(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl.[6]
C07D 487/04

(45) 공고일자 2003년07월18일
(11) 등록번호 10-0378929
(24) 등록일자 2003년03월24일

(21) 출원번호 10-1995-0017746
(22) 출원일자 1995년06월28일

(65) 공개번호 특1996-0000887
(43) 공개일자 1996년01월25일

(30) 우선권주장 2075/94-0 1994년06월29일 스위스(CH)

(73) 특허권자 시바 스페셜티 케미칼스 홀딩 인크.
스위스 체하-4057 바젤 클라이벡스트라쎄 141

(72) 발명자 하오지밍
스위스연방1723마를리루트뒤센트르19

인고쉬뢰더
스위스연방1753마트란케민데스글리시네스6

아불이크발
스위스연방1732아르콘시엘라데이202

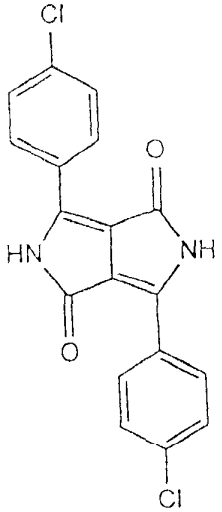
(74) 대리인 장수길
장수길

심사관 : 강춘원

(54) 디케토피롤로피롤안료의신규결정변태

요약

본 발명은 하기 일반식 (I)의 디케토피롤로피롤의 β-변태에 관한 것이다. 또한, 신규 β-변태는 고분자량 유기 물질을 착색하기 위한 안료로서 적합하고, α-변태에 비해 황적색으로 이동된 색조를 나타낸다.



(I)

명세서

발명의 상세한 설명

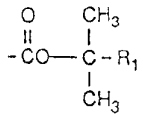
발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 1,4-디케토-3,6-비스(4-클로로페닐)피롤로[3,4-c]피롤의 신규 결정 변태, 이의 제조 방법 및 이 신규 물질의 안료로서의 용도에 관한 것이다.

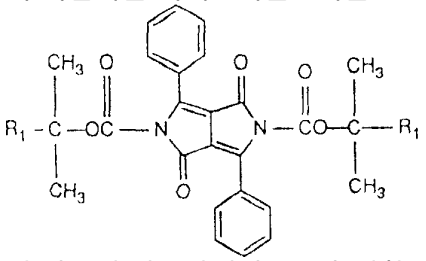
상이한 종류의 유기 안료들 중 다수의 대표적인 것들은 다정형(polymorphous)이라고 일반적으로 알려져 있다. 이러한 안료들은 화학 조성이 동일하다 하더라도 2종 이상의 결정 변태로 나타난다. 프탈로시아닌, 퀴나크리돈 및 일부 아조 안료의 경우가 특히 그러하다[예: 헤르브스트(W.Herbst) 및 훈게르(K.Hunger)의 문헌 (Industrial Organic Pigments, (1993), 제41-43면, 제427-428면, 제453-454면) 참조]. 반면, 일부 다른 안료에 대해서는 오직 1종의 결정 변태만이 공지되어 있다. 예를 들면, 수년간 공지되어 왔으며 예를 들어 미합중국 특허 제4,415,685호 및 동 제4,579,949호에 개시된 디케토피롤로피롤 안료 중 어느 것에 대해서도 수많은 노력에도 불구하고 또다른 결정 변태를 얻을 수 없었다.

최근, 예를 들어 하기 일반식



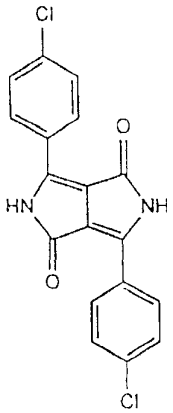
(여기서, R_1은 C_1-C_6 알킬임)

의 이탈기를 디케토피롤로피롤 안료와 같은 불용성 물질에도 용이하게 도입시켜 하기 일반식



의 가용성 카르바메이트를 형성할 수 있으며, 이를 열 처리(50 내지 400 ℃의 온도로 가열), 화학 처리(유기 또는 무기 산 또는 염기) 또는 광분해 처리(예를 들어 파장 375 nm 이하의 광에 노출)함으로써 원래의 안료를 재형성할 수 있다는 사실이 밝혀졌다. 이러한 연구는 관련 특허 출원(출원일자: 1993년 10월)에 기재되어 있다.

