

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4511672号  
(P4511672)

(45) 発行日 平成22年7月28日 (2010. 7. 28)

(24) 登録日 平成22年5月14日 (2010. 5. 14)

(51) Int. Cl.

F 1

C 0 9 B 48/00 (2006. 01)

C 0 9 B 48/00 B

C 0 7 D 471/04 (2006. 01)

C 0 7 D 471/04 1 1 2 X

C 0 9 B 67/20 (2006. 01)

C 0 9 B 67/20 C

請求項の数 3 (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2000-50655 (P2000-50655)  
 (22) 出願日 平成12年2月28日 (2000. 2. 28)  
 (65) 公開番号 特開2000-248189 (P2000-248189A)  
 (43) 公開日 平成12年9月12日 (2000. 9. 12)  
 審査請求日 平成19年2月22日 (2007. 2. 22)  
 (31) 優先権主張番号 60/121863  
 (32) 優先日 平成11年2月26日 (1999. 2. 26)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(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, 4 0 5 7 バーゼル, クリベツ  
 クシュトラーセ 1 4 1  
 (74) 代理人 100078662  
 弁理士 津国 肇  
 (74) 代理人 100075225  
 弁理士 篠田 文雄  
 (72) 発明者 バレンティナ カリソフナ ミティナ  
 アメリカ合衆国 デラウェア 1 9 8 0 8  
 ウィルミントン フェアヒル ドライブ  
 1 3 8

最終頁に続く

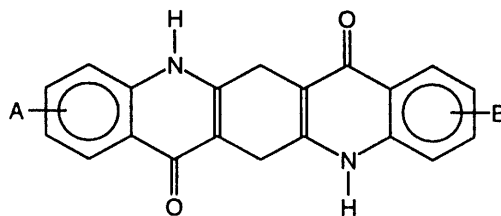
(54) 【発明の名称】 減じられた粒径を有する直鎖状キナクリドン類を製造するための水性方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式

【化 1】



(式中、A および B は、それぞれ独立して、H、F、C<sub>1</sub>、C<sub>1</sub> ~ C<sub>3</sub>アルキルおよび C<sub>1</sub> ~ C<sub>3</sub>アルコキシから選択される置換基を表す)

のキナクリドンの製造方法であって、

(A) (a) 少なくとも 1 種の非置換および / または置換された 2, 5 - ジアリールアミノ - 3, 6 - ジヒドロテレフタル酸 ; および (b) 成分 (a) 1 重量部あたり 3 ~ 10 重量部のポリリン酸 ; を含有する反応混合物を 125 を超える温度に加熱して、キナクリドン溶融体を形成する工程 ; と、

(B) (A) から得られたキナクリドン溶融体を、成分 (a) の重量を基準にして 1 重量 % ~ 30 重量 % の濃硫酸によって処理して、反応混合物を形成する工程 ; と、

(C)(B)の反応混合物を、キナクリドンが実質的に不溶である、水、メタノール、エタノール、イソプロパノール、グリセロール、ジアセトンアルコール、ジエチレングリコール、アセトン、メチルエチルケトン、ジアセトンアルコール、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールおよびグリセロールからなる群より選ばれる液体に浸漬する工程；と、

(D)得られたキナクリドンを回収する工程；と、  
を含むことを特徴とする方法。

【請求項2】

該(a)少なくとも1種の非置換および/または置換された2,5-ジアリールアミノ-3,6-ジヒドロテレフタル酸が、非置換または置換された2,5-ジアニリノ-3,6-ジヒドロテレフタル酸、非置換または置換された2,5-ジトルイジノ-3,6-ジヒドロテレフタル酸、あるいはそれらの混合物である、請求項1記載の方法。

10

【請求項3】

該キナクリドンが、非置換キナクリドン、2,9-ジクロロキナクリドン、2,9-ジフルオロキナクリドン、4,11-ジクロロキナクリドン、2,9-ジメチルキナクリドンおよび2,9-ジメトキシキナクリドンからなる群より選択される、請求項1記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

20

本発明は、直鎖状キナクリドン顔料を製造するための水性方法に関する。より具体的には、本発明は、合成後のコンディショニング工程を要しない、改善された流動学的性質および高い透明性を提供する、減じられた粒径の顔料グレードのキナクリドン類の直接合成法に関する。

【0002】

【従来の技術】

キナクリドン類を製造するための基本的方法は周知であり、たとえば、米国特許：第3,157,659号、第3,256,285号および第3,317,539号明細書に記載されている。同様に、「Quinacridones」 S. S. Labana et al., Chemical Review, 67, 1-18 (1967)を参照。米国特許第3,257,405号明細書には、ポリリン酸の存在下での2,5-ジアニロテレフタル酸前駆体またはそのアニリン置換誘導体の熱誘導閉環を含む、キナクリドン類の製造法が記載されている。そのような方法から得られる粗キナクリドン類は、粒子形状、結晶構造および特に粒径を変化させてキナクリドン類を顔料としての使用に適したものにするために、さらなる仕上げ工程に付さなければならない。

