

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4410321号
(P4410321)

(45) 発行日 平成22年2月3日 (2010.2.3)

(24) 登録日 平成21年11月20日 (2009.11.20)

(51) Int.Cl.

F I

C O 9 B 67/22 (2006.01)

C O 9 B 67/22 F

C O 9 B 57/00 (2006.01)

C O 9 B 57/00 Z

C O 7 D 487/04 (2006.01)

C O 7 D 487/04 1 3 7

請求項の数 2 (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願平10-123300
 (22) 出願日 平成10年5月6日 (1998.5.6)
 (65) 公開番号 特開平10-316876
 (43) 公開日 平成10年12月2日 (1998.12.2)
 審査請求日 平成17年4月21日 (2005.4.21)
 (31) 優先権主張番号 1054/97
 (32) 優先日 平成9年5月6日 (1997.5.6)
 (33) 優先権主張国 スイス (CH)

前置審査

(73) 特許権者 396023948
 チバ ホールディング インコーポレーテ
 ッド
 C i b a H o l d i n g I n c .
 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 100094112
 弁理士 岡部 譲
 (74) 代理人 100096943
 弁理士 臼井 伸一
 (74) 代理人 100091889
 弁理士 藤野 育男

最終頁に続く

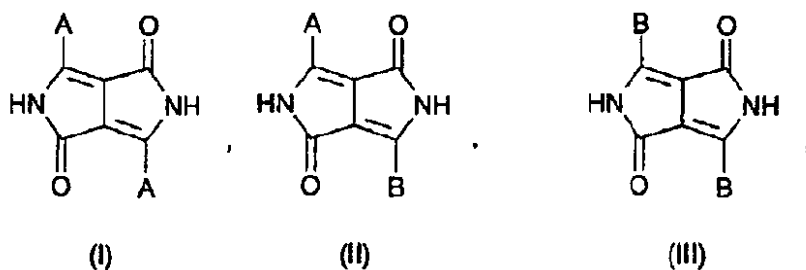
(54) 【発明の名称】 新規なジケトピロロピロール組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも3種の下記式のジケトピロロピロールを含有する物質組成物

【化 1】



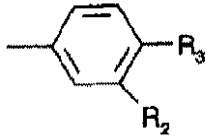
[式中、
 A は下記式の基

【化 2】



B は下記式の基

【化 3】



10

R_1 は $C_1 - C_6$ - アルキル、 $C_1 - C_6$ - アルコキシ、 $C_1 - C_6$ - アルキルチオ、ハロゲンまたはフェニル、

R_2 は COX 基

(ここで、 X は NR_4R_5 、または、少なくとも 2 個の N 原子を含有しそのうちの 1 つの N 原子がカルボニル基とアミドを形成している複素環式基を意味し、そして R_4 と R_5 は後記の意味を有する)、

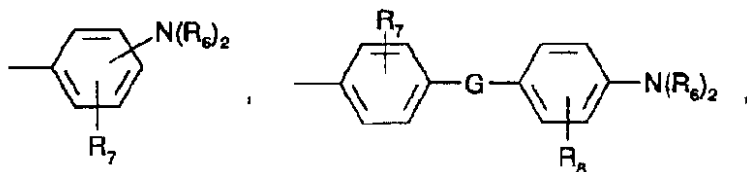
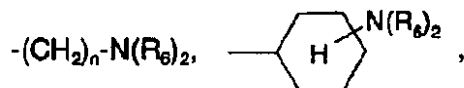
20

R_3 は水素、ハロゲンまたは $C_1 - C_6$ - アルキル、

R_4 は水素、 $-(CH_2)_m - CH_3$ 基、または R_5 を意味し、

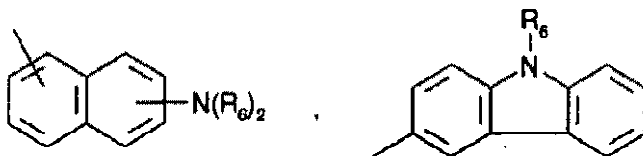
R_5 は下記式のいずれかの基

【化 4】



30

【化 5】



40

ここで、 G は直接結合、 $-CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-CH=N-$ 、 $-N=N-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ または $-NR_9-$ であり得、

R_6 は $C_1 - C_6$ - アルキル、

R_7 と R_8 は互いに独立的に水素、ハロゲン、 $C_1 - C_6$ - アルキル、

R_9 は水素またはメチル、

m はゼロまたは 1 乃至 17 の数、

n は 2 乃至 6 の数である]。

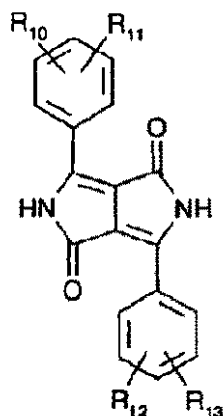
【請求項 2】

50

下記成分 (a) と (b) を含有する顔料組成物：

(a) 下記式の少なくとも 1 種の 1, 4 - ジケトピロロ [3 , 4 - c] ピロール顔料 8 0 乃至 9 9 . 9 重量 %、

【化 6】



(VII),

10

(式中、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} は互いに独立的に水素、Cl、Br、 CH_3 、 OCH_3 、 $C(CH_3)_3$ 、CN またはフェニルである)