놀랍게도, 하기 일반식의 디케토피롤로피롤의 경우, 특정 조건하에 화학 처리에 의해 상술한 바와 같이 (N-비치환) 안료를 재형성하는 경우 지금까지 알려져 있던 변태가 아닌 새로운 결정 변태가 얻어진다는 사실이 밝혀졌다.



신규 변태(이하, β-변태라 칭함)는 상이한 특이적 X-선 회절 패턴을 갖는다는 점에서 공지된 변태(이하, α-변태라 칭함)와 다르며, 또한 황적색으로 이동된 색조(shade)를 나타내는데, 이 색조 이동은 안료로서의 이용가능성에 있어서 관심사이다.

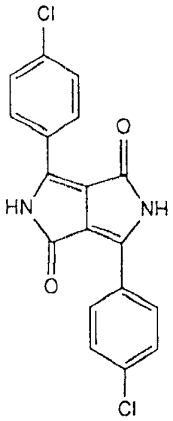
완전한 X-선 회절 패턴은 지이멘스 (Siemens) D500 ? X-선 회절계 (CuK $_{\alpha}$ 선)를 사용하여 통상의 방법으로 측정한다.

공지된 미황색 α-변태의 X-선 회절 패턴은 다음과 같은 회절선을 갖는 것을 특징으로 한다.

결정면간 거리 (d값, Å)	이중 입사각 (2 θ)	상대 강도
11.7826	7.50	22
5.8252	15.20	19
3.6236	24.55	18
3.4612	25.72	41
3.3081	26.93	8
3.1570	28.25	100
2.8750	31.08	32
2.7828	32.08	17

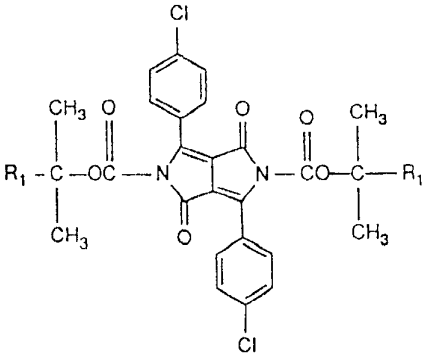
본 발명은 그의 X-선 회절 패턴이 하기 회절선을 갖는 것을 특징으로 하는 하기 일반식 (I)의 디케토피롤로피롤의 β-변태에 관한 것이다.

결정면간 거리 (d값, Å)	이중 입사각 (2 θ)	상대 강도
15.2265	5.80	25
7.5110	11.77	27
6.5395	13.53	20
5.9710	14.82	42
5.0037	17.71	11
4.8711	18.20	12
3.8033	23.37	25
3.6411	24.43	14
3.2721	27 23	100
3.0229	29.53	27



(I)

신규 β-변태는 하기 일반식 (II)의 가용성 디케토피롤로피롤을 물 및(또는) 유기 용매에 용해시키고, 이 용액을 산의 존재하에 50 내지 150 ℃의 온도로 가열하고, 이어서 냉각한 후 침전된 생성물을 통상의 방법으로 단리시킴으로써 제조된다.



(II)

상기 식에서, R_1 은 C_1-C_6 알킬이다.

C_1-C_6 알킬인 R_1 은, 예를 들면 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, t-부틸, n-아밀 또는 헥실이다.

R_1 은 바람직하게는 에틸, 특히 메틸이다.

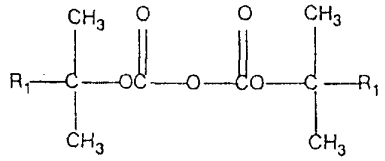
일반식 (II)의 용해된 디케토피롤로피롤은 유리하게는 산의 존재하에 용매에 따라 10 분 내지 20 시간 동안 환류 처리하며, 이어서 이 혼합물을 유리하게는 10 내지 30 ℃로 냉각한다.

사용가능한 용매는, 물 또는, 예를 들면 디메틸포름아미드, 테트라히드로푸란, 에틴렌 글리콜, 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 도데칸, 톨루엔, 크실렌, 아세틸아세톤, 디메틸 술폭시드 또는 이들의 혼합물과 같은 불활성 비양성자성 유기용매이다. 테트라히드로푸란 또는 특히 약 2:1 비율의 디메틸포름아미드/물의 혼합물이 바람직하다.

