

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4015233号
(P4015233)

(45) 発行日 平成19年11月28日(2007.11.28)

(24) 登録日 平成19年9月21日(2007.9.21)

(51) Int. Cl.	F I	
CO9B 48/00 (2006.01)	CO9B 48/00	B
BO1J 31/02 (2006.01)	BO1J 31/02	Z
CO7D 471/04 (2006.01)	CO7D 471/04	112X
CO9B 67/20 (2006.01)	CO9B 67/20	C
CO7B 61/00 (2006.01)	CO7B 61/00	300

請求項の数 10 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願平9-219662	(73) 特許権者	396023948
(22) 出願日	平成9年8月15日(1997.8.15)		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
(65) 公開番号	特開平11-43620		Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.
(43) 公開日	平成11年2月16日(1999.2.16)		スイス国, 4057 バーゼル, クリベツクシュトラーセ 141
審査請求日	平成16年7月29日(2004.7.29)		
(31) 優先権主張番号	60/024085	(74) 代理人	100064447
(32) 優先日	平成8年8月16日(1996.8.16)		弁理士 岡部 正夫
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(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

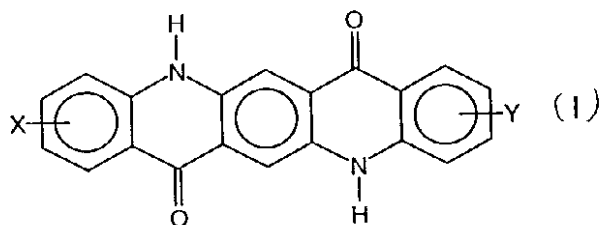
(54) 【発明の名称】 キナクリドン顔料を製造するための酸化方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

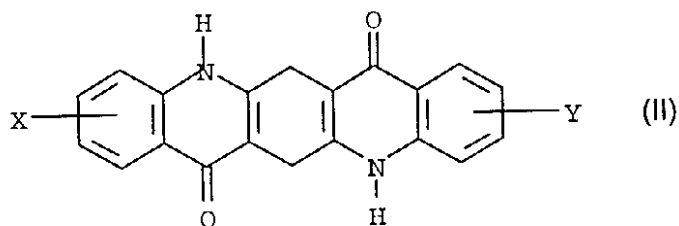
下記式 I

【化1】



(式中、XとYとは互いに独立的にH、F、Cl、C₁-C₃アルキル、C₁-C₃アルコキシからなる群より選択された1個または2個の置換基である)のキナクリドン、対応する下記式II

【化 2】



の 6、13 - ジヒドロキナクリドンの塩の酸化によって製造するキナクリドンの製造方法において、6、13 - ジヒドロキナクリドン塩を、触媒の存在下において、過酸化水素を使用して酸化する酸化工程を包含することを特徴とする方法。 10

【請求項 2】

6、13 - ジヒドロキナクリドン塩がアルカリ金属塩である請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

酸化工程が、実質的に 6、13 - ジヒドロキナクリドン塩、触媒、塩基および液相からなるスラリーを、過酸化水素の水溶液と組み合わせることによって実施される請求項 1 または 2 のいずれかに記載の方法。

【請求項 4】

該液相が、6、13 - ジヒドロキナクリドンの 100 重量部当たり、40 乃至 600 重量部の水と 100 乃至 600 重量部のアルコールとから実質的になる請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載の方法。 20

【請求項 5】

該塩基がアルカリ金属水酸化物であり、6、13 - ジヒドロキナクリドンの 1 モル当たり、1 乃至 7 モルの量で存在する請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 6】

触媒がキノン化合物である請求項 1 乃至 5 記載のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 7】

酸化工程が、6、13 - ジヒドロキナクリドンの重量を基準にして、0.05 乃至 10 重量%の粒子成長抑制剤の存在下において実施される請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項に記載の方法。 30

【請求項 8】

キナクリドン顔料がキナクリドン顔料固溶体である請求項 1 乃至 7 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 9】

キナクリドン顔料が、型、型または型の置換されていないキナクリドンである請求項 1 乃至 8 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 10】

ジヒドロキナクリドンの少なくとも 98 重量%が、対応するキナクリドンに転換される請求項 1 乃至 9 のいずれか 1 項に記載の方法。 40

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、対応する 6、13 - ジヒドロキナクリドンを、酸化剤として過酸化水素を使用して酸化することによってキナクリドン顔料を製造する方法に関する。

【0002】

キナクリドン顔料は、その魅力的な赤色およびマゼンタ色、ならびにその卓越した堅牢性によって公知である。対応的に置換された 6、13 - ジヒドロキナクリドンを酸化してキナクリドン顔料を製造することも当技術分野においてよく知られている。

【0003】

たとえば、多数の文献は、塩基と少量の水とを含有するアルコール性媒質中において、酸 50

化剤として芳香族ニトロ化合物を使用して6、13-ジヒドロキナクリドンに対応するキナクリドンへ酸化する方法を開示している。しかしながら、このような方法は、還元された芳香族副生成物の生成のために、かなりの有機廃棄物が生じるという欠点を有している。

