

(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 1

C09B 67/22 (2006.01)

C09B 67/22

F

C09B 57/00 (2006.01)

C09B 57/00

Z

C07D 487/04 (2006.01)

C07D 487/04

137

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

Ciba 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

100094112

弁理士 岡部 譲

(74) 代理人

100096943

弁理士 白井 伸一

(74) 代理人

100091889

弁理士 藤野 育男

最終頁に続く

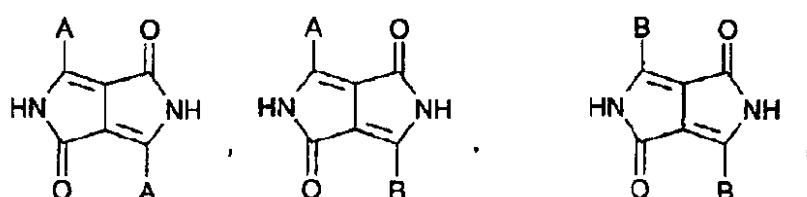
(54) 【発明の名称】新規なジケトピロロピロール組成物

(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】



(I)

(II)

(III)

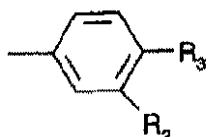
[式中、
A は下記式の基]

【化 2】



B は下記式の基

【化 3】



10

R₁ は C₁ - C₆ - アルキル、C₁ - C₆ - アルコキシ、C₁ - C₆ - アルキルチオ、ハロゲンまたはフェニル、

R₂ は C O X 基

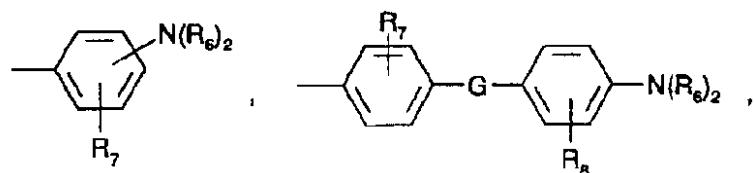
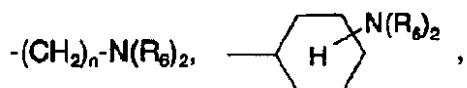
(ここで、X は NR₄R₅、または、少なくとも 2 個の N 原子を含有しそのうちの 1 つの N 原子がカルボニル基とアミドを形成している複素環式基を意味し、そして R₄ と R₅ は後記の意味を有する)、

R₃ は水素、ハロゲンまたは C₁ - C₆ - アルキル、

R₄ は水素、-(CH₂)_m-CH₃ 基、または R₅ を意味し、

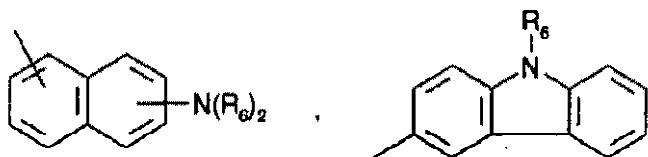
R₅ は下記式のいずれかの基

【化 4】



30

【化 5】



40

ここで、G は直接結合、-CH₂-、-CH(CH₃)-、-C(C₆H₅)₂-、-CH=N-、-N=N-、-O-、-S-、-SO-、-SO₂- または -NR₉- であり得、

R₆ は C₁ - C₆ - アルキル、

R₇ と R₈ は互いに独立的に水素、ハロゲン、C₁ - C₆ - アルキル、

R₉ 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]。

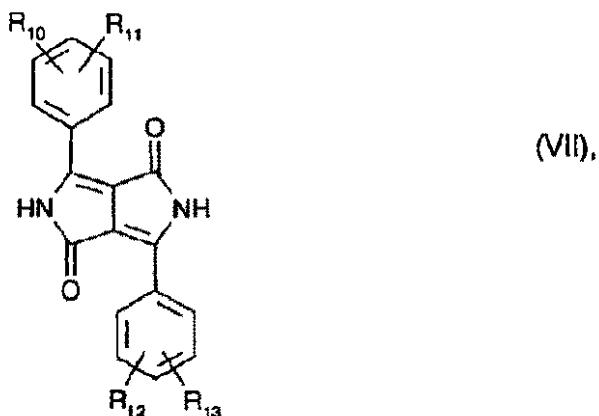
【請求項 2】

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80乃至99.9重量%、

【化6】



10

(式中、R₁₀、R₁₁、R₁₂、R₁₃は互いに独立的に水素、Cl、Br、CH₃、OCH₃、C(CH₃)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20重量%。

