

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3712751号

(P3712751)

(45) 発行日 平成17年11月2日(2005.11.2)

(24) 登録日 平成17年8月26日(2005.8.26)

(51) Int.Cl.⁷

F I

C O 9 B 67/22

C O 9 B 67/22

Z

// C O 9 B 48/00

C O 9 B 48/00

Z

C O 9 B 57/00

C O 9 B 57/00

Z

請求項の数 6 (全 34 頁)

(21) 出願番号 特願平6-287690
 (22) 出願日 平成6年11月22日(1994.11.22)
 (65) 公開番号 特開平7-196939
 (43) 公開日 平成7年8月1日(1995.8.1)
 審査請求日 平成13年11月13日(2001.11.13)
 (31) 優先権主張番号 03477/93-6
 (32) 優先日 平成5年11月22日(1993.11.22)
 (33) 優先権主張国 スイス(CH)

(73) 特許権者 396023948
 チバ スペシャルティ ケミカルズ ホー
 ルディング インコーポレーテッド
 Ciba Specialty Chem
 icals Holding Inc.
 スイス国, 4057 バーゼル, クリベツ
 クシュラーセ 141
 (74) 代理人 100064447
 弁理士 岡部 正夫
 (74) 代理人 100085176
 弁理士 加藤 伸晃
 (74) 代理人 100106703
 弁理士 産形 和央
 (74) 代理人 100096943
 弁理士 臼井 伸一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 相乗作用顔料混合物の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

キナクリドン、アントラキノ、ペリレン、インジゴ、キノフタロン、イソインドリノン、イソインドリン、ジオキサジン、フタロシアニン、ジケトピロロピロール及びアゾ系列からなる群から選択された少なくとも2種の顔料から構成され且つその選択されたもののうち少なくとも一種はキナクリドン若しくはジケトピロロピロール顔料であり、且つ単独顔料のX線回折パターンの和からは異なった線によって特徴付けられたX線回折パターンを有する、顔料の混合物の製造方法において、式(I)



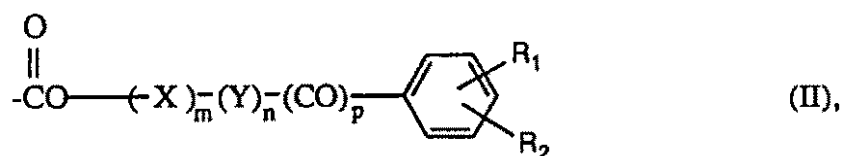
{式中、

xは1乃至4の整数、

Aはキナクリドン、アントラキノ、ペリレン、インジゴ、キノフタロン、イソインドリノン、イソインドリン、ジオキサジン、フタロシアニン、ジケトピロロピロールまたはアゾ系列の発色団の残基であり、これら残基は好ましくは少なくとも1つの直接隣接するまたは共役のカルボニル基でBに結合したx個のN原子を含有し、

Bは下記式の基であり、そしてxが2、3または4の場合には、さらに1、2または3個の水素原子でもありうる、

【化 1】



[式 II、 III、 IV において、

m、n、p は互いに独立的に 0 または 1 の数である、

X は $\text{C}_1 - \text{C}_{14}$ アルキレンまたは $\text{C}_2 - \text{C}_8$ アルケニレン、Y は $-\text{V}-(\text{CH}_2)_q-$ の基、Z は $-\text{V}-(\text{CH}_2)_r-$ の基、V は $\text{C}_3 - \text{C}_6$ シクロアルキレン、

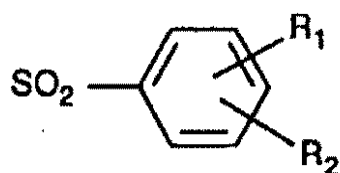
q は 1 乃至 6 の整数、

r は 0 乃至 6 の整数であり、

R_1 と R_2 は互いに独立的に水素、 $\text{C}_1 - \text{C}_6$ アルキル、 $\text{C}_1 - \text{C}_4$ アルコキシ、ハロゲン、 CN 、 NO_2 、未置換のフェニル又はフェノキシ、または $\text{C}_1 - \text{C}_4$ アルキル、 $\text{C}_1 - \text{C}_4$ アルコキシまたはハロゲンによって置換されたフェニルまたはフェノキシ、

Q は水素、 CN 、 $\text{Si}(\text{R}_1)_3$ 、基 $\text{C}(\text{R}_5)(\text{R}_6)(\text{R}_7)$ (ここで、 R_5 、 R_6 、 R_7 は互いに独立的に水素またはハロゲンであり、そして R_5 、 R_6 、 R_7 のうちの少なくとも 1 つはハロゲンである)、式

【化 2】



(式中、 R_1 と R_2 は上記した意味を有する) の基、基 $\text{SO}_2 \text{R}_8$ または SR_8 (ここで、 R_8 は $\text{C}_1 - \text{C}_4$ アルキルである)、基 $\text{CH}(\text{R}_9)_2$ (ここで R_9 は未置換フェニルまたは $\text{C}_1 - \text{C}_4$ アルキル、 $\text{C}_1 - \text{C}_4$ アルコキシまたはハロゲンによって置換されたフェニルである)、または式

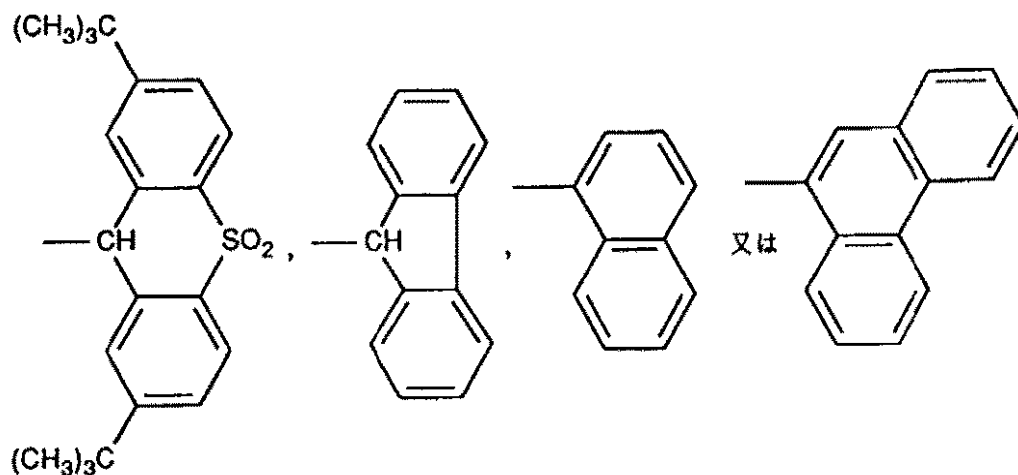
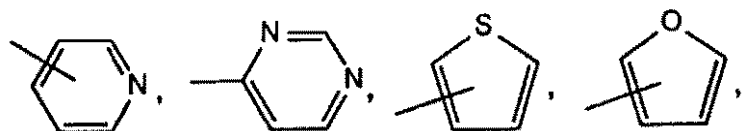
10

20

30

40

【化 3】



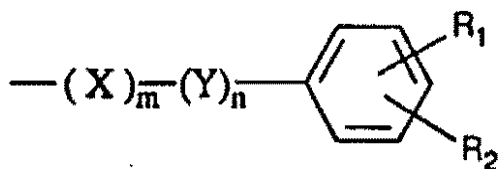
10

20

の基であり、

R_3 と R_4 は互いに独立的に水素、 $C_1 - C_{18}$ アルキルまたは式

【化 4】



(式中、 X 、 Y 、 R_1 、 R_2 、 m 、 n は上記の意味を有する)の基であるか、または R_3 と R_4 はそれらが結合している窒素原子と一緒にピロリジニル基、ピペリジニル基またはモルホリニル基を形成する] }の少なくとも2種の化合物であり且つその少なくとも一種の化合物を構成するA部分はキナクリドン発色団またはジケトピロロピロール発色団である少なくとも2種の化合物を粉末形状で通常の方法で混合し、そしてその混合物を有機溶剤に溶解するかまたは最初個々の成分を有機溶剤に溶解し、そしてそれら溶液を混合し、次いで該溶解した混合物から熱処理、光分解処理または化学処理によって式



(式中、 A と x は上記の意味を有する)の対応する顔料からなる顔料混合物を沈殿することを特徴とする方法。

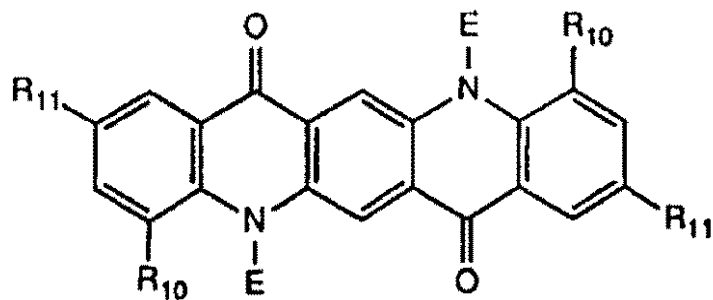
【請求項 2】

上記顔料を構成するキナクリドン及びジケトピロロピロール顔料は下記の群から選択される請求項1記載の方法：

(b) 式

40

【化 5】

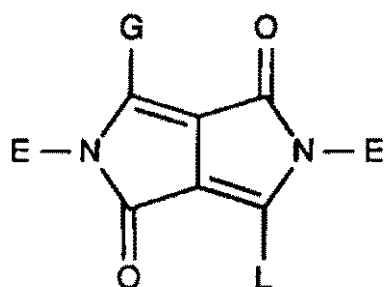


(VIII)

10

(式中、
 R_{10} と R_{11} は互いに独立的に水素、ハロゲン、 $C_1 - C_{18}$ アルキル、 $C_1 - C_4$ アルコキシまたはフェニルである) のキナクリドン、及び
 (i) 式

【化 6】

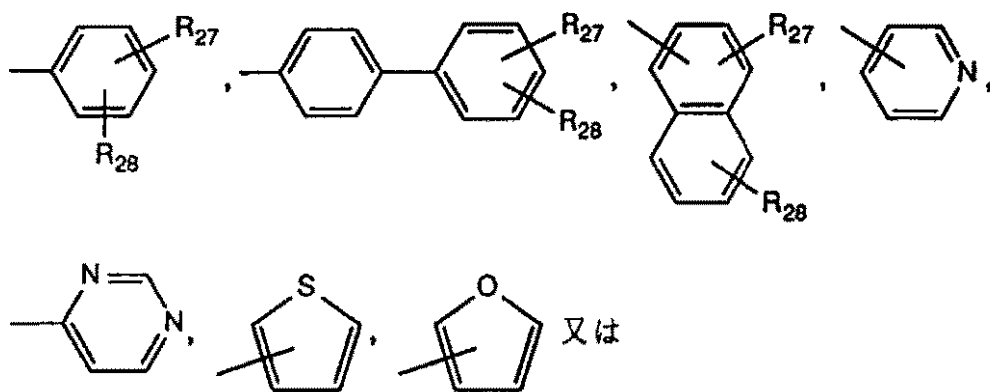


(XVII)

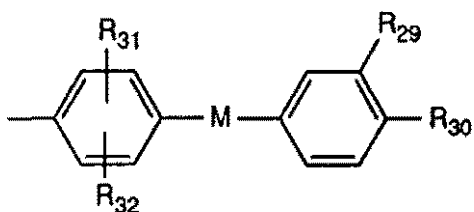
20

[式中、
 G と L は互いに独立的に式

【化 7】



30

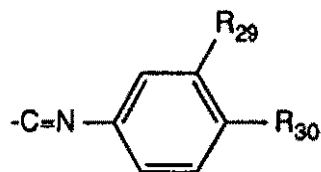


40

(式中、
 R_{27} と R_{28} は互いに独立的に水素、ハロゲン、 $C_1 - C_{18}$ アルキル、 $C_1 - C_{18}$ アルコキシ、 $C_1 - C_{18}$ アルキルメルカプト、 $C_1 - C_{18}$ アルキルアミノ、 $-CN$ 、 $-NO_2$ 、フェニル、トリフルオロメチル、 $C_5 - C_6$ シクロアルキル、 $-C=N-(C_1 - C_{18} \text{ アルキル})$ 、式