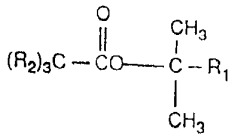
적합한 산은 무기산 및 유기산, 예를 들면 염산, 황산, 톨루엔술폰산 및 트리플루오로아세트산이다. 4-톨루엔술폰산이 바람직하다. 산은 일반식 (II)의 디케토피롤로피롤 1몰당 10 내지 30몰, 바람직하게는 15 내지 25몰의 양으로 사용하는 것이 유리하다. 산은 안료염 현탁액을 첨가하기 전 또는 후에 또는 안료염 현탁액과 함께 첨가할 수 있으며, 바람직하게는 안료염 현탁액을 첨가하기 전에 또는 안료염 현탁액과 함께 첨가할 수 있다.

4-톨루엔술폰산은 디케토피롤로피롤을 기준으로 15 내지 20몰의 양으로 2:1의 디메틸포름아미드/물 중에서 15 내지 45 분 동안, 또는 특히 테트라히드로푸란 중에서 8 내지 16 시간 동안 환류하에 사용하는 것이 바람직하다.

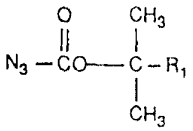
일반식 (II)의 디케토피롤로피롤은 일반적으로 공지된 방법과 유사한 방법, 예를 들면 일반식 (I)의 디케토피롤로피롤을 비양성자성 유기 용매 중에서 촉매로서 염기의 존재하에 0 내지 400 ℃의 온도로 2 내지 80 시간 동안 하기 일반식(III)의 디카르보네이트 또는 하기 일반식 (IV)의 트리할로아세트산 에스테르 또는 하기 일반식 (V)의 아지드와 반응시켜서 얻을 수 있다.



(III),



(IV),



(V)

상기 식에서, R_2 는 염소, 불소 또는 브롬이고, R_1 은 상기에서 정의한 바와 같다.

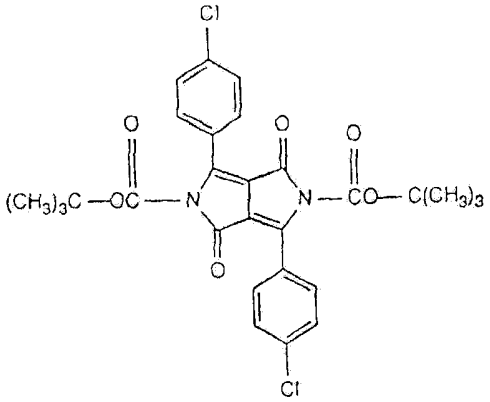
일반식 (III)의 디카르보네이트, 일반식 (IV)의 트리할로아세트산 에스테르 또는 일반식 (V)의 아지드는 유리하게는 2 내지 10 배 과량으로 사용한다.

일반식 (I)의 디케토피롤로피롤은 일반식 (III)의 디카르보네이트와 반응시키는 것이 바람직하다.

일반식 (III)의 디카르보네이트, 일반식 (IV)의 트리할로아세트산 에스테르 또는 일반식 (V)의 아지드는 공지된 물질들이다. 새로운 물질인 경우에는 일반적으로 공지된 방법과 유사한 방법으로 제조할 수 있다.

적합한 용매의 예로는, 테트라히드로푸란 또는 디옥산과 같은 에테르; 에틸렌글리콜 메틸 에테르, 에틸렌글리콜 에틸 에테르, 디에틸렌글리콜 모노메틸 에테르 또는 디에틸렌글리콜 모노에틸 에테르와 같은 글리콜 에테르; 아세토니트릴, 벤조니트릴, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, 니트로벤젠 또는 N-메틸피롤리돈과 같은 쌍극성 비양성자 용매; 트리클로로에탄, 벤젠, 또는 톨루엔, 크실렌 아니솔 또는 클로로벤젠과 같은 알킬-, 알콕시- 또는 할로겐-치환 벤젠과 같은 할로겐화 지방족 또는 방향족 탄화수소; 또는 피리딘, 피콜린 또는 퀴놀린과 같은 방향족 함