(b) 請求項 1 記載の式 I、II、III の 3 種のジケトピロロピロールを含有する物質組成物 0 . 1 乃至 2 0 重量 %。

20

【発明の詳細な説明】

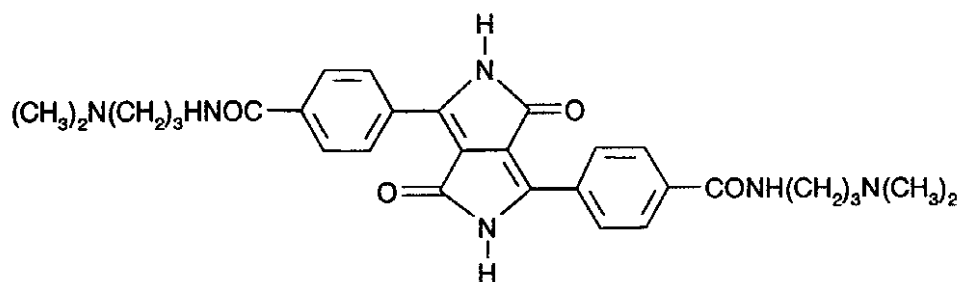
【0001】

本発明はカーボンアミド基によって置換された複数のジケトピロロピロールからなる物質組成物およびジケトピロロピロール顔料の光沢とレオロジーを向上させるためにその物質組成物を使用する方法に関する。

【0002】

特公平 3 - 2 6 7 6 7 号明細書には 1 乃至 4 個のアミノ基を含めた複数の置換基を有するジケトピロロピロール、とりわけ、式

【化 7】



30

の化合物を含む複数のジケトピロロピロールならびに顔料のための分散剤としてのそれらの使用方法が記載されている。これらの化合物は顔料に良好なレオロジー特性を与えると共にそれによって得られる着色物に美しい光沢を与える。

40

【0003】

今回本発明によって、それらの特性が 3 つの異なるジケトピロロピロールからなる物質組成物を使用することによって驚くべきほどに向上されることが発見された。この場合、3 種のジケトピロロピロールのうちの 2 つ - 1 つは非対称形配置、他方は対称形配置 - はフェニルの p - 位置または好ましくは m - 位置に 1 つまたは 2 つのカーボンアミド基を有するものである。