30

【0003】

コーティング組成物、特に塗料におけるキナクリドン顔料の粒径を減じることが、より透明な(不透明とは反対)仕上げにつながる。粒径はまた、顔料の着色力やレオロジー特性にも影響する。粒径は、合成の中でとられる工程または合成後処理(「コンディショニング」)によって制御することができる。合成の中でキナクリドン粒径を制御する方法は、たとえば上記で論じた米国特許第3,257,405号明細書に記載されているように、水および/またはアルコール中での閉環反応から生じるキナクリドン溶融体の浸漬を含むものであった。キナクリドン粒径を調整するもう一つの方法は、たとえば米国特許第3,386,843号明細書にて論じられているように、キナクリドンの単離の中で結晶の成長を抑制する粒径増大阻害剤の添加を含んでいる。また、閉環工程への特定のキナクリドン誘導体の添加が報告されている。たとえば米国特許第5,368,641号明細書は、結晶成長阻害剤としての種々のキナクリドン誘導体の添加を開示している。同様に、米国特許第5,457,302号明細書を参照。米国特許第5,755,873号明細書には、スルホニル含有キナクリドン添加物の前駆体(たとえば、2,5-ジアニリノテレフタル酸のスルホニル含有誘導体、2,5-ジアニリノ-3,6-ジオキソ-1,4-シクロヘキサジエン-1,4-ジカルボン酸のスルホニル含有誘導体および/または2,5-

40

50

ジアニリノ - 3 , 6 - ジヒドロテレフタル酸のスルホニル含有誘導体) の、環化工程への導入が記載されている。これらの前駆体は、閉環工程の中で対応するスルホニル含有キナクリドン結晶成長阻害剤添加物に転換されるものとして記載されている。

【 0 0 0 4 】

合成後のコンディショニングは、従来、溶媒処理および/または多量の無機塩の存在下での粗キナクリドンのボールミル粉碎、あるいは、ボールミル中で予備粉碎したのち有機ペーストで均質化することを要する。米国特許第 5 , 0 8 4 , 1 0 0 号明細書には、結晶化溶媒として作用する硫酸アルミニウムおよびジカルボン酸のアルカンエステルの存在下での粗キナクリドンのボールミル粉碎が記載されている。ボールミル粉碎の後、これらの溶媒は、顔料から除去されなければならない。コンディショニングのためのもう一つの手段は、粗キナクリドンを多量の濃硫酸に溶解して溶液を形成したのち、それを水に浸漬する酸ペースト化を含む。コンディショニングの中で粒径増大阻害剤が導入されてもよい。米国特許第 4 , 4 5 5 , 1 7 3 号明細書には、2 - フタルイミドメチルキナクリドン粒径増大阻害剤の存在下でのキナクリドンの酸ペースト化またはボールミル粉碎が記載されている。

10

【 0 0 0 5 】

【発明が解決しようとする課題】

上述した方法が利用可能であるにもかかわらず、改善された透明性およびレオロジー特性ならびに優れた彩色性を提供するキナクリドン顔料に対するニーズが残っている。さらには、多量の危険な濃縮酸、すなわち、環境的に好ましくない有機溶媒の使用を要しないようなキナクリドン顔料を製造する方法の必要性が残る。

20

【 0 0 0 6 】

【課題を解決するための手段】

要するに、本発明は、小さな粒径を有し、合成されたままで顔料として使用するのに適した直鎖状キナクリドン類を製造するための方法であって、大過剰の濃縮酸(酸ペースト化の場合)、有機溶媒処理、または粒径をさらに減じるための予備粉碎の使用を含むさらなるコンディショニング工程を要しない、水ベースの方法に関する。具体的には、本発明の水性方法は、

( A ) ( a ) 非置換または置換された 2 , 5 - ジアリールアミノ - 3 , 6 - ジヒドロテレフタル酸; および ( b ) 成分 ( a ) 1 重量部あたり約 3 ~ 約 1 0 重量部のポリリン酸; を含有する反応混合物を約 1 2 5 を超える温度に加熱して、溶融体を形成する工程; と、  
( B ) ( A ) から得られた溶融体を、成分 ( a ) の重量を基準にして約 1 ~ 約 3 0 重量% の濃硫酸により、一般には約 6 0 ~ 約 1 5 0 で、一般には約 5 ~ 約 6 0 分間処理して、反応混合物を形成する工程; と、  
( C ) ( B ) の反応混合物を、成分 ( a ) の重量を基準にして約 1 0 ~ 約 3 0 重量部の、キナクリドンが実質的に不溶である液体に、約 3 0 ~ 約 1 0 0 で浸漬する工程; と、  
( D ) 得られたキナクリドンを回収する工程と、を含む。

30

【 0 0 0 7 】

【発明の実施の形態】

本発明の方法は、キナクリドン形成の閉環、すなわち環化工程への顔料添加物(またはその前駆体)の導入に頼らない。代わりに、環化工程から得られる溶融体を少量の濃硫酸で処理する。この処理が、「浸漬」および「回収」の中でのキナクリドン結晶の成長を効果的に抑制し、顔料グレードキナクリドンの直接合成を可能にすることがわかった。