질소 헤테로환이 있다. 바람직한 용매의 예는 테트라히드로푸란, N,N-디메틸포름아미드 및 N-메틸피롤리돈이다. 상기 용매들은 혼합물로서 사용될 수도 있다. 용매는 반응물 1 중량부당 5 내지 20 중량부로 사용하는 것이 유리하다.
촉매로서 적합한 염기의 예로는, 리튬, 나트륨 또는 칼륨과 같은 알칼리 금속 자체 및 이들의 수산화물 또는 탄산염; 리튬아미드, 나트륨아미드 또는 칼륨아미드와 같은 알칼리 금속 아미드; 수소화리튬, 수소화나트륨 또는 수소화칼륨과 같은 알칼리 금속 수소화물; 특히 탄소 원자수 1 내지 10의 1급, 2급 또는 3급 지방족 알코올로부터 유도된 알칼리 토금속 또는 알칼리 금속 알코올레이트(예: 리튬, 나트륨 또는 칼륨 메틸레이트, 에틸레이트, n-프로필레이트, 이소프로필레이트, n-부틸레이트, s-부틸레이트, t-부틸레이트, 2-메틸-2-부틸레이트, 2-메틸-2-펜틸레이트, 3-메틸-3-펜틸레이트 또는 3-에틸-3-펜틸레이트); 디아자비시클로옥탄, 디아 자비시클로운데센 및 4-디메틸아미노피리딘과 같은 지방족, 방향족 또는 헤테로시클릭 유기 질소 염기; 및 트리메틸아민 또는 트리에틸아민과 같은 트리알킬아민이 있다. 상기 염기들의 혼합물을 사용할 수도 있다.
디아자비시클로옥탄, 디아자비시클로운데센, 특히 4-디메틸아미노피리딘과 같은 유기 질소 염기가 바람직하다.
반응은 바람직하게는 10 내지 100 ℃, 특히 14 내지 40 ℃의 온도에서 대기압하에 수행한다.
그러나 한편으로는, 예를 들면 미합중국 특허 제4,579,949호에 기술된 바와 같이 통상의 방법에 의해 일반식 (I)의 디케토피롤로피롤을 제조하는데 있어서, 매우 구체적인 조건이 안료 알칼리 금속염의 양성자 첨가 및 연이은 컨디쇼닝에 대하여 준수되는 경우, 즉 안료 알칼리 금속염 현탁액을 알코올 ROH (여기서, R은 C_1-C_4 알킬임)과 물의 1-2:1의 용적 혼합물 중으로 -20 내지 20 ℃의 온도에서, 바람직하게는 0 ℃ 근방에서 방출시키고, 동일한 온도에서 pH를 7 미만으로 유지하기에 충분한 양의 산 존재하에, 유리하게는 예를 들면 10 분 내지 10 시간 동안 교반하는 경우, β-변태가 마찬가지로 얻어진다는 것이 밝혀졌다.
C_1-C_4 알킬인 R은 바람직하게는 메틸이다.
적합한 산의 예로는 염산, 황산 및 아세트산이 있다. 황산이 바람직하다.
제한된 분해능에 기인할 수 있는 편차인 반사 위치의 작은 섭동은 별도로 하고, 이와 같이 얻어진 생성물의 X-선 회절 패턴은 β-변태의 X-선 회절 패턴에 해 당한다.
본 발명의 β-디케토피롤로피롤은 또한, 예를 들어 미합중국 특허 제4,415,685호 및 동 제4,579,949호에서 이의 α-변태에 대해 이미 기재된 바와 같이, 고분자량 유기 물질을 착색하기 위한 안료로서 적합하다. 그러나, β-디케토피롤로피롤은 기재에 따라 다른 특정 온도에서 가열하였을 때 다시 α-변태로 전환되기 때문에, 비교적 고온에서 가공되는 물질에 사용되는 경우에는 주의를 요한다.
또한, 본 발명에 따른 β-디케토피롤로피롤은 다수의 다른 안료와 마찬가지로, 코팅계에서 이의 특성을 개선시키기 위해 공지된 방법에 의해 표면 처리하는 것이 유리할 수 있다. 응집을 줄이거나 막고, 분산 안정성을 개선시키는데 사용되는 첨가제가 유리하게는 본 발명에 따른 안료와 함께 사용될 수 있다. 이러한 방법으로 처리된 안료는 단독으로 또는 다른 안료와 혼합되어 각종 코팅계, 바람직하게는 아크릴, 알키드 및 폴리에스테르류의 자동차 피니쉬 처리계에서 적색 매스색조의 착색물을 제조하기 위한 양호한 특성을 나타낸다. 사용가능한 응집방지제의 예로는 2-프탈이미도메틸퀴나크리돈, 퀴나크리돈술폰산 및 다른 유사한 유도체들이 있다. 특정계에서는 중합체 분산제를 첨가함으로써 안료의 특성을 더욱 개선시킬 수 있다.