50

【化 8】



の基、イミダゾリル、ピラゾリル、トリアゾリル、ピペラジニル、ピロリル、オキサゾリル、ベンゾオキサゾリル、ベンゾチアゾリル、ベンゾイミダゾリル、モルホリニル、ピペリジニルまたはピロリジニル、

Mは $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{N}-$ 、 $-\text{N}=\text{N}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、または $-\text{NR}_{33}-$ 、

R_{29} と R_{30} は互いに独立的に水素、ハロゲン、 C_1-C_6 アルキル、 C_1-C_{18} アルコキシまたは $-\text{CN}$ 、

R_{31} と R_{32} は互いに独立的に水素、ハロゲンまたは C_1-C_6 アルキル、

R_{33} は水素または C_1-C_6 アルキルである)の基である]のピロロ[3,4-c]ピロール、

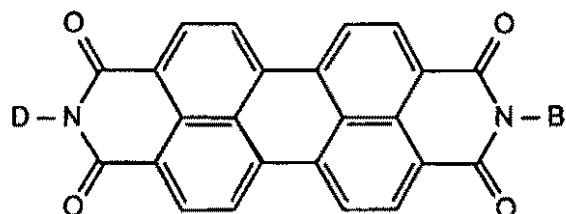
上記各式においてEは水素またはBである、ただし少なくとも1つのEは少なくとも1つの基BでありそしてBは上記の意味を有する。

【請求項 3】

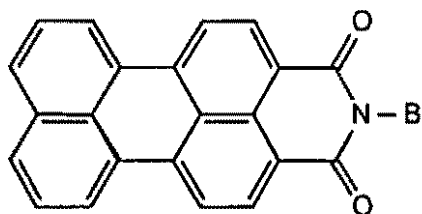
下記の群から選択された2種の異なる化合物を使用する請求項1または2の方法：

(a) 式

【化 9】



(VIIa) 又は



(VIIb)

(式中、

Dは水素、 C_1-C_6 アルキル、未置換またはハロゲン - または C_1-C_4 アルキル - 置換のフェニル、ベンジルまたはフェネチルであるか、またはBである)のペリレンカルボキシイミド、

(b) 式

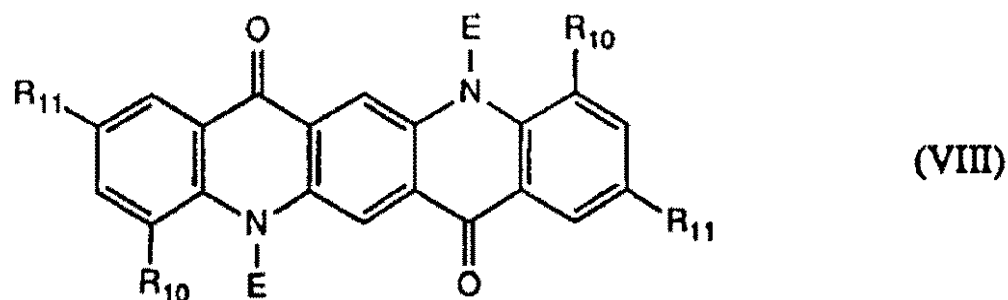
10

20

30

40

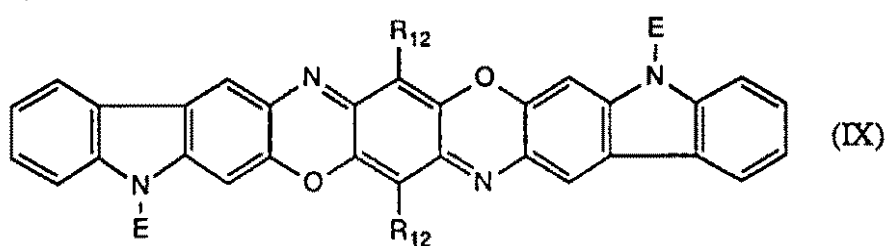
【化 1 0】



10

(式中、
 R_{10} と R_{11} は互いに独立的に水素、ハロゲン、 $C_1 - C_{18}$ アルキル、 $C_1 - C_4$ アルコキシまたはフェニルである) のキナクリドン、
 (c) 式

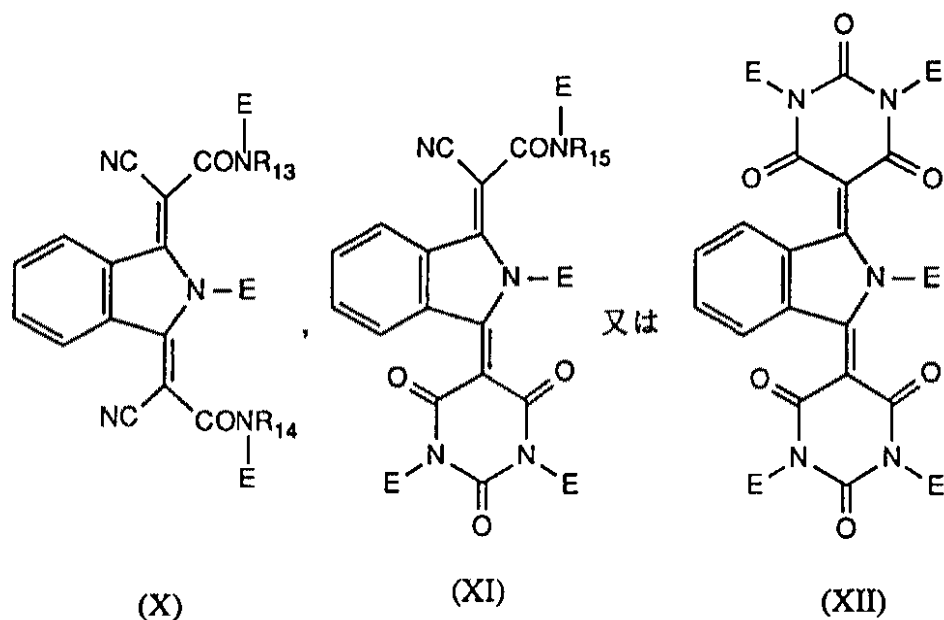
【化 1 1】



20

(式中、
 R_{12} は水素、ハロゲンまたは $C_1 - C_{18}$ アルキルである) のジオキサジン、
 (d) 式

【化 1 2】

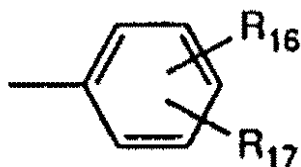


30

40

[式中、
 R_{13} は式

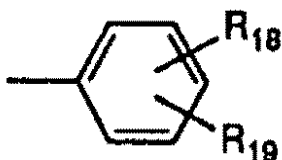
【化 1 3】



の基、

R_{14} は水素、 $C_1 - C_{18}$ アルキル、ベンジルまたは式

【化 1 4】



の基、

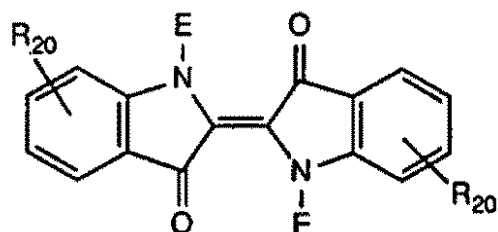
R_{15} は R_{13} と同じ意味を有する、

(ここで、 R_{16} 、 R_{17} 、 R_{18} 、 R_{19} は互いに独立的に水素、 $C_1 - C_{18}$ アルキル、 $C_1 - C_4$ アルコキシ、ハロゲンまたはトリフルオロメチルである)] のイソインド

リン、

(e) 式

【化 1 5】



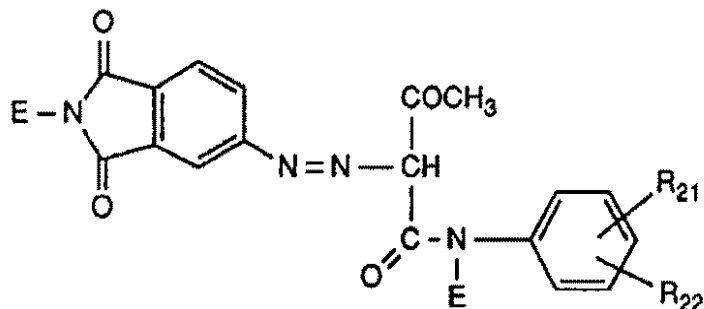
(XIII)

(式中、

R_{20} は水素、CN、 $C_1 - C_4$ アルキル、 $C_1 - C_4$ アルコキシまたはハロゲンである) のインジゴ誘導体、

(f) 式

【化 1 6】



(XIV)

(式中、

R_{21} と R_{22} は互いに独立的に水素、ハロゲン、 $C_1 - C_4$ アルキルまたは $C_1 - C_4$ アルコキシである) のアゾベンゾイミダゾロン、

(g) 式

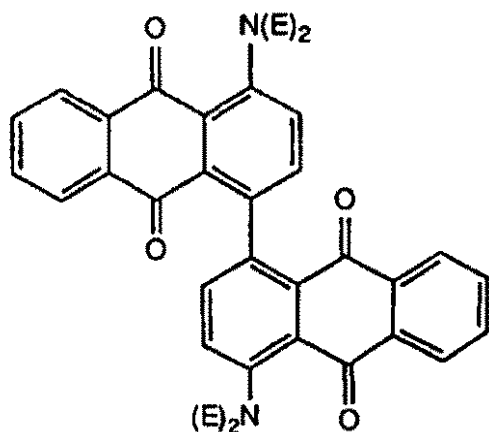
10

20

30

40

【化 17】



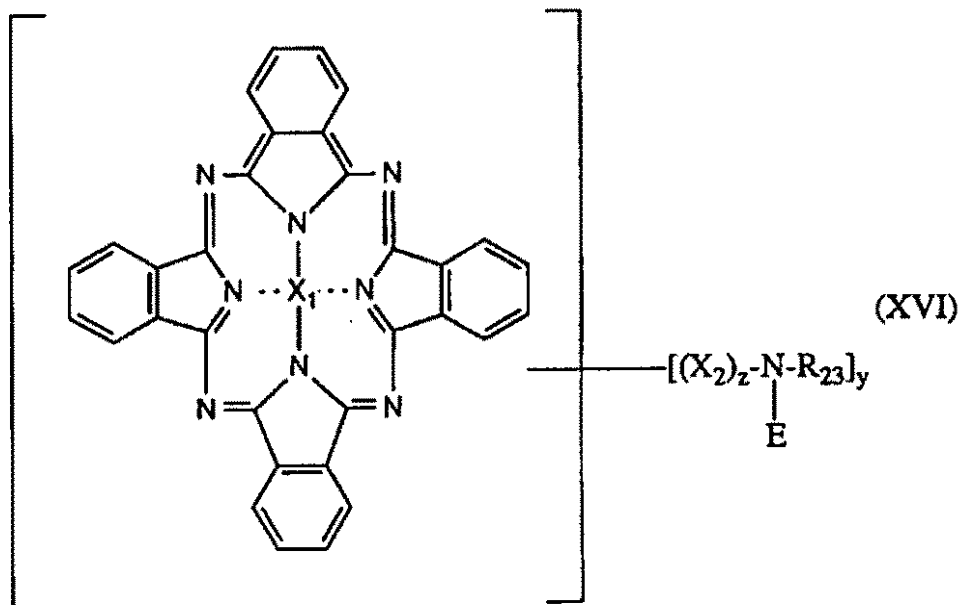
(XV)

10

のアントラキノイド化合物、

(h) 式

【化 18】



(XVI)

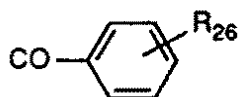
20

30

(式中、

 X_1 は H_2 、 Zn 、 Cu 、 Ni 、 Fe または V 、 X_2 は $-CH(R_{24})-$ または $-SO_2-$ 、 R_{23} は水素、 C_1-C_4 アルキル、 $-N(E)R_{24}$ 、 $-NHCO R_{25}$ 、 $-COR_{25}$ または

【化 19】

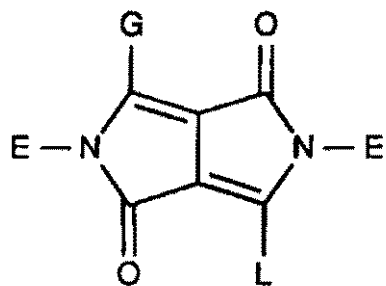


40

 R_{24} は水素または C_1-C_4 アルキル、 R_{25} は C_1-C_4 アルキル、 R_{26} は水素、ハロゲン、 C_1-C_4 アルキルまたは C_1-C_4 アルコキシ、 z は 0 または 1 の数、 y は 1 乃至 4 の整数である) のフタロシアニン、及び