【0004】

すなわち、本発明は、少なくとも 3 種の下記式のジケトピロロピロールを含有する物質組成物

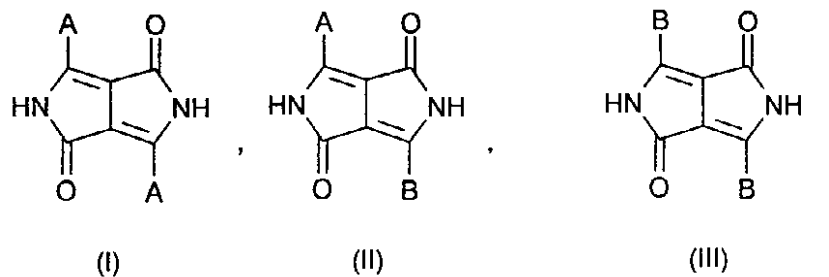
50

成物に関する。

さらに本発明は、高分子有機材料に着色有効量の本発明の顔料組成物を配合することから成る、高分子有機材料の着色方法に関する。

さらに本発明は、上記本発明の着色方法によって着色された高分子有機材料に関する。

【化 8】

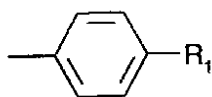


10

式中、

A は下記式の基

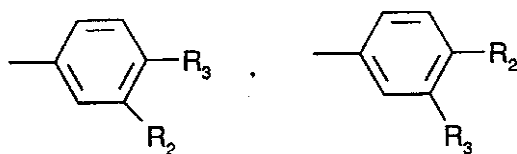
【化 9】



20

B は下記式のいずれかの基

【化 10】



R_1 は $C_1 - C_6$ -アルキル、 $C_1 - C_6$ -アルコキシ、 $C_1 - C_6$ -アルキルチオ、ハロゲンまたはフェニル、

30

R_2 は COX 基

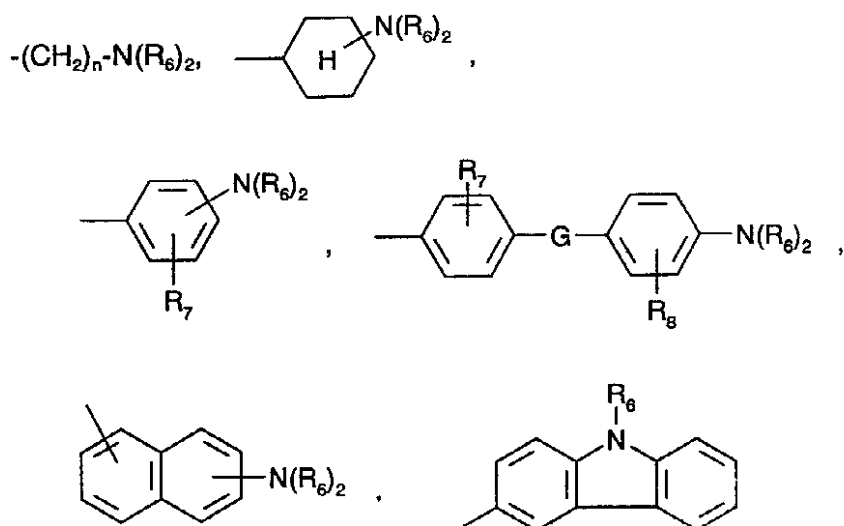
(ここで、 X は NR_4R_5 、または、少なくとも 2 個の N 原子を含有しそのうちの 1 つの N 原子がカルボニル基とアミドを形成している複素環式基を意味し、そして R_4 と R_5 は後記の意味を有する)、

R_3 は水素、ハロゲンまたは $C_1 - C_6$ -アルキル、

R_4 は水素、 $-(CH_2)_m-CH_3$ 基、または R_5 を意味し、

R_5 は下記式のいずれかの基

【化 11】



10

ここで、

Gは直接結合、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{N}-$ 、 $-\text{N}=\text{N}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ または $-\text{NR}_9-$ であり得、

R_6 は $\text{C}_1 - \text{C}_6$ -アルキル、

R_7 と R_8 は互いに独立的に水素、ハロゲン、 $\text{C}_1 - \text{C}_6$ -アルキル、

R_9 は水素またはメチル、

mはゼロまたは1乃至17の数、

nは2乃至6の数である。

【0005】

$\text{C}_1 - \text{C}_6$ -アルキルと記載されている置換基は例えば、メチル、エチル、n-プロピル、n-ブチル、n-ペンチル、n-ヘキシルなど直鎖状 $\text{C}_1 - \text{C}_6$ -アルキル、またはイソプロピル、イソ-ブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、sec-アミル、tert-アミルのごとき分枝状 $\text{C}_1 - \text{C}_6$ -アルキルでありうる。

【0006】

R_1 が意味する $\text{C}_1 - \text{C}_6$ -アルコキシおよび $\text{C}_1 - \text{C}_6$ -アルキルチオの場合、アルキルは上記の $\text{C}_1 - \text{C}_6$ -アルキルと同じ意味を有する。

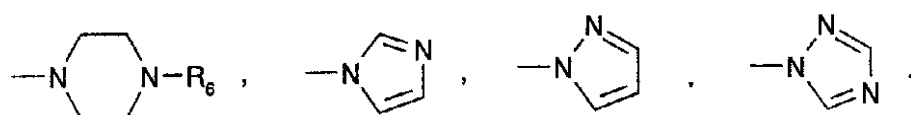
【0007】

R_1 、 R_3 、 R_7 、 R_8 が意味するハロゲンは一般にヨウ素、臭素、塩素、好ましくは塩素である。

【0008】

Xが意味する少なくとも2個のN原子を含有する複素環式基の例は下記式の複素環式基である：

【化12】

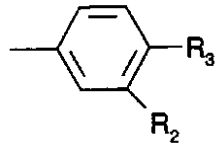


40

【0009】

Bは好ましくは下記式の基である：

【化13】



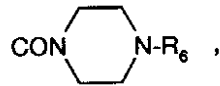
【 0 0 1 0 】

上記に記載した物質組成物の中でも特に好ましいものは下記により定義される物質組成物である：

R_1 がメチル、分枝状 $C_1 - C_6$ -アルキル、フェニル、ハロゲン、

R_2 が $CONR_5R_6$ または下記の基

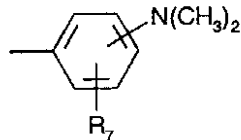
【 化 1 4 】



R_3 と R_4 が水素、

R_5 が $-(CH_2)_n-N(CH_3)_2$ または下記の基

【 化 1 5 】



R_7 が水素またはメチルであり、そして

n が 2 乃至 6 の数である。

【 0 0 1 1 】

下記により定義される物質組成物が特に好ましい：

R_1 がメチル、tert-ブチル、tert-アミル、フェニルまたは塩素、

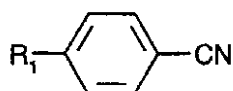
R_5 が $-(CH_2)_n-N(CH_3)_2$ 基そして

n が 2 または 3 である。

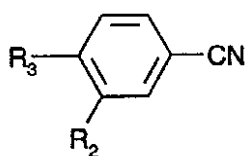
【 0 0 1 2 】

本発明の物質組成物はジケトピロロピロールの製造のために一般に公知となっている方法に準じて製造することができる。たとえば、米国特許第 4 5 7 9 9 4 9 号明細書に記載されているような、即ち *in situ* 合成方法によって製造される。この方法では、ジスクシナート 1 モルが下記式の少なくとも 2 つ、すなわち、式 (IV) と式 (V) または式 (VI) のニトリルからなる混合物 2 モルと反応させられる