20

【発明の詳細な説明】

【0001】

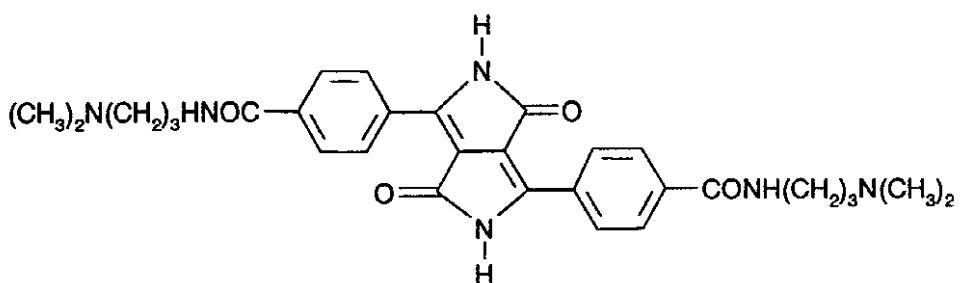
本発明はカーボンアミド基によって置換された複数のジケトピロロピロールからなる物質組成物およびジケトピロロピロール顔料の光沢とレオロジーを向上させるためにその物質組成物を使用する方法に関する。

【0002】

特公平3-26767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

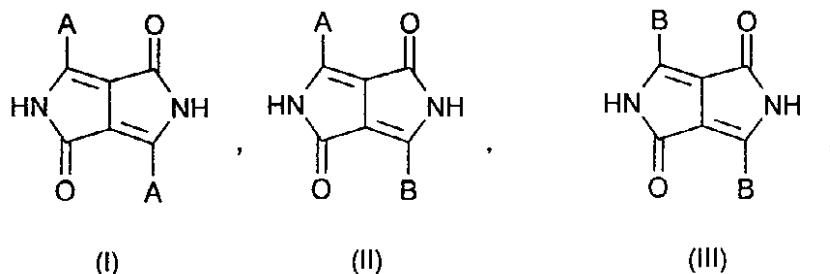
50

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】

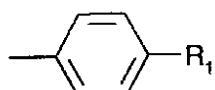


10

式中、

A は下記式の基

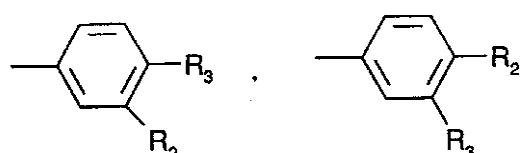
【化 9】



20

B は下記式のいずれかの基

【化 10】



R₁ は C₁ - C₆-アルキル、C₁ - C₆-アルコキシ、C₁ - C₆-アルキルチオ、ハロゲンまたはフェニル、

30

R₂ は C O X 基

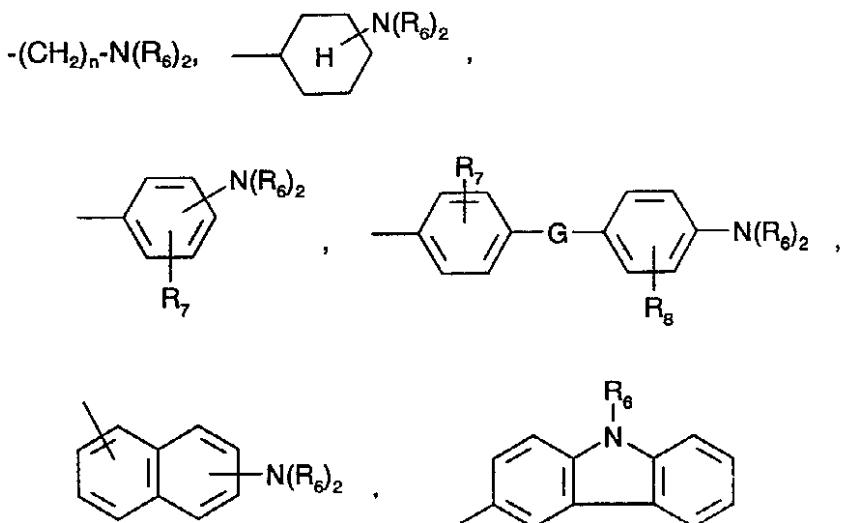
(ここで、X は N R₄ R₅、または、少なくとも 2 個の N 原子を含有しそのうちの 1 つの N 原子がカルボニル基とアミドを形成している複素環式基を意味し、そして R₄ と R₅ は後記の意味を有する)、