(i) 式

【化 2 0】

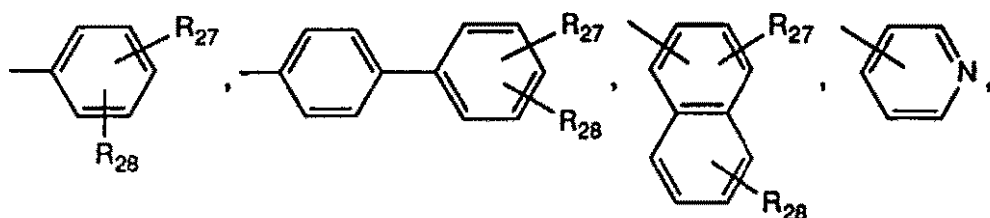


(XVII)

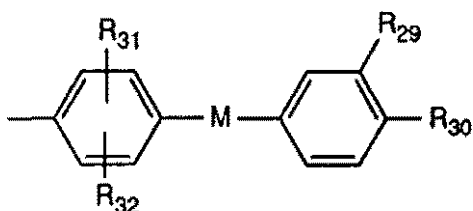
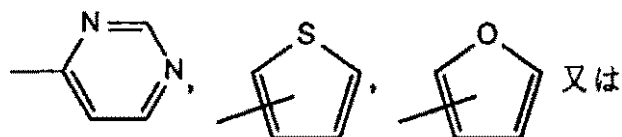
10

[式中、
G と L は互いに独立的に式

【化 2 1】



20

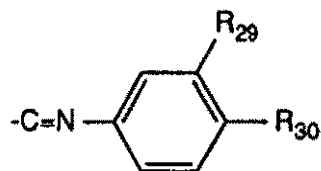


30

(式中、

R_{27} と R_{28} は互いに独立的に水素、ハロゲン、 $C_1 - C_{18}$ アルキル、 $C_1 - C_{18}$ アルコキシ、 $C_1 - C_{18}$ アルキルメルカプト、 $C_1 - C_{18}$ アルキルアミノ、 $-CN$ 、 $-NO_2$ 、フェニル、トリフルオロメチル、 $C_5 - C_6$ シクロアルキル、 $-C=N-(C_1 - C_{18} \text{ アルキル})$ 、式

【化 2 2】



40

の基、イミダゾリル、ピラゾリル、トリアゾリル、ピペラジニル、ピロリル、オキサゾリル、ベンゾオキサゾリル、ベンゾチアゾリル、ベンゾイミダゾリル、モルホリニル、ピペリジニルまたはピロリジニル、

M は $-CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-CH=N-$ 、 $-N=N-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、または $-NR_{33}-$ 、

R_{29} と R_{30} は互いに独立的に水素、ハロゲン、 $C_1 - C_6$ アルキル、 $C_1 - C_{18}$ アルコキシまたは $-CN$ 、

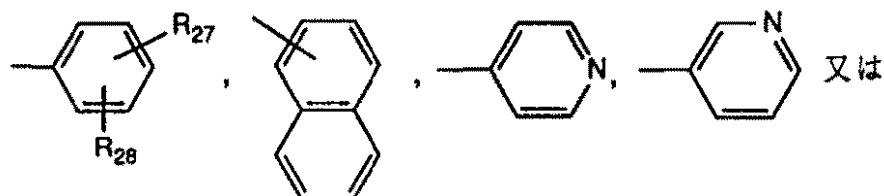
50

R_{31} と R_{32} は互いに独立的に水素、ハロゲンまたは $C_1 - C_6$ アルキル、
 R_{33} は水素または $C_1 - C_6$ アルキルである)の基である]のピロロ[3, 4-c]ピ
 ロール、
 上記各式において E は水素または B である、ただし少なくとも 1 つの E は少なくとも 1 つ
 の基 B でありそして B は上記の意味を有する。

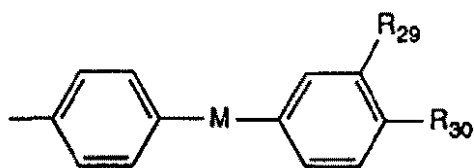
【請求項 4】

R_{10} と R_{11} が互いに独立的に水素、塩素またはメチルでありそして E が前記の意味
 を有する式 VIII のキナクリドン、および / または、
 G と L が同種でありかつ式

【化 2 3】



10



20

(式中、

R_{27} と R_{28} は互いに独立的に水素、塩素、臭素、 $C_1 - C_4$ アルキル、 $C_1 - C_6$ ア
 ルコキシ、 $C_1 - C_6$ アルキルアミノ、CN またはフェニル、
 M は $-O-$ 、 $-NR_{33}$ 、 $-N=N-$ または $-SO_2-$ 、
 R_{29} と R_{30} は水素、
 R_{33} は水素、メチルまたはエチル、
 E は上記の意味を有する)の基である式 XVII のピロロ[3, 4-c]ピロールを使用す
 る請求項 3 記載の方法。

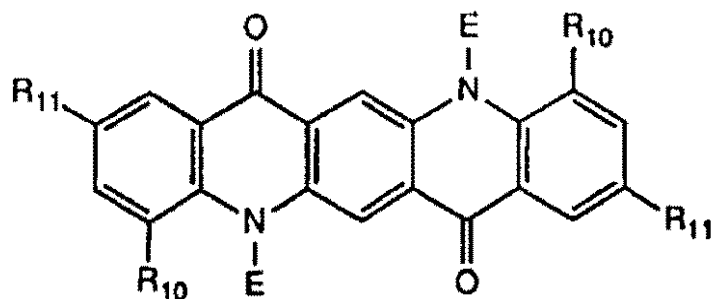
30

【請求項 5】

上記少なくとも 2 種の顔料が下記の群から選択される請求項 1 記載の方法：

(b) 式

【化 2 4】



(VIII)

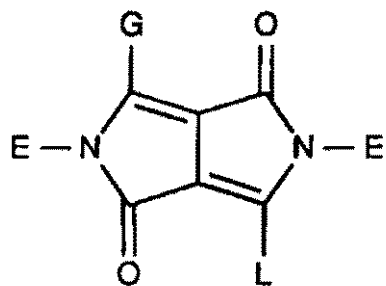
40

(式中、

R_{10} と R_{11} は互いに独立的に水素、ハロゲン、 $C_1 - C_{18}$ アルキル、 $C_1 - C_4$ ア
 ルコキシまたはフェニルである)のキナクリドン、及び

(i) 式

【化 2 5】

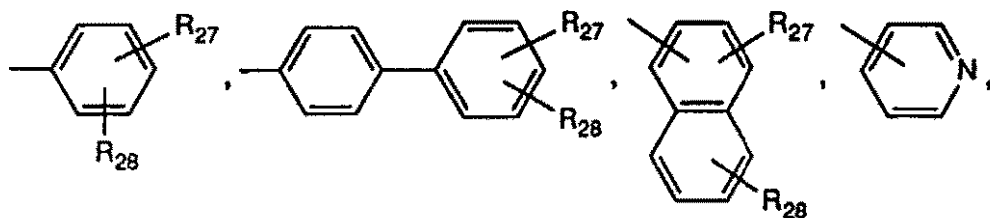


(XVII)

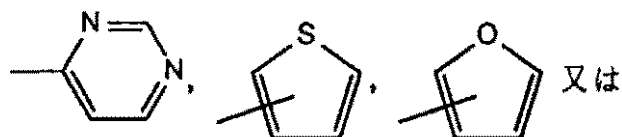
10

[式中、
G と L は互いに独立的に式

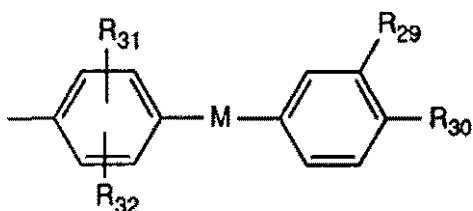
【化 2 6】



20



又は

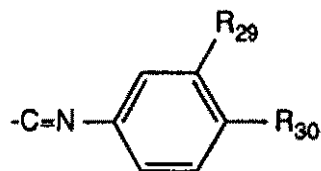


30

(式中、

R_{27} と R_{28} は互いに独立的に水素、ハロゲン、 $C_1 - C_{18}$ アルキル、 $C_1 - C_{18}$ アルコキシ、 $C_1 - C_{18}$ アルキルメルカプト、 $C_1 - C_{18}$ アルキルアミノ、 $-CN$ 、 $-NO_2$ 、フェニル、トリフルオロメチル、 $C_5 - C_6$ シクロアルキル、 $-C=N-(C_1 - C_{18} \text{ アルキル})$ 、式

【化 2 7】



40

の基、イミダゾリル、ピラゾリル、トリアゾリル、ピペラジニル、ピロリル、オキサゾリル、ベンゾオキサゾリル、ベンゾチアゾリル、ベンゾイミダゾリル、モルホリニル、ピペリジニルまたはピロリジニル、

M は $-CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-CH=N-$ 、 $-N=N-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、または $-NR_{33}-$ 、

R_{29} と R_{30} は互いに独立的に水素、ハロゲン、 $C_1 - C_6$ アルキル、 $C_1 - C_{18}$ アルコキシまたは $-CN$ 、

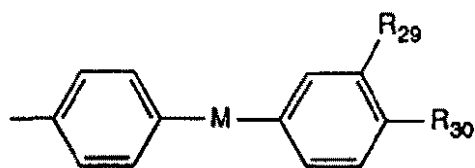
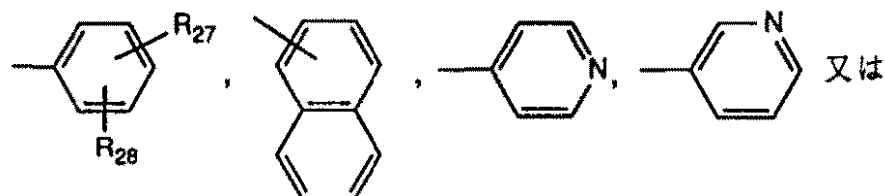
50

R_{31} と R_{32} は互いに独立的に水素、ハロゲンまたは $C_1 - C_6$ アルキル、
 R_{33} は水素または $C_1 - C_6$ アルキルである)の基である]のピロロ[3, 4-c]ピ
 ロール、
 上記各式において E は水素または B である、ただし少なくとも 1 つの E は少なくとも 1 つ
 の基 B でありそして B は上記の意味を有する。

【請求項 6】

R_{10} と R_{11} が互いに独立的に水素、塩素またはメチルでありそして E が前記の意
 味を有する式 VIII のキナクリドン、および / または、
 G と L が同種でありかつ式

【化 28】



(式中、

R_{27} と R_{28} は互いに独立的に水素、塩素、臭素、 $C_1 - C_4$ アルキル、 $C_1 - C_6$ ア
 ルコキシ、 $C_1 - C_6$ アルキルアミノ、CN またはフェニル、
 M は $-O-$ 、 $-NR_{33}$ 、 $-N=N-$ または $-SO_2-$ 、
 R_{29} と R_{30} は水素、
 R_{33} は水素、メチルまたはエチル、
 E は上記の意味を有する)の基である式 XVII のピロロ[3, 4-c]ピロールを使用す
 る請求項 5 記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は相乗作用を有する顔料混合物の製造方法に関し、特にカルバメート基の導入によ
 って可溶化された少なくとも 2 種の "顔料" の溶液を混合し、そして次に着色されるべき
 基質に配合する前または後でその混合物を熱処理、光分解処理または化学処理にかけて該
 混合物を顔料の形で沈殿させる顔料混合物の製造方法に関する。