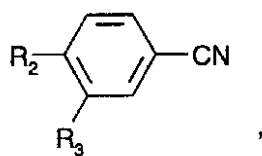
【 化 1 6 】



(IV)



(V)



(VI)

(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 は上記と同じ意味を有する)。式 IV と V または VI の 2 つのニトリルは 1 : 4 乃至 4 : 1 のモル比で使用するのが適当である。

【 0 0 1 3 】

10

20

30

40

50

式IV、V、VIのニトリルは公知化合物である。もしいずれかが新規化合物であった場合にも、それは一般に公知の方法に準じて製造することができる。

【0014】

すでに前記したように、上記に定義した新規物質組成物の少量をジケトピロロピロール顔料に混合するとジケトピロロピロール顔料のレオロジー特性ならびに得られる着色物の光沢が驚くべきほどに向上される、ということが発見された。透明ジケトピロロピロール顔料のレオロジー特性の向上が特に顕著である。さらに加えて、本新規物質組成物はジケトピロロピロール顔料の色を変化させないか、または、せいぜいほんのわずかな変化させるに過ぎない。

【0015】

さらに、上記に定義しそして上記した好ましい意味を有する式IIのジケトピロロピロールそれ自体をジケトピロロピロール顔料に添加混合することによっても予期され得なかったようなレオロジー特性と光沢の向上効果が達成されることも発見された。

【0016】

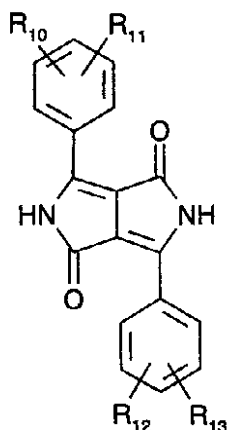
式IIのジケトピロロピロールは、特に、米国特許第4778899号明細書に記載されている方法によって製造することができる。

【0017】

したがって、本発明は下記成分(a)と(b)を含有する顔料組成物にも関する：

(a) 少なくとも1種の1,4-ジケトピロロ[3,4-c]ピロール顔料、特に式

【化17】



(VII),

(式中、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} は互いに独立的に水素、Cl, Br, CH_3 , OCH_3 , CO_2R_6 , $C(CH_3)_3$, CNまたはフェニルである)の少なくとも1つの顔料80乃至99.9%,および

(b) 上記に定義した式I、II、IIIの3種のジケトピロロピロールを含有する物質組成物または式IIのジケトピロロピロール0.1乃至20重量%。

【0018】

好ましくは、成分(b)は上記に定義した式I、II、IIIの3種のジケトピロロピロールを含有する組成物である。

【0019】

好ましい式VIIの1,4-ジケトピロロ[3,4-c]ピロールは式中の R_{10} と R_{12} が互いに独立的にCl, CH_3 , $C(CH_3)_3$, CNまたはフェニルでありそして R_{11} と R_{13} が水素であるものである。

【0020】

好ましい顔料組成物は式VIIの1,4-ジケトピロロ[3,4-c]ピロールと、式I、II、IIIの3種のジケトピロロピロールを含有する物質組成物とを含有し、

R_{11} と R_{13} が水素、

R_{10} 、 R_{12} 、 R_1 が互いに同種で、好ましくは、メチル、tert-ブチル、tert-ア

10

20

30

40

50

ミル、フェニルまたは塩素である顔料組成物である。

【 0 0 2 1 】

式VII の 1 , 4 - ジケトピロロピロールは公知化合物である。

【 0 0 2 2 】

2つの成分 (a) と (b) は一般に公知の方法で混合することができる。成分 (b) は成分 (a) に、たとえば、その合成、再結晶または濾過の工程における湿潤プレスケーキの状態または粉末の形態である成分 (a) に添加混合することができる。また、成分 (a) と (b) は激しく混合または摩砕することによって混ぜ合わせることができる。あるいはまた、着色されるべき高分子有機材料にそれら成分を添加しそして分散工程の間に両成分を混ぜ合わせこともできる。