R₃ は水素、ハロゲンまたは C₁ - C₆-アルキル、

R₄ は水素、-(C H₂)_m-C H₃ 基、または R₅ を意味し、

R₅ は下記式のいずれかの基

【化 11】



10

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、

R₆ は C₁ - C₆-アルキル、

R₇ と R₈ は互いに独立的に水素、ハロゲン、C₁ - C₆-アルキル、

R₉ 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。

20

【0005】

C₁ - C₆-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 C₁ - C₆-アルキル、またはイソブロピル、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 C₁ - C₆-アルキルでありうる。

【0006】

R₁ が意味する C₁ - C₆-アルコキシおよび C₁ - C₆-アルキルチオの場合、アルキルは上記の C₁ - C₆-アルキルと同じ意味を有する。

30

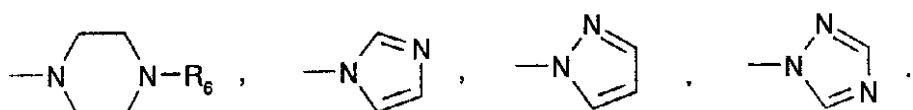
【0007】

R₁、R₃、R₇、R₈ 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】

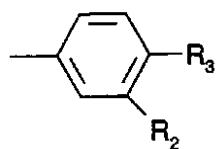


40

【0009】

B は好ましくは下記式の基である：

【化13】



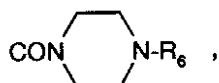
【0010】

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：

R₁がメチル、分枝状C₁-C₆-アルキル、フェニル、ハロゲン、

R₂がC O N R₅ R₆または下記の基

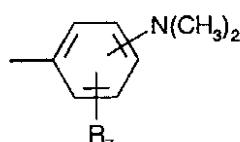
【化14】



R₃とR₄が水素、

R₅が-(C H₂)_n-N(C H₃)₂または下記の基

【化15】



R₇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。

【0011】

下記により定義される物質組成物が特に好ましい：

R₁がメチル、tert-ブチル、tert-アミル、フェニルまたは塩素、

R₅が-(C H₂)_n-N(C H₃)₂基そして

nが2または3である。

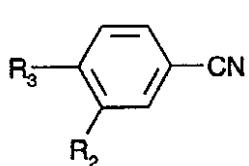
【0012】

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4579949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

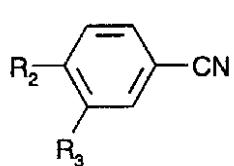
【化16】



(IV)



(V)



(VI)

(式中、R₁、R₂、R₃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。

【0013】

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つ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】



(式中、R₁₀、R₁₁、R₁₂、R₁₃は互いに独立的に水素、Cl、Br、CH₃、OCH₃、CO₂R₆C(CH₃)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R₁₀とR₁₂が互いに独立的にCl、CH₃、C(CH₃)₃、CNまたはフェニルでありそしてR₁₁とR₁₃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、R₁₁とR₁₃が水素、

R₁₀、R₁₂、R₁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。

【0021】

式VIIの1, 4-ジケトピロロピロールは公知化合物である。

【0022】

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碎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ることもできる。

10

【0023】

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。

【0024】

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きのものである。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チック、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

【0025】

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、溶融物、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つては、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、0.01乃至30重量%、好みしくは0.1乃至10重量%の量で使用することができる。

【0026】

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を一緒に分散または溶解し、かかるのちにすべての成分を一緒に集合させてもよい。

30

【0027】

本新規顔料組成物を、たとえば、プラスチック材料、纖維、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。

【0028】

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

【0029】

以下、本発明を実施例によってさらに説明する。

【0030】

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 5.0ml と乾燥キシレン 14.0ml とかなる混合物中のナトリウム 9.2g 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 度で攪拌する。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 18.5g と 4 - t - ブチルベンゾニトリル 12.74g を添加する。このあと、120 の温度でキシレン 6.0ml 中ジ - t - ブチルスクシナート 23.95g 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 度まで冷却する。これを水 67.0ml と酢酸 24.6g とかなる混合物に加える。スルホン化フラスコをメタノール 16.0ml 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 24.75g (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 7ml と乾燥キシレン 13ml とかなる混合物中のナトリウム 1.15g 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 度で攪拌する。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 2.31g と 4 - クロロベンゾニトリル 1.37g を 90 の温度で加える。このあと、120 の温度でキシレン 10ml 中ジ - t - ブチルスクシナート 3.07g 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 度まで冷却する。これを水 8.5ml と酢酸 3.06g とかなる混合物に加える。スルホン化フラスコをメタノール 2.5ml 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、赤色粉末 2.32g を得る。