【0002】

同じ顔料クラスまたは実質的に類縁の顔料クラスの異なる複数の顔料を混合することによ
 って着色性および堅牢性を含む特定の顔料特性が改良されうことは以前から関係文献に
 より公知となっている。ある場合にはいわゆる固溶体あるいは混晶が生成される。たとえ
 ば、優れた堅牢性および、特に、特殊な着色特性によって特徴づけられるキナクリドン、
 キナクリドンキノロンおよび / またはデヒドロキナクリドンの固溶体が米国特許第 3160
 510 号明細書、同第 3298847 号明細書、同第 3647494 号明細書、同第 36
 81100 号明細書に開示されている。米国特許第 3776749 号明細書には予想され
 なかったような高い着色力と透明性を有するアゾ顔料と可溶性アゾ染料との混合物が記載
 されている。また、個々の成分に比較して向上された耐光堅牢性と透明性を有する 2 種ま
 たはそれ以上のペリレンテトラカルボジアミドの混合物がドイツ国特許公開第 20090
 73 号明細書が開示されている。ドイツ国特許公開第 3436206 号、同第 34362
 08 号、同 3436209 号各明細書には優れた耐熱性を特徴とする異なるペリレンテテ
 ラカルボジイミドの混晶が開示されている。米国特許第 4720305 号明細書には個々

10

20

30

40

50

の成分に比較して顔料特性が向上した異なるジケトピロロピロールの顔料混合物が記載されている。また異なるジケトピロロピロール顔料の固溶体ならびにジケトピロロピロール顔料とキナクリドンの固溶体が米国特許第4783540号および米国特許第4810304号明細書に開示されている。この2つの場合共、その生成物は個々の成分に比較して顔料特性が向上している。

【0003】

今回、本発明によって、さらに一層驚くべきことに向上した特性を示す同様な顔料混合物、固溶体または混晶が、個々の成分を前以て顔料分子にカルバメート基を導入することによって可溶化し、そのあとそれら成分を適当な溶剤に溶解しそして溶液の形で混合し、最後にこの溶解混合物から熱処理、光分解処理または化学処理によって顔料混合物、固溶体

10

【0004】

したがって本発明は、キナクリドン、アントラキノ、ペリレン、インジゴ、キノフタロン、イソインドリノン、イソインドリン、ジオキサジン、フタロシアニン、ジケトピロロピロール及びアゾ系列からなる群から選択された少なくとも2種の顔料から構成され且つその選択されたもののうち少なくとも一種はキナクリドン若しくはジケトピロロピロール顔料であり、且つ単独顔料のX線回折パターンの和からは異なった線によって特徴付けられたX線回折パターンを有する、顔料の混合物の製造方法において、式(I)

$$A(B)X \quad (I)$$

20

{式中、

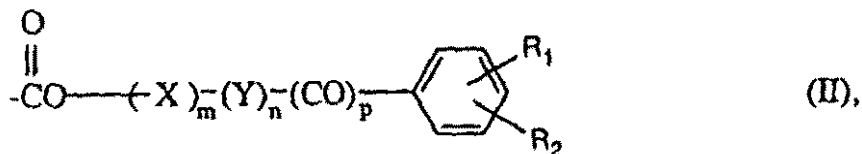
xは1乃至4の整数、

Aはキナクリドン、アントラキノ、ペリレン、インジゴ、キノフタロン、イソインドリノン、イソインドリン、ジオキサジン、フタロシアニン、ジケトピロロピロールまたはアゾ系列の発色団の残基であり、これら残基は好ましくは少なくとも1種の直接隣接するまたは共役のカルボニル基でBに結合したx個のN原子を含有し、

Bは下記式の基であり、そしてxが2、3または4の場合には、さらに1、2または3個の水素原子でもありうる、

【化28】

30



40

【0005】

[式II、III、IVにおいて、

m、n、pは互いに独立的に0または1の数である、

50

Xは $C_1 - C_{14}$ アルキレンまたは $C_2 - C_8$ アルケニレン、

Yは $-V-(CH_2)_q-$ の基、

Zは $-V-(CH_2)_r-$ の基、

ここでVは $C_3 - C_6$ シクロアルキレンであり、

qは1乃至6の整数、

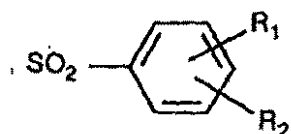
rは0乃至6の整数であり、

R_1 と R_2 は互いに独立的に水素、 $C_1 - C_6$ アルキル、 $C_1 - C_4$ アルコキシ、ハロゲン、 CN 、 NO_2 、未置換のフェニルまたはフェノキシまたは $C_1 - C_4$ アルキル、 $C_1 - C_4$ アルコキシまたはハロゲンによって置換されたフェニルまたはフェノキシ、

Qは水素、 CN 、 $Si(R_1)_3$ 、基 $C(R_5)(R_6)(R_7)$ （ここで、 R_5 、 R_6 、 R_7 は互いに独立的に水素またはハロゲンであり、そして R_5 、 R_6 、 R_7 のうちの少なくとも1つはハロゲンである）、式

10

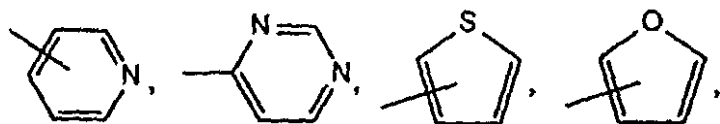
【化29】



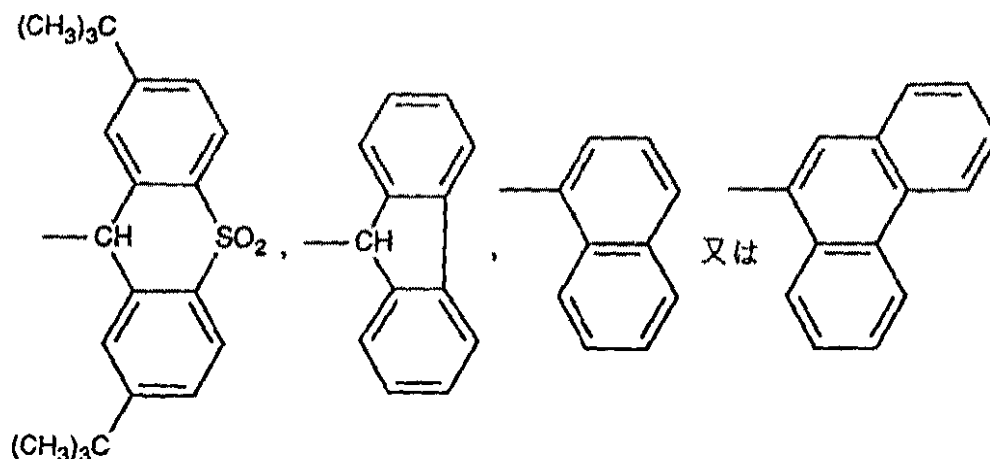
（式中、 R_1 と R_2 は上記した意味を有する）の基、基 $SO_2 R_8$ または SR_8 （ここで、 R_8 は $C_1 - C_4$ アルキルである）、基 $CH(R_9)_2$ （ここで R_9 は未置換フェニルまたは $C_1 - C_4$ アルキル、 $C_1 - C_4$ アルコキシまたはハロゲンによって置換されたフェニルである）、または式

20

【化30】



30

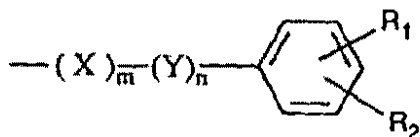


40

の基であり、

R_3 と R_4 は互いに独立的に水素、 $C_1 - C_{18}$ アルキルまたは式

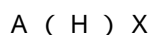
【化31】



(式中、X、Y、 R_1 、 R_2 、m、nは上記の意味を有する)の基であるか、または R_3 と R_4 はそれらが結合している窒素原子と一緒にピロリジニル基、ピペリジニル基またはモルホリニル基を形成する] }の少なくとも2種の化合物であり且つその少なくとも一種の化合物を構成するA部分はキナクリドン発色団またはジケトピロロピロール発色団である少

10

なくとも2種の化合物を粉末形状で通常の方法で混合し、そしてその混合物を有機溶剤に溶解するかまたは最初個々の成分を有機溶剤に溶解し、そしてそれら溶液を混合し、次いで該溶解した混合物から熱処理、光分解処理または化学処理によって式



(式中、Aとxは上記の意味を有する)の対応する顔料からなる顔料混合物を沈殿することを特徴とする方法を提供する。

【0006】

Aは基本構造

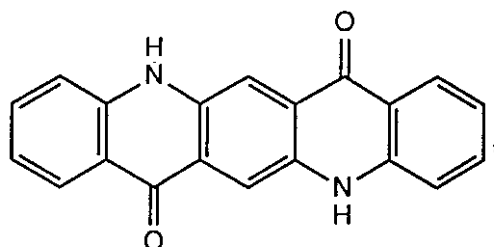
$A(H)_x$

を有する公知発色団たとえば下記の発色団

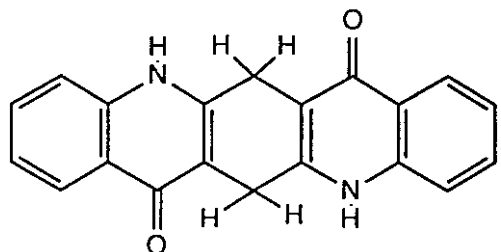
20

【0007】

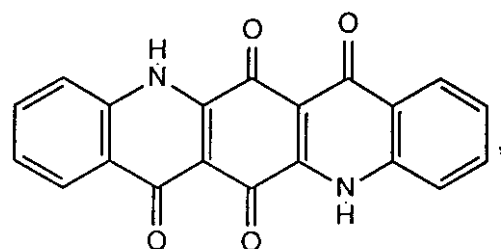
【化32】



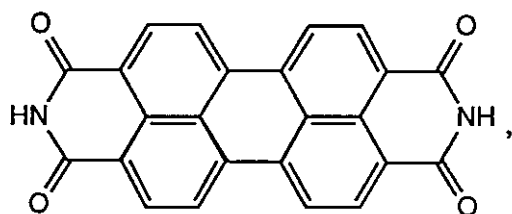
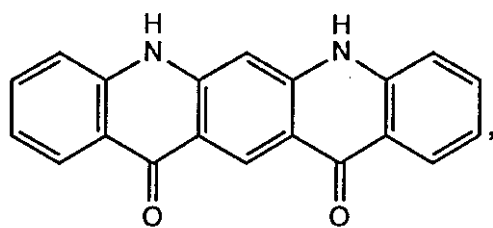
30



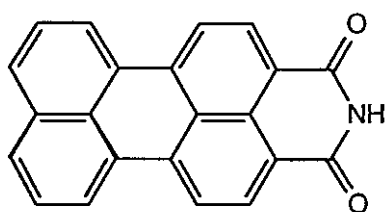
40



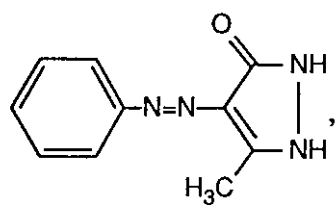
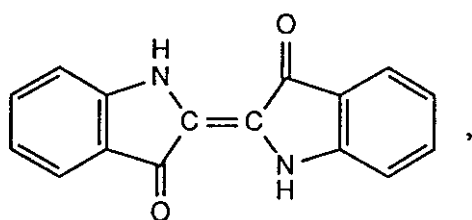
【化33】



