真トナーおよび顔色剤中の着色剤としても適している。

40

【0054】

一般的なトナーバインダーは、スチレン、スチレン-アクリレート、スチレン-ブタジエン、アクリレート、ポリエステル、およびフェノール-エポキシ樹脂、ポリスルホン、ポリウレタンなどの単体または組合せ、ならびにポリエチレン、ポリプロピレンなどの付加重合樹脂、重付加樹脂、および重縮合樹脂であり、これらのバインダーには電荷制御剤、ワックス、流動助剤などの成分をさらに使用しましたは後で添加することができる。

【0055】

本発明による顔料の別の適用分野は、例えば、金属、木、プラスチック、ガラス、セラミック、コンクリート、織維材料、紙、またはゴムでできた物品の表面をコーティングす

50

るのに使用する粉体および粉体コーティング材料、特に摩擦帶電によりまたは動電的に（electrokinetically）スプレーした粉体コーティング材料中の着色剤としての使用である。

【0056】

使用する粉体コーティング樹脂は、一般に、エポキシ樹脂、カルボキシル基含有ポリエスチル樹脂、水酸基含有ポリエスチル樹脂、ポリウレタン樹脂、およびアクリル樹脂であり、通常の硬化剤もそれと共に使用される。樹脂は組み合わせても使用される。例えば、エポキシ樹脂は、カルボキシル基含有ポリエスチル樹脂および水酸基含有ポリエスチル樹脂と併用されることが多い。（樹脂系によって決まる）硬化剤成分の一般的な例は、酸無水物、イミダゾール、ジアンジアミド、およびそれらの誘導体、プロック化イソシアネート、ビスマルクウレタン（bisacylurethanes）、フェノール樹脂、メラミン樹脂、トリグリシジルイソシアヌレート、オキサゾリン、およびジカルボン酸である。

【0057】

さらに本発明の顔料は、水性および非水性インクジェット用インク中、およびホットメルトプロセスで機能するインク中の着色剤としても適している。

【0058】

本発明の顔料は、マニキュア液、メーキャップなどの化粧品にも適している。

【発明を実施するための最良の形態】

【0059】

以下の実施例において、部および百分率は重量基準である。温度は摂氏である。1体積部は、水1重量部の体積に相当する。

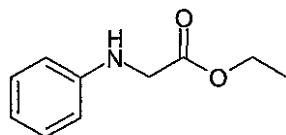
【0060】

（実施例1a）

クロロ酢酸エチル349部を入れた反応器にアニリン525部を仕込む。この混合物を80に加熱する。20分後に反応が始まり、1時間以内に温度は120に達する。温度は徐々に低下し、30分後に90で安定する。反応混合物を90でさらに3時間攪拌し、次いで50に冷却し、水875部の中に注ぐ。この懸濁液をろ過し、その固体生成物をアルコール／水（1/9）混合物1000部で洗浄する。次いで、これを塩素がなくなるまで水で洗浄する。生成物をシクロヘキサンで再結晶化し、減圧下20で乾燥して次式で表される化合物の白色結晶310部を得る。

【0061】

【化20】



収率：62%

融点：54.5～55.5

【0062】

（実施例1b）

ナトリウムエトキシド35.3部をエタノール235部に溶解する。シュウ酸ジエチル69.3部を反応器に入れ、次いで実施例1aで調製した生成物84部を反応器に入れる。次いで、この混合物を25で24時間攪拌する。次いで、減圧蒸留してエタノールを除去する。この残渣に水352部および酢酸33部を激しく攪拌しながら添加する。生成物を抽出するためにトルエン282部を添加する。有機相を水相から分離し、水282部で再度洗浄する。トルエン相を蒸発させると赤色のオイル118.7部が得られ、これをこれ以上精製せずに次のステップに使用する。

10

20

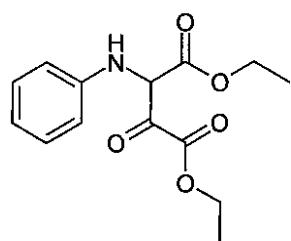
30

40

50

【0063】

【化21】



10

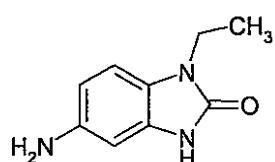
【0064】

(実施例1c)