また、6、13-ジヒドロキナクリドンを、溶剤および/または水性塩基性系の中において、酸素含有ガスを使用して酸化する方法によって6、13-ジヒドロキナクリドンに対応するキナクリドンに酸化することも公知である。このような方法は、しばしば“空気酸化”と呼ばれている。なぜならば、空気が酸素含有ガスとして都合よく使用されるからである。空気酸化法は、不均質な反応混合物中に大量のガスを導入しなければならず、そのため泡が発生するという欠点がある。加えて、反応完了時を判定するのが困難である。

10

さらにまた、極性溶剤、たとえばDMSOに溶解された6、13-ジヒドロキナクリドンを、酸化剤として空気を使用して酸化することも公知である。この方法は、優秀なキナクリドン顔料を高収率で生成させるという利点がある。しかしながら、酸化反応の間の副生成物として、かなりの量のジメチルスルホンのごとき有機廃棄物を発生し、このため費用のかかる溶剤再生系が必要となるという欠点を有している。

【0004】

本発明は、置換されていないか、または置換されたキナクリドンの塩が、塩基性液相中のスラリーの状態のキノン触媒の存在下、高められた温度において、酸化剤として過酸化水素を使用して容易に酸化されうるといふ発見に基づいている。

【0005】

20

本発明の方法は、キナクリドン生成物が、出発物質をほとんど含まない高収率で、得られるという利点がある。さらに加えて、キナクリドン生成物の結晶型が反応条件によって制御される。

【0006】

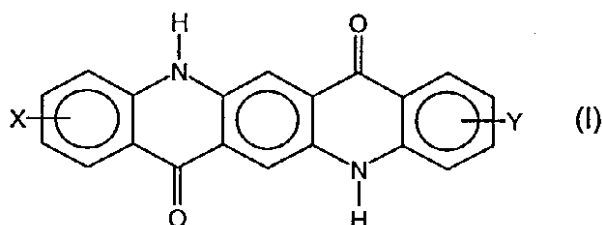
酸化剤として過酸化水素を使用することは、環境圧力下において、高い酸化効率をもたらすと共に、それが入手容易であること、ならびに、たとえば有機ニトロ化合物酸化剤を使用した場合のように還元された有機副生成物を発生しないという利点をも有している。さらに、その液相は、それが適切に選択された場合には、常用技術によって再生可能である。すなわち、本発明の方法は、それが高性能キナクリドン顔料を高収率で製造するための経済的であり、しかも環境にやさしい方法を提供するという点において価値あるものである。

30

【0007】

すなわち、本発明は、下記式I

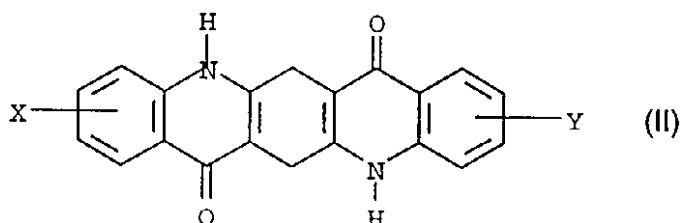
【化3】



40

(式中、XとYとは互いに独立的にH、F、Cl、C₁-C₃アルキル、C₁-C₃アルコキシからなる群より選択された1個または2個の置換基である)のキナクリドンを、対応する下記式II

【化4】



の6、13-ジヒドロキナクリドンの塩の酸化によって製造するキナクリドン製造方法において、6、13-ジヒドロキナクリドン塩を、触媒の存在下において、過酸化水素を使用して酸化する酸化工程を包含することを特徴とする方法に関する。

【0008】

C_1-C_3 アルキルはメチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピルであり、好ましくはメチルである。

C_1-C_3 アルコキシはメトキシ、エトキシ、*n*-プロポキシ、イソプロポキシであり、好ましくはメトキシである。

好ましくは、式IおよびIIのキナクリドンの2位置と9位置とが置換されている。

【0009】

一般的に、式IIの6、13-ジヒドロキナクリドンの塩は、一アルカリ金属塩および/または二アルカリ金属塩である。二アルカリ金属塩が好ましい。最も好ましいのは二ナトリウム塩および/または二カリウム塩である。

6、13-ジヒドロキナクリドン塩の製造は、好ましくは6、13-ジヒドロキナクリドン塩を塩基性媒質中、たとえば水とアルコールとの塩基性混合物中において、30以上の温度、好ましくは40乃至60、最も好ましくは50から対応する還流温度までの範囲の温度において、5分間乃至2時間半、好ましくは20分間乃至1時間半攪拌することによって実施される。

【0010】

一般的に、酸化は6、13-ジヒドロキナクリドン塩、触媒、塩基および適当な液相から実質的になるスラリーを過酸化水素の水溶液と組み合わせて得られる反応媒質中において実施される。

一般的に、適当な液相は、酸化反応を促進しかつ過酸化水素酸化剤とはそれほど反応しない任意の液体媒質である。

通常、液相は、6、13-ジヒドロキナクリドン100重量部当り水20乃至750重量部、好ましくは40乃至600重量部と低級アルコール50乃至750重量部、好ましくは100乃至600重量部とを含有する低級アルコールと水との混合物である。

【0011】

アルコールは、一般に C_1-C_3 アルカノールのごとき低級アルコールであり、好ましいのはメタノールである。反応媒質は他の有機溶剤を実質的に含まないのが好ましい。しかしながら、その有機溶剤が6、13-ジヒドロキナクリドン塩の生成または酸化反応に障害を及ぼさないものであるならば、反応媒質中に有機溶剤が存在することは許容される。