본 발명에 따른 β-디케토피롤로피롤은 착색하고자 하는 고분자량 유기 물질을 기준으로 0.01 내지 30 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 10 중량%의 양으로 사용되며, 유리하게는 20 내지 180 ℃에서 상기 유기 물질에 혼입된다.
본 발명에 따른 β-디케토피롤로피롤은, 예를 들어 분말, 페이스트, 플러쉬(flush) 페이스트 또는 배합물(formulation)로서 사용될 수 있고, 예를 들어 인쇄용 잉크, 사이징 칼라, 결합제 칼라, 또는 물리 산화적 건조 도료, 산-, 아민- 및 과산화물-경화형 도료 또는 폴리우레탄 도료와 같은 모든 종류의 도료에 적합하다. 본 발명에 따른 안료는 가공 온도와의 적합성 여부에 따라 단독으로 또는 다른 유기 또는 무기 안료와 함께, 합성, 반합성 또는 천연 거대분자 물질을 착색시키는데 사용될 수도 있다. 얻어진 도료, 인쇄물 또는 플라스틱의 착색물은 황적색, 및 과분무(overspraying), 이동(migration), 빛 및 기후에 대한 양호한 견뢰성, 및 높은 착색 강도 및 투명성을 갖는 것을 특징으로 한다.
본 발명에 따른 안료는 착색용 고상 물질, 탄성체, 페이스트상 물질 및 고점도, 저점도 또는 틱소트로픽 물질에 사용될 수 있고, 그 자체로 공지된 방법에 의해 상기 물질에 혼입될 수 있다. 예를 들면, 물을 함유하는 페이스트는 습윤제 또는 분산제를 첨가하거나 또는 첨가하지 않은 상태에서 안료를 물 중에서 교반시키거나, 또는 유기 용매 또는 오일이 존재하거나 또는 존재하지 않는 상태에서 물의 존재하에 안료를 분산제 중에서 교반 또는 혼련함으로써 얻을 수 있다. 이러한 페이스트는 예를 들어 플러쉬 페이스트, 인쇄용 잉크, 사이징 칼라 및 중합체 분산액을 제조하는데 사용할 수 있다. 그러나, 안료는 물, 유기 용매, 비건조 오일, 건조 오일, 도료, 플라스틱 또는 고무 중에서 교반, 압연, 혼련 또는 분쇄에 의해 도입될 수도 있다. 마지막으로, 안료를 유기 또는 무기 물질, 과립, 섬유성 물질, 분말 및 다른 안료와 함께 건조 혼합 가공하여 조성물로 얻을 수도 있다.
하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것이다.
실시예 1a : 가용성 디케토피롤로피롤의 제조
4-디메틸아미노피리딘 1.78 g을 N,N-디메틸포름아미드 (분자체 위에서 건조시킴) 500 ml 중의 1,4-디케토-3,6-디(4-클로로페닐)-피롤로[3,4-c]피롤 20.0 g의 현탁액에 첨가한 후, 이 용액에 디-t-부틸 디카르보네이트 26.8 g을 첨가하였다. 반응 혼합물을 대기 중의 수분을 제거시킨 채 실온에서 교반하였다. 15 시간 후, 디t-부틸 디카르보네이트 26.8 g을 더 첨가하고, 30 시간 동안 계속해서 교반하였다. 침전된 갈색-오렌지색 생성물을 여과하고, 메탄올로 세척하고, 실온에서 진공중에 건조시켜, 하기 일반식의 생성물 21.8 g (이론치의 70 %)를 수득하였다.