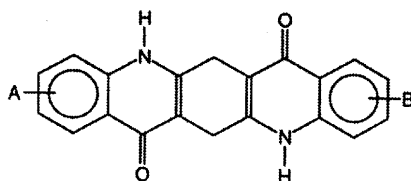
40

【 0 0 0 8 】

式

【 0 0 0 9 】

【化 2 】



## 【 0 0 1 0 】

(式中、AおよびBは、それぞれ独立して、H、F、Cl、 $C_1 \sim C_3$ アルキルおよび $C_1 \sim C_3$ アルコキシから選択される置換基を表す)

の直鎖状キナクリドン類の非置換および置換された誘導体が、2, 5 - ジアリールアミノ - 3, 6 - ジヒドロテレフタル酸を、脱水剤、たとえばポリリン酸の存在下で加熱することによる、2, 5 - ジアリールアミノ - 3, 6 - ジヒドロテレフタル酸の環化を介して製造される。この環化工程は、粗キナクリドンを溶融体の形態で与える。

10

## 【 0 0 1 1 】

適当な2, 5 - ジアリールアミノ - 3, 6 - ジヒドロテレフタル酸は周知であり、たとえば、第一級芳香族アミン類、たとえばアニリンから誘導されるもの(たとえば2, 5 - ジアニリノ - 3, 6 - ジヒドロテレフタル酸)、o - 、m - およびp - トルイジンから誘導されるもの(たとえば2, 5 - ジトルイジノ - 3, 6 - ジヒドロテレフタル酸)、ならびに種々のキシリジン類、 - および - ナフチルアミン、エチル、プロピルおよびブチルアニン類およびアミン部分に付いた芳香族性炭素構造を有する他の芳香族アミン類から誘導されるもの; アルコキシ置換第一級芳香族アミン類、たとえばo - 、m - およびp - アニシジンから誘導されるもの; ならびにハロゲン置換第一級芳香族アミン、たとえばo - 、m - およびp - クロロアニリン、p - プロモアニリン、p - ヨードアニリン、p - フルオロアニリン、ジクロロ - 、ジプロモ - 、ジヨードおよびジフルオロアニリンから誘導されるもの、およびトルイジン、キシリジン、ナフチルアミンなどに対応するハロゲン置換誘導体から誘導されるものを含む。このような2, 5 - ジアリールアミノ - 3, 6 - ジヒドロテレフタル酸は、対応する非置換または置換されたキナクリドンを形成するために個々に使用することもできるし、あるいは対応する非置換および置換されたキナクリドンまたは2種以上の置換されたキナクリドン類の固溶体または混合結晶を得るために混合して使用することもできる。

20

30

## 【 0 0 1 2 】

少なくとも1種の非置換および/または置換された2, 5 - ジアリールアミノ - 3, 6 - ジヒドロテレフタル酸が、非置換または置換された2, 5 - ジアニリノ - 3, 6 - ジヒドロテレフタル酸、非置換または置換された2, 5 - ジトルイジノ - 3, 6 - ジヒドロテレフタル酸もしくはそれらの混合物であることが2, 5 - ジアリールアミノ - 3, 6 - ジヒドロテレフタル酸として好ましい。

## 【 0 0 1 3 】

脱水剤、すなわち閉環剤は、好ましくは、オルトリン酸( $H_3PO_4$ )当量の少なくとも約105%を供給するそのポリリン酸である。使用に適した市販のポリリン酸は、約83%  $P_2O_5$ の $H_3PO_4$ 当量または約115%  $H_3PO_4$ の当量を有し、20 で約2.060の比重を有することができ、そして、たとえば、およそ、オルトリン酸5.7%、ピロリン酸21.4%、三リン酸18.0%、四リン酸13.4%、五リン酸11.4%、六リン酸9.6%、七リン酸7.1%および九リン酸以上のリン酸6.5%を含有することができる。オルトリン酸以外の酸を高い割合で含有し、したがって、120%もの多さの $H_3PO_4$ を分解する他のポリリン酸類もまた、本方法における使用に適している。このような物質を通常の $H_3PO_4$ (85%)で希釈して、混合物の $H_3PO_4$ 含量を約105%から約115%の間の所望の値に減じてよい。ポリリン酸の酸メチルエステルの当量を脱水剤として使用してもよい。

40

## 【 0 0 1 4 】

ポリリン酸と2, 5 - ジアリールアミノ - 3, 6 - ジヒドロテレフタル酸反応体との重量

50

比は、一般には、約 3 : 1 ~ 約 10 : 1 であり、好ましくは約 4 : 1 である。3, 6 - ジヒドロテレフタル酸反応体と脱水 / 閉環剤とは、約 120 ~ 約 160 、好ましくは約 125 ~ 約 145 、もっとも好ましくは約 125 ~ 約 130 の温度まで、いっしょに、加熱されると、熔融体を形成する。

#### 【0015】

本発明によると、上述した環化工程から得られた熔融体を、少量の濃硫酸（従来の定義によると、U.S.P. 92.5%以上の濃度を有するが、大部分の市販形態では、約95% ~ 約98%の濃度を有している）により、たとえば約5 ~ 約60分間、好ましくは約5 ~ 約30分間、もっとも好ましくは約10 ~ 約30分間処理することにより、粉碎または溶媒処理なしで、減じられた粒径を有する非置換および置換されたキナクリドン誘導体を得ることができる。当量のアルキルスルホン酸： $\text{RSO}_3\text{H}$ （Rはメチル、エチルなど）を使用してもよい。濃硫酸（98%濃度基準）は、2, 5 - ジアリールアミノ - 3, 6 - ジヒドロテレフタル酸の重量を基準にして、約1 ~ 約30重量%、好ましくは約5 ~ 約15重量%、もっとも好ましくは約1 ~ 約10重量%の量で熔融体に加える。これは、当量または、より一般的には、過剰量の濃硫酸を使用する酸ペースト化とは対照的である。