10

【 0 0 2 3 】

本新規顔料組成物は高分子有機材料を着色するための顔料として使用することができる。

【 0 0 2 4 】

本新規顔料組成物で着色されうる高分子有機材料の代表例を示せばつぎのものである。セルロースエーテルとエステル類たとえばエチルセルロース、ニトロセルロース、酢酸セルロースまたは酪酸セルロース、天然または合成樹脂例えば重合樹脂や縮合樹脂類たとえばアミノプラスト、特に尿素 / ホルムアルデヒド樹脂およびメラミン / ホルムアルデヒド樹脂、アルキル樹脂、フェノールプラスチック、ポリカーボネート、ポリオレフィン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリテトラフルオロエチレン、ポリアミド、ポリウレタン、ポリエステル、ポリエーテルケトン、ポリフェニレンオキシド、ゴム、カゼイン、シリコーンおよびシリコーン樹脂。これらは単体または混合物の形で使用されうる。

20

【 0 0 2 5 】

上記に例示した高分子有機材料は単独または混合して、可塑性組成物、熔融物、紡糸液、塗料、コーティング材料または印刷インクなどの形態でありうる。意図される最終用途によっては、本新規顔料組成物をトナーとしてまたは調合物の形で使用するのが有利である。本新規顔料組成物は被着色高分子有機材料を基準にして、0 . 0 1 乃至 3 0 重量 %、好ましくは 0 . 1 乃至 1 0 重量 % の量で使用されることができる。

【 0 0 2 6 】

塗料および印刷インクの着色のためには、高分子有機材料と本新規顔料組成物とを、所望の場合は充填剤、他の顔料、乾燥剤、可塑剤などの任意添加物を加えて、共通の有機溶剤または溶剤混合物中に微分散するかあるいは溶解する。この場合、まず各成分を個々に分散または溶解するか、あるいはいくつかの成分と一緒に分散または溶解し、しかるのちにすべての成分と一緒に集合させてもよい。

30

【 0 0 2 7 】

本新規顔料組成物を、たとえば、プラスチック材料、繊維、塗料または捺染布に配して得られる着色物は優れた全般的堅牢特性、良好な分散性、再コーティングに対する良好な堅牢性、マイグレーション、光、熱、気候に対する優れた堅牢性を有しそして低粘度と優れた光沢の特徴を示す。

【 0 0 2 8 】

未変性の元の顔料と比較して、本新規顔料組成物はその使用性能に関して一層向上された特性を有する。たとえば、向上されたレオロジーおよび貯蔵安定性、たとえば白色顔料と一緒に使用された場合の顔料フラッシングのごとき分離現象が少ないことおよび凝集の傾向が少ないことなどの利点を有する。本組成物はレオロジー特性が優れているので、高濃度の (いわゆる高負荷 : high loading) の塗料を製造することもできる。同時に高い光沢も得られる。本新規顔料組成物の配合により色が変化することは全くないかまたはあってもごくわずかである。したがって、本新規顔料組成物は印刷インクおよび塗料、特に金属効果塗料の着色のために好適である。

40

【 0 0 2 9 】

以下、本発明を実施例によってさらに説明する。

【 0 0 3 0 】

50

実施例 1

スルホン化フラスコに窒素雰囲気下乾燥 t - アミルアルコール 50 ml と乾燥キシレン 140 ml とからなる混合物中のナトリウム 9.2 g を装填し、そしてこの混合物をナトリウムが完全に反応してしまうまで 150 で攪拌する。次いで、3 - シアノ - (3 - ジメチルアミノプロピル) - ベンズアミド 18.5 g と 4 - t - ブチルベンゾニトリル 12.74 g を添加する。このあと、120 の温度でキシレン 60 ml 中ジ - t - ブチルスクシナート 23.95 g の溶液をゆっくりと滴下添加する。この反応混合物を還流温度で 2 時間攪拌し、そのあと 50 まで冷却する。これを水 670 ml と酢酸 24.6 g とからなる混合物に加える。スルホン化フラスコをメタノール 160 ml でフラッシングした後、この混合物を水蒸気蒸留し、室温で 18 時間攪拌しそして濾過する。残留物を最初大量の水で洗い、次に少量の水 / メタノールの 1 : 1 混合物で洗う。このあと、真空乾燥炉に入れて 80 の温度で一晩乾燥する。収量：オレンジ色粉末 24.75 g (65%)。

分析：	C	H	N
測定値	72.07	7.12	8.75
計算値	72.00	7.18	8.69

【0031】

実施例 2

スルホン化フラスコに窒素雰囲気下乾燥 t - アミルアルコール 7 ml と乾燥キシレン 13 ml とからなる混合物中のナトリウム 1.15 g を装填し、そしてこの混合物をナトリウムが完全に反応してしまうまで 150 で攪拌する。得られた溶液に、次に、3 - シアノ (3 - ジメチルアミノプロピル) ベンズアミド 2.31 g と 4 - クロロベンゾニトリル 1.37 g を 90 の温度で加える。このあと、120 の温度でキシレン 10 ml 中ジ - t - ブチルスクシナート 3.07 g の溶液をゆっくりと滴下添加する。この反応混合物を還流温度で 2 時間攪拌し、そのあと 60 まで冷却する。これを水 85 ml と酢酸 3.06 g とからなる混合物に加える。スルホン化フラスコをメタノール 25 ml でフラッシングした後、この混合物を水蒸気蒸留し、室温で 18 時間攪拌して濾過する。残留物を最初大量の水で洗い、次に少量の水 / メタノール 1 : 1 混合物で洗う。このあと、真空乾燥炉に入れて 80 の温度で乾燥する。しかして、赤色粉末 2.32 g を得る。

