(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3672645号
(P3672645)
(45)発行日　平成17年7月20日(2005.7.20)　(24)登録日　平成17年4月28日(2005.4.28)

(51)Int.Cl.[7]	F I	
C09B 67/08	C09B 67/08	C
C09D 7/12	C09D 7/12	
C09D 11/02	C09D 11/02	
C09D 17/00	C09D 17/00	

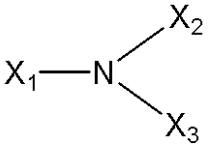
請求項の数 5　(全 18 頁)

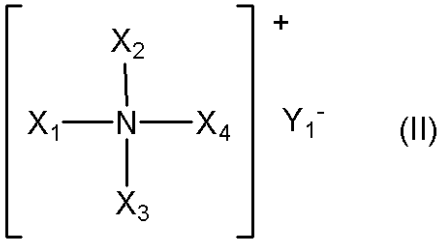
(21)出願番号　特願平7-326145
(22)出願日　平成7年12月15日(1995.12.15)
(65)公開番号　特開平8-231872
(43)公開日　平成8年9月10日(1996.9.10)
審査請求日　平成14年12月2日(2002.12.2)
(31)優先権主張番号　03795/94
(32)優先日　平成6年12月15日(1994.12.15)
(33)優先権主張国　スイス(CH)

(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　Ｃｈｅｍｉｃａｌｓ　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　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】金属リン酸塩錯塩とアミンとでコーティングされた有機顔料

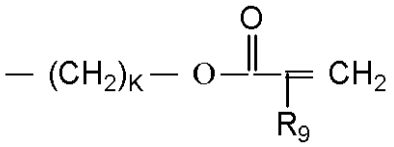
(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
その粒子表面に接着性コーティング層が付与されている有機顔料を含有する顔料組成物において、該コーティング層が下記成分を含有していることを特徴とする顔料組成物
（ａ）顔料を基準にして、０．５乃至１００重量％、好ましくは２０重量％まで、最も好ましくは１乃至１０重量％の量の金属リン酸塩錯塩、この錯塩の中の金属は亜鉛、ジルコニウム、チタンおよびそれらの混合物からなる群より選択されている；
および
（ｂ）顔料を基準にして、０．５乃至１５重量％、好ましくは１０重量％まで、最も好ましくは５重量％までの量の下記式（Ｉ）のアミンまたは下記式（ＩＩ）のアンモニウム塩の少なくとも１種
【化１】


(I)



［式中、

X_1、　X_2、　X_3およびX_4は、互いに独立的に置換されていないかまたは置換された炭化水素基または水素である、ただし、
X_1、X_2およびX_3は同時に水素であることはなく、
また、X_1とX_2とが互いに独立的に水素、メチルまたはエチルである場合には、
X_3は下記式の基またはその重合体または共重合体であることはない
【化２】



（ここにおいて、ｋは１乃至６の数であり、そしてR_9は水素またはメチルである）、
Y_1は無機または有機酸の陰イオンである］。
【請求項２】
　請求項１記載の顔料組成物の製造方法において、
（ａ’）顔料を基準にして０．５乃至１００重量％の適切な金属リン酸塩錯塩によってコーティングされた有機顔料を、
（ｂ’）顔料を基準にして０．５乃至１５重量％，好ましくは１０重量％まで、特に好ましくは５重量％までの適切なアミンまたはアンモニウム塩で処理することを特徴とする方法。
【請求項３】
　請求項１記載の顔料組成物を含有する高分子有機材料。
【請求項４】
　その粒子表面に接着性コーティング層が付与されている有機顔料を含有する請求項１記載の顔料組成物において該コーティング層が下記成分を含有していることを特徴とする顔料組成物
（ａ）顔料を基準にして、０．５乃至１００重量％、好ましくは２０重量％まで、最も好ましくは１乃至１０重量％の量の金属リン酸塩錯塩、この錯塩の中の金属はカルシウム、マグネシウム、アルミニウム、亜鉛、ジルコニウム、チタンおよびそれらの混合物からなる群より選択されている；
および
（ｂ）顔料を基準にして、０．５乃至１５重量％、好ましくは１０重量％まで、最も好ましくは５重量％までの量のＭｗ１０００乃至Ｍｗ７００００のポリエチレンイミン。
【請求項５】
　請求項４記載の顔料組成物を含み構成される高分子有機材料。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
本発明は、その粒子表面にしっかりと接着したコーティングが付与されていて、そしてそのコーティングがカルシウム、マグネシウム、アルミニウム、亜鉛、ジルコニウムまたはチタンのリン酸塩錯塩(phosphate complexes) とアミンとを含有している有機顔料、ならびにこの有機顔料の製造方法および使用に関する。本発明による有機顔料は、その優れた諸特性、特にその顔料を使用して得られる彩色の高い光沢、その顔料のきわめて良好な分散性と高い分散安定性、ならびにその顔料を使用して製造された塗料ミルベースまたは印刷インクの優秀なレオロジー特性によって特徴ずけられる。
【０００２】
英国特許第１１１６５６７号明細書、米国特許第３８２７９０２号明細書、米国特許第４２２０４７３号明細書、米国特許第４４６２８３３号明細書および欧州特許第０６２３０４号明細書には、各種の多官能性アミンを用いてアゾ顔料を処理することが開示されている。記載には、このコーティングは、特に黄色アゾジアリーリド顔料に、印刷インクにおける優れたレオロジーを付与する、と記されている。国際特許ＷＯ９１／１３９４３号明

細書には、顔料粒子をポリアルキレンイミンで処理することが開示されている。記載には、このコーティングは、不透明アゾ顔料に、特に特定薬品に対する向上された安定性、優れた光安定性、自動車塗料における優れたレオロジーならびに優れた光沢を与える、と記されている。

【０００３】

しかしながら、分散剤は、アミン型分散剤を含めて、一般的に特異性が高い、特に顔料に対する作用に関して特異性が高いという不都合がある。すなわち、特定の分散剤は、ある限られた少数の顔料にのみ、また、限られた被着色調合物にのみ適する。特定の顔料に最適な分散剤が多数の使用系に相容性がないこと、また特定の使用系に最適な分散剤が多くの顔料に対して有効でないことが、使用分野の技術者の仕事を著しく妨げている。

【０００４】

日本特許第２６７６７／９１号公報明細書には、分散剤と呼ばれている変性ジフェニルピロロピロール顔料およびこの分散剤を含有する顔料組成物が開示されている。その開示は、この組成物は分散剤を含まない顔料に比較して、特に、より良好なレオロジーと向上された光沢とを有する、と述べている。

しかしながら、この分散剤は顔料から誘導され構造を有するので、この分散剤は着色しており、そしてそれ自体では高品質顔料の利点を有していない。その結果として、この分散剤で分散された顔料組成物の特性は望ましくない方向に変わってしまい、特に、マイグレーション堅牢性、耐光堅牢性および耐候性が変化してしまう。

米国特許第３９４６１３４号明細書には、特に、アルミニウムリン酸塩錯塩またはマグネシウムリン酸塩錯塩で顔料粒子をコーティングすることが開示されている。記載には、このコーティングは無機顔料および有機顔料に、向上された耐薬品性ならびに熱および光に対する優れた安定性を与える、と記されている。

しかしながら、このようなコーティングでは、特に分散性、透明性および光沢に関する現在の要求条件を所望される程度にまで満足することができないことがわかった。さらにまた、アミン型分散剤を添加することによってもこれらの諸特性を改良することは不可能である。