#### 【0016】

そして、硫酸で処理した熔融体を、3, 6 - ジヒドロテレフタル酸の重量を基準にして約10 ~ 約30重量部、好ましくは約10 ~ 約20重量部、もっとも好ましくは約15 ~ 約20重量部の、キナクリドンが実質的に不溶である液体に漬ける。適当な浸漬液は、水および / または有機溶媒、たとえば水と混和可能な有機液体、たとえば $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ 脂肪族アルコール類（たとえばメタノール、エタノール、イソプロパノール、グリセロール、ジアセトンアルコール、ジエチレングリコール）；エステル類、ケトン類およびケトアルコール類、たとえばアセトン、メチルエチルケトンおよびジアセトンアルコール；アミド類、たとえばジメチルホルムアミドおよびジメチルアセトアミド；エーテル類、たとえばテトラヒドロフランおよびジオキサン；アルキレングリコール類およびトリオール類、たとえばエチレングリコールおよびグリセロール；脂肪族および芳香族炭化水素、およびそれらの誘導体、ならびに当該技術分野で公知の他の有機液体またはそれらの混合物；を含む。好ましくは、該有機溶媒は、アルコール類、エステル類、ケトン類、脂肪族および芳香族炭化水素、ならびにそれらの誘導体から選択される。浸漬液として水の使用がもっとも好ましい。「浸漬」ののち、キナクリドン顔料は、従来の手段によって、回収し、乾燥することができる。キナクリドン回収のための既知の方法は、たとえばろ過、遠心分離、マイクロフィルトレーションおよびデカンテーションを含む。

#### 【0017】

本方法を使用して合成することができる非置換および置換されたキナクリドンは、たとえば、非置換キナクリドン（「キナクリドン」）、2, 9 - ジクロロキナクリドン、2, 9 - ジフルオロキナクリドン、4, 11 - ジクロロキナクリドン、2, 9 - ジメチルキナクリドンおよび2, 9 - ジメトキシキナクリドンを含む。好ましくは、該キナクリドンは、非置換キナクリドン、2, 9 - ジメチルキナクリドンおよびキナクリドン / 2, 9 - ジメチルキナクリドン固溶体からなる群より選択される。2, 5 - ジアリールアミノ - 3, 6 - ジヒドロテレフタル酸反応体の混合物を使用することにより、本方法は、キナクリドン固溶体顔料、たとえばキナクリドン / 2, 9 - ジクロロキナクリドン、キナクリドン / 4, 11 - ジクロロキナクリドン、キナクリドン / 2, 9 - ジメチルキナクリドン、キナクリドン / 2, 9 - ジメトキシキナクリドン、または2, 9 - ジメチルキナクリドン / 2, 9 - ジメトキシキナクリドンの固溶体顔料を生成するために用いることができる。すべての場合で、合成は、さらなるコンディショニング工程なしで、直接、顔料として使用するのに適した小粒径生成物を生じさせる。

#### 【0018】

本発明の合成方法は、顔料グレードのキナクリドンを提供するが、場合によっては、該キナクリドンを合成後になおもコンディショニングして、顔料の特性（たとえば、着色力、透明度）を調節してもよい。場合によって実施するコンディショニング工程は、当該技術

10

20

30

40

50

分野で周知であるような粉碎、溶媒処理またはそれらの組み合わせを含むことができる。適当な粉碎法は、添加剤の存在もしくは非存在下で実施することができる乾式粉碎（たとえば砂うす粉碎、ボールミル粉碎）、または水もしくは有機溶媒中、添加物の存在もしくは非存在下での湿式粉碎（たとえばボールミル粉碎、ソルト・ニーディング）を含むことができる。溶媒処理は、たとえば本発明にしたがって形成された顔料の、適当な溶媒への分散体を、場合によっては添加物の存在下で加熱することによって実施することができる。適当な溶媒は、無機溶媒、たとえば水、または有機溶媒、たとえばアルコール類、エステル類、ケトン類、脂肪族および芳香族炭化水素、ならびにそれらの誘導体を含む。「コンディショニング」の中に存在させ得る添加物は、たとえば、当該技術分野で周知である分散剤または界面活性剤、ならびに凝集防止剤またはレオロジー改善剤、たとえばフタルイミドメチルキナクリドン、ピラゾイルメチルキナクリドン、イミダゾイルメチルキナクリドン、キナクリドンスルホン酸およびそれらの塩、たとえばアルミニウム塩または 1, 4 - ジケート - 3, 6 - ジフェニルピロール〔3, 4 - c〕ピロールスルホン酸およびそれらの塩を含む。このような凝集防止剤またはレオロジー改善剤は、最終顔料生成物の重量を基準にして、好ましくは 2 ~ 10 重量%、もっとも好ましくは 3 ~ 8 重量%の量で加えられる。