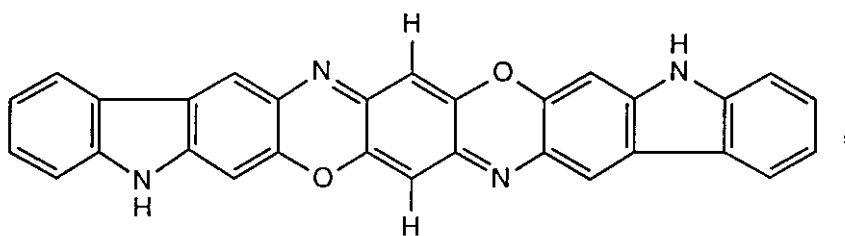
10



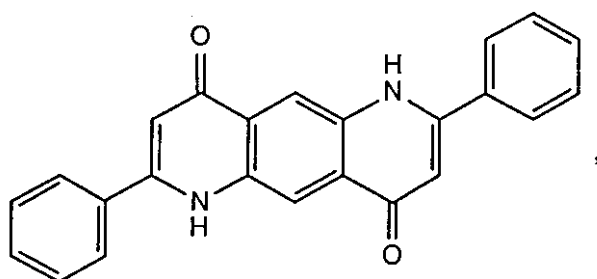
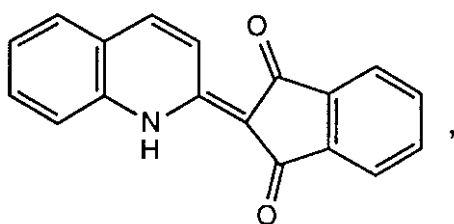
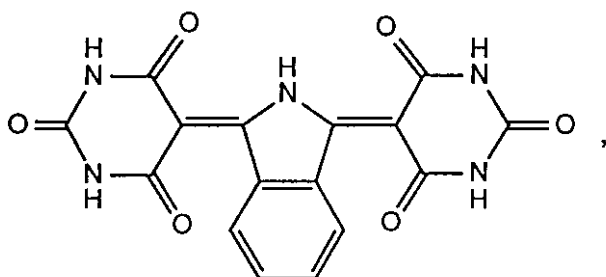
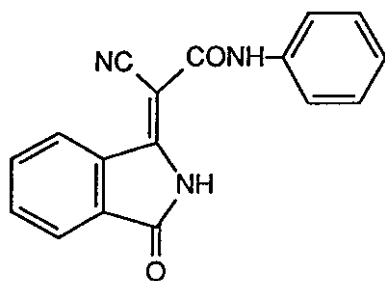
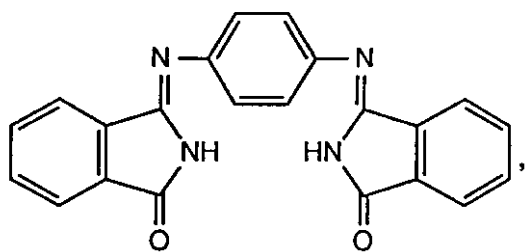
20

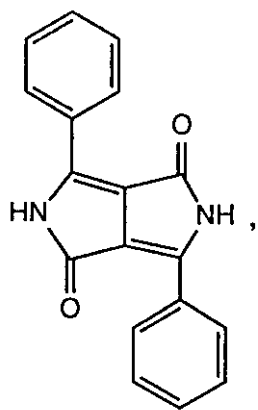


30

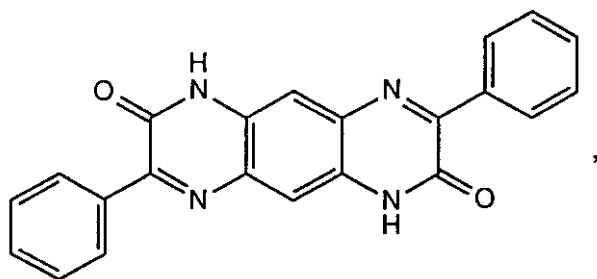


40

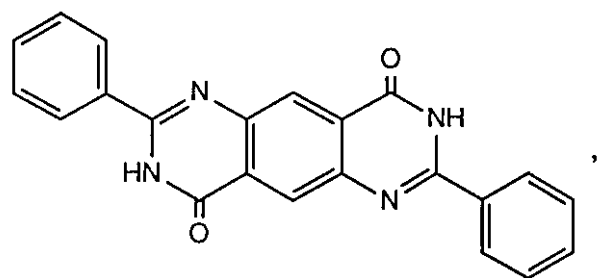




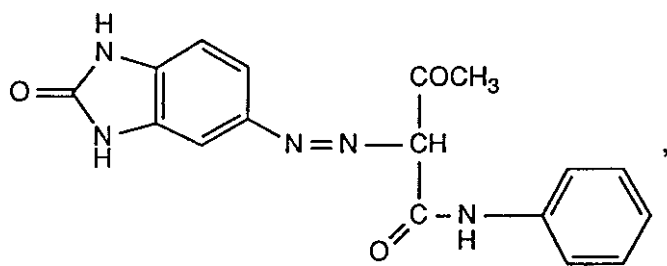
10



20

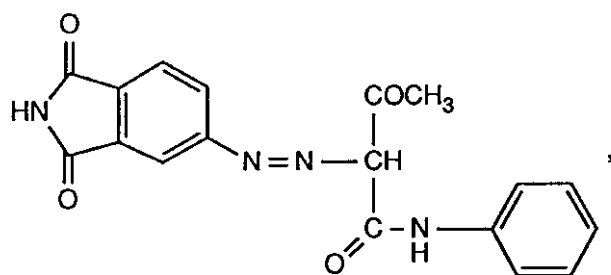


30

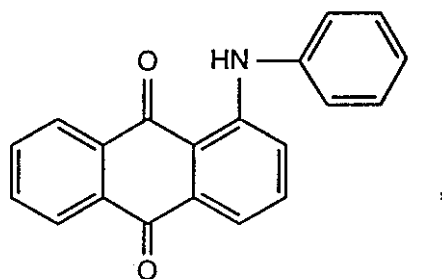


【化 3 6】

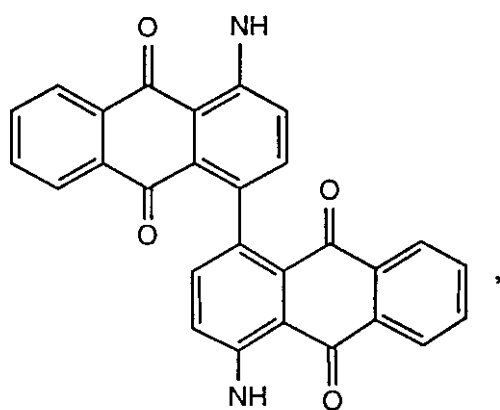
40



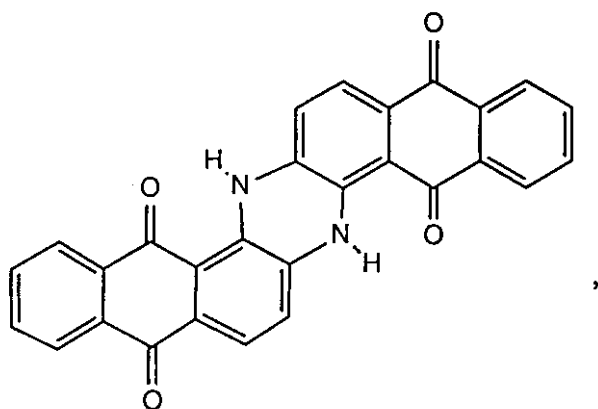
10



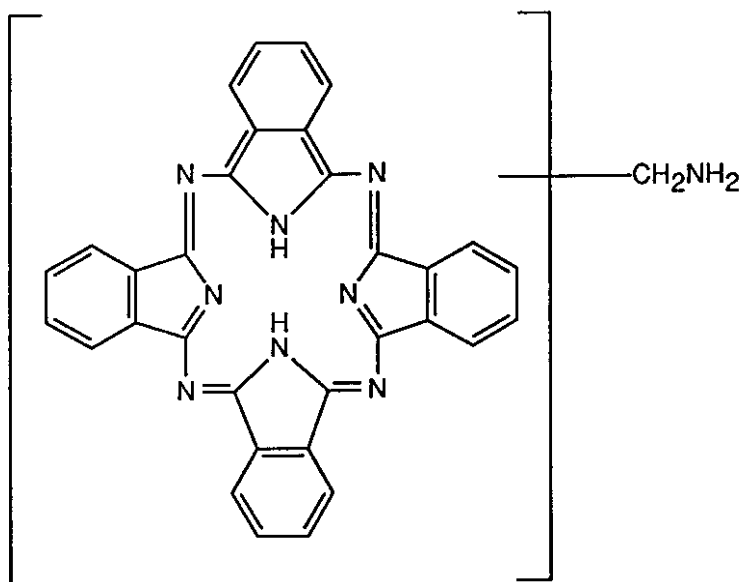
20



30



40



10

およびそれらのすべての公知誘導体の残基である。

【0008】

Xが意味する C_1 - C_{14} アルキレンは直鎖状または分枝状アルキレンであり、例示すれば、メチレン、ジメチレン、トリメチレン、1-メチルメチレン、1,1-ジメチルメチレン、1,1-ジメチルジメチレン、1,1-ジメチルトリメチレン、1-エチルジメチレン、1-エチル-1-メチルジメチレン、テトラメチレン、1,1-ジメチルテトラメチレン、2,2-ジメチルトリメチレン、ヘキサメチレン、デカメチレン、1,1-ジメチルデカメチレン、1,1-ジエチルデカメチレン、またはテトラデカメチレンなどである。

20

【0009】

Xが意味する C_2 - C_8 アルケニレンは直鎖状または分枝状アルキレンであり、例示すれば、ビニレン、アリレン、メタリレン、1-メチル-2-ブテニレン、1,1-ジメチル-3-ブテニレン、2-ブテニレン、2-ヘキセニレン、3-ヘキセニレン、2-オクテニレンなどである。

30

ハロゲンはヨウ素、フッ素、臭素、塩素であり、好ましくは臭素、最も好ましくは塩素である。

【0010】

C_1 - C_6 アルキルの例はメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、n-アミル、tert-アミル、ヘキシル、そして C_1 - C_{18} アルキルの例はさらにヘプチル、オクチル、2-メチルヘキシル、ノニル、デシル、ドデシル、テトラデシル、ヘキサデシルまたはオクタデシルである。

C_1 - C_4 アルコキシの例はメトキシ、エトキシ、n-プロポキシ、イソプロポキシまたはブトキシである。

40

C_3 - C_6 シクロアルキレンの例はシクロプロピレン、シクロペンチレンおよび好ましくはシクロヘキシレンである。

【0011】

本発明を実施するために特に重要な式Iの化合物は、

xが1または2、かつ

Bが式

【化38】

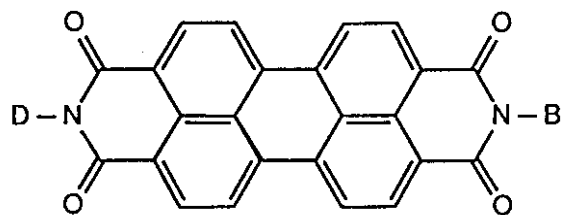
の基の 2 個である。

【 0 0 1 4 】

好ましい式 I の化合物のグループを以下にまとめて示す。

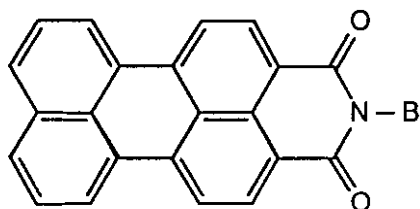
(a) 下記式のペリレンカルボキシイミド

【 化 4 2 】



(VIIa) 又は

10



(VIIb)

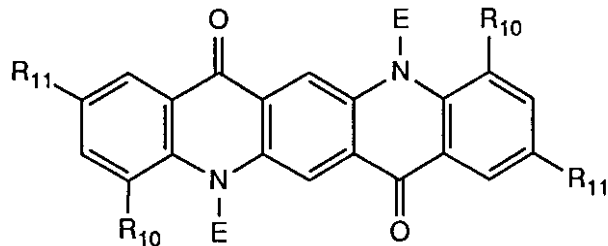
式中、D は水素、 $C_1 - C_6$ アルキル、未置換またはハロゲン - または $C_1 - C_4$ アルキル - 置換のフェニル、ベンジルまたはフェネチルであるか、または B である、

20

【 0 0 1 5 】

(b) 下記式のキナクリドン

【 化 4 3 】



(VIII)

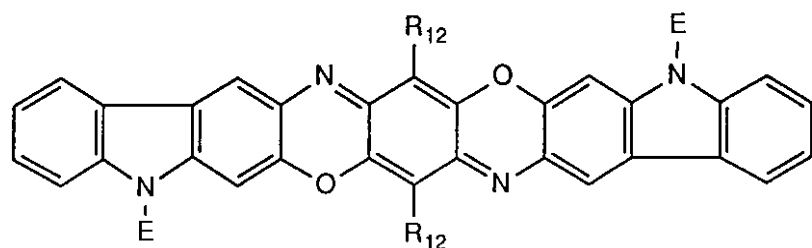
30

式中、 R_{10} と R_{11} は互いに独立的に水素、ハロゲン、 $C_1 - C_{18}$ アルキル、 $C_1 - C_4$ アルコキシまたはフェニルである、