【0012】

6、13-ジヒドロキナクリドンの塩を形成しうる任意の塩基が反応媒質中において使用できる。好ましくは、塩基はアルカリ金属水酸化物、最も好ましくは水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウムである。場合によっては、水酸化ナトリウムと水酸化カリウムとの混合物を使用するのが有利である。

塩基と6、13-ジヒドロキナクリドンとのモル比は、6、13-ジヒドロキナクリドンの1モルに対し塩基1乃至7モルである。好ましくは、塩基性水性媒質は、6、13-ジヒドロキナクリドンの1モル当り2.2乃至5モルの塩基を含有する。

6、13-ジヒドロキナクリドン塩の生成は、6、13-ジヒドロキナクリドン塩の結晶

10

20

30

40

50

の生成によって光学顕微鏡で観察することができる。反応条件、塩基の種類および/または6、13-ジヒドロキナクリドンに存在する置換基の種類によって、塩は針状、プリズム状、立方体または小板状の形体である。

【0013】

安全のため、想定される副反応を回避するため、さらには工程をより制御可能にするために、酸化反応は好ましくは不活性ガス雰囲気、たとえば窒素雰囲気下において実施される。

【0014】

最適化された工程においては、酸化は、過酸化水素の水溶液を、水性アルコールと塩基との塩基性混合物中において、6、13-ジヒドロキナクリドンのスラリーと5分間乃至6時間、好ましくは30分間以上3時間半までの時間にわたって化合させ、そしてこのあと、その反応媒質を、攪拌しながら、高められた温度において、酸化反応を完了させ、そして顔料結晶化を促進するだけの時間保持することによって実施される。好ましくは、過酸化水素添加後、5分間乃至5時間、好ましくは30分間乃至4時間、50以上の温度、好ましくは還流温度に保持する。このあと、顔料を濾別し、最初にアルコールで、次に温水で洗い、乾燥する。塩基とアルコールとは濾液から容易に回収することができる。

10

【0015】

過酸化水素の水溶液は、一般的に過酸化水素を1乃至50重量%、好ましくは5乃至30重量%、最も好ましくは10乃至25重量%含有する。したがって、酸化工程は、好ましくは、過酸化水素の1乃至50重量%水溶液を、実質的に6、13-ジヒドロキナクリドン、触媒、塩基および液相からなるスラリーと一緒にすることによって実施される。

20

【0016】

過酸化水素による6、13-ジヒドロキナクリドン塩の対応するキナクリドンへの酸化は、反応混合物の色の変化によって視覚的に追跡することができる。一般的に、小過剰の過酸化水素が使用される。6、13-ジヒドロキナクリドンに対する過酸化水素のモル比は、たとえば6、13-ジヒドロキナクリドンの1モル当り過酸化水素1.1乃至5モル、好ましくは1.2乃至3.5モルである。

【0017】

酸化工程において、酸化促進量の触媒を存在させるとキナクリドンの収率が高くなる。さらに加えて、上記した酸化条件下における触媒の存在は、実質的にキナクリドンキノンを含まない、たとえばキナクリドンキノンの含有率が2.5重量%以下であるキナクリドン生成物を与える。ただし、少量のキナクリドンキノンの存在は、その存在が最終的キナクリドン顔料の彩度を低下させない限り許容される。

30

【0018】

本反応条件下において6、13-ジヒドロキナクリドンの酸化を触媒しうる化合物は、触媒として使用することができる。本発明の方法において使用される特に適当な触媒は、たとえば6、13-ジヒドロキナクリドンのキナクリドンへの空気酸化のために使用されるキノン化合物である。このようなキノン触媒は、当技術分野で公知である。特に適当な触媒の例はアントラキノ化合物、特にアントラキノおよびアントラキノスルホン酸誘導体、たとえばアントラキノ-2、6-ジスルホン酸または好ましくはアントラキノ-2-スルホン酸の如きアントラキノ-モノスルホン酸およびアントラキノ-ジスルホン酸またはこれらの塩、特にナトリウム塩またはカリウム塩である。アントラキノ-2-スルホン酸のナトリウム塩またはカリウム塩がとりわけ好ましい。キノン触媒は、本反応媒質中に、本酸化反応を触媒するために有効な量、たとえば6、13-ジヒドロキナクリドンの重量の0.005乃至0.1倍、最も好ましくは0.01乃至0.05倍の量で存在させる。

40

本発明を特定の理論に限定するものではないが、キノン触媒は6、13-ジヒドロキナクリドンを酸化するために働き、そしてそれ自体は対応するロイコ化合物へ還元され、そのあとそのロイコ化合物は過酸化水素によって再生されると考えられる。