実施例1bで調製した生成物110部をエタノール335部に溶解する。この溶液に、次式で表されるアミン71.4部を添加し、

【0065】

【化22】



20

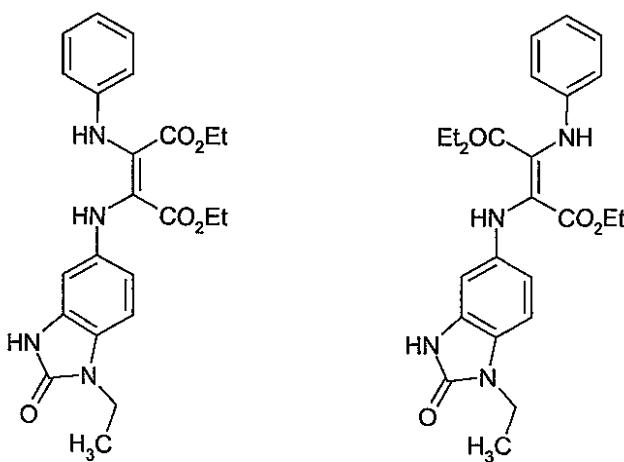
【0066】

次いで6時間加熱還流する。次いで、この反応混合物を氷水浴で0に冷却し、ろ過し、冷エタノール50部で洗浄する。40で減圧乾燥すると次式で表される化合物の混合物として灰色の粉体44.2部を得る。

【0067】

【化23】

30



40

【0068】

(実施例1d)

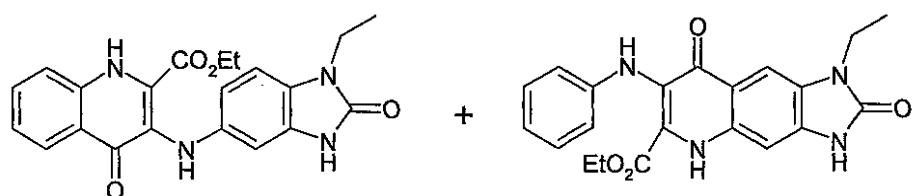
実施例1cで調製した生成物22.6部をDowtherm A30部に懸濁し、85に加熱して溶液を得る。この溶液を、すでにDowtherm A70部を仕込み258に予熱してある別の反応器に15分以内に添加する。反応中に生成するエタノールを蒸留して除去する。溶液を添加し終えてから、反応混合物を250で15分間加熱し、次いで25に冷却する。沈殿生成物をろ過し、Dowtherm A50部で洗浄し、

50

次いでヘキサン 700 部で洗浄し、減圧下 80 で乾燥する。この結果、次式で表される化合物の混合物である褐色の粉体 16.6 部を得る。

【0069】

【化24】



10

【0070】

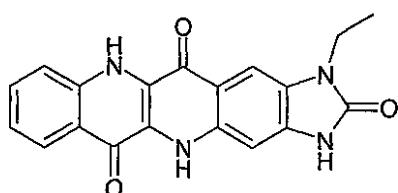
(実施例 1 e)

ポリリン酸 (H₃PO₄ 含量 85%) 16 部および実施例 1 d で単離した生成物 1.6 部を反応器中で混合して、150 に徐々に加熱し、この温度で 4 時間攪拌する。次いでこの反応混合物を 60 に冷却して、水 235 部を添加する。この懸濁液をろ過し、水で洗浄する。減圧下 80 で乾燥すると、次式の化合物であるオレンジ色の粉体 1.2 部を得る。

【0071】

【化25】

20



【0072】

(実施例 2 a)

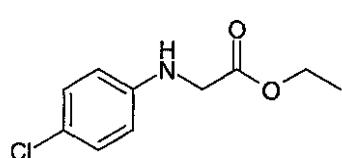
30

クロロ酢酸エチル 304 部を含む反応器に p - クロロアニリン 639.4 部を仕込む。この混合物を 80 に加熱する。20 分後に反応が始まり、1 時間以内に温度は 115 に達する。温度は徐々に低下し、30 分後に 90 で安定する。反応混合物を 90 でさらに 3 時間攪拌し、次いで 50 に冷却し、水 300 部と氷 400 部の中に注ぐ。この懸濁液をろ過し、その固形生成物を水 5000 部で洗浄する。次いで、これを塩素がなくなるまで水で洗浄する。生成物をシクロヘキサンで再結晶化し、減圧下 20 で乾燥して次式で表される化合物の白色結晶 346.4 部を得る。

【0073】

【化26】

40



収率: 67%

融点: 94 ~ 95

【0074】

(実施例 2 b)

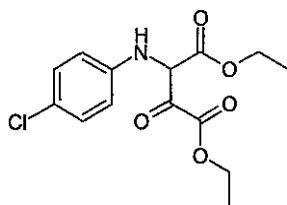
50

ナトリウムエトキシド 119.3 部をエタノール 800 部に溶解する。シュウ酸ジエチル 236 部を反応器に入れ、次いで実施例 2a で調製した生成物 341.6 部を反応器に入れる。次いで、この混合物を 25° で 24 時間攪拌する。次いで、減圧蒸留してエタノールを除去する。この残渣に水 1200 部および酢酸 112 部を激しく攪拌しながら添加する。生成物を抽出するためにトルエン 960 部を添加する。有機相を水相から分離し、水 320 部で再度洗浄する。トルエン相を蒸発させるとオレンジ色のオイル 500 部が得られ、これをこれ以上精製せずに次のステップに使用する。