【 0 0 1 6 】

(c) 下記式のジオキサジン

【 化 4 4 】



(IX)

40

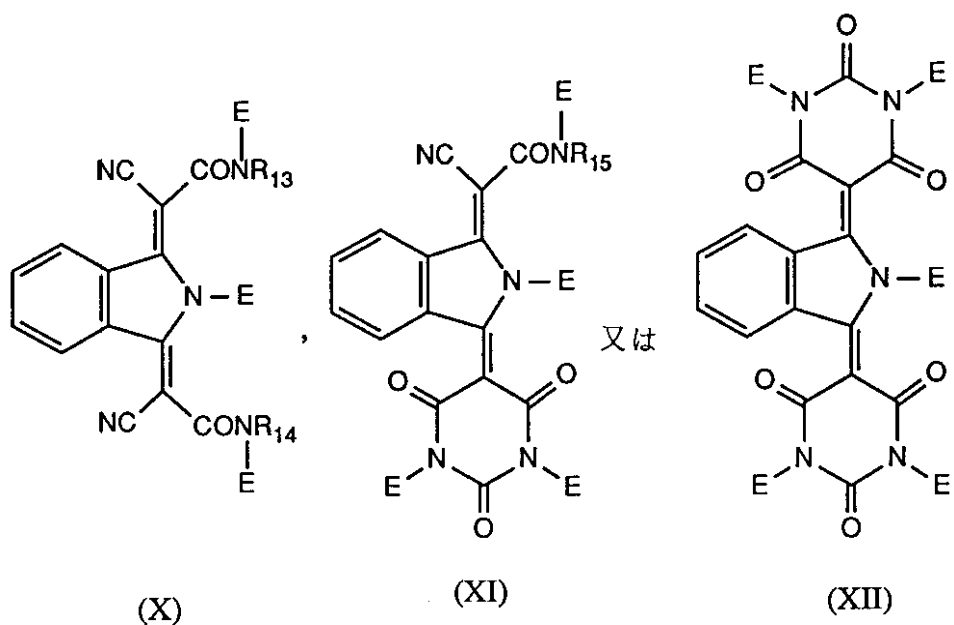
式中、 R_{12} は水素、ハロゲンまたは $C_1 - C_{18}$ アルキルである、

【 0 0 1 7 】

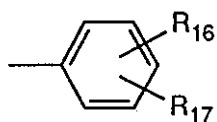
(d) 下記式のイソインドリン

【 化 4 5 】

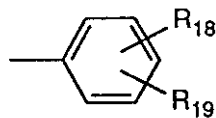
50



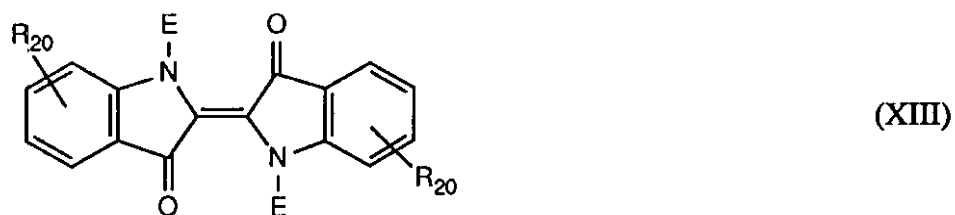
式中、R₁₃ は
【化 4 6】



の基、
R₁₄ は水素、C₁-C₁₈アルキル、ベンジルまたは式
【化 4 7】



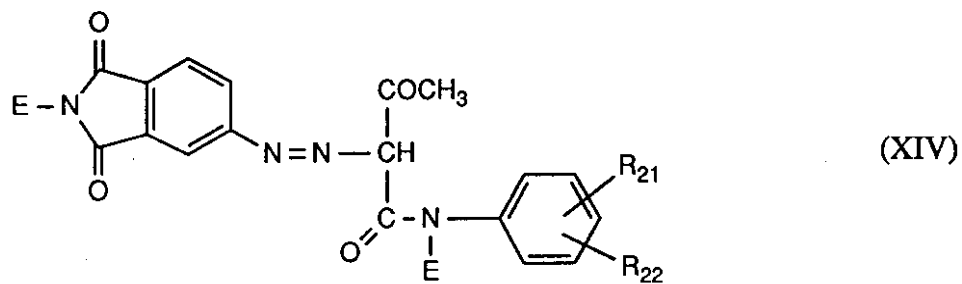
の基、
R₁₅ はR₁₃ と同じ意味を有する、
R₁₆、R₁₇、R₁₈、R₁₉ は互いに独立的に水素、C₁-C₁₈アルキル、C₁-C₄ アルコキシ、ハロゲンまたはトリフルオロメチルである、
【0018】
(e) 下記式のインジゴ誘導体
【化 4 8】



式中、R₂₀ は水素、CN、C₁-C₄ アルキル、C₁-C₄ アルコキシまたはハロゲンである、
【0019】

(f) 下記式のアゾベンゾイミダゾロン

【化 49】



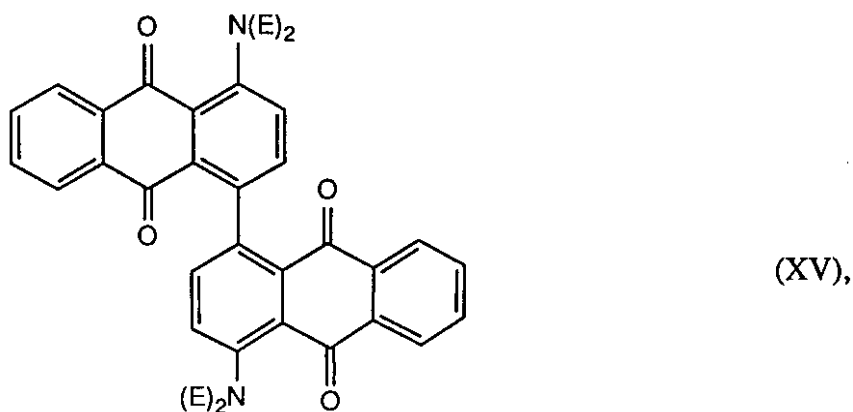
10

式中、 R_{21} と R_{22} は互いに独立的に水素、ハロゲン、 $C_1 - C_4$ アルキルまたは $C_1 - C_4$ アルコキシである、

【0020】

(g) 下記式のアントラキノイド化合物

【化 50】

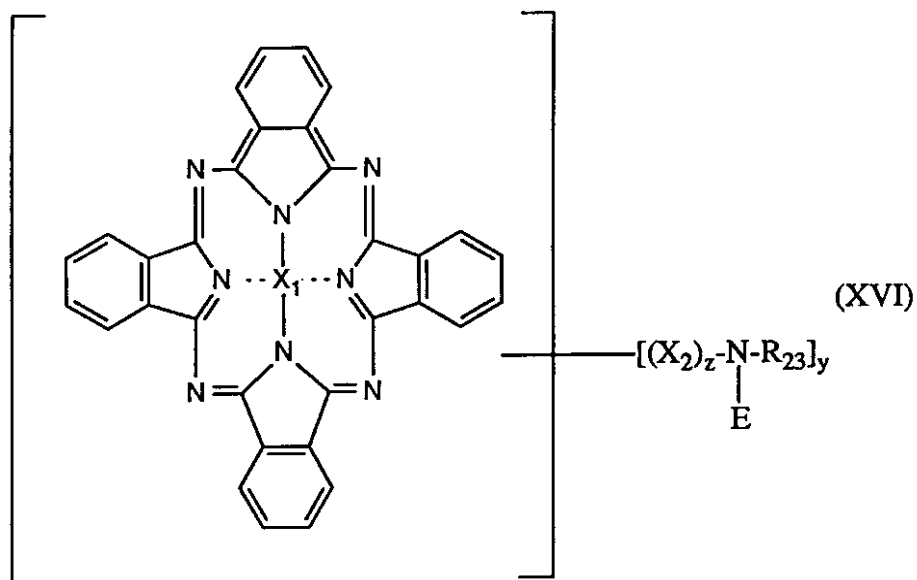


20

【0021】

(h) 下記式のパタロシアニン

【化 51】

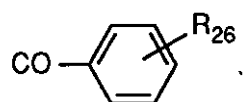


40

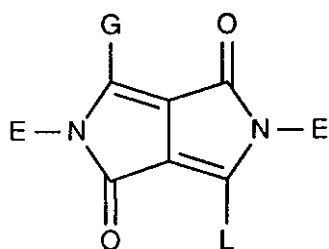
式中、

50

X_1 は H_2 、 Zn 、 Cu 、 Ni 、 Fe または V 、
 X_2 は $-CH(R_{24})-$ または $-SO_2-$ 、
 R_{23} は水素、 C_1-C_4 アルキル、 $-N(E)R_{24}$ 、 $-NHCO R_{25}$ 、 $-COR_{25}$ または
 【化 5 2】

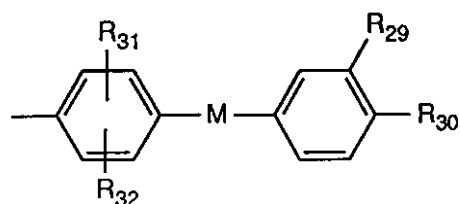
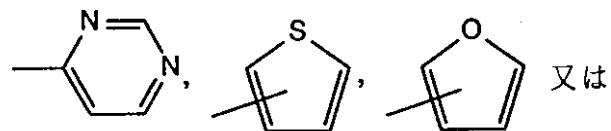
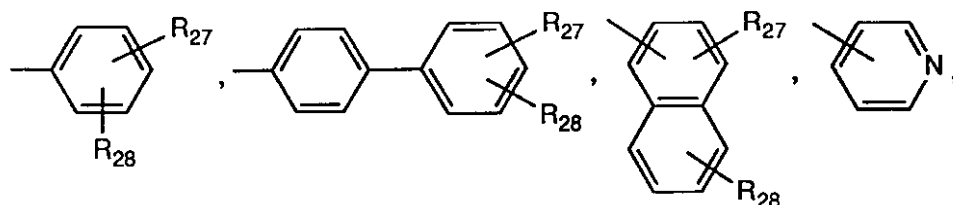


R_{24} は水素または C_1-C_4 アルキル、
 R_{25} は C_1-C_4 アルキル、
 R_{26} は水素、ハロゲン、 C_1-C_4 アルキルまたは C_1-C_4 アルコキシ、
 z は 0 または 1 の数、
 y は 1 乃至 4 の整数である、
 【0022】
 (i) 下記式のピロロ[3,4-c]ピロール
 【化 5 3】

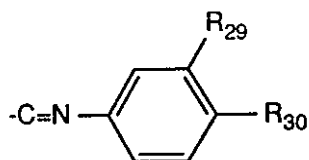


(XVII)

式中、 G と L は互いに独立的に式
 【化 5 4】



(式中、 R_{27} と R_{28} は互いに独立的に水素、ハロゲン、 C_1-C_{18} アルキル、 C_1-C_{18} アルコキシ、 C_1-C_{18} アルキルメルカプト、 C_1-C_{18} アルキルアミノ、 $-CN$ 、 $-NO_2$ 、フェニル、トリフルオロメチル、 C_5-C_6 シクロアルキル、 $-C=N-(C_1-C_{18}$ アルキル)、
 【化 5 5】



の基、イミダゾリル、ピラゾリル、トリアゾリル、ピペラジニル、ピロリル、オキサゾリル、ベンゾオキサゾリル、ベンゾチアゾリル、ベンゾイミダゾリル、モルホリニル、ピペリジニルまたはピロリジニルであり、

Mは $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{N}-$ 、 $-\text{N}=\text{N}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、または $-\text{NR}_{33}-$ 、

R_{29} と R_{30} は互いに独立的に水素、ハロゲン、 C_1-C_6 アルキル、 C_1-C_{18} アルコキシまたは $-\text{CN}$ 、

R_{31} と R_{32} は互いに独立的に水素、ハロゲンまたは C_1-C_6 アルキル、

R_{33} は水素または C_1-C_6 アルキルである)の基である、

上記各式において E は水素または B である、ただし少なくとも 1 つの E は少なくとも 1 つの基 B でありそして B は上記の意味を有し、これの定義については上記した好ましい意味も該当する。