【０００５】

今回、顔料粒子をカルシウム、マグネシウム、アルミニウム、亜鉛、ジルコニウムおよび／またはチタンのリン酸塩錯塩ならびにアミンまたはアンモニウム塩によってコーティングすると、驚くべきほどに高い程度にまで顔料の諸特性、特に光沢、分散安定性、熱安定性およびレオロジカル特性の諸特性が向上することが見いだされた。

【０００６】

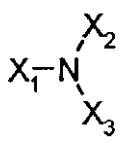
すなわち、本発明は、その粒子表面に接着性コーティング層が付与されている有機顔料を含有する顔料組成物において、該コーティング層が下記成分を含有していることを特徴とする顔料組成物を提供する。

（ａ）顔料を基準にして、０．５乃至１００重量％、好ましくは２０重量％まで、最も好ましくは１乃至１０重量％の量の金属リン酸塩錯塩、この錯塩の中の金属はカルシウム、マグネシウム、アルミニウム、亜鉛、ジルコニウム、チタン、およびそれらの混合物からなる群より選択されている；

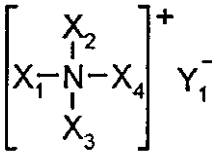
および

（ｂ）顔料を基準にして、０．５乃至１５重量％、好ましくは１０重量％まで、最も好ましくは５重量％までの量の下記式（Ｉ）のアミンまたは下記式（II）のアンモニウム塩の少なくとも１種

【化１１】

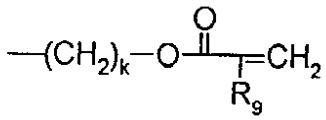


(I)

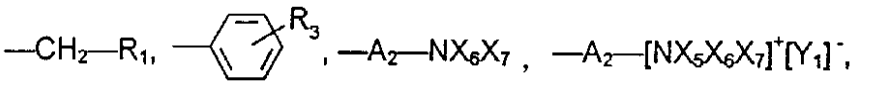


(II)

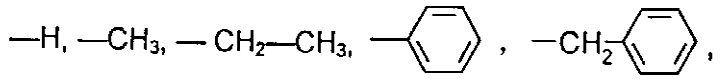
［式中、
X_1、 X_2、 X_3および存在する場合にはX_4は、互いに独立的に置換されていないかまたは置換された炭化水素基または水素である、ただし、
X_1、X_2およびX_3は同時に水素であることはなく、
また、X_1とX_2とが互いに独立的に水素、メチルまたはエチルである場合には、X_3は下記式の基またはその重合体または共重合体であることはない
【化１２】



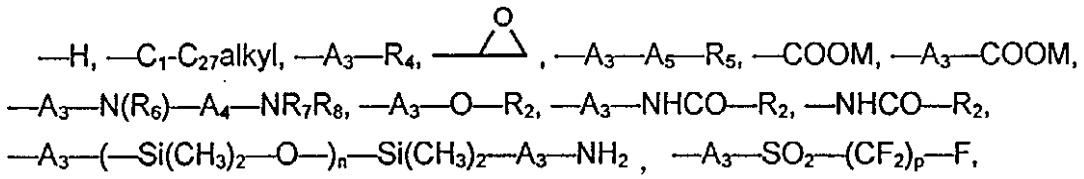
（ここにおいて、ｋは１乃至６の数であり、そしてR_9は水素またはメチルである）、
Y_1は無機酸または有機酸の陰イオンである］。
本コーティング材料の最も有利な量は、特にコーティングされる顔料の比表面積に依存する。
【０００７】
金属がカルシウム、マグネシウムおよび／または亜鉛である場合には、金属とリンとのモル比は好ましくは０．５０乃至１．５０，特に０．９０乃至１．１０である。金属がアルミニウムの場合には、金属とリンとのモル比は好ましくは０．２０乃至１．００，特に０．５０乃至０．８０である。金属がジルコニウムおよび／またはチタンである場合には、金属とリンとのモル比は好ましくは０．２５乃至０．７５，特に０．４５乃至０．５５である。
金属リン酸塩錯塩中の金属に関しては、亜鉛、ジルコニウム、チタン、またはそれらの混合物が特に好ましい。
【０００８】
その陰イオンが式（II）のアンモニウム塩のために適当である無機酸または有機酸の例は、次のものである：塩酸、臭化水素酸、ヨウ化水素酸、硫酸、アミド硫酸、リン酸、リン酸二水素ナトリウム、、メチルリン酸、ホウ酸、テトラフルオロホウ酸、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、安息香酸、フェニル酢酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、フタル酸、テレフタル酸、クエン酸、メチルスルホン酸、エチルスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸など。
【０００９】
好ましい式（Ｉ）のアミンおよび式（II）のアンモニウム塩は下記により定義される上記の式（Ｉ）のアミンおよび式（II）のアンモニウム塩である。
X_1とX_2とは互いに独立的に-Hまたは$-CH_2-R_1$ であるか、または
X_1とX_2とは両者一緒で$-A_1-N=C(R_2)-$である、
X_3は下記のいずれかの基である
【化１３】



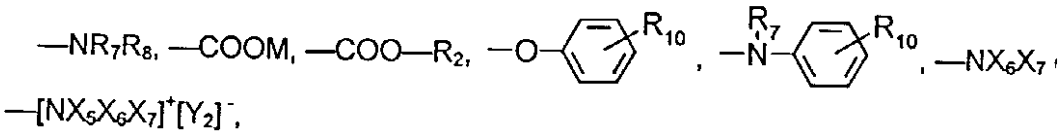
X_4とX_5とは下記のいずれかの基である
【化１４】



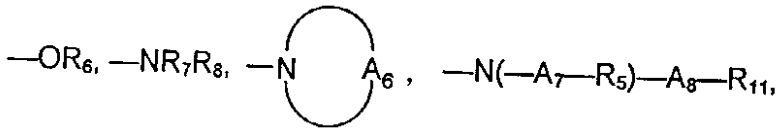
X_6とX_7とはX_1乃至X_3とは互いに独立的に-Hまたは$-CH_2-R_1$であるか、または
X_6とX_7とは両者一緒で$-A_1-N=C(R_2)-$であるか、または
X_6は-Hまたは$-CH_2-R_1$であり、そしてX_7は$-(-A_2-NX_6-)_m-A_2-NX_8X_9$または$-(-A_2-[NX_5X_6]^+[Y_1]^- -)_m-A_2-[NX_5X_8X_9]^+[Y_2]^-$である、
X_8とX_9とは互いに独立的に-Hまたは$-CH_2-R_1$であるか、またはX_8とX_9とは両者一緒で$-A_1-N=C(R_2)-$である、
Y_1とY_2とは互いに独立的にCl^-, Br^-, I^-, HSO_4^-, HPO_4^{2-}, $HCOO^-$またはH_3CCOO^-である、
R_1は下記のいずれかの基
【化１５】



およびさらに$-CH=CH_2$、$-A_3-CH=CH_2$、$-A_3-OCO-C(R_9)=CH_2$、またはその重合体または共重合体である、
ただし、X_1とX_2とが互いに独立的に-H、$-CH_3$または$-CH_2-CH_3$であり、かつｋが０乃至５の数である場合には、$-(CH_2)_k-OCO-C(R_9)=CH_2$、またはその重合体または共重合体ではない、
R_2は$-C_1-C_{20}-$alkylである、
R_3は下記のいずれかの基である
【化１６】