〔 0 0 7 5 〕

【化 2 7 】

10



【 0 0 7 6 】

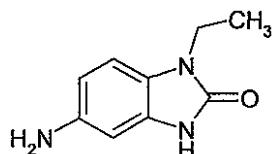
(実施例 2c)

実施例 2 b で調製した生成物 487.1 部をエタノール 1325 部に溶解する。この溶液に、次式のアミン 281.4 部を添加し、

20

〔 0 0 7 7 〕

【化 2 8】



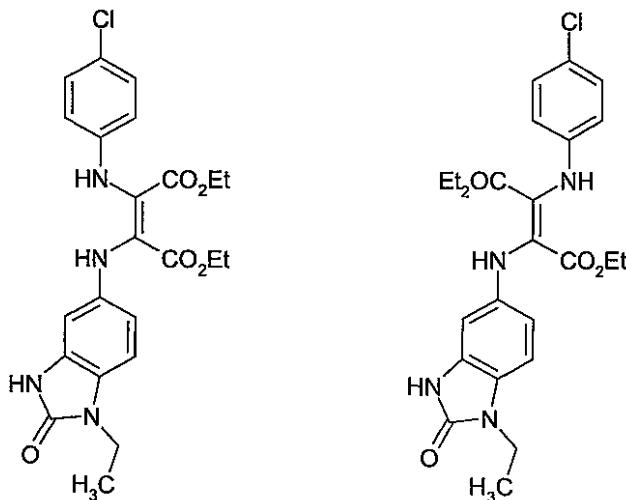
〔 0 0 7 8 〕

30

次いで6時間加熱還流する。次いで、この反応混合物を氷水浴中で0℃に冷却し、ろ過し、冷エタノール1000部で洗浄する。40℃で減圧乾燥すると次式で表される化合物の混合物として灰色の粉体284.6部を得る。

〔 0 0 7 9 〕

【化 2 9】



40

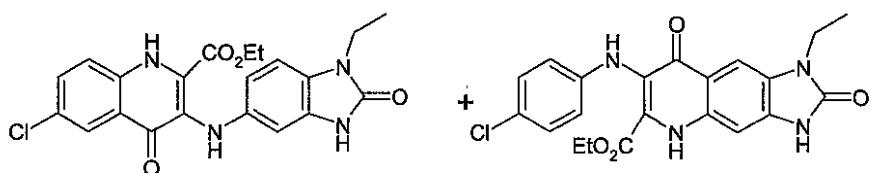
【0080】

(実施例2d)

実施例2cで調製した生成物100部をDowtherm A1050部に懸濁し、150に加熱する。この溶液を、すでにDowtherm A787部を仕込み258に予熱してある別の反応器に15分以内に添加する。反応中に生成するエタノールを蒸留して除去する。溶液を添加し終えてから、反応混合物を250で15分間加熱し、次いで25に冷却する。沈殿生成物をろ過し、Dowtherm A150部で洗浄し、次いでエタノール800部で洗浄し、減圧下80で乾燥する。この結果、次式で表される化合物の混合物である褐色の粉体64部を得る。

【0081】

【化30】



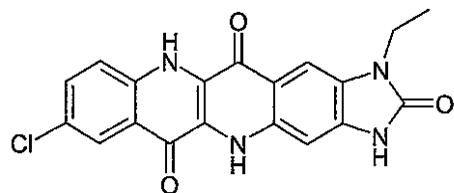
【0082】

(実施例2e)

ポリリン酸(H₃PO₄含量85%)470部および実施例1dで単離した生成物47部を反応器中で混合して、150に徐々に加熱し、この温度で4時間攪拌する。次いでこの反応混合物を60に冷却して、水235部に添加する。この懸濁液をろ過し、水で洗浄する。減圧下80で乾燥すると、次式で表される化合物であるオレンジ色の粉体41.6部を得る。

【0083】

【化31】



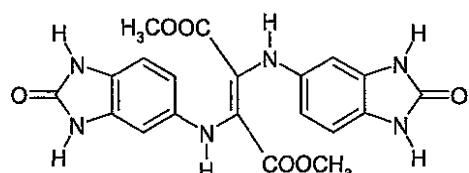
【0084】

(実施例3a)

2,3-ジヒドロキシフル酸ジメチルエステル103.1部を371部のメタノールに懸濁する。5-アミノ-ベンズイミダゾル-2-オン192.1部および濃塩酸5部を添加する。この混合物を加熱して6時間還流する。この懸濁液を5に冷却し、沈殿物をろ過し、メタノールで洗浄し、真空中60で乾燥すると、次式で表される化合物93.1部を得る。