#### 【0019】

顔料の所望の最終用途に依存して、質感改善剤、たとえば炭素原子 18 個以上の脂肪酸、たとえばステアリン酸もしくはベヘン酸またはそれらのアミドもしくは金属塩、好ましくはカルシウムもしくはマグネシウム塩、ならびに可塑剤、ワックス、樹脂酸類、たとえばアビエチン酸もしくはその金属塩、コロホニウム (colophonium)、アルキルフェノール類または脂肪族アルコール類、たとえばステアリルアルコールもしくはビシナルジオール類、たとえばドデカンジオール - 1, 2、ならびに改質コロホニウム / マレエート (maleate) 樹脂もしくはフマル酸 / コロホニウム樹脂またはポリマー分散剤を加えることが有利であるかもしれない。このようは質感改善剤は、最終顔料生成物の重量を基準にして、好ましくは 0.1 ~ 30 重量%、もっとも好ましくは 2 ~ 15 重量%の量で加えられる。

#### 【0020】

本発明のキナクリドン顔料は、高分子量有機材料（プラスチック）、ガラス、セラミック製品、化粧品組成物、インク組成物、ならびに特にコーティング組成物および塗料に色を付与するための使用に適している。一般に、顔料は、効果的な着色量、たとえば着色される高分子量有機材料の重量を基準にして、たとえば 0.01 ~ 30 重量%、好ましくは 0.1 ~ 10 重量%で使用される。本発明のキナクリドン顔料はまた、透明且つ隠ぺい性の湿潤、着色、効果的且つ黒色の顔料、および透明で着色、効果的且つ黒色の光沢顔料（すなわち、金属酸化物被覆雲母に基づくもの）、ならびに金属顔料、小板形状の酸化鉄、黒鉛、硫化モリブデンおよび小板形状の有機顔料とともに混合した状態で、そのような目的に利用することができる。

#### 【0021】

本発明の塗料またはコーティング組成物は、上記キナクリドン顔料に混和された膜形成性ビヒクルを含むことができる。本発明のコーティング組成物の膜形成性ビヒクルは、特に限定的ではなく、本発明のコーティング組成物の使用目的に応じて、いかなる従来の樹脂を使用してもよい。適当な膜形成性ビヒクル樹脂の例は、合成樹脂、たとえばアクリル樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂と酢酸酪酸セルロース (CAB) との樹脂混合物、CAB - グラフトアクリル樹脂、アルキド樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ - 改質アルキド樹脂、フェノール樹脂など、ならびに種々の天然樹脂およびセルロース誘導体を含む。これらの膜形成性ビヒクル樹脂は、必要に応じて、単独で使用することもできるし、2 種以上の組み合わせとして使用することもできる。必要ならば、上記に挙げた膜形成性ビヒクル樹脂は、硬化剤、たとえばメラミン樹脂、イソシアネート化合物、ブロック構造をもつイソシアネート化合物、ポリアミン化合物などと組み合わせて使用される。

#### 【0022】

上述した膜形成性ビヒクル樹脂に加えて、場合によっては、有彩色金属フレーク顔料や他のタイプの色付き顔料を該組成物に加えてもよい。本発明のコーティング組成物は、必要に応じて、コーティング組成物に従来から使用されている種々の添加剤、たとえば表面コンディショニング剤、フィラー、ドライヤー、可塑剤、光安定剤、酸化防止剤などと混和し得る。

#### 【0023】

本発明のコーティング組成物の形態は、特に限定的ではなく、有機溶媒溶液、水溶液、粉末およびエマルジョンを含む。本発明のコーティング組成物の膜形成方法は、特に制限なく、室温での乾燥、ベーキングによる硬化および紫外線もしくは電子ビームの照射による硬化によって実施することができる。

10

#### 【0024】

本発明のコーティング組成物が有機溶媒溶液の形態であるとき、それに適した溶媒は、特に限定的ではなく、溶液タイプのコーティング組成物に従来から使用されている有機溶媒を含む。適当な有機溶媒の例は、芳香族炭化水素溶媒、たとえばトルエン、キシレンなど；オレフィン化合物；シクロオレフィン化合物；ナフサ類；アルコール類、たとえばメチル、エチル、イソプロピルおよびn-ブチルアルコール；ケトン類、たとえばメチルエチルケトンおよびメチルイソブチルケトン；エステル類、たとえば酢酸エチルおよび酢酸ブチル；塩素化炭化水素化合物、たとえば塩化メチレンおよびトリクロロエチレン；グリコールエーテル類、たとえばエチレングリコールモノエチルエーテルおよびエチレングリコールモノブチルエーテル；グリコールモノエーテルモノエステル類、たとえばエチレングリコールモノエチルエーテルアセテートおよびエチレングリコールモノエチルエーテルアセテートなどを含む。

20

#### 【0025】

本発明のコーティング組成物は、それぞれのタイプの従来のコーティング組成物の製造に使用されるいかなる方法によっても製造することができる。本発明のコーティング組成物は、特に制限なく、たとえば金属、木材、プラスチック、ガラス、セラミックなどを含むいかなる基材にも適用することができる。コーティング方法もまた、特に限定的ではなく、たとえばエア・スプレー・コーティング、エアレス・コーティング、静電コーティング、ローラコータ・コーティングなどを含む従来のコーティング法のいずれで実施してもよい。コーティング作業は、コーティングされる物品の使用目的に応じて、1コート法、2コート法などを使用して適用することができる。