【0019】

50

液相の組成、再結晶化の時間および温度によって、透明で小粒子サイズのキナクリドン顔料、あるいは不透明で大粒子サイズのキナクリドン顔料が生成される。透明な製品を得たい場合には、比較的低い温度かつ比較的短時間の再結晶化が好ましく、他方、不透明な製品を得たい場合には、比較的高い温度かつ比較的長い結晶化時間が好ましい。さらに、酸化キナクリドン顔料の顔料粒子サイズを制御するために、6、13 - ジヒドロキナクリドン塩の生成の前または後に、粒子成長抑制剤を添加することも有利である。粒子成長抑制剤は、凝集防止剤またはレオロジー改善剤としても公知である。適当な粒子成長抑制剤の例は、フタルイミドメチルキナクリドン、イミダゾリルメチルキナクリドン、ピラゾリルメチルキナクリドン、キナクリドンスルホン酸、特にキナクリドンモノスルホン酸およびそれらの塩たとえばアルミニウム塩、あるいは1、4 - ジケト - 3、6 - ジフェニルピロロ [3 , 4 - c] ピロールスルホン酸およびその塩などである。

10

【 0 0 2 0 】

最適効果を達成するためには、粒子成長抑制剤は、6、13 - ジヒドロキナクリドンを基準にして、0.05乃至10%、好ましくは0.05乃至8%、より好ましくは0.1乃至5%の量で、酸化の前、好ましくは6、13 - ジヒドロキナクリドン塩の生成の前に添加する。

【 0 0 2 1 】

本発明の方法は、特にキナクリドン、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の製造のために有用である。

20

【 0 0 2 2 】

さらにまた、本発明の方法は1つまたはそれ以上のキナクリドン成分を含有する固溶体の製造のためにも適当である。したがって、本発明のいま1つの対象はキナクリドン顔料がキナクリドン顔料固溶体である製造方法に関し、この方法においては、好ましくは2種またはそれ以上の式IIの6、13 - ジヒドロキナクリドンを含有する混合物が本発明の方法によって同時酸化されてキナクリドン固溶体生成物が生成される。

【 0 0 2 3 】

この本発明の方法は、特に下記の固溶体顔料の製造のために実用的である：キナクリドン / 2、9 - ジクロロキナクリドン固溶体、

キナクリドン / 2、9 - ジメチルキナクリドン固溶体、

30

キナクリドン / 2、9 - ジメトキシキナクリドンキノン固溶体、

2、9 - ジクロロキナクリドン / 2、9 - ジメチルキナクリドン固溶体、

2、9 - ジクロロキナクリドン / 2、9 - ジメトキシキナクリドン固溶体、

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固溶体。

【 0 0 2 4 】

6、13 - ジヒドロキナクリドン塩の生成と酸化反応とが有利にも同じ容器内で逐次的に実施されるので、取扱いロスがほとんど生じない。したがって、本発明による方法は高収率でキナクリドン生成物を与える。

【 0 0 2 5 】

さらに、本発明による方法は6、13 - ジヒドロキナクリドンを選択的に容易に対応するキナクリドンに酸化する。最終生成物は、通常2.5%以下の未反応6、13 - ジヒドロキナクリドンと2.0%以下の過酸化キナクリドンキノンを含有するにすぎない。一般的に、ジヒドロキナクリドンの少なくとも96%、通常は97.5%またはそれ以上が対応するキナクリドンに変換される。

40

【 0 0 2 6 】

不均質な反応媒質中において実施されるのにもかかわらず、本発明の方法は粒子サイズ分布範囲の狭いキナクリドン顔料を与える。したがって、その高い純度と望ましい狭い粒子サイズ分布との故に、得られるキナクリドン顔料は優れた顔料特性、たとえば、高い色度(chroma)を示す。

【 0 0 2 7 】

50

本発明の方法は、特定の結晶型の置換されていないか、または置換されたキナクリドンの製造のために特に好適である。たとえば、置換されていないキナクリドンの - 型、 - 型または - 型（この - 型は好ましく置換されていないキナクリドンの - I型、 - II型または - III型である）、2、9 - ジメチルキナクリドンの - 型および2、9 - ジクロロキナクリドンの - 型および / または - 型の製造のために好適である。

これらの異なる結晶型のキナクリドン生成物のいずれが生成されるかは、使用される反応条件による。たとえば、塩基の種類と濃度、液相の組成および酸化工程中に存在しうる粒子成長抑制剤の種類と濃度によってきまる。さらに、キナクリドン生成物の結晶型は、所望の結晶型を有するキナクリドン顔料の結晶種約1乃至10%を添加することによって制御することができる。結晶種は好ましくは酸化の前、最も好ましくは塩形成の前に添加する。

10

【0028】

最終用途によっては、組織改良剤および / またはレオロジー向上剤を、たとえば本顔料の単離の前に、好ましくは水性プレスケーキに混合することによって、添加するのが有利となりうる。適当な組織改良剤は、特に、少なくとも18個の炭素原子を有する脂肪酸たとえばステアリン酸またはベヘン酸およびかかる脂肪酸のアミドまたは金属塩、好ましくはカルシウム塩またはマグネシウム塩、さらには可塑剤、ワックス、樹脂酸たとえばアビエチン酸またはその金属塩、コロホニウム、アルキルフェノール、または脂肪族アルコールたとえばステアリルアルコールまたは隣位ジオールたとえばドデカンジオール - 1、2、あるいはまた変性コロホニウム / マレイン酸エステル樹脂またはフマル酸 / コロホニウム樹脂、あるいは重合体分散剤などである。組織改良剤は、最終製品を基準にして、好ましくは0.1乃至30重量%、最も好ましくは2乃至15重量%の量で添加される。