【0085】

【化32】



10

20

30

40

50

【0086】

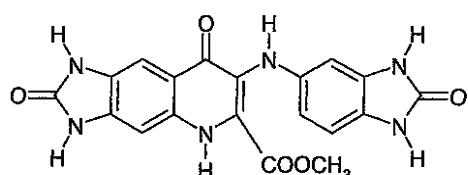
(実施例3b)

ビフェニルとジフェニルエーテルとの混合物278部を加熱して沸騰させ、ビフェニルとジフェニルエーテルとの混合物693部中に実施例3aで得た生成物93.1部を入れた130の溶液を30分以内に添加する。この混合物を255に30分以内加熱し、50に冷却する。沈殿物をろ過し、石油エーテルで洗浄し、真空中60で乾燥すると、次式で表される化合物73.7部を得る。

【0087】

【化33】

10



【0088】

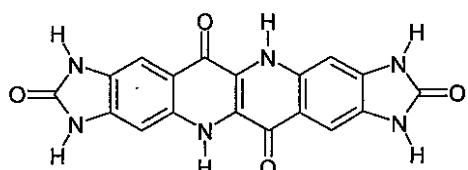
(実施例3c)

実施例3bの生成物73.7部を145~150のポリリン酸535部に添加し、145~150で2時間維持する。この混合物を0の水2500部に注ぐ。沈殿物をろ過し、水で洗浄し、真空中60で乾燥すると、次式で表される化合物54.6部を得る。

20

【0089】

【化34】



30

【0090】

(使用実施例(USE EXAMPLE)1)

4部 の下表に列記する顔料を

50部 の60パーセント濃度(strength)のコ-アルデヒド-メラミン(co-aldehyde-melamine)樹脂ブタノール溶液と、
 10部 のキシレンと、
 10部 のエチレングリコールモノエチルエーテルとの
 96部 の混合物とボールミル中で24時間ミリングする。

【0091】

40

得られる分散液をアルミニウムシート上にスプレーし、空気中に30分間放置して乾燥させ、次いで120で30分間焼き付けする。この結果、下表に示す色の、極めて良好な耐移行性、良好な耐光および耐候安定性を有するフィルムが得られる。

【0092】

(使用実施例2)

0.1%着色PVCフィルム(着色顔料と白色顔料の1:5ブレンド)の調製例:

16.5部 の等量のフタル酸ジオクチルとフタル酸ジブチルとからなる可塑剤混合物を

0.05部 の下表に列記する顔料および

0.25部 の二酸化チタンと混合する。次いで、

50

33.5部 のポリ塩化ビニルを添加する。

【0093】

この混合物を、2本ロールミルで10分間摩擦力をかけて圧延し(f r i c t i o n - r o l l e d)、得られるシートをスパチュラで絶えず切斷して一緒に圧延する。2本ロールミルは、1本のロールを温度40°に、もう1本を温度140°に保持する。次いで、この混合物をシートの形で取り出し、2枚の磨いた板の間に挟んで160°で5分間プレスする。この結果、高光沢で耐移行性および耐光性が極めて良好な着色PVCフィルムが得られる。

【0094】

【表1】

10

表

実施例の顔料	使用実施例1の色	使用実施例2の色
1e	オレンジ色	オレンジ色
2e	オレンジ色	オレンジ色

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	
C 0 9 D 11/00	(2006.01)	C 0 9 D 11/00
C 0 9 D 11/02	(2006.01)	C 0 9 D 11/02
C 0 9 D 201/00	(2006.01)	C 0 9 D 201/00
B 4 1 J 2/01	(2006.01)	B 4 1 J 3/04 1 0 1 Y

(72)発明者 カール，バンシ・ラル
スイス国、ツエーハー - 4 1 0 5 ・ビエル - ベンケン、ブルカツカーシュトラーセ・4 8

(72)発明者 ピアストラ，ブリュノ
フランス国、エフ - 6 8 3 3 0 ・ユナング、リュ・ラボアジエ、1 2

(72)発明者 プロクシユイ，フランク
ドイツ国、6 5 7 9 5 ・ハツテルシエイム、ズユートリング・4・アー

(72)発明者 シュミット，マルティン・ウルリヒ
ドイツ国、6 5 9 3 1 ・フランクフルト、キュフェルシュトラーセ・3 0

(72)発明者 ボルフ，バレリ
フランス国、エフ - 6 8 9 9 0 ・ガルファング、リュ・ドユ・ジエネラル・ドウ・ゴール、1 5 ・
アー

審査官 柳引 智子

(56)参考文献 特開昭5 7 - 1 4 6 2 8 1 (JP, A)
特開平1 1 - 0 9 7 1 7 9 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09B 57/00
CAplus(STN)
REGISTRY(STN)