30

#### 【0026】

本発明のインク組成物は、膜形成性材料と、上述したキナクリドン顔料を含む着色剤とを含む。特に制限なく、従来のインク組成物を形成するために使用されるすべての膜形成性材料を使用して、本発明のインク組成物を形成することができる。このような目的に適した膜形成性材料の例は、たとえば、合成樹脂、たとえばフェノール樹脂、アルキド樹脂、ポリアミド樹脂、アクリル樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂およびポリ塩化ビニル樹脂；天然樹脂、たとえばギルソナイト（Gilsonite）、セルロース誘導体；ならびに植物油、たとえばあまに油、桐油および大豆油を含む。場合によっては、そのような膜形成性材料の2種以上を、インク組成物の使用目的に応じて組み合わせて使用してもよい。

40

#### 【0027】

上述の膜形成性材料に加えて、場合によっては、必要に応じて、有彩色金属フレーク顔料や他の有色顔料を加えてもよい。本発明のインク組成物は、必要に応じて、インク組成物に従来から使用されている種々の添加剤、たとえばワックス、可塑剤、分散剤などを混和し得る。さらには、本発明インク組成物の形態は特に限定的ではなく、有機溶媒溶液、水溶液および水性エマルジョンを含む。

#### 【0028】

本発明のインク組成物が有機溶媒溶液の形態にあるとき、特に制限なく、従来の溶液タイプのインク組成物で使用されているものから選択されるような種々の有機溶媒をそのために使用することができる。適当な有機溶媒の例は、たとえば、芳香族炭化水素溶媒、たと

50

えばトルエンおよびキシレン；オレフィン化合物；シクロオレフィン化合物；ナフサ類；アルコール類、たとえばメチル、エチル、イソプロピルおよびn-ブチルアルコール；ケトン類、たとえばメチルエチルケトンおよびメチルイソブチルケトン；エステル類、たとえば酢酸エチルおよび酪酸ブチル；塩素化炭化水素化合物、たとえば塩化メチレンおよびトリクロロエチレングリコール；エーテル類、たとえばエチレングリコールモノエチルエーテルおよびエチレングリコールモノブチルエーテル；グリコールモノエーテルモノエステル類、たとえばエチレングリコールモノエチルエーテルアセテートおよびエチレングリコールモノエチルエーテルアセテートなどを含む。

#### 【0029】

本発明のインク組成物は、それぞれのタイプの従来のインク組成物を形成するための従来の技術の製造に使用されるいかなる方法によっても製造することができる。本発明のインク組成物は、いかなる従来の手段での印刷作業、たとえばスクリーン印刷、グラビア印刷、ブロンズ印刷、フレキソ印刷、オフセット印刷およびインクジェット印刷に使用することができる。

#### 【0030】

本発明による着色された高分子量材料（ $10^5 \sim 10^7 \text{g/mol}$ 以上の重量平均分子量（ $M_w$ ）を有する）または成形材料は、着色剤として、上述したキナクリドン顔料を含有する。本発明の成形化合物の主要成分を構成するプラスチック樹脂は特に限定的ではなく、成形物品を成形するための従来技術で従来から使用されているいかなるプラスチック樹脂を使用することもできる。そのようなプラスチック樹脂の例は、ポリ塩化ビニル樹脂、可塑化ポリ塩化ビニル樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ABS樹脂、フェノール樹脂、ポリアミド樹脂、アルキド樹脂、ウレタン樹脂、メラミン樹脂などを含む。

#### 【0031】

場合によっては、本発明の成形化合物のプラスチック樹脂を、有彩色金属フレーク顔料および/または他のタイプの他の有色顔料と混和して、審美的な着色効果をさらに高めることができる。本発明のプラスチック樹脂の成形化合物はまた、場合によっては、従来技術のプラスチック樹脂ベースの成形化合物にて従来から使用されている種々のフィラーや他の添加剤を含むことができる。本発明の成形化合物から、既知の方法、たとえば押出し成形や射出成形によって種々の形態の成形物を製造することができる。

#### 【0032】

##### 【実施例】

以下、本発明をさらに詳細に説明するため、例を記載する。これらの例は、本発明の範囲をいかなるふうにも限定するものではない。以下の例において、回折角は、RIGAKU GEIGER FLEXディフラクトメーター、タイプ：D/Max II v BXで計測した。

#### 【0033】

##### 例 1

##### （A）閉環

2, 5-ジアニリノテレフタル酸100gを、攪拌しながら、80～90℃で、115～119%  $P_2O_5$ を含有するポリリン酸400gに導入し、この混合物を125℃で1時間加熱した。その間に、閉環が起こって、対応するキナクリドンが形成された。

#### 【0034】

##### （B）スルホン化工程

濃硫酸（98%）1gを（A）の反応混合物に加え、得られたスラリーを125℃で0.5時間加熱した。

#### 【0035】

##### （C）加水分解

次に、（B）の反応混合物を、激しく攪拌しながら、60℃の水1000gに浸漬した。この工程で、温度が80℃に上昇した。該混合物を、60～80℃で0.5～1時間攪拌したのち、粗顔料をろ別し、中性になるまで洗浄した。