R_4は下記のいずれかの基である
【化１７】



R_5とR_{11}とは互いに独立的に$-OR_6$または$-NR_7R_8$である、
R_6、R_7およびR_8は互いに独立的に-H、$-CH_3$または$-C_2C_5$である、
R_9は-Hまたは$-CH_3$である、
R_{10}は-H、$-OR_6$または$-NR_7R_8$である、
A_1は$-C_2-C_4$alkyleneである、
A_2は$-C_2-C_{10}$alkylene, $-A_4-NHCONH-A_4-NR_7-A_1-O-A_1-$または$-A_4-NHCO-A_3-CONH-A_4-NR_7-A_1-O-A_1-$である、
A_3は$-C_1-C_{10}$alkyleneである、

A_4は -C_2-C_{10}alkyleneである、
A_5はｑ個の繰り返し単位-O-A_1-を含有する鎖であり、各繰り返し単位中のA_1は他の繰り返し単位中のA_1とは独立的である、
A_6は-A_1-O-A_1- 、-A_1-NR_6-A_1- または -A_9- である、
A_7はｒ個の繰り返し単位-O-A_1-を含有する鎖であり、各繰り返し単位中のA_1は他の繰り返し単位中のA_1とは独立的である、
A_8は-A_7-または直接結合である、
A_9は-C_4-C_7alkyleneである、
M は -H、 -K、 -Liまたは-Na である、
m は１乃至３０００の数である、
n は２０乃至２００の数である、
p は１乃至２０の数である、
q は１乃至５０の数である、
r は１乃至２０の数であり、
そして
alkyl はアルキルであり、
alkyleneはアルキレンである。

【００１０】

C_i-C_j alkyl は、ｉ乃至ｊ個の炭素原子を有する直鎖状または分枝状アルキル置換基を意味する。C_1-C_5 アルキルの例はメチル、エチル、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、ｓｅｃ－アミル、ネオペンチルなどである。C_6-C_{18}アルキルの例はｎ－ヘキシル、トリメチルプロピル、ｓｅｃ－ヘキシル、ネオヘキシル、ｎ－ヘプチル、イソヘプチル、オクチル、２－エチルヘキシル、２、４、４－トリメチルペンチル、ノニル、デシル、ドデシル、テトラデシル、ヘキサデシル、オクタデシルなどである。C_{19}- C_{20}アルキルの例はｎ－ノナデシル、４－ノナデシル、ｎ－エイコシル、３－エイコシル、７－エイコシルである。C_{21}アルキルの例はｎ－ヘンエイコシルである。C_{22}- C_{27}アルキルの例はｎ－ドコシル、ｎ－テトラコシル、ｎ－ヘキサコシル、ｎ－ヘプタコシルである。

【００１１】

C_i-C_j alkyleneは、ｉ乃至ｊ個の炭素原子を有する直鎖状または分枝状アルキレン置換基を意味する。C_1 アルキレンはメチレンである。C_2-C_4 アルキレンの例はエチレン、１、２－プロピレン、１、３－プロピレン、１、２－ブチレン、２、３－ブチレンなどである。C_5 アルキレンの例は１、２－アミレン、１、４－アミレン、１、３－（２、２－ジメチル）プロピレンである。C_6-C_7 アルキレンの例は１、２－ヘキシレン、１、２－（３、３－ジメチル）ブチレン、１、７－ヘプチレンである。C_8-C_{10}アルキレンの例はオクチレン、デシレンなどである。C_{11}- C_{20}アルキレンの例はヘンデシレン、ドデシレン、テトラデシレン、ヘキサデシレンまたはエイコシレンなどである。

【００１２】

式（Ｉ）のアミンおよび式（II）のアンモニウム塩の多くは、たとえば、その構造および／またはその組成（混合物である場合）が正確にはメーカーによって特定されていない分散剤として市場で入手可能である。本発明の範囲を限定することなく例示すれば、以下のものである。１、６－ジアミノヘキサン、６－アミノヘキサノール、８－アミノ－３、６－ジオキサオクタノール、３－ジメチルアミノプロピルアミン、３－ジエチルアミノプロピルアミン、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロマイド、オクタデシルトリメチルアンモニウムブロマイド、２－メチル－２－ドデシルアミン〔PRIMENE （商標）81R、 Rohm & Haas〕 , Ｎ－ココ－１、３－ジアミノプロパン〔DUOMEEN （商標） C、 Akzo〕、タロー－ビス－２－ヒドロキシエチルアミン〔ETHOMEEN （商標） HT/12, Akzo〕,ポリオキシプロピレンジアミン〔JEFFAMINE（商標） D400、 Texaco 〕, ポリエチレンイミン（たとえば分子量約５００００乃至６００００、５０％水溶液として、Aldrich）、Ｏ－２－アミノプロピル－Ｏ’－２－メトキシメチル－ポリプロピレングリコール（たとえば分

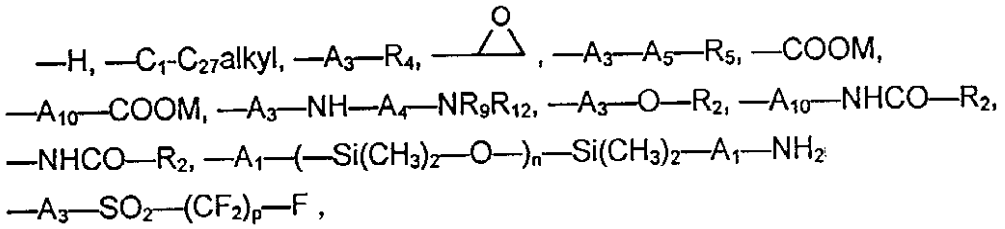
子量約６００のもの）、Ｏ，Ｏ’－ビス（２－アミノプロピル）－プロピレングリコール（たとえば分子量９００のもの）、四級ポリアミン〔たとえばGAFQUAT （商標） 734、 GAF〕、エトキシル化アミン〔たとえばSYMPERONIC（商標） T-904またはSYMPERONIC（商標） T-908、 ICI〕、ポリアミン〔たとえばINIPOL（商標）PS、CECA〕、ポリプロポキシル化第四アンモニウム塩〔たとえば、ENCOL （商標） CC9、 Witco〕。

【００１３】

好ましい式（Ｉ）のアミンおよび式（II）のアンモニウム塩の中でも特に好ましいものは、下記の条件の１つまたは好ましくは同時に２つ以上を満足する上記したアミンおよびアンモニウム塩である。

R_1は下記のいずれかの基

【化１８】

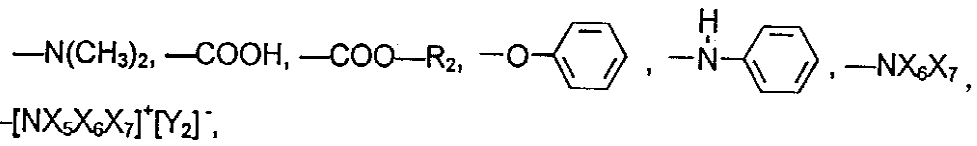


およびさらに $-CH=CH_2$ 、 $-A_3-CH=CH_2$ 、 $-A_3-OCO-C(R_9)=CH_2$ またはその重合体または共重合体である、

ただし、X_1とX_2とが互いに独立的に -H、 $-CH_3$ または$-CH_2-CH_3$であり、かつｋが０乃至５の数である場合には、$-(CH_2)_k-OCO-C(R_9)=CH_2$ またはその重合体または共重合体ではない、