分析：	C	H	N	Cl
測定値	61.69	4.33	9.50	11.98%
計算値	63.93	5.14	12.42	7.86%

【0032】

実施例 3

スルホン化フラスコに窒素雰囲気下乾燥 t - アミルアルコール 7 ml と乾燥キシレン 13 ml とからなる混合物中のナトリウム 1.15 g を装填し、そしてこの混合物をナトリウムが完全に反応してしまうまで 150 で攪拌する。得られた溶液に、次に、3 - シアノ (3 - ジメチルアミノプロピル) ベンズアミド 2.31 g と 4 - ビフェニルニトリル 1.79 g を 90 の温度で加える。このあと、120 の温度でキシレン 10 ml 中ジ - t - ブチルスクシナート 3.07 g の溶液をゆっくりと滴下添加する。この反応混合物を還流温度で 2 時間攪拌し、そのあと 60 まで冷却する。これを水 85 ml と酢酸 3.06 g とからなる混合物に加える。スルホン化フラスコをメタノール 25 ml でフラッシングした後、この混合物を水蒸気蒸留し、室温で 18 時間攪拌しそして濾過する。残留物を最初大量の水で洗い、次に少量の水 / メタノール 1 : 1 混合物で洗う。このあと、真空乾燥炉に入れて 80 の温度で乾燥する。しかして、赤色粉末 2.5 g を得る。

分析：	C	H	N
測定値	74.13	5.36	8.47%
計算値	73.15	5.73	11.37%

【0033】

実施例 4

スルホン化フラスコに窒素雰囲気下乾燥 t - アミルアルコール 7 ml と乾燥キシレン 13 ml

とからなる混合物中のナトリウム 1.15 g を装填し、そしてこの混合物をナトリウムが完全に反応してしまうまで 150 で攪拌する。得られた溶液に、次に、3 - シアノ (3 - ジメチルアミノプロピル) ベンズアミド 2.31 g と 4 - トルオニトリル 1.17 g を 90 の温度で加える。このあと、120 の温度でキシレン 10 ml 中ジ - t - ブチルスクシナート 3.07 g の溶液をゆっくりと滴下添加する。この反応混合物を還流温度で 2 時間攪拌し、次に 60 まで冷却する。これを水 85 ml と酢酸 3.06 g とからなる混合物に加える。スルホン化フラスコをメタノール 25 ml でフラッシングした後、この混合物を水蒸気蒸留し、室温で 18 時間攪拌して濾過する。残留物を最初大量の水で洗い、次に少量の水 / メタノール 1 : 1 混合物で洗う。このあと、真空乾燥炉に入れて 80 の温度で乾燥する。しかして、赤色粉末 1.23 g を得る。

10

分析：	C	H	N
測定値	67.43	6.08	10.49%
計算値	69.75	6.09	13.01%

【 0 0 3 4 】

実施例 5 (実施例 1 と同様)

スルホン化フラスコに窒素雰囲気下乾燥 t - アミルアルコール 7 ml と乾燥キシレン 13 ml とからなる混合物中のナトリウム 1.15 g を装填し、そしてこの混合物をナトリウムが完全に反応してしまうまで 150 で攪拌する。得られた溶液に、次に、3 - シアノ (3 - ジメチルアミノプロピル) ベンズアミド 2.31 g と 4 - メトキシベンゾニトリル 1.33 g を 90 の温度で加える。次いで、120 の温度でキシレン 10 ml 中ジ - t - ブチルスクシナート 3.07 g の溶液をゆっくりと滴下添加する。この反応混合物を還流温度で 2 時間攪拌し、そのあと 60 まで冷却する。これを水 85 ml と酢酸 3.06 g とからなる混合物に加える。スルホン化フラスコをメタノール 25 ml でフラッシングした後、この混合物を水蒸気蒸留し、室温で 18 時間攪拌しそして濾過する。残留物を最初大量の水で洗い、次に少量の水 / メタノール 1 : 1 混合物で洗う。このあと、真空乾燥炉に入れて 80 の温度で乾燥する。しかして、赤色粉末 0.71 g を得る。分析：