【0023】

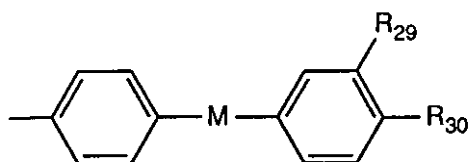
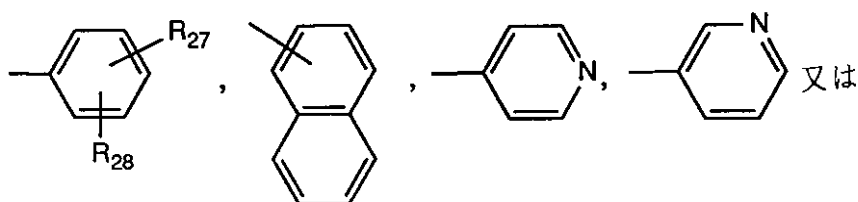
式 XVII 中の R_{27} と R_{28} が意味する C_1-C_{18} アルキルメルカプトの例はメチルメルカプト、エチルメルカプト、プロピルメルカプト、ブチルメルカプト、オクチルメルカプト、デシルメルカプト、ヘキサデシルメルカプトまたはオクタデシルメルカプトであり、 C_1-C_{18} アルキルアミノの例はメチルアミノ、エチルアミノ、プロピルアミノ、ヘキシルアミノ、デシルアミノ、ヘキサデシルアミノまたはオクタデシルアミノである。

【0024】

R_{10} と R_{11} が互いに独立的に水素、塩素またはメチルでありそして E が前記の意味を有する式 VIII のキナクリドン、および/または、

G と L が同種かつ下記式の基である式 XVII のピロロ[3,4-c]ピロールを使用するのが特に好ましい：

【化56】



式中、

R_{27} と R_{28} は互いに独立的に水素、塩素、臭素、 C_1-C_4 アルキル、 C_1-C_6 アルコキシ、 C_1-C_6 アルキルアミノ、 CN またはフェニル、

M は $-\text{O}-$ 、 $-\text{NR}_{33}-$ 、 $-\text{N}=\text{N}-$ または $-\text{SO}_2-$ 、

R_{29} と R_{30} は水素、

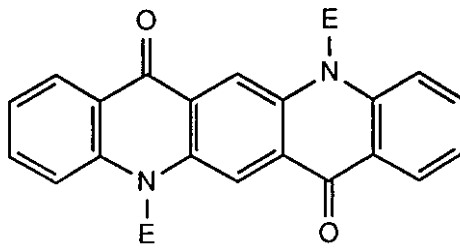
R_{33} は水素、メチルまたはエチル、

E は上記の意味を有する。

【0025】

下記式

【化 5 7】

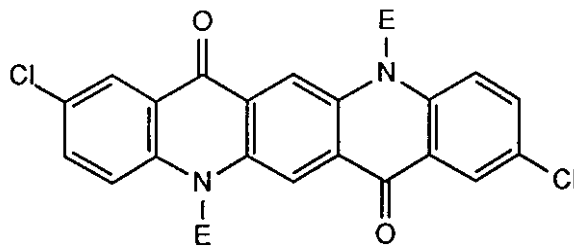


(XVIII)

10

および / または、式

【化 5 8】

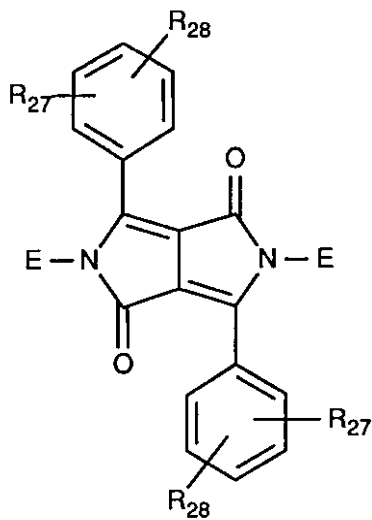


(XIX)

20

のキナクリドン、および / または式

【化 5 9】



(XX)

30

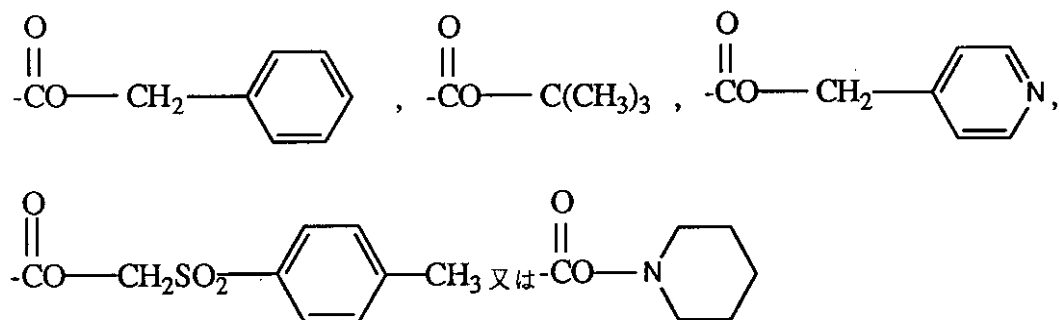
のピロロ[3,4-c]ピロールを使用するのが格別に好ましい。

【0026】

式 XX 中の R_{27} と R_{28} は互いに独立的に水素、メチル、tert-ブチル、塩素、臭素、CN またはフェニルであり、
式 XVIII、XIX、XX 中の E は式

【化 6 0】

40



10

の基である。

【 0 0 2 7 】

式 I の化合物は公知方法に準じた方法によって、たとえば、式

$A(H)_x$ (X X I)

(式中、A と x は前記の意味を有する) の化合物を、非プロトン有機溶剤中かつ触媒としての塩基の存在、都合よくは 0 乃至 400 の温度、好ましくは 10 乃至 200 の温度で 2 乃至 80 時間、所望のモル比で、式

$B-O-B$ (X X II)

のジカーボネート、

または式

$(R_{34})_3 C-B$ (X X III)

のトリハロアセテート、

または式

BN_3 (X X IV)

のアジド、

または式

$B-OR_{35}$ (X X V)

のカーボネート、

または式

【 化 6 1 】

30



のアルキリデン - イミノオキシホルメートと反応させることによって製造することができる。

【 0 0 2 8 】

40

上記各式において、

B は前記の意味を有する、

R_{34} は塩素、フッ素または臭素、

R_{35} は $C_1 - C_4$ アルキルまたは未置換フェニル、またはハロゲン、 $C_1 - C_4$ アルキル、 $C_1 - C_4$ アルコキシまたは - CN によって置換されたフェニル、

R_{36} は - CN または - COOR₁₈、

R_{37} は未置換フェニル、またはハロゲン、 $C_1 - C_4$ -アルキル、 $C_1 - C_4$ -アルコキシまたは - CN によって置換されたフェニルである。

【 0 0 2 9 】

式 X X I の化合物を式 X V II のジカーボネートと反応するのが好ましい。

50

式ⅩⅩⅠの化合物、式ⅩⅩⅡのジカーボネート、式ⅩⅩⅢのトリハロアセテート、式ⅩⅩⅣのアジド、式ⅩⅩⅤのカーボネート、および式ⅩⅩⅥのアルキリデン-イミノオキシホルメートは公知化合物である。もし新規化合物であった場合にも、それは標準的公知方法に準じた方法で製造することができる。

式ⅩⅩⅠの化合物と式ⅩⅩⅡ乃至ⅩⅩⅥの各化合物とのモル比はxの意味、すなわち導入されるべき基Bの数に依存する。しかしながら、好ましくは、式ⅩⅩⅡ乃至ⅩⅩⅥの化合物を2乃至10倍過剰で使用する。

【0030】

適当な有機溶剤の例は、エーテル類たとえばテトラヒドロフランまたはジオキサン、グリコールエーテル類たとえばエチレングリコールメチルエーテル、エチレングリコールエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、さらには二極性非プロトン溶剤たとえばアセトニトリル、ベンゾニトリル、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ニトロベンゼン、N-メチルピロリドン、ハロゲン化脂肪族または芳香族炭化水素類たとえばトリクロロエタン、ベンゼンまたはアルキル-、アルコキシ-またはハロゲン-置換ベンゼンたとえばトルエン、キシレン、アニソールまたはクロロベンゼン、あるいは芳香族N-複素環式化合物たとえばピリジン、ピコリンまたはキノリンなどである。好ましい溶剤はテトラヒドロフラン、N,N-ジメチルホルムアミドおよびN-メチルピロリドンである。上記に例示した溶剤は混合物の形で使用することもできる。反応体1重量部に対して溶剤5乃至20重量部を使用するのが適当である。

【0031】

触媒として適当な塩基の例はアルカリ金属それ自体、好ましくはリチウム、ナトリウムまたはカリウムおよびこれらの水酸化物または炭酸塩、あるいはアルカリ金属アミドたとえばリチウムアミド、ナトリウムアミドまたはカリウムアミドあるいはアルカリ金属水素化物たとえばリチウム、ナトリウムまたはカリウムの水素化物、さらにはアルカリ土類金属またはアルカリ金属のアルコレート、特に1乃至10個の炭素原子を有する一級、二級または三級脂肪族アルコールから誘導されたアルコレート、たとえば、リチウム、ナトリウムまたはカリウムのメチレート、エチレート、n-プロピレート、イソプロピレート、n-ブチレート、sec-ブチレート、tert-ブチレート、2-メチル-2-ブチレート、2-メチル-2-ペンチレート、3-メチル-3-ペンチレート、3-エチル-3-ペンチレート、さらには、有機脂肪族、芳香族または複素環式窒素塩基類たとえばジアザビスクロオクテン、ジアザビスクロウンデセンおよび4-ジメチルアミノピリジン、トリアルキルアミン類たとえばトリメチルアミンまたはトリエチルアミンなどである。これらの塩基の混合物も使用できる。

【0032】

好ましいのは有機窒素塩基たとえばジアザビスクロオクテン、ジアザビスクロウンデセン、4-ジメチルアミノピリジンであり、4-ジメチルアミノピリジンが特に好ましい。反応は、好ましくは、10乃至100、最も好ましくは14乃至40の温度かつ大気圧下で実施される。

本発明を実施するためには、式Ⅰの複数の化合物を粉末形状で標準的公知方法によって所望の割合で混合しそしてこの混合物を溶剤に溶解するか、あるいは、式Ⅰの複数の化合物を最初個別に溶剤に溶解しそして次にこれら溶液を所望の割合で混合する。

【0033】

下記の溶剤が都合よく使用できる。

エーテル類たとえばテトラヒドロフランまたはジオキサン、グリコールエーテル類たとえばエチレングリコールメチルエーテル、エチレングリコールエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル；ポリアルコール類たとえばポリエチレングリコール、ケトン類たとえばアセトン、エチルメチルケトン、イソブチルメチルケトンまたはシクロヘキサノン；さらには二極性非プロトン溶剤たとえばアセトニトリル、ベンゾニトリル、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメ

10

20

30

40

50

チルアセトアミド、ニトロベンゼン、N - メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、ハロゲン化脂肪族または芳香族炭化水素類たとえばトリクロロエタン、ジクロロメタン、クロロホルム、ベンゼンまたはアルキル - 、アルコキシ - またはハロゲン - 置換ベンゼンたとえばトルエン、キシレン、アニソールまたはクロロベンゼン；芳香族N複素環式化合物たとえばピリジン、ピコリンまたはキノリン、さらにはデカリン、n - ドデカンまたはケロシンなどの高沸点溶媒、およびこれらの混合物。好ましい溶剤はトルエン、ジフェニルエーテル、N - メチルピロリドン、N , N - ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、キノリンなどである。

【0034】

溶剤または溶剤系中の式Iの化合物の濃度は溶剤の種類に大きく依存する。一般的には全溶液を基準にして式Iの化合物を0.1乃至20重量%使用するのが適当であり、好ましくは0.2乃至5重量%の量で式Iの化合物を使用する。

式Iの化合物をベースとした複数の顔料からなる顔料混合物は上記溶液から簡単な方法で、すなわち、溶解された混合物を下記のいずれかの処理にかけることにより沈殿することができる：