R_3は下記のいずれかの基である

【化１９】



R_6、R_7およびR_8は互いに独立的に-Hまたは $-CH_3$ である、

R_9とR_{12} とは互いに独立的に-Hまたは $-CH_3$ 、特に-Hである、

A_1は $-CH_2-CH_2-$または$-CH_2-CH(CH_3)-$ 、特に $-CH_2-CH_2-$である、

A_6は$-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-$ 、$-CH_2-CH_2-NH-CH_2-CH_2-$または $-(CH_2)_4-$ である、

A_8は $-A_7-$ または直接結合であり、この場合にA_7とA_8とは両者一緒で３乃至１０のくり返し単位$-O-A_1-$を含む、

A_{10} は－C_1-C_5 アルキレンである、

ｐは８の数である、

ｒは１乃至１０の数である。

【００１４】

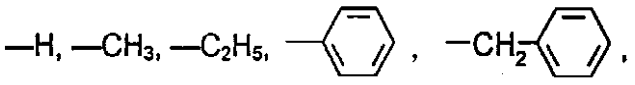
格別に好ましいものは、下記により定義される式（Ｉ）のアミンおよび式（II）のアンモニウム塩である。

X_1とX_2とは互いに独立的に-Hまたは$-CH_2-R_1$ である、

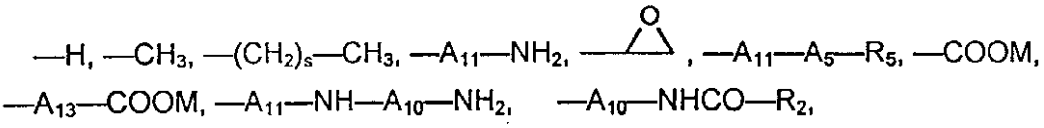
X_3は$-CH_2-R_{13}$、 $-A_{10}-NHX_7$または$-A_{10}-[NHX_5X_7]^+[Y_1]^-$ である、

X_4とX_5とは下記のいずれかの基である

【化２０】



X_7はX_1乃至X_3とは独立的に-H、$-CH_2-R_1$ 、$-(-A_2-NH-)_m-A_2-NX_8X_9$または$-(-A_2-[NHX_5]^+[Y_1]^- -)_m-A_2-[NX_5X_8X_9]^+[Y_2]^-$ である、
X_8とX_9とは互いに独立的に-Hまたは$-CH_2-R_1$ である、
Y_1とY_2とはCl^-, Br^-, I^-, HSO_4^- , HPO_4^{2-} , $HCOO^-$ または H_3CCOO^-である、
R_1は下記のいずれかの基である
【化２１】



R_2は$-C_6-C_{18}$-alkyl である、
R_5は$-OR_6$または $-NHR_7$である、
R_6、R_7およびR_8は互いに独立的に-Hまたは $-CH_3$ 、特に -H である、
R_{13} は $-C_1-C_{21}$-alkyl, $-A_3-NR_7R_8$または $-A_{14}-A_{12}-R_5$である、
A_1は $-CH_2-CH_2-$または$-CH_2-CH(CH_3)-$ 、特に $-CH_2-CH_2-$である、
A_2は $-C_2-C_4$-alkylene, 特に $-CH_2-CH_2-$である、
A_3は $-C_1-C_{10}$alkyleneである、
A_5はｑ個の繰り返し単位$-O-A_1-$を含有する鎖であり、各繰り返し単位中のA_1は他の繰り返し単位中のA_1とは独立的である、
A_6は$-A_1-O-A_1-$ 、$-A_1-NR_6-A_1-$ または $-A_9-$ である、
A_{10} は $-C_2-C_4$-alkylene, 特に$-CH_2-CH_2-CH_2-$ である、
A_{11} は $-C_1-C_5$-alkylene, 特に $-CH_2-$である、
A_{12} はｔ 個の繰り返し単位$-O-A_1-$を含有する鎖であり、各繰り返し単位中のA_1は他の繰り返し単位中のA_1とは独立的である、
A_{13} は $-C_1-C_4$-alkyleneである、
A_{14} は $-C_1-C_5$-alkylene, 特に$-CH_2-CH_2-CH_2-$ である、
M は -H、 -K、 -Liまたは-Na である、
m は１乃至２０００の数である、
q は２乃至５の数、特に２または５である、
s は６、８、１０、１２、１４、１６または１８である、
t は１０乃至３０の数、特に１０、１５、２０、２５または３０である。
そして、alkyl はアルキルであり、alkyleneはアルキレンである。
分子量１０００乃至７００００のポリエチレンイミンが特に好ましい。
【００１５】
好ましい金属リン酸塩錯塩を好ましいアミンまたはアンモニウム塩と組み合わせるのが有利である。金属リン酸塩錯塩中の金属が亜鉛、ジルコニウム、チタンまたはそれらの混合物でありそして式（Ｉ）のアミンまたは式（II）のアンモニウム塩が１０００乃至７００００の分子量を有するポリエチレンイミンである顔料組成物は、格別に有利な特性を有する。
有機顔料をアミン型分散剤と単に組み合わせたものと比較して、本発明の顔料組成物は、そのアミンが所期目的をより良く達成させるという利点がある。このことは、特定のケースで特定の有機顔料についてより良い使用特性を得ること、アミン型分散剤の量を減らすこと、あるいは使用可能なアミンを遙かに広い範囲から選択すること、たとえば安価な大量生産のアミンを使用することを可能とする。
【００１６】

アミンの選択は、本発明による顔料組成物の意図される用途に依存する。当技術分野に通常の知識を有する者は、どの用途にどのクラスのアミンが適当であるかを習熟している。たとえば、ポリオレフィンの場合にはアルキルアミンが特に適当であり、ポリエチレンの場合にはX_3が$-CH_2-C_7-C_{27}$ アルキルであり、そしてX_1とX_2とが -H であるアミンが好ましい。塗料系、特に焼付けラッカーの場合には、分子量が２０００乃至７００００のポリエチレンイミンが格別に好適である。

【００１７】

通常のすべての有機顔料が本発明の顔料組成物の製造のために適当である。たとえばキノフタロン、インダントロン、フラバントロン、ピラントロン、ジオキサジン、ペリノン、チオインジゴ、金属錯塩および、特に、ジケトピロロピロール、キナクリドン、ペリレン、アントラキノン、フタロシアニン、アゾ顔料、イソインドリン、イソインドリノンなどが適する。好ましいのは、キナクリドン、アゾ顔料およびジケトピロロピロールであり、中でもジケトピロロピロールが特に好ましい。

【００１８】

また、本発明は上記した本発明の顔料組成物の製造方法をも提供する。この方法は

（ａ’）顔料を基準にして０．５乃至１００重量％の適切な金属リン酸塩錯塩でコーティングされた有機顔料を、

（ｂ’）顔料を基準にして０．５乃至１５重量％，好ましくは１０重量％まで、特に好ましくは５重量％までの適切なアミンまたはアンモニウム塩で処理することを特徴とする。

【００１９】

この処理は、通常の方法によって実施することができる。たとえば、金属リン酸塩でコーティングされた顔料をスラリー化し、そして撹拌しながら、所望量のアミンまたはアンモニウム塩を添加することによって実施することができる。希釈剤の存在は有利であるが、絶対必要なものではない。アミンが少なくとも部分的に溶解する不活性希釈剤を使用するのが有利である。好ましい希釈剤は、水または低級アルキルアルコールたとえばメチルアルコール、エチルアルコール、ｎ－プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ｎ－ブチルアルコール、ｓｅｃ－ブチルアルコール、ｔｅｒｔ－ブチルアルコールまたはアミルアルコールである。ただし、水が特に好ましい。