#### 【0036】

非常に小さな粒径を有する純度 98% の粗キナクリドン ( 相 ) 560 g を得た。得られた 相キナクリドン顔料は、6.037 (  $1/2 = 1.261$  )、14.013、25.87、27.19、27 の回折角を示した。1.261 という高い  $1/2$  値は、合成生成物が小さな粒径を有していることを示している。

【0037】

例 2

( A ) 閉環

2, 5 - ジアニリノテレフタル酸 100 g を、攪拌しながら、80 ~ 90 ° で、115 ~ 119%  $P_2O_5$  を含有するポリリン酸 400 g に導入し、この混合物を、125 ° で 1 時間加熱した。その間に、閉環が起こって、対応するキナクリドンが形成された。

10

【0038】

( B ) スルホン化工程

濃硫酸 1.5 g を ( A ) の反応混合物に加え、得られたスラリーを 125 ° で 0.5 時間加熱した。

【0039】

( C ) 加水分解

次に、( B ) の反応混合物を、激しく攪拌しながら、60 ° の水 1500 g に浸漬した。この工程で、温度が 75 ° に上昇した。該混合物を、60 ~ 75 ° で 0.5 ~ 1 時間攪拌したのち、粗顔料をろ別し、中性になるまで洗浄した。

【0040】

20

非常に小さな粒径を有する純度 98% の粗キナクリドン ( 相 ) 558 g を得た。得られた 相キナクリドン顔料は、6.037 (  $1/2 = 1.32$  )、14.013、25.87、27.19、27.185 の回折角を示した。1.32 という高い  $1/2$  値は、合成生成物が小さな粒径を有していることを示している。

【0041】

例 3

( A ) 閉環

2, 5 - ジアニリノテレフタル酸 100 g を、攪拌しながら、80 ~ 90 ° で、115 ~ 119%  $P_2O_5$  を含有するポリリン酸 400 g に導入し、この混合物を 125 ° で 1 時間加熱した。その間に、閉環が起こって、対応するキナクリドンが形成された。

30

【0042】

( B ) スルホン化工程

濃硫酸 2 g を ( A ) の反応混合物に加え、得られたスラリーを 125 ° で 0.5 時間加熱した。

【0043】

( C ) 加水分解

次に、( B ) の反応混合物を、激しく攪拌しながら、60 ° の水 2000 g に浸漬した。この工程で、温度が 70 ° に上昇した。該混合物を 60 ~ 70 ° で 0.5 ~ 1 時間攪拌したのち、粗顔料をろ別し、中性になるまで洗浄した。

【0044】

40

非常に小さな粒径を有する純度 98% の粗キナクリドン ( 相 ) 558 g を得た。この 相キナクリドン顔料は、6.037 (  $1/2 = 1.41$  )、14.013、25.87、27.19、27.185 の回折角を示した。1.41 という高い  $1/2$  値は、合成生成物が小さな粒径を有していることを示している。

【0045】

例 4

( A ) 閉環

2, 5 - ジアニリノテレフタル酸 100 g を、攪拌しながら、80 ~ 90 ° で、115 ~ 119%  $P_2O_5$  を含有するポリリン酸 400 g に導入し、この混合物を 125 ° で 1 時間加熱した。その間に、閉環が起こって、対応するキナクリドンが形成された。

50

## 【 0 0 4 6 】

## ( B ) スルホン化工程

濃硫酸 1 0 g を ( A ) の反応混合物に加え、得られたスラリーを 1 2 5 で 5 分間加熱した。

## 【 0 0 4 7 】

## ( C ) 加水分解

次に、( B ) の反応混合物を、激しく攪拌しながら、6 0 の水 2 0 0 0 g に浸漬した。この工程で、温度が 7 0 に上昇した。該混合物を 6 0 ~ 7 0 で 0 . 5 ~ 1 時間攪拌したのち、粗顔料をろ別し、中性になるまで洗浄した。

## 【 0 0 4 8 】

非常に小さな粒径を有する純度 9 8 % の粗キナクリドン ( 相 ) 5 5 8 g を得た。この相キナクリドン顔料は、6 . 0 3 7 (  $1 / 2 = 1 . 3 8$  )、1 4 . 0 1 3、2 5 . 8 7、2 7 . 1 9、2 7 . 1 8 5 の回折角を示した。1 . 3 8 という高い  $1 / 2$  値は、合成生成物が小さな粒径を有していることを示している。

10

## 【 0 0 4 9 】

## 例 5

## ( A ) 閉環

2 , 5 - ジアニリノテレフタル酸 1 0 0 g を、攪拌しながら、8 0 ~ 9 0 で、1 1 5 ~ 1 1 9 %  $P_2O_5$  を含有するポリリン酸 4 0 0 g に導入し、この混合物を 1 2 5 で 1 時間加熱した。その間に、閉環が起こって、対応するキナクリドンが形成された。

20

## 【 0 0 5 0 】

## ( B ) スルホン化工程

濃硫酸 5 g を ( A ) の反応混合物に加え、得られたスラリーを 1 2 5 で 5 分間加熱した。

## 【 0 0 5 1 】

## ( C ) 加水分解

次に、( B ) の反応混合物を、激しく攪拌しながら、6 0 の水 1 0 0 0 g に浸漬した。この工程で、温度が 8 0 に上昇した。該混合物を 6 0 ~ 8 0 で 0 . 5 ~ 1 時間攪拌したのち、粗顔料をろ別し、中性になるまで洗浄した。