20

	C	H	N
測定値	65.12	5.61	8.83%
計算値	67.25	5.87	12.55%

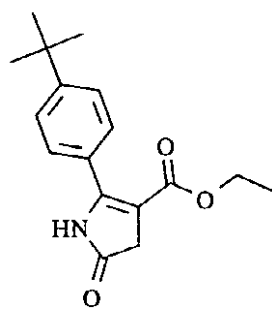
【 0 0 3 5 】

実施例 6

スルホン化フラスコに窒素雰囲気下乾燥 t - アミルアルコール 30 ml を装填する。ナトリウム 0.76 g を添加後、この混合物を 92 乃至 102 まで加熱する。強力攪拌しながら、溶融したナトリウムを一晩 100 乃至 107 に保持する。得られた溶液に 100 で 3 - シアノ (3 - ジメチルアミノプロピル) ベンズアミド 2.77 g を加え、次に下記式 (X) のピロリノン 3.16 g を少しずつ 2 時間かけて添加する

30

【 化 1 8 】



(X)

40

[Ann. 260, p. 137(1890) 記載の方法により製造]。この反応混合物を還流温度で 3 時間攪拌し、そのあと 60 まで冷却する。これを水 25 ml とメタノール 25 ml g とからなる混合物に加える。この混合物を 70 で 4 時間攪拌し、そのあと室温まで冷却して濾過する。残留物を水とメタノールで濾液が無色となるまで洗いそして真空乾燥炉に入れて 80

50

の温度で乾燥する。しかして、オレンジ色粉末 1.1 g を得る。

分析：	C	H	N
測定値	70.54	7.01	11.82%
計算値	71.16	6.82	11.86%

【 0 0 3 6 】

実施例 7

スルホン化フラスコに窒素雰囲気下乾燥 t - アミルアルコール 25 ml と乾燥キシレン 90 ml とからなる混合物中のナトリウム 4.60 g を装填し、そしてこの混合物をナトリウムが完全に反応してしまうまで 150 で攪拌する。得られた溶液に、次に、3 - シアノ (3 - ジメチルアミノプロピル) ベンズアミド 9.25 g と 3 - トルオニトリル 4.73 g を 90 の温度で加える。次に、120 の温度でキシレン 30 ml 中ジ - t - ブチルスクシナート 11.98 g の溶液をゆっくりと滴下添加する。この反応混合物を還流温度で 2 時間攪拌し、そのあと 50 まで冷却する。これを水 325 ml と酢酸 12.31 g とからなる混合物に加える。スルホン化フラスコをメタノール 70 ml でフラッシングした後、この混合物を水蒸気蒸留し、室温で 18 時間攪拌しそして濾過する。残留物を最初大量の水で、次に少量の水 / メタノール 1 : 1 混合物で洗う。このあと、真空乾燥炉に入れて 80 の温度で乾燥する。しかして、赤色粉末 13.4 g を得る。

分析：	C	H	N
測定値	69.59	6.44	11.01%
計算値	69.75	6.09	13.01%

【 0 0 3 7 】

実施例 8

スルホン化フラスコに窒素雰囲気下乾燥 t - アミルアルコール 20 ml と乾燥キシレン 56 ml とからなる混合物中のナトリウム 3.68 g を装填し、そしてこの混合物をナトリウムが完全に反応してしまうまで 150 で攪拌する。得られた溶液に、次に、3 - シアノ (3 - ジメチルアミノプロピル) ベンズアミド 7.40 g とイソフタル酸ジニトリル 4.10 g を 90 の温度で加える。次に、キシレン 24 ml 中ジ - t - ブチルスクシナート 9.58 g の溶液を 120 の温度でゆっくりと滴下添加する。この反応混合物を還流温度で 2 時間攪拌し、そのあと 50 まで冷却する。これを水 270 ml と酢酸 9.85 g とからなる混合物に加える。スルホン化フラスコをメタノール 60 ml でフラッシングした後、この混合物を水蒸気蒸留し、室温で 18 時間攪拌しそして濾過する。残留物を最初大量の水で、次に少量の水 / メタノール 1 : 1 混合物で洗う。このあと、真空乾燥炉に入れて 80 の温度で乾燥する。しかして、赤色粉末 12.2 g を得る。

分析：	C	H	N
測定値	66.60	5.78	13.45%
計算値	68.01	5.25	15.86%

【 0 0 3 8 】

実施例 9

スルホン化フラスコに窒素雰囲気下乾燥 t - アミルアルコール 25 ml と乾燥キシレン 90 ml とからなる混合物中のナトリウム 4.60 g を装填し、そしてこの混合物をナトリウムが完全に反応してしまうまで 150 で攪拌する。得られた溶液に、次に、3 - シアノ (3 - ジメチルアミノプロピル) ベンズアミド 7.40 g と 3, 4 - ジクロロベンゾニトリル 5.50 g を 90 の温度で加える。次に、120 の温度でキシレン 30 ml 中ジ - t - ブチルスクシナート 11.98 g の溶液をゆっくりと滴下添加する。この反応混合物を還流温度で 2 時間攪拌し、そのあと 50 まで冷却する。これを水 325 ml と酢酸 12.31 g とからなる混合物に加える。スルホン化フラスコをメタノール 70 ml でフラッシングした後、この混合物を水蒸気蒸留し、室温で 18 時間攪拌しそして濾過する。残留物を最初大量の水で、次に少量の水 / メタノール 1 : 1 混合物で洗う。このあと、真空乾燥炉に入れて 80 の温度で乾燥する。しかして、赤色粉末 10.5 g を得る。