混合物は２０乃至８０℃の温度、好ましくは室温において、１５分乃至２時間撹拌するのが有利である。

【００２０】

この方法の出発物質（ａ’）として適当な金属リン酸塩でコーティングされた顔料は、たとえば、カルシウム、マグネシウム、アルミニウム、亜鉛、ジルコニウムおよび／またはチタンの塩またはキレート錯塩と一緒に、顔料を水または低級アルキルアルコールまたはこれらの混合物中に常用の方法で分散し、そして次に撹拌しながらリン酸塩イオン供与体化合物の水溶液を添加することによって得ることができる。

【００２１】

この方法においては、金属リン酸塩錯塩が、顔料を基準にして、０．５乃至１００重量％、好ましくは２０重量％まで、特に好ましくは１乃至１０重量％形成されるように使用量を選択するのが有利である。なお、金属とリンとの好ましいモル比は０．２５乃至０．７５である。

【００２２】

また、出発物質（ａ’）として適当な金属リン酸塩でコーティングされた顔料を製造するいま１つの方法として次の方法がある。すなわち、まず最初に顔料をリン酸塩イオン供与体化合物と一緒に分散させ、そして次に金属塩または金属キレート錯塩の水溶液を添加し、しかして顔料粒子上に現場でカルシウム、マグネシウム、アルミニウム、亜鉛、ジルコニウムおよび／またはチタンのリン酸塩錯塩を形成させる。

最初に金属塩または金属キレート錯塩と一緒に顔料を分散し、その後にリン酸塩イオン供与体化合物の溶液を添加する方法が好ましい。

いずれの方法の場合にも、混合物を２０乃至８０℃の温度、好ましくは室温において１５

分乃至２時間撹拌するのが有利である。

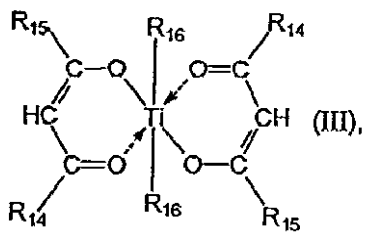
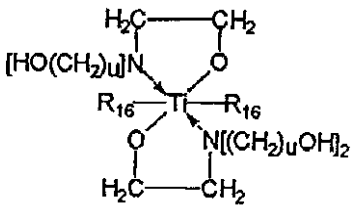
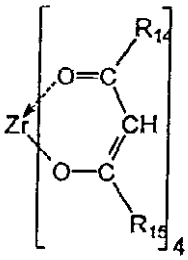
【００２３】

適当なカルシウム塩、マグネシウム塩、アルミニウム塩および／または亜鉛塩の例は、それらの塩化物、臭化物、炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩などである。例示すれば、塩化カルシウム、臭化カルシウム、硝酸カルシウム、塩化マグネシウム、炭酸マグネシウム、硫酸マグネシウム、硝酸アルミニウム、硫酸アルミニウム、塩化亜鉛または硫酸亜鉛である。適当なカルシウム、マグネシウム、アルミニウムおよび／または亜鉛の錯塩の例は、それらの酢酸塩、クエン酸塩またはアセチルアセトナート、たとえば酢酸カルシウム、二クエン酸三カルシウム、酢酸マグネシウム、二クエン酸三マグネシウム、酢酸アルミニウム、アルミニウム・アセチルアセトナート、酢酸亜鉛または亜鉛アセチルアセトナートである。好ましく使用されるカルシウム、マグネシウム、アルミニウムまたは亜鉛の塩または錯塩は、塩化カルシウム、酢酸カルシウム、二クエン酸三カルシウム、塩化マグネシウム、酢酸マグネシウム、二クエン酸三マグネシウム、硫酸アルミニウム、アルミニウム・アセチルアセトナート、硫酸亜鉛、酢酸亜鉛、亜鉛アセチルアセトナートなどである。

【００２４】

適当なジルコニウムおよび／またはチタンの塩または錯塩の例は、硫酸ジルコニウム、炭酸アンモニウムジルコニウム、酢酸ジルコニウム、プロピオン酸ジルコニウム、塩化ジルコニル、塩化チタン(IV)、硫酸チタニル、および、特に、下記式のキレートおよびそれらの混合物である。

【化２２】


(III),

(IV),

(V),

（式中、

ｕは１乃至３の数であり、

R_{14} はメチル、エチル、メトキシまたはエトキシであり、

R_{15} はメチルまたはエチルであり、

R_{16} はハロゲンまたはC_1-C_4 アルコキシである）。

【００２５】

ハロゲンの例は臭素、ヨウ素、塩素であり、塩素が好ましい。

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、ｎ－ブトキシ、ｓｅｃ－ブトキシまたはｔｅｒｔ－ブトキシである。

ジルコニウム塩またはチタン塩としては、R_{14} がメチルまたはエトキシであり、R_{15} がメチルであり、ｕが２であり、R_{16} がC_1-C_4 アルコキシ、特にイソプロポキシである上記式（III)、（IV）および（Ｖ）のキレートのいずれかを使用するのが好ましい。

【００２６】

特に好ましいジルコニウム塩およびチタン塩は、ジルコニウムアセチルアセトナート、チタンアセチルアセトナートおよびチタン(IV)トリエタノールアミナートである。

【００２７】

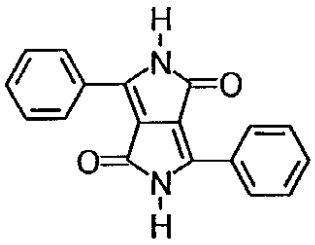
適当な低級アルキルアルコールの例は、メチルアルコール、エチルアルコール、ｎ－プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ｎ－ブチルアルコール、ｓｅｃ－ブチルアルコール、ｔｅｒｔ－ブチルアルコールおよびアミルアルコールである。しかし、アルコールを加えない水の中で分散を実施するのが好ましい。