분석:	C	H	N	Cl
이론치	60.33 %	4.70 %	5.03 %	12.72 %
측정치:	60.24 %	4.79 %	4.92 %	12 50 %

b) 테트라히드로푸란 75 ml 중의 상기 a) 생성물 1.5 g과 4-톨루엔술폰산 일수화물 5.1 g의 혼합물을 환류하에 15 시간 동안 교반한 다음, 30 ℃로 냉각하였다. 침전된 안료를 여과하고, 메탄올에 이어서 물로 세척하고, 건조시켜, 적색 분 말 0.55 g (이론치의 57.2 %)를 얻었다.

분석:	C	H	N	Cl
이론치:	60.53 %	2.82 %	7.84 %	19.85 %
측정치:	60.38 %	2.96 %	7.69 %	19.42 %

X-선 회절 패턴은 하기 회절선을 갖는 것을 특징으로 한다.

결정면간 거리 (d값, Å)	이중 입사각 (2 θ)	상대 강도
15.2265	5.80	25
7.5110	11.77	27
6.5395	13.53	20
5.9710	14.82	42
5.0037	17.71	11
4.8711	18.20	12
3.8033	23.37	25
3.6411	24.43	14
3.2721	27.23	100
3.0229	29.53	27

실시예 2

t-아밀 알코올 170 ml를 술포네이팅 플라스크 속에 질소 분위기하에 넣었다. 나트륨 14.72 g을 첨가한 후, 혼합물을 92-102 ℃로 가열하였다. 용융된 나트륨을 격렬하게 교반하면서 100-107℃로 밤새 유지시켰다. 그 다음, 80 ℃의 t-아밀 알코올 50 ml 중에 용해된 4-클로로벤조니트릴 44.02 g과 디이소프로필 숙시네이트 37.2 g을 형성된 용액 중에 105 ℃에서 2 시간에 걸쳐서 계량 공급하였다. 반응 혼 합물을 101-105 ℃에서 3 시간 동안 계속해서 교반하고, 동시에 디이소프로필 숙시네이트 4.88 g을 첨가하였다. 이어서 반응 혼합물을 실온으로 냉각하고, 메탄올 270 ml, 물 200 ml 및 진한 황산 64.1 g의 0 ℃의 혼합물 중으로 방출시킨 다음, 0 ℃에서 6 시간 동안 교반하였다. 적색 혼합물을 여과하고, 메탄올 이어서 물로 세척하고, 진공 건조 오븐 중에서 80 ℃로 건조시켜, 적색 분말 52.3 g을 수득하였다.

분석:	C	H	N	Cl
이론치:	60.53 %	2.82 %	7.84 %	19.85 %
측정치:	60.29 %	2.79 %	7.60 %	19.24 %

X-선 회절 패턴은 하기 회절선을 갖는 것을 특징으로 한다.

결정면간 거리 (d값, Å)	이중 입사각 (2θ)	상대 강도
15.2765	5.78	25
7.5209	11.76	27
6.5400	13.53	20
5.9813	14.80	43
5.0006	17.72	12
4.8742	18.19	12
3.8011	23.38	25
3.6402	24.43	15
3.2716	27.23	100
3.0217	29.53	27

실시예 3

실시예 1b에 따라 제조한 안료 1.0 g을 폴리비닐 클로라이드 63.0 g, 에폭시화 콩기름 3.0 g, 바륨/카드뮴 열안정화제 2.0 g 및 디옥틸 프탈레이트 32.0 g과 혼합하고, 혼합물을 160 ℃에서 8 분 동안 롤러 밀로 처리하여 박막 시이트를 얻었다. 이와 같이 생성된 적색 PVC 시이트는 매우 양호한 색상 특성, 및 열, 광 및 이동에 대한 탁월한 견뢰도를 갖는 것을 특징으로 한다.