分析：	C	H	N
-----	---	---	---

測定値	58.88	4.59	8.37%
計算値	59.39	4.57	11.54%

【 0 0 3 9 】

実施例 1 0 : 顔料組成物の製造

米国特許第 5 4 7 6 9 4 9 号明細書の実施例 1 に従って製造された 1 , 4 - ジケト - 3 , 6 - ジ (4 - クロロフェニル) - ピロロ [3 , 4 - c] ピロール、1 , 4 - ジケト - 3 , 6 - ジフェニル - ピロロ [3 , 4 - c] ピロール、及び 1 , 4 - ジケト - 3 - フェニル - 6 - (4 - クロロフェニル) - ピロロ [3 , 4 - c] ピロールからなる顔料混合物のプレスケーキ (3 4 . 1 %) 4 5 . 5 g を水 4 5 0 ml 中で室温にて 1 時間攪拌し、そのあと 1 8 時間放置する (懸濁物 1)。同時に、実施例 1 の物質 0 . 9 8 9 g をメタノール 3 0 ml に入れて室温で 1 時間攪拌し、そしてこの混合物を水 3 0 ml に装填し、そのあと同じく 1 8 時間放置する (懸濁物 2)。2 つの懸濁物をさらに 1 時間別々に室温で攪拌する。このあと、懸濁物 2 を懸濁物 1 に注ぎ入れる。残渣をいくらかの水で洗い出しそして Ultraturrax を使用して 1 3 5 0 0 乃至 2 0 5 0 0 rpm. の速度で 2 分間攪拌する。泡立ちを少量の 1 , 6 - ヘキサンジオールを添加して抑える。この懸濁物を室温で 4 時間攪拌し、濾過し、水で洗いそして 8 0 の真空乾燥炉に入れて乾燥する。これにより、橙赤色粉末 1 6 . 1 g が得られる。

10

【 0 0 4 0 】

実施例 1 1

実施例 1 0 の操作を繰り返した。ただし今回は、実施例 1 0 で使用された顔料混合物に代えて、米国特許第 4 5 7 9 9 4 9 号明細書の実施例 1 9 に従って製造された 1 , 4 - ジケト - 3 , 6 - ジ (4 - ピフェニル) ピロロ [3 , 4 - c] ピロールのプレスケーキ (2 . 7 %) 3 6 . 3 g を使用した。これにより、暗赤色物質 1 6 . 0 g が得られた。

20

【 0 0 4 1 】

実施例 1 2

実施例 1 0 の操作を繰り返した。ただし今回は、実施例 1 0 で使用された顔料混合物に代えて、米国特許第 4 5 7 9 9 4 9 号明細書の実施例 6 に従って製造された 1 , 4 - ジケト - 3 , 6 - ジ (4 - クロロフェニル) ピロロ [3 , 4 - c] ピロールのプレスケーキ (3 0 . 9 %) 5 0 . 1 g を使用した。これにより、赤色物質 1 6 . 5 g が得られた。

30

【 0 0 4 2 】

実施例 1 3高分子有機材料と実施例 1 0 の顔料混合物とを含有する組成物の製造

実施例 1 0 の顔料混合物 5 . 0 g , ガラスビーズ (直径 2 mm) 2 0 0 g , 後記組成の C A B 溶液 2 8 . 5 g , ポリエステル樹脂 R DYNAPOL H700 (Dynamit Nobel) 3 8 . 0 g およびメラミン樹脂 MAPRENAL MF650 (Hoechst) 2 8 . 5 g を分散器に一緒に入れて 3 6 0 分間分散させた。これによって得られた塗料の流動性を粘度計 Mettler RM 180 を使用して測定した (2 5)。この塗料は卓越したレオロジー特性を示した。

C A B 溶液の組成 :

セルロースアセトブチラート R CAB 531.1, ブタノール / キシレン 2 : 1 混合溶剤中 2 0 % (Eastman Chem) 4 1 . 0 g ,
 オクトン酸ジルコニウム (Zirconium octoate) 1 . 5 g ,
 (登録商標) SOLVESSO 150 (ESSO) 1 8 . 5 g ,
 酢酸ブチル 2 1 . 5 g ,
 キシレン 1 7 . 5 g 。

40

フロントページの続き

(74)代理人 100102808

弁理士 高梨 憲通

(72)発明者 オロフ ヴァルクイスト

スイス国, 1 7 2 3 マルリィ, ロウテ ドゥ コンフィン 3 1

(72)発明者 インゴ シュレダー

スイス国, 1 7 5 3 マトラン, ケミン デス グリシネス 6

審査官 櫛引 智子

(56)参考文献 特開平 0 3 - 0 2 6 7 6 7 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C09B 67/22

CA/REGISTRY(STN)