【００２８】

リン酸塩イオンはオルトリン酸、メタリン酸またはピロリン酸、またはそれらの塩、特に

アルカリ金属塩の形で添加されるのが好ましい。
特に適当な例は、オルトリン酸、オルトリン酸塩たとえばMH_2PO_4、M_2HPO_4またはM_3PO_4、メタリン酸、クノル塩(Knorr's salt)［$(NaPO_3)\cdot 6H_2O$］、グラハム塩(Graham's salt)［$(NaPO_3)_6$］，カルゴン［$(NaPO_3)_{12-13}\cdot Na_2O$］，$M_2H_2P_2O_7$および$M_4P_2O_7$（ここにおいて、MはＮａ，ＫまたはＮＨ$_4$である）などである。好ましいのはオルトリン酸塩、特にNa_2HPO_4またはNa_3PO_4である。
本方法において好ましく使用される金属およびアミンまたはアンモニウム塩は、本発明による顔料組成物の成分として好ましいものとして上記に例示したものと同じである。
【００２９】
本発明による顔料組成物は、また、本発明による他の顔料組成物から、アミンまたはアンモニウム塩を他のアミンまたはアンモニウム塩で置換することによって製造することもできる。
したがって、さらに本発明は、金属リン酸塩錯塩とアミンまたはアンモニウム塩とを含有する接着性コーティング材料によってコーティングされた有機顔料を、式（Ｉ）のアミンまたは式（II）のアンモニウム塩を用いて処理することを特徴とする本発明による顔料組成物の別の製造方法をも提供する。
本方法においては、本発明による顔料組成物の成分として好ましいと記載した同じアミンまたはアンモニウム塩が好ましい。アミンまたはアンモニウム塩を、窒素における立体障害の少ないアミンまたはアンモニウム塩で置換するのが特に好ましい。
【００３０】
しかしまた、本発明による顔料組成物は、中間体を単離することなく、必要出発物質を順次的または同時的に添加することによって製造することもできる。
したがって、本発明は、本発明による顔料組成物を製造するためのさらにいま１つの好ましい製造方法を提供する。その方法は、有機顔料を下記化合物を用いて、同時的にまたは任意の順序で、処理することを特徴とする：
（ａ”）適切なカルシウム塩、マグネシウム塩、アルミニウム塩、亜鉛塩、ジルコニウム塩および／またはチタン塩またはキレート錯塩、
（ｂ”）リン酸塩イオン供与体化合物、および
（ｃ”）適切なアミンまたはアンモニウム塩。
この方法においては、成分（ａ”）、（ｂ”）、（ｃ”）は同時的にあるいは任意の順序で添加することができる。好ましい順序は（ａ”）-(ｂ”）-（ｃ”）および（ｂ”）－（ａ”）－（ｃ”）であり、特に、（ａ”）－（ｂ”）－（ｃ”）の順序が好ましい。
【００３１】
この方法のために適当なカルシウム塩、マグネシウム塩、アルミニウム塩、亜鉛塩、ジルコニウム塩および／またはチタン塩またはキレート錯塩、リン酸塩イオン供与体化合物、アミン、希釈剤および反応条件は、金属リン酸塩コート顔料（ａ’）とアミン（ｂ’）とから出発して金属リン酸塩錯塩とアミンとを含む接着性コーティングを顔料表面に付与する方法の場合について、あるいは、金属リン酸塩錯塩でコートされた有機顔料（ａ’）の製造の場合について前記したものと同じである。
【００３２】
本発明による顔料組成物は、高分子有機材料、特に塗料または印刷インクの形態の高分子有機材料を着色するのに特に好適である。本発明の顔料組成物によって着色(colour または pigment) されうる高分子有機材料の例には次のものがある。セルロースエーテルおよびセルロースエステル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、セルロースブチラート、天然または合成樹脂類たとえば付加重合樹脂または縮合樹脂、たとえばアミノ樹脂、特に尿素樹脂およびメラミン／ホルムアルデヒド樹脂、アルキド樹脂、フェノール樹脂、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、ポリアミド、ポリウレタン、ポリエステル、ゴム、カゼイン、シリコーンおよびシリコーン樹脂。これらは単独または混合して使用しうる。

膜形成剤として溶解された形態の適当な高分子有機材料は、たとえば煮あまに油、ニトロセルロース、アルキド樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、アクリル樹脂および尿素／ホルムアルデヒド樹脂などである。
用途によっては、本発明による顔料組成物をトナーまたは調合物の形で使用するのが好都合である。本顔料組成物は、被着色高分子有機材料を基準にして、０．０１乃至３０重量％の量、好ましくは０．１乃至１０重量％の量で使用することができる。
【００３３】
本発明による組成物を使用する高分子有機材料の着色は、本組成物を、そのままの形で、または所望の場合に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使用して基質に配合することによって都合よく実施される。次に、着色された材料を、それ自体公知の方法によって、たとえばカレンダー加工、プレス、押し出し、コーティング、注型または射出成形によって所望の最終形状に加工する。多くの場合、脆くない成形品を製造するために、または成形品の脆性を低減するために、加工の前に高分子有機材料に可塑剤を添加するのが望ましい。適当な可塑剤の例は、リン酸、フタル酸またはセバシン酸のエステルである。これらの可塑剤は、本発明の組成物をポリマーに配合する前または後に添加することができる。種々異なる色を得るために、本発明による顔料組成物のほかに、フィラーまたはその他の着色成分たとえば白色顔料、彩色顔料、黒色顔料などを任意の量で高分子有機材料に添加することもできる。
【００３４】
塗料および印刷インクを着色するためには、高分子有機材料と本発明による顔料組成物とを、場合によってはフィラー、その他の顔料、乾燥剤または可塑剤などと共に、共通の有機溶剤または溶剤混合物中に微分散または溶解させる。この場合、個々の成分を別々に、あるいはいくつかの成分を一緒にして、溶剤中に分散または溶解し、そしてそのあと全部の成分を合わせて混合するようにしてもよい。
【００３５】
本発明の顔料組成物を使用して得られる着色物は、良好な一般特性を示す。たとえば、優れた透明性、ならびに良好な上塗り堅牢性、マイグレーション堅牢性、耐熱性、耐光性および耐候性を有する。
しかしながら、本発明の顔料組成物は、とりわけ卓越したレオロジー特性ならびに塗料系および印刷インク系中における非常に優秀な分散性と高い分散安定性とによって特徴づけられる。さらに、本発明の顔料組成物を使用して得られる塗層は高い光沢および卓越したＤＯＩ（像鮮明度：distinctness of image)を示す。工業用塗料において、本発明による製品は優れた耐熱性を示す。
本発明による顔料組成物は良好なレオロジー特性を有しているので、顔料濃度の高い塗料(high loadings) を製造することが可能である。
プラスチックに配合された場合にも、本発明による製品は同じく優れた分散性を示す。
【００３６】
本発明による顔料組成物は水性塗料および／または溶剤性塗料の着色のために非常に好適であり、とりわけ自動車用塗料、たとえばアクリル／メラミン系塗料、アルキド／メラミン系塗料、熱可塑性アクリル系塗料、焼付け可能なアクリル系または水性自動車用塗料系の着色に最適である。さらに、本顔料組成物はメタリック塗装、たとえばアルミニウム粒子または雲母粒子を含有しているメタリック塗装用に理想的である。
以下、本発明をさらに実施例によって説明する。特に別途記載のない限り、実施例中のパーセントは重量パーセントである。
【００３７】
実施例１
下記式
【化２３】



(VI)

の１、４－ジケト－２、５－ジヒドロ－３、６－ジフェニルピロロ［３，４－ｃ］ピロールの５５．５ｇを、ジルコニウム(IV)アセチルアセトネートの１１．４ｇと一緒に水５００mlの中に分散する。撹拌しながら、この懸濁物に、１０５分間にわたって、水１００ml中Na_2HPO_4・$12H_2O$ １６．７ｇの溶液を、ポンプを用いて添加する。このあと、懸濁物を濾過し、そして残留物を水洗する。

【００３８】

実施例２－１１

実施例１において得られた生成物の５３．０％濾過ケーキ５．６ｇを水１５０ml中に分散した。この顔料懸濁物に、以下に記載したアミンの記載量を水４０ml中に懸濁した懸濁物を添加した。この懸濁物を６０℃において２時間撹拌し、濾過し、濾過残留物を水洗し、８０℃において乾燥し、そして粉末化した。