(a) 熱処理、すなわち、50乃至400、好ましくは100乃至200に加熱するか、あるいはレーザー照射する；

(b) 光分解処理、すなわち、375nm以下の波長に露出する；

(c) 化学処理、すなわち、有機または無機酸で、好ましくは酢酸、トルエンスルホン酸、トリフルオロ酢酸、塩酸または硫酸で処理する。

このあと、沈殿した生成物を常用方法で単離する。

【0035】

式Iの化合物は通常着色されるべき高分子有機材料に可溶性であるから、その高分子有機材料が溶剤としても使用できる。したがって、式Iの少なくとも2種の化合物を、それぞれ単独でまたは混合物として、着色されるべき高分子有機材料、たとえば、プラスチック、塗料系または印刷インク系に常用方法で配合し、その中に溶解することもでき、そして上記した方法の1つによって顔料混合物をその場で沈殿することができる。

混合物を構成する少なくとも2種の式Iの化合物の混合比は非常に広い範囲で選択することができそして所望する色に応じて決定される。2成分混合物である場合には、2成分の比は重量%で50乃至95：5乃至50が適当であり、好ましくは65乃至90：10乃至35である。

【0036】

本発明の方法によって得られた顔料混合物は、それが溶液から単離され、その後被着色材料に配合された場合にも、また基質内のその場で沈殿した場合にも、従来方法で製造された混合物に比較してきわめて卓越し、向上した特性を示す。すなわち、色相、色純度、色濃度、光沢、透明性などの着色特性ならびに耐光堅牢性、耐候堅牢性、マイグレーション堅牢性、熱堅牢性などの堅牢特性の両者において向上を示す。

混合物の成分と混合比を適当に選択すれば、特に成分と混合比が公知の態様で常用方法によって固溶体を結果するように選択された場合には、固溶体を得ることも可能である。しかしまた、本発明の方法によれば、従来の常用方法によっては固溶体を得られない場合でも、固溶体の生成を導くことが可能である。

固溶体は2種の単体成分の物理的混合物のX線回折パターンと異なるそのX線回折パターンによって特徴づけることができる。本発明によって得られる固溶体は各単体成分のX線回折パターンを合わせたものとは異なる線によって特定される。

以下、本発明をさらに実施例によって説明する。

【0037】

実施例1

(a) テトラヒドロフラン500ml(分子ふるいにかけて乾燥)中1,4 - ジケト - 3,6 - ジフェニルピロロ - [3,4 - c] - ピロール14.75g(0.0512モル)と4 - ジメチルアミノピリジン3.23g(0.0264モル)との混合物にジ - t e r

10

20

30

40

50

t - ブチルジカーボネート 27.94 g (0.128 モル) を 1 時間かけて 3 回に分けて添加する。得られた赤色懸濁物を大気湿度を遮断して室温で 2 時間攪拌する。暗緑色溶液が得られる。減圧で溶剤を留去する。黄色残留物を炭酸水素ナトリウムの 5 % 水溶液で洗い、水ですすいで真空乾燥する。しかして、N, N' - ジ - tert - ブトキシカルボニル - 1, 4 - ジケト - 3, 6 - ジフェニルピロロ [3, 4 - c] ピロール 24.5 g (理論値の 98 %) を得た。

分析：

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃) : 7.75(d,4H); 7.48-7.50(m,6H); 1.40(s, 18H)。

【0038】

(b) N, N - ジメチルホルムアミド 100 ml (分子ふるいで乾燥) 中 1, 4 - ジケト - 3, 6 - ビス (4 - tert - ブチルフェニル) ピロロ [3, 4 - c] - ピロール 8.44 g (0.021 モル) と 4 - ジメチルアミノピリジン 1.49 g (0.012 モル) との混合物に ジ - tert - ブチルジカーボネート 24.29 g (0.111 モル) を添加する。得られた赤色懸濁物を大気湿度を遮断して室温で 3 時間攪拌する。色がオレンジ色に変わる。沈殿を濾過単離し、その残留物を冷蒸留水でくりかえし洗い、室温で真空乾燥する。しかして、明輝黄色生成物として、N, N' - ジ - tert - ブトキシカルボニル - 1, 4 - ジケト - 3, 6 - ジ - (4 - tert - ブチルフェニル) - ピロロ [3, 4 - c] ピロール 11.40 g (理論値の 90 %) を得た。

分析：

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃) : 7.69(d,4H); 7.48(d,4H); 1.43(s,18H); 1.34(s,18H)。

【0039】

(c) N, N' - ジ - tert - ブトキシカルボニル - 1, 4 - ジケト - 3, 6 - ジフェニルピロロ - [3, 4 - c] ピロール (a) 1.77 g と N, N' - ジ - tert - ブトキシカルボニル - 1, 4 - ジケト - 3, 6 - ジ - (4 - tert - ブチルフェニル) - ピロロ [3, 4 - c] ピロール (b) 0.38 g との混合物を室温で 100 ml のトルエンに溶解する。この透明黄色溶液を攪拌しながら 60 まで加熱しそしてトリフルオロ酢酸 10 ml を添加する。この混合物を 90 まで加熱し、この温度で 20 分間攪拌しそして次に室温まで冷却する。紫赤色固体物質を濾過単離し、最初メタノールで洗い、次に蒸留水で洗って真空棚式乾燥器に入れて 70 で乾燥する。しかして生成物 0.90 g (理論値の 69.2 %) を得た。この生成物は元の 2 つの成分とも、それらの物理的混合物とも異なる紫赤色を呈していた。同様に X 線回折図も異なり、固溶体 が得られたことを示した。

【0040】

実施例 2

(a) 実施例 1 (a) の手順を繰り返した。ただし、今回は 1, 4 - ジケト - 3, 6 - ジフェニルピロロ [3, 4 - c] - ピロールの代わりに等モル量の 1, 4 - ジケト - 3, 6 - ジ (p - トリル) ピロロ [3, 4 - c] - ピロールを使用した。94 % の収率で N, N' - ジ - tert - ブトキシカルボニル - 1, 4 - ジケト - 3, 6 - ジ - (p - トリル) ピロロ [3, 4 - c] ピロールを得た。

分析：

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃) : 7.65(d,4H); 7.28(d,4H); 2.42(s,6H), 1.43(s,18H)。

【0041】

(b) 実施例 1 (b) の手順を繰り返した。ただし、今回は 1, 4 - ジケト - 3, 6 - ジ (4 - tert - ブチルフェニル) ピロロ [3, 4 - c] ピロールの代わりに等モル量の 1, 4 - ジケト - 3, 6 - ジ (m - トリル) ピロロ [3, 4 - c] - ピロールを使用した。92 % の収率で N, N' - ジ - tert - ブトキシカルボニル - 1, 4 - ジケト - 3, 6 - ジ (m - トリル) ピロロ [3, 4 - c] ピロールを得た。

分析：

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃) : 7.54-7.57(m,4H); 7.29-7.39(m,4H); 2.41(s,6H); 1.39(s, 18H)。

【0042】

(c) N, N'-ジ-tert-ブトキシカルボニル-1,4-ジケト-3,6-ジ(p-トリル)ピロロ[3,4-c]ピロール(a) 0.85 gとN, N'-ジ-tert-ブトキシカルボニル-1,4-ジケト-3,6-ジ(m-トリル)-ピロロ[3,4-c]ピロール(b) 0.15 gとの混合物を500 mlのジフェニルエーテル中40の温度で1時間攪拌し、次いで予め220に加熱したジフェニルエーテル20 mlに良く攪拌しながら添加する。この赤色懸濁物を220で30分間加熱し、そのあと60まで冷却する。沈殿した生成物を濾過単離し、最初メタノールで洗い、次に蒸留水で洗って真空棚式乾燥器に入れて乾燥する。しかして生成物0.55 g(理論値の98%)を得た。この生成物のX線回折図は元の2つの成分のX線回折図と異なり、固溶体が得られたことを示した。

10

【0043】

実施例 3

(a) N, N-ジメチルホルムアミド90 ml中キナクリドン1.8 g(0.00576モル)と4-ジメチルアミノピリジン0.3 g(0.00246モル)との混合物にジ-tert-ブチルジカーボネート6.0 g(0.0275モル)を添加する。得られたバイオレット色懸濁物を大気湿度を遮断して室温で一晩攪拌する。色が黄色に変わる。攪拌しながら、この反応混合物を100 mlの蒸留水に注入する。黄色沈殿を濾過単離し、その残留物を冷蒸留水で洗って乾燥する。しかして、N, N'-ジ-tert-ブトキシカルボニルキナクリドン2.8 g(理論値の95%)を得た。

20

分析:

¹H-NMR(CDCl₃): 8.74(s, 2H); 8.41(d, 2H); 7.84(d, 2H);
7.72(t, 2H); 7.38(t, 2H); 1.75(s, 18H)。

【0044】

(b) N, N'-ジ-tert-ブトキシカルボニル-1,4-ジケト-3,6-ジフェニルピロロ[3,4-c]ピロール(実施例1aで製造したもの)0.26 gとN, N'-ジ-tert-ブトキシカルボニルキナクリドン(a)2.50 gとの混合物をトルエン100 ml中でよく攪拌しながら80まで加熱する。このあと、よく攪拌しながら、トルエン-4-スルホ水和物2.58 gを添加しそしてさらに加熱して105で1時間攪拌する。この赤色懸濁物を室温まで冷却しそして濾過する。赤色濾過残留物を最初メタノールで洗い、次に蒸留水で洗って60で真空乾燥する。しかして生成物1.68 gを得た。この生成物のX線回折図はα-キナクリドンのX線回折図と一致し、キナクリドン中DPPの固溶体の存在を示した。

30

【0045】

実施例 4 ~ 11

実施例1の(a)と(b)におけるジ-tert-ブチルジカーボネートの代わりに式B-O-B(Bは次表に記載した意味を有する)を使用して実施例1を繰り返し実施した。実施例1の生成物とほとんど一致する生成物を得た。

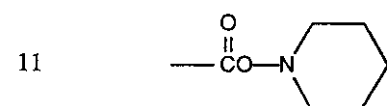
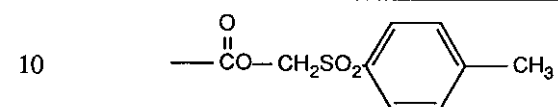
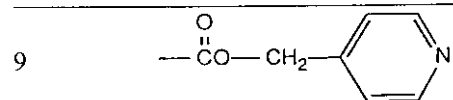
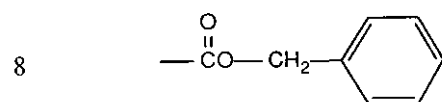
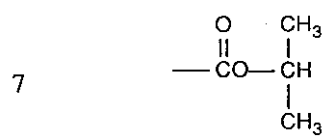
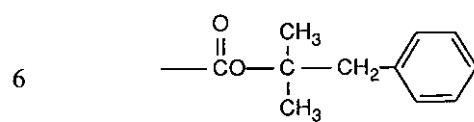
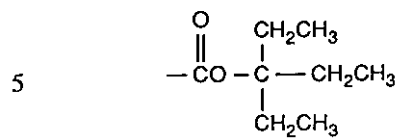
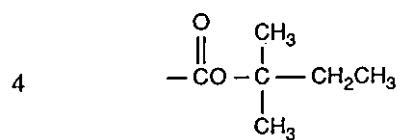
【0046】

【化62】

40

実施例

B



10

20

30

40

フロントページの続き

- (74)代理人 100091889
弁理士 藤野 育男
- (74)代理人 100101498
弁理士 越智 隆夫
- (74)代理人 100096688
弁理士 本宮 照久
- (74)代理人 100102808
弁理士 高梨 憲通
- (74)代理人 100104352
弁理士 朝日 伸光
- (74)代理人 100107401
弁理士 高橋 誠一郎
- (74)代理人 100106183
弁理士 吉澤 弘司
- (72)発明者 ツィミン ハオ
スイス国, マルリイ 1723, ロウテ ドゥ セントレ 19
- (72)発明者 アブール イクバル
スイス国, アルコンシール 1732, ラ デイ 202
- (72)発明者 ジョーン エス・ツァンボウニス
スイス国, ムルテン 3280, エンゲルハルトストラッセ 41
- (72)発明者 ベルンハルト メディンガー
スイス国, ギファース 1735, グロッテンヴェク (番地なし)

審査官 関 美祝

- (56)参考文献 特開昭63-048279(JP, A)
特開昭60-035055(JP, A)
特公昭54-043009(JP, B2)

- (58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)
C09B 67/22