## 【 0 0 5 2 】

非常に小さな粒径を有する純度 9 8 % の粗キナクリドン ( 相 ) 5 5 8 g を得た。この相キナクリドン顔料は、6 . 0 3 7 (  $1 / 2 = 1 . 4 8$  )、1 4 . 0 1 3、2 5 . 8 7、2 7 . 1 9、2 7 . 1 8 5 の回折角を示した。1 . 4 8 という高い  $1 / 2$  値は、合成生成物が小さな粒径を有していることを示している。

30

## 【 0 0 5 3 】

## 例 6

## ( A ) 閉環

2 , 5 - ジ ( トルイジノ ) テレフタル酸 1 0 0 g を、攪拌しながら、8 0 ~ 9 0 で、1 1 5 %  $P_2O_5$  を含有するポリリン酸 4 0 0 g に導入し、この混合物を 1 2 5 で 1 時間加熱した。その間に、閉環が起こって、対応するキナクリドンが形成された。

40

## 【 0 0 5 4 】

## ( B ) スルホン化工程

濃硫酸 1 g を ( A ) の反応混合物に加えた。得られたスラリーを 1 2 5 で 0 . 5 時間攪拌した。

## 【 0 0 5 5 】

## ( C ) 加水分解

次に、( B ) の反応混合物を、激しく攪拌しながら、6 0 ~ 8 0 の水 2 0 0 0 g に浸漬した。この工程で、温度が 7 0 に上昇した。該混合物を 6 0 ~ 7 0 で 1 時間攪拌したのち、粗生成物をろ別し、中性になるまで温水 ( 6 0 ) で洗浄した。該湿潤プレスケーキは、乾燥させることもできるし、また特定の用途のためのものであるとして使用するこ

50

ともできる。2, 9 - ジメチルキナクリドン生成物をマゼンタ色の顔料として得た。この顔料は、5.39 ( $1/2 = 1.191$ )、10.68、14.05、26.89の回折角を示した。1.261という高い  $1/2$  値は、合成生成物が小さな粒径を有していることを示している。

【0056】

例 7

(A) 閉環

2, 5 - ジ(トリイジノ)テレフタル酸 100 g を、攪拌しながら、80 ~ 90 ° で、11.5%  $P_2O_5$  を含有するポリリン酸 400 g に導入し、この混合物を 125 ° で 1 時間加熱した。その間に、閉環が起こって、対応するキナクリドンが形成された。

10

【0057】

(B) スルホン化工程

濃硫酸 10 g を (A) の反応混合物に加えた。得られたスラリーを 125 ° で 0.5 時間攪拌した。

【0058】

(C) 加水分解

次に、(B) の反応混合物を、激しく攪拌しながら、60 ~ 80 ° の水 2000 g に浸漬した。この工程で、温度が 70 ° に上昇した。該混合物を 60 ~ 70 ° で 1 時間攪拌したのち、粗生成物をろ別し、中性になるまで温水 (60 °) で洗浄した。得られた湿潤プレスケーキは、乾燥させることもできるし、また特定の用途のためのものであるとして使用することもできる。2, 9 - ジメチルキナクリドン生成物をマゼンタ色の顔料として得た。この顔料は、5.39 ( $1/2 = 1.23$ )、10.68、14.05、26.89の回折角を示した。1.23 という高い  $1/2$  値は、合成生成物が小さな粒径を有していることを示している。

20

【0059】

例 8

(A) 閉環

2, 5 - ジアニリノテレフタル酸 30 g および 2, 5 - ジ(トリイジノ)テレフタル酸 30 g を、攪拌しながら、70 ~ 80 ° で、11.5%  $P_2O_5$  を含有するポリリン酸 300 g に導入し、この混合物を 125 ° で 2 時間加熱した。その間に、閉環が起こって、対応するキナクリドン類の固溶体が形成された。

30

【0060】

(B) スルホン化工程

濃硫酸 1 g を (A) の反応混合物に加えた。得られたスラリーを 90 ° で 5 分間攪拌した。

【0061】

(C) 加水分解

次に、(B) の反応混合物を、激しく攪拌しながら、60 ~ 80 ° の水 2000 g に浸漬した。この工程で、温度が 70 ° に上昇した。混合物を 60 ~ 70 ° で 1 時間攪拌したのち、粗生成物をろ別し、中性になるまで温水 (60 °) で洗浄した。得られた湿潤プレスケーキは、乾燥させることもできるし、また特定の用途のためのものであるとして使用することもできる。キナクリドン / 2, 9 - ジメチルキナクリドン生成物の固溶体をマゼンタ色の顔料として得た。この顔料は、1.211 の  $1/2$  値を示し、これは、合成生成物が小さな粒径を有していることを示している。

40

---

フロントページの続き

審査官 上村 直子

(56)参考文献 特公昭47-007705(JP,B1)  
特開平09-110867(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C09B 48/00  
C09B 67/20  
CAplus(STN)  
REGISTRY(STN)