20

適当なレオロジー向上剤の例は上記した凝集防止剤であり、これは最終生成物を基準にして、好ましくは2乃至10重量%の量、最も好ましくは3乃至8重量%の量で添加される。

【0029】

本発明によるキナクリドン顔料およびキナクリドン固溶体顔料は、無機または有機基質のための着色剤として適当である。とりわけ、キャストイング物品またはモールディング物品に加工されうる高分子有機材料の着色のため、あるいはまたインク組成物または塗料組成物、たとえば溶剤系塗料または水性塗料に配合して、たとえば自動車用塗料に配合して使用するために非常に好適である。

30

【0030】

適当な高分子有機材料の例は次のものを含む。熱可塑性プラスチック、熱硬化性プラスチックまたはエラストマー、たとえばセルロースエーテル；セルロースエステルたとえばエチルセルロース；線状または架橋ポリウレタン；線状、架橋、または不飽和ポリエステル；ポリカーボネート；ポリオレフィンたとえばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブチレンまたはポリ - 4 - メチルペンテン - 1；ポリスチレン；ポリスルホン；ポリアミド；ポリシクロアミド；ポリイミド；ポリエーテル；ポリエーテルケトンたとえばポリフェニレンオキシド；さらにはポリ - p - キシレン；ポリハロゲン化ビニルたとえばポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリフッ化ビニリデンまたはポリテトラフルオロエチレン；

40

アクリル系ポリマーたとえばポリアクリレート、ポリメタクリレートまたはポリアクリロニトリル；ゴム；シリコーンポリマー；フェノール / ホルムアルデヒド樹脂；メラミン / ホルムアルデヒド樹脂；尿素 / ホルムアルデヒド樹脂；エポキシ樹脂；スチレン・ブタジエンゴム；アクリロニトリル・ブタジエンゴムまたはクロロプレングム；これらは単一物質または混合物でありうる。

一般的に、本顔料は、被着色高分子有機材料を基準にして、0.01乃至30重量%、好ましくは、0.1乃至10重量%の量で使用される。したがって、さらに本発明はプラスチック材料と、本発明の方法によって製造された顔料または顔料固溶体の有効着色量とを含有する着色されたプラスチック組成物、ならびにかかる着色されたプラスチック組成物の製造方法にも関する。

50

【0031】

本発明による顔料は容易に分散可能であり、そして有機マトリックスに容易に混合することができ、高い彩度 (saturation) と卓越した耐光堅牢性および耐候性を有する均質な着色物を与える。

【0032】

本発明の顔料を使用した高分子有機材料の着色は、本顔料を、場合によってはマスターバッチの形で、ロールミル、混合装置または摩砕装置を含む高剪断技術を使用して、基質材料中に混入することによって実施される。次に、着色された材料を公知方法、たとえばカレンダー加工、プレス、押出し、刷毛塗り、キャストイングまたは射出成形によって所望の最終形状に成形加工する。

【0033】

以下の実施例によって本発明をさらに説明する。実施例中の部は、別途記載のない限り、すべて重量部である。X線回折パターンは、RIGAKU GEIGERFLEX 回折計 D/MaxII v BX 型を使用して測定した。表面積は BET 法によって測定した。

【0034】

実施例実施例 1

温度計、攪拌器および凝縮器を具備した 1 リットル容のフラスコに、6、13 - ジヒドロキナクリドンの 40 g, メタノールの 250 ml および水酸化ナトリウムの 50% 水溶液 52.8 g を装填する。この混合物を、50 乃至 55 において、ゆるやかな窒素流下で 1 時間攪拌して 6、13 - ジヒドロキナクリドンニナトリウム塩が生成する。アントラキノン - 2 - スルホン酸ナトリウム塩 0.8 g を添加し、そしてこの混合物を還流温度に加熱する。この反応混合物に、過酸化水素の 16.9% 水溶液 73.5 g を、窒素の緩流下、還流を保持しながら、蠕動性ポンプを使用して、0.4 ml / 分の速度で、2 時間 35 分かけて添加する。得られた赤味を帯びた懸濁物を、さらに 4 時間還流温度で攪拌した後、濾過する。そのプレスケーキを最初にメタノールで、次に温水で洗い、乾燥して、赤色キナクリドンの 38.9 g を得た。

この生成物は、分光光度計測定法で測定して、98% 以上のキナクリドン純度を示し、6、13 - ジヒドロキナクリドンの含量はわずが 1.7% であり、キナクリドンキノンは 0.1% 以下であった。

この顔料の X 線回折図は、米国特許第 5 223 624 号明細書に記載のごとき - III 型キナクリドンの特徴を示した。この顔料の顕微鏡観察の結果は、粒子サイズがほぼ 3 乃至 10 μm の範囲にあるプリズム形の結晶であることを示した。

プラスチックに配合した時、この顔料は優れた堅牢性を有する赤色を与えた。

【0035】

実施例 2

実施例 1 の操作を繰り返した。ただし、粒子成長抑制剤としてキナクリドンモノスルホン酸アルミニウム塩 0.8 g を工程の最初に添加した。粒子サイズが 0.8 乃至 2 μm の - III 型キナクリドンを得た。この顔料は、ASTM の試験法 D - 387-60 に従ってリトグラフワニスに刷り込んだ (rubbed out) とき、高いマストーン透明度を有する黄赤色マストーン色を呈した。