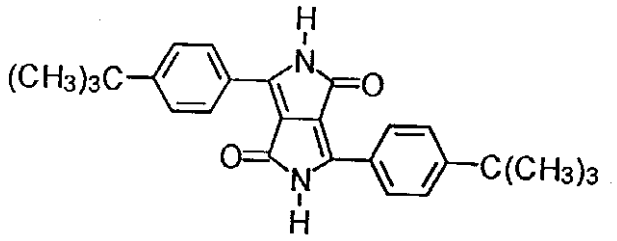
実施例	量	アミン	商品名
２	0.7g	N-タロウー -1,3-ジアミノプロパン	DUOMEEN （商標） T(Akzo)
３	1.0g	N-ココー 1,3-ジアミノプロパン	DUOMEEN （商標） C(Akzo)
４	0.7g	タロウ-ビス -2-ヒドロキシエチルアミン	ETHOMEEN（商標） HT/12(Akzo)
５	0.45g	2-メチル-2-ドデシルアミン	PRIMENE （商標） 81R(Rohm&Haas)
６	0.7g	0-2-アミノプロピル-0'-2-メトキシメチル-ポリプロピレングリコール(分子量 -600)	
７	0.7g	0、0'-ビス(2-アミノプロピル)-ポリプロピレングリコール(分子量 -９００)	
８	0.8g	オクタデシルトリメチルアンモニウムブロマイド	
９	0.3g	8-アミノ-3、6-ジオキサオクタノール	
１０	0.23g	3-ジメチルアミノプロピルアミン	
１１	0.7g	ポリオキシプロピレンジアミン	JEFFAMINE（商標） D400(Texaco)

【００３９】

実施例１２

下記式

【化２４】



(VII)

の１、４－ジケト－２、５－ジヒドロ－３、６－ジ（４’－ｔｅｒｔ－ブチル）フェニルピロロ［３，４－ｃ］ピロールの３１．５％濾過ケーキ６３．５ｇ（たとえば米国特許第４５７９９４９号明細書記載の方法により製造）を、ジルコニウム(IV)アセチルアセトネートの４．８ｇと一緒に水１３２mlの中に分散する。撹拌しながら、この懸濁物に、２時

間半かけて、水１００ml中Na_2HPO_4・$12H_2O$ ７０．５ｇの溶液をポンプを用いて添加する。このあと、懸濁物を濾過し、そして残留物を水洗し、８０℃において乾燥し、粉末化する。

【００４０】

実施例１３－１５

実施例１２において得られた生成物３．０ｇを水１００ml中に分散した。この顔料懸濁物に、以下に記載したアミンの記載量を水４０ml中に懸濁した懸濁物を添加した。この懸濁物を６０℃において２時間撹拌し、濾過し、濾過残留物を水洗し、８０℃において乾燥し、そして粉末化した。

実施例	量	アミン	商品名
１３	1.0g	0-(2-アミノプロピル)-0'-2-メトキシエチル-ポリプロピレングリコール(分子量-600)	
１４	0.75g	ポリオキシプロピレンジアミン	JEFFAMINE（商標） D400(Texaco)
１５	0.2g	3-ジメチルアミノプロピルアミン	

【００４１】

実施例１６

実施例１と同様に操作を実施した。ただし、１、４－ジケト－２、５－ジヒドロ－３、６－ジフェニルピロロ［３，４－ｃ］ピロールの２８．８ｇ、ジルコニウム(IV)アセチルアセトネートの０．５ｇおよびNa_2HPO_4・$12H_2O$ ０．３ｇを水３００mlの全体の中に分散した懸濁物から出発物した。濾過ケーキを８０℃において乾燥し、粉末化した。

【００４２】

実施例１７－２７

実施例１６において得られた生成物３．０ｇを水１００ml中に分散した。この顔料懸濁物に、以下に記載したアミンの記載量を水４０ml中に懸濁した懸濁物を加えた。この懸濁物を室温において２時間撹拌し、濾過し、濾過残留物を水洗し、８０℃において乾燥し、そして粉末化した。

実施例	量	アミン	商品名
１７	0.3g	ポリエチレンイミン(H_2O 中50%)	(Aldrich)(分子量約50000-60000)
１８	0.13g	2-メチル-2-ドデシルアミン	PRIMENE （商標） 81R(Rohm&Haas)
１９	0.25g	ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロマイド	
２０	0.3g	第四ポリアミン	GAFQUAT （商標） 734 (GAF)
２１	0.4g	0-2-アミノプロピル-0'-2-メトキシエチル-ポリプロピレングリコール(分子量-600)	
２２	0.1g	ジアミノヘキサン	
２３	0.15g	エトキシル化アミン	SYMPERONIC （商標） T-908(ICI)
２４	0.15g	エトキシル化アミン	SYMPERONIC （商標） T-904(ICI)
２５	0.1g	6-アミノヘキサノール	
２６	0.15g	ポリアミン	INIPOL （商標） PS(CECA)
２７	0.15g	ポリプロポキシル化第四アンモニウム塩	EMCOL（商標）CC9 (Witco)

。

【００４３】

実施例２８

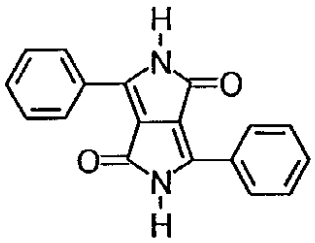
実施例１と同様に操作を実施した。ただし、１、４－ジケト－２、５－ジヒドロ－３、６－ジフェニルピロロ［３，４－ｃ］ピロールの２８．８ｇ、ジルコニウム(IV)アセチルアセトネートの１．０ｇおよびNa_2HPO_4・$12H_2O$ ０．６ｇを水３００mlの全体の中に分散した懸濁物から出発物した。濾過ケーキを８０℃において乾燥し、粉末化した。

【００４４】

実施例２９－３９

実施例１７－２７と同様に操作を実施した。ただし、いずれの実施例においても実施例１７－２７の場合に比較して２倍量のアミンを使用した。

【００４５】
実施例４０
下記式
【化２５】



(VI)

の１、４－ジケト－２、５－ジヒドロ－３、６－ジフェニルピロロ［３，４－ｃ］ピロールの３６．８％濾過ケーキ２７．２ｇを、アルミニウム(III) アセチルアセトネートの０．８ｇと一緒に水７０mlの中に分散する。撹拌しながら、この懸濁物に、１０５分かけて、水２０ml中$Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ １．７ｇの溶液をポンプを用いて添加する。このあと、懸濁物を濾過し、そして残留物を水洗し、８０℃において乾燥し、粉末化した。
【００４６】
実施例４１
実施例４０において得られた生成物２．０ｇを水６０ml中に分散した。この顔料分散物に、水２０ml中ポリエチレンイミン［分子量約２５０００］０．１０ｇの懸濁物を添加した。この懸濁物を６０℃において１６時間撹拌し、濾過し、残留物を水洗し、８０℃において乾燥し、粉末化した。
【００４７】
実施例４２
実施例４０と同様に操作を実施した。ただし、１、４－ジケト－２、５－ジヒドロ－３、６－ジフェニルピロロ［３，４－ｃ］ピロールの濾過ケーキ２７．２ｇ、$CaCl_2$０．８０ｇ，$Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ ２．６０ｇを水９０mlの全体の中に分散した懸濁物から出発した。
【００４８】
実施例４３
実施例４０と同様に操作を実施した。ただし、１、４－ジケト－２、５－ジヒドロ－３、６－ジフェニルピロロ［３，４－ｃ］ピロールの濾過ケーキ２７．２ｇ、$Al_2(SO_4)_3 \cdot 16H_2O$ ２．５８ｇおよび$Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ ２．９４ｇを水１１０mlの全体の中に分散した懸濁物から出発した。
【００４９】
実施例４４
実施例４０と同様に操作を実施した。ただし、１、４－ジケト－２、５－ジヒドロ－３、６－ジフェニルピロロ［３，４－ｃ］ピロールの濾過ケーキ２７．２ｇ、アルミニウム(III)アセチルアセトネートの２．６６ｇおよび$Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ ２．９４ｇを水１１０mlの全体の中に分散した懸濁物から出発した。
【００５０】
実施例４５－４７
実施例４１と同様に操作を実施した。ただし、実施例４０の生成物の代わりに実施例４２－４４の生成物を使用した。
【００５１】
実施例４８
実施例１において得られた生成物２ｇと下記組成の焼付けラッカー塗料４８ｇとを常用方法によって混合した。
アルキド樹脂ALKYDAL（商標）F310(Bayer社製品、 キシレン中６０％） ５６ｇ