실시예 4

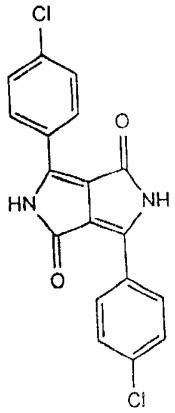
직경 8 mm의 스테아타이트 볼 460 g, 및 알키드 수지 ? 알킬달 (ALKYLDAL) F 310 (바이엘 아게 (Bayer AG)) 58.7 g (크실렌 중 60 %), 알키드 수지 ? 알킬달 F 32(바이엘 아게) 58.7 g (크실렌 중 60 %), ? 실리코딜 (실리콘유) A (바이엘 아게) 2.0 g (크실렌 중 1 %), n-부탄올 4.0 g, ? 다우아놀 (DOWANOL) (다우 켐 (Dow Chem)) 4.0 g, 크실렌 15 g, 분산제 ? 디스퍼비와이케이 (DISPERBYK) D-160 (비와이케이-케미(BYK-Chemie)) 5.6 g을 포함하는 알키드 바니쉬, 및 또한 실시예 1b에 따라 제조된 안료 28.0 g의 혼합물을 트위스트 뚜껑이 달린 유리병 중에서 72 시간 동안 롤러 프레임상에서 분산시켰다. 멜라민 성분 ? 시멜 (CYMEL) 327 (시안아미드) 24.0 g (크실렌 중 90 %)를 첨가한 후, 롤러 프레임상에서 1 시간 동안 계속해서 분산시켰다. 그 다음, 스테아타이트 볼을 분리 제거하였다. 생성된 도료 분산액을 ? 밀라르(MILAR) 투명 시이트에 도포한 다음, 130 ℃에서 30분간 베이킹하였다 (피 복 두께 50㎛). 탁월한 색상 특성을 갖는 적색 착색물을 수득하였다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

그의 X-선 회절 패턴이 다음과 같은 회절선을 갖는 것을 특징으로 하는 하기 일반식 (I)의 디케토피롤로피롤의 β-변태.

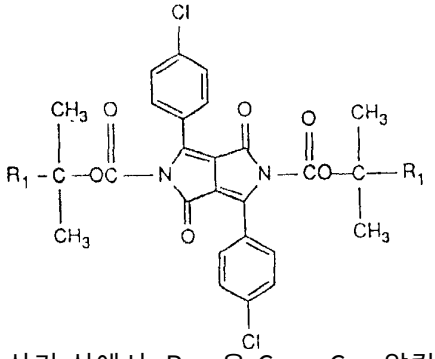
결정면간 거리 (d값, Å)	이중 입사각 (2 θ)	상대 강도
15.2265	5.80	25
7.5110	11.77	27
6.5395	13.53	20
5.9710	14.82	42
5.0037	17 71	11
4.8711	18.20	12
3.8033	23.37	25
3.6411	24.43	14
3.2721	27.23	100
3.0229	29.53	27



(I)

청구항 2.

하기 일반식 (II)의 가용성 디케토피롤로피롤을 물, 또는 물을 함유하거나 또는 물을 함유하지 않는 유기 용매 중에 용해시키고, 이 용액을 산의 존재하에 50 내지 150 ℃의 온도로 가열하고, 이어서 냉각한 후 침전된 생성물을 통상의 방법으로 단리시키는 것을 포함함을 특징으로 하는 제1항에 따른 일반식 (I)의 디케토피롤로피롤의 제조 방법.



(II)

상기 식에서, R_1은 C_1-C_6 알킬이다.

청구항 3.

제2항에 있어서, R_1이 에틸 또는 메틸인 일반식 (II)의 화합물이 사용되는 방법.

청구항 4.

제2항에 있어서, 일반식 (II)의 디케토피롤로피롤을 10 분 내지 20 시간 동안 환류 처리한 후, 혼합물을 10 내지 30 ℃로 냉각시키는 방법.

청구항 5.

제2항에 있어서, 사용되는 용매가 테트라히드로푸란 또는 디메틸포름아미드/물의 혼합물인 방법.

청구항 6.

제2항에 있어서, 사용된 산이 4-톨루엔술폰산인 방법.

청구항 7.

제2항에 있어서, 상기 산이 일반식 (II)의 디케토피롤로피롤 1몰당 10 내지 30몰의 양으로 사용되는 방법.

청구항 8.

제2항에 있어서, 일반식 (II)의 디케토피롤로피롤을 2:1의 디메틸포름아미드/물 중에서 환류하에 15 내지 45 분간 디케토피롤로피롤을 기준으로 15 내지 20몰의 4-톨루엔술론산으로 처리하는 방법.

청구항 9.

제2항에 있어서, 일반식 (II)의 디케토피롤로피롤을 테트라히드로푸란 중에서 8 내지 16 시간 동안 디케토피롤로피롤을 기준으로 15 내지 20 몰의 4-톨루엔술폰산으로 처리하는 방법.

청구항 10.

제1항에 따른 디케토피롤로피롤을 포함함을 특징으로 하는 고분자량 유기 물질.