【0036】

実施例 3

温度計、攪拌器および凝縮器を具備した 1 リットル容のフラスコに、2、9 - ジクロロ - 6、13 - ジヒドロキナクリドンの 45 g, メタノールの 280 ml および水酸化カリウムの 45% 水溶液 136.8 g を装填する。この混合物を、還流温度において、ゆるやかな窒素流下で 1 時間攪拌して、2、9 - ジクロロ - 6、13 - ジヒドロキナクリドンニカリウム塩が生成する。アントラキノン - 2 - スルホン酸ナトリウム塩 0.6 g を添加する。過酸化水素の 16.9% 水溶液 67.6 g を、窒素緩流下、還流を保持しながら、0.3 ml / 分の速度で、3 時間 20 分かけて添加する。得られた青味を帯びた赤色懸濁物を、

10

20

30

40

50

さらに4時間、還流温度において攪拌した後、50乃至60において濾過する。そのプレスケーキを、最初にメタノールで、次に温水で洗い、乾燥して、マゼンタ色顔料44gを得た。

この生成物は、分光光度計測定法で測定して、97.9%の2,9-ジクロロキナクリドン純度を示し、2,9-ジクロロ-6,13-ジヒドロキナクリドンの含量はわずか1.8%であった。

この顔料のX線回折図は、 β -相が優勢な β -結晶相と α -結晶相との混合物を示した。電子顕微鏡検査では、主として長さが1乃至5 μm 、幅が0.1乃至0.6 μm の針状顔料結晶が観察された。この顔料生成物の比表面積は15.5 m^2/g であった。

たとえばABSのごときエンジニアリングプラスチックに配合したとき、この顔料は優れた熱安定性を有する赤マゼンタ色を示した。

【0037】

実施例4

実施例3の操作を繰り返した。ただし、粒子成長抑制剤としてキナクリドン・モノスルホン酸アルミニウム塩0.8gを工程の最初に添加した。不透明マゼンタ色の2,9-ジクロロキナクリドンを得た。この顔料は、純粋な β -2,9-ジクロロキナクリドンの特徴を有するX線回折図を示した。分光光度計測定法により分析した結果、この顔料の2,9-ジクロロキナクリドンの含量は97.5%, 2,9-ジクロロ-6,13-ジヒドロキナクリドンの含量は2%以下であった。本生成物は18.7 m^2/g の比表面積を有していた。

この顔料をプラスチックおよび塗料に配合して使用したとき、この顔料は非常に彩度の高いマゼンタ色を呈し、優れた光安定性ならびに熱安定性を示した。

【0038】

実施例5

実施例4の操作を繰り返した。ただし、粒子成長抑制剤として、キナクリドン・モノスルホン酸アルミニウム塩の代わりにフタルイミドメチルキナクリドンの2.2gを使用した。また、2,9-ジクロロ-6,13-ジヒドロキナクリドンの45gの代わりに、2,9-ジクロロ-6,13-ジヒドロキナクリドンの40.5gと6,13-ジヒドロキナクリドンの4.5gとの混合物を使用した。また、4時間還流後でなく1時間還流後に、得られた顔料懸濁物を単離して、マゼンタ色顔料を得た。この生成物は小粒子サイズの β -2,9-ジクロロキナクリドンのX線回折図を示し、置換されていないキナクリドンの存在を示すピークはなかった。すなわち、この生成物は固溶体顔料である。その比表面積は67.6 m^2/g であった。

この顔料を自動車用塗料に配合したとき、この顔料は優秀な耐久性を有する鮮明なマゼンタ色を与えた。

【0039】

実施例6

温度計、攪拌器および凝縮器を具備した1リットル容のフラスコに、6,13-ジヒドロキナクリドンの27g, 2,9-ジクロロ-6,13-ジヒドロキナクリドンの18g, 粒子成長抑制剤としてのキナクリドン・モノスルホン酸のアルミニウム塩0.2g、メタノールの280mlおよび水酸化ナトリウムの50%水溶液37.2gを装填する。この混合物を、還流温度において、ゆるやかな窒素流下で1時間攪拌して、対応する6,13-ジヒドロキナクリドン二ナトリウム塩が生成する。アントラキノン-2-スルホン酸ナトリウム塩0.6gを添加する。次いで、過酸化水素の16.8%水溶液77gを窒素緩流下、還流を保持しながら、0.4ml/分の速度で2時間40分かけて添加する。得られた青赤色懸濁物を、さらに1時間、還流温度において攪拌した後、50乃至60で濾過する。そのプレスケーキを、最初にメタノールで、次に温水で洗い、乾燥して、青赤色顔料43.8gを得た。

この赤色キナクリドン顔料は、下記のX線回折図によって特性化される顔料固溶体のX線回折図を示した：

10

20

30

40

50

【表 1】

散乱角 ° 2θ	相対強度 %
6.03	73
12.03	23
13.77	100
14.89	39
18.14	12
22.52	20
24.15	7
27.71	19
28.3	15