メラミン樹脂 CYMEL（商標）327(Cyanamid社製品、ブタノール中９０％）１３ｇ
キシレン　２５ｇ
ブタノール　２５ｇ
１－メトキシ－２－プロパノール　２．５ｇ
シリコーン油（キシレン中１％）　１ｇ
得られた塗料を、流し塗りによってガラス板に塗布した。この塗膜をガラス板を２５°傾斜して約３０分間フラッシュ乾燥した後、対流炉の中で焼付けた（１２０℃において３０分間）。
この塗膜の光沢値を、ドイツ工業規格ＤＩＮ67 530の規定にしたがって２０°の傾斜角度で光沢計〔Zehntner ZGM 1020 （商標）〕 を使用して測定した。
得られた塗膜は、コーティングしていない顔料を使用して得られた塗膜に比して驚くべきほどに向上された光沢を与えた。

【００５２】

実施例４９－６７

実施例１の生成物の代わりに実施例５、８、９、１０、１５、１７、１８、２２、２３、２６、２９、３０、３４、３５、３８、４１、４５、４６、４７の生成物を使用して、実施例４０と同様に操作を実施した。いずれの実施例の場合にも、上記実施例の場合と同等な結果が得られ、コーティングされていない顔料を使用して得られた塗膜と比較して光沢は驚くべきほどに向上されていた。

【００５３】

実施例６８

１、４－ジケト－２、５－ジヒドロ－３、６－ジフェニルピロロ［３，４-c］ピロールの３６．８％濾過ケーキ２７．２ｇを、$CaCl_2$０．８２ｇと一緒に水７０mlの中に分散する。撹拌しながら、この懸濁物に、１０５分間にわたり、水４０ml中$Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ ２．６３ｇの溶液をポンプを用いて添加する。このあと、懸濁物を濾過し、そして残留物を水洗し、８０℃において乾燥し、粉末化する。

【００５４】

実施例６９

実施例６８において得られた生成物２ｇを水６０ml中に分散した。この顔料分散物に、水２０ml中ポリエチレンイミン［分子量約２５０００］０．１ｇの懸濁物を添加した。この懸濁物を１６時間撹拌し、そのあと濾過し、残留物を水洗し、８０℃において乾燥し、粉末化した。

【００５５】

実施例７０

Ｃ．Ｉ．ピグメントブルー15:4（フタロシアニン顔料）の３６．０％濾過ケーキ８３．３ｇを、水９７．７ml中に懸濁する。この顔料分散物に、ジルコニウム(IV)アセチルアセトネートの７．５ｇを添加する。この懸濁物を厚壁の容器に入れ、ガラスビーズ（直径２mm）２００ｇを添加し、この混合物を、激しく機械撹拌しながら、高回転速度で一晩分散させる。このあと、水２５ml中の無水Na_2HPO_4 ４．４０ｇの溶液を、さらに撹拌を続けながら、１５分間にわたりポンプを用いて添加する。約３分の１が添加された時点で粘度が急上昇する。さらに１時間撹拌後、懸濁物をふるいにかけてガラスビーズから分離し、そのあと濾過し、残留物を水洗する。

【００５６】

実施例７１

実施例７０において得られた洗浄した湿潤濾過ケーキを、全容量が約３００mlになるような量の水に再懸濁する。完全に分散させるために、この懸濁物を約３０分間撹拌する。このあと、ブチルアミンの０．９ｇを添加し、この混合物を６０℃に加熱する。４時間後に懸濁物を濾過し、そして残留物を水洗し、６０℃において乾燥し、粉末化する。

【００５７】

実施例７２

１、４－ジケト－２、５－ジヒドロ－３、６－ジフェニルピロロ［３，４-c］ピロールの３６．８％濾過ケーキ２７．２ｇを、$ZnCl_2$０．８４ｇと一緒に水７０ml中に分散する。撹拌しながら、この懸濁物に、１０５分間にわたり、水２０ml中$Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ ２．２ｇの溶液をポンプを用いて添加する。このあと、懸濁物を濾過し、そして残留物を水洗し、８０℃において乾燥し、粉末化する。

【００５８】

実施例７３

実施例７２において得られた生成物５ｇを水６０ml中に分散した。この顔料分散物に、水２０ml中ポリエチレンイミン［分子量約２５０００］０．２５ｇの懸濁物を添加した。この懸濁物を１６時間撹拌し、そのあと濾過し、残留物を水洗し、８０℃において乾燥し、粉末化した。

【００５９】

実施例７４

１、４－ジケト－２、５－ジヒドロ－３、６－ジフェニルピロロ［３，４-c］ピロールの３６．８％濾過ケーキ２７．２ｇを、$Zn(OOC-CH_3)_2$ １．３６ｇと一緒に水７０ml中に分散する。撹拌しながら、この懸濁物に、１０５分間にわたり、水２０ml中$Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ ２．２ｇの溶液をポンプを用いて添加する。このあと、懸濁物を濾過し、そして残留物を水洗し、８０℃において乾燥し、粉末化した。

【００６０】

実施例７５

実施例７４において得られた生成物５ｇを水６０ml中に分散した。この顔料分散物に、水２０ml中ポリエチレンイミン［分子量約２５０００］０．２５ｇの懸濁物を添加した。この懸濁物を１６時間撹拌し、そのあと濾過し、残留物を水洗し、８０℃において乾燥し、粉末化した。

【００６１】

実施例７６

アセチルアセトンの１．２４ｇを水７０ml中に溶解する。この溶液に、水２０ml中$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$１．７８ｇの溶液を添加し、そのpH価を水酸化ナトリウム希水溶液を用いて約３．８から７まで上げる。この時に$Zn(acac)_4 \cdot \{aq.\}$が沈殿する。この懸濁物中に、１、４－ジケト－２、５－ジヒドロ－３、６－ジフェニルピロロ［３，４-c］ピロールの３６．８％濾過ケーキ２７．２ｇを分散させる。次いで、撹拌しながら、１０５分間にわたり、水２０ml中$Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ ２．２ｇの溶液をポンプを用いて添加する。このあと、懸濁物を濾過し、そして残留物を水洗し、８０℃において乾燥し、粉末化する。

【００６２】

実施例７７

実施例７６において得られた生成物５ｇを水６０ml中に分散した。この顔料分散物に、水２０ml中ポリエチレンイミン［分子量約２５０００］０．２５ｇの懸濁物を添加した。この懸濁物を１６時間撹拌し、そのあと濾過し、残留物を水洗し、８０℃において乾燥し、粉末化した。

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 ロウレント チャソット
スイス国, プラロマン １７２４, ラ チャペルニー（番地なし）
(72)発明者 フィリッペ ブグノン
スイス国, エッセルト １７２４, ラ チェナリエト（番地なし）

審査官 吉住 和之

(56)参考文献 特表平０５－５０５４１４（ＪＰ, Ａ）
特開昭５０－０６２８７９（ＪＰ, Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7], ＤＢ名)
C09B 67/08