分析：	C	H	N	C 1
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 7ml と乾燥キシレン 13ml とかなる混合物中のナトリウム 1.15g 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 度で攪拌する。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 2.31g と 4 - ビフェニルニトリル 1.79g を 90 の温度で加える。このあと、120 の温度でキシレン 10ml 中ジ - t - ブチルスクシナート 3.07g 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 度まで冷却する。これを水 8.5ml と酢酸 3.06g とかなる混合物に加える。スルホン化フラスコをメタノール 2.5ml 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、赤色粉末 2.5g 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 7ml と乾燥キシレン 13ml

10

20

30

40

50

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 度で攪拌する。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 - プチルスクシナート 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 8.5 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 2.5 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、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%

【0034】

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 1.3 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 度で攪拌する。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 8.5 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 2.5 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、赤色粉末 0.71 g を得る。分析 :

20

C	H	N
測定値	65.12	5.61
計算値	67.25	5.87

【0035】

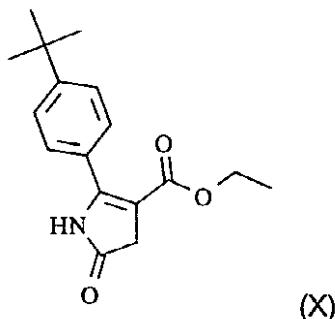
30

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 3.0 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 を少しづつ 2 時間かけて添加する

【化 18】

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 2.5 ml とメタノール 2.5 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、オレンジ色粉末1.1g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%

【0036】

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25mlと乾燥キシレン90mlとからなる混合物中のナトリウム4.60g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って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9.25gと3-トルオニトリル4.73gを90℃の温度で加える。次に、120℃の温度でキシレン30ml中ジ-t-ブチルスクシナート11.98g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325mlと酢酸12.31g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70ml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、赤色粉末13.4g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%

【0037】

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20mlと乾燥キシレン56mlとからなる混合物中のナトリウム3.68g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って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7.40gとイソフタル酸ジニトリル4.10gを90℃の温度で加える。次に、キシレン24ml中ジ-t-ブチルスクシナート9.58g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270mlと酢酸9.85g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60ml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、赤色粉末12.2g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%

【0038】

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25mlと乾燥キシレン90mlとからなる混合物中のナトリウム4.60g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って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7.40gと3,4-ジクロロベンゾニトリル5.50gを90℃の温度で加える。次に、120℃の温度でキシレン30ml中ジ-t-ブチルスクシナート11.98g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325mlと酢酸12.31g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70ml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、赤色粉末10.5g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%

【0039】

実施例10：顔料組成物の製造

米国特許第5476949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(34.1%)45.5gを水450ml中で室温にて1時間攪拌し、そのあと18時間放置する(懸濁物1)。同時に、実施例1の物質0.989gをメタノール30mlに入れて室温で1時間攪拌し、そしてこの混合物を水30mlに装填し、そのあと同じく18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13500乃至20500rpm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80の真空乾燥炉に入れて乾燥する。これにより、橙赤色粉末16.1gが得られる。

10

【0040】

実施例11

実施例10の操作を繰り返した。ただし今回は、実施例10で使用された顔料混合物に代えて、米国特許第4579949号明細書の実施例19に従って製造された1,4-ジケト-3,6-ジ(4-ビフェニル)ピロロ[3,4-c]ピロールのプレスケーキ(2.7%)36.3gを使用した。これにより、暗赤色物質16.0gが得られた。

20

【0041】

実施例12

実施例10の操作を繰り返した。ただし今回は、実施例10で使用された顔料混合物に代えて、米国特許第4579949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(30.9%)50.1gを使用した。これにより、赤色物質16.5gが得られた。

30

【0042】

実施例13高分子有機材料と実施例10の顔料混合物とを含有する組成物の製造

実施例10の顔料混合物5.0g、ガラスビーズ(直径2mm)200g、後記組成のCAB溶液28.5g、ポリエステル樹脂RDYNAPOL H700(Dynamit Nobel)38.0gおよびメラミン樹脂MAPRENAL MF650(Hoechst)28.5gを分散器に一緒に入れて360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(25)。この塗料は卓越したレオロジー特性を示した。

CAB溶液の組成：

セルロースアセトブチラートRCAB 531.1, ブタノール／キシレン2：1混合溶剤中20%
(Eastman Chem) 41.0g,
オクトン酸ジルコニウム(Zirconium octoate) 1.5g,
(登録商標) SOLVESSO 150(ESSO) 18.5g,
酢酸ブチル 21.5g,
キシレン 17.5g。

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, 1723 マルリイ, ロウテ ドウ コンフィン 31

(72)発明者 インゴ シュレダー

スイス国, 1753 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03-026767(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09B 67/22

CA/REGISTRY(STN)