【0040】

実施例 7

実施例 1 の操作を繰り返した。ただし、水酸化ナトリウムの 50% 水溶液 52.8 g の代わりに、40.9 g を添加して、 α -キナクリドン顔料を得た。この生成物は、分光光度計で測定して、98.5% のキナクリドン純度を示し、6, 13-ジヒドロキナクリドンの含量はわずか 1.5% であり、そしてキナクリドンキノンは 0.1% 以下であった。この顔料は、ASTM の試験法 D-387-60 に従ってリトグラフワニスにすり込んだとき、バイオレット色のマストーン色を示した。

【0041】

実施例 8

温度計、攪拌器および凝縮器を具備した 1 リットル容のフラスコに、 α -II キナクリドン核種としての MONASTRAL Red Y RT-759-D (Ciba 社製品) 4 g, 6, 13-ジヒドロキナクリドンの 40 g, メタノールの 250 ml および水酸化ナトリウムの 50% 水溶液 40.9 g を装填する。この混合物を、50 乃至 55 °C において、ゆるやかな窒素流下で 1 時間攪拌して、対応する 6, 13-ジヒドロキナクリドン二ナトリウム塩が生成する。アントラキノン-2-スルホン酸ナトリウム塩 0.6 g を添加し、この混合物を還流温度に加熱する。次いで、過酸化水素の 16.9% 水溶液 73.5 g を窒素緩流雰囲気下、還流を保持しながら、0.4 ml/分の速度で 2 時間 40 分かけて添加する。得られた赤色懸濁物を、さらに 1 時間、還流温度において攪拌した後、50 乃至 60 °C で濾過する。そのプレスクレーキを、最初にメタノールで、次に温水で洗って乾燥して、X 線回折図によって α -II 型キナクリドンであることが示された生成物を得た。 α -II 型キナクリドンは米国特許第 2

10

20

30

40

50

844581号明細書に記載されている。

【0042】

実施例 9

温度計、攪拌器および凝縮器を具備した1リットル容のフラスコに、6、13-キナクリドンの40g、フタルイミドメチルキナクリドンの0.1g、メタノールの250mlおよび水酸化ナトリウムの50%水溶液52.8gを装填する。この混合物を、50乃至55において、ゆるやかな窒素流下で、1時間攪拌して、対応する6、13-ジヒドロキナクリドンナトリウム塩が生成する。アントラキノン-2-スルホン酸ナトリウム塩0.6gを添加し、この混合物を還流温度に加熱する。次いで、過酸化水素の16.9%水溶液73.5gを窒素緩流雰囲気下、還流を保持しながら、0.4ml/分の速度で2時間40分かけて添加する。得られた赤色懸濁物を、さらに1時間還流温度において攪拌した後、50乃至60で濾過する。そのプレスケーキを、最初にメタノールで、次に温水で洗って乾燥して、X線回折図によって-I型キナクリドンであることが示された生成物を得た。-I型キナクリドンは米国特許第3074950号明細書に記載されている。

10

【0043】

実施例 10

実施例1の操作を繰り返した。ただし、水酸化ナトリウムの50%水溶液の52.8gの代わりに35.8g添加して、-キナクリドン顔料を得た。この顔料は、ASTMの試験法D-387-60に従ってリトグラフワニスにすり込んだとき、鮮明な赤マストーン色を示した。

20

【0044】

実施例 11

温度計、攪拌器および凝縮器を具備した1リットル容のフラスコに、2、9-ジメチル-6、13-キナクリドンの45g、メタノールの280mlおよび水酸化カリウムの45%水溶液90gを装填する。この混合物を、50乃至55において、ゆるやかな窒素流下で1時間攪拌して、対応する2、9-ジメチル-6、13-ジヒドロキナクリドンナトリウム塩が生成する。アントラキノン-2-スルホン酸ナトリウム塩0.6gを添加し、この混合物を還流温度に加熱する。次いで、過酸化水素の16.9%水溶液75.5gを窒素緩流雰囲気下、還流を保持しながら、0.4ml/分の速度で2時間45分かけて添加する。得られた赤色懸濁物を、さらに1時間還流温度において攪拌した後、50乃至60で濾過する。そのプレスケーキを、最初にメタノールで、次に温水で洗って乾燥して、大粒子サイズの-相2、9-ジメチルキナクリドン粗生成物を得た。

30

【0045】

実施例 12

ポリ塩化ビニル	63.0g,
エポキシ化大豆油	3.0g,
バリウムノカドミウム熱安定剤	2.0g,
ジオクチルフタレート	32.0g,
実施例7によって製造された-キナクリドン	1.0g

を、ガラスピーカー中において攪拌棒を使用して混合した。この混合物を、2本ロール実験室用ロールミルを使用して、8分間圧延して厚さ約0.4mmの軟質PVCシートに成型した。圧延温度は160、ロール回転速度は25rpm、フリクションは1:1.2で、定常的に折りたたみ、取り出し、送り込みを繰り返した。得られた軟質PVCシートは熱、光およびマイグレーションに対して優れた堅牢性を有する魅力的なバイオレット色に着色されていた。

40

【0046】

実施例 13

実施例4によって製造された2、9-ジクロロキナクリドン顔料	5g,
立体障害アミン光安定剤	2.5g,
ベンゾトリアゾール紫外線吸収剤	1.0g,

50

立体障害フェノール酸化防止剤 1.0 g ,
 亜リン酸塩プロセス安定剤 1.0 g

を、溶融後に175乃至200 rpm.の速度で30秒間、

高密度ポリエチレン 1000 g

と混合した。この溶融され、着色された樹脂を、まだ温かく展性のある間に、細断して造粒機に供給した。得られた顆粒を射出成形機にかけてチップに成形した。滞留時間は5分間、サイクル時間は30秒、温度は260 であつた。耐光堅牢性の優れた鮮明なマゼンタ色に均質に着色されたチップを得た。

【0047】

実施例14

実施例3によって製造された2、9-ジクロロキナクリドン顔料 6 g ,

立体障害アミン光安定剤 9 g ,

ベンゾトリアゾール紫外線吸収剤 3.0 g ,

立体障害フェノール酸化防止剤 3.0 g ,

を、溶融後に175乃至200 rpm.の速度で30秒間、

ABS樹脂 1200 g

と混合した。この溶融され、着色された樹脂を、まだ温かく展性のある間に、細断して造粒機に供給した。得られた顆粒を射出成形機にかけてチップに成形した。滞留時間は7分間、サイクル時間は42秒、温度は232 (450 °F) および288 (550 °F) であつた。いずれの温度の場合にも、同様なマゼンタ色に均質に着色されたチップを得た。

【0048】

実施例15：自動車用塗料の製造

ミルベースの調合：

1パイント容量のジャーに、下記のを装填する：

アクリル樹脂 66 g ,

AB分散剤 14.5 g ,

溶剤 (SOLVESSO 100、Americann Chemical社) 58.1 g。

これに実施例2によって得られたキナクリドン顔料26.4gと直径4mmの鋼鉄ダイアゴナルロッドの980gを加えた。この混合物を、ローラーミル上のジャーの中において64時間摩砕した。得られたミルベースは、顔料/バインダ比0.5で顔料16.0%を含有しており、そして全非揮発分は48%であつた。

マストーンカラー：

上記ミルベース47.3g、メラミン樹脂触媒、非水性分散樹脂および紫外線吸収剤を含有するクリア-ソリッドカラー溶液36.4g、ポリエステルウレタン樹脂を含有する平衡化クリア-ソリッドカラー溶液16.3gを混合し、そしてキシレン76部、ブタノール21部およびメタノール3部を含有する溶剤混合物で希釈した。希釈は、#2フィッシャーカップで測定して20乃至22秒のスプレー粘度になるよう行った。

この赤色樹脂/顔料分散物を、ベースコートとして1分半の間隔をおいて、パネル上に2回スプレー塗布した。2分後、このベースコートの上に、1分半の間隔をおいてクリアコート樹脂を2回スプレー塗布した。次に、スプレーされたパネルを、フラッシュキャビネット内において10分間空気でフラッシングし、そのあと265 °F (129)の炉内において30分間焼き付けた。卓越した耐候性を有する高い色度 (chroma) の赤色に着色されたパネルを得た。

【0049】

実施例16：自動車用塗料調合物

ミルベース調合：

ステアタイト玉 (直径8mm) 130gと下記組成の熱硬化性アクリル仕上げ塗料45.5gとの混合物を200mlガラスフラスコに装填する。

アクリル仕上げ塗料の組成：

10

20

30

40

50

アクリル樹脂 41.3 g
メラミン樹脂 16.3 g ,
キシレン樹脂 32.8 g ,
エチレングリコールアセテート 4.6 g ,
ブチルアセテート 2.0 g ,
シリコーン油 A、キシレン中 1 % (BAYER AG) 1.0 g。

実施例 5 に従って得られたキナクリドン顔料固溶体 2.5 g を、ねじ式シールを有する 200 ml 容のガラス・フラスコ内において、ロールスタンド上で 72 時間、上記熱硬化性アクリル仕上げ塗料の中に分散させ、このあと、ステアタイト玉を分離する。

金属カラー塗料：

上記ミルベースの 8.0 g , アルミニウムペーストの 0.6 g , メチルエチルケトンの 1.0 g および上記熱硬化性アクリル仕上げ塗料 18.4 g を十分に混合し、得られた混合物をアルミニウムパネル上にスプレーし、その後 130 °C において 30 分間焼付けた。卓越した堅牢性を有する非常に鮮明にマゼンタ色に着色された金属コーティングを得た。

【 0 0 5 0 】

実施例 17

ポリプロピレン顆粒 [DAPLEN PT-55 (商標)、Chemie Linz 社] 1000 g と実施例 2 において得られたキナクリドン顔料 10 g とを、混合ドラム中において、よく混合した。これにより得られた顆粒を 260 乃至 285 °C において熔融紡糸した。良好な耐光堅牢性と織物繊維特性とを有する赤色フィラメントを得た。上記の実施態様のほかに、これら実施例の各種の変形例が本発明に従って可能である。

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 フリドリッ ベブラー
アメリカ合衆国, 19707 デラウェア, ホッケシン, ステニンゲ ドライヴ 509

審査官 松本 直子

- (56)参考文献 特許第3850513(JP, B2)
仏国特許出願公開第01346126(FR, A1)
特開平08-060009(JP, A)
特開平07-179778(JP, A)
特開平07-150059(JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C09B 48/00
C07D 471/04