(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl.[6]
C07D 487/04

(45) 공고일자 2003년07월10일
(11) 등록번호 10-0378928
(24) 등록일자 2003년03월24일

(21) 출원번호 10-1995-0017745
(22) 출원일자 1995년06월28일

(65) 공개번호 특1996-0000886
(43) 공개일자 1996년01월25일

(30) 우선권주장 2074/94-8 1994년06월29일 스위스(CH)

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

(72) 발명자 하오지밍
스위스연방1723마를리루트뒤센트르19

아불이크발
스위스연방1732아르콘시엘라데이202

프리쯔헤렌
스위스연방3186뒤딘겐차쎄랄스트라쎄3

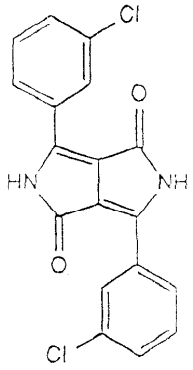
(74) 대리인 장수길
장수길

심사관 : 강춘원

(54) 디케토피롤로피롤안료의신규결정변태

요약

본 발명에 의하면, 열가소성 섬유로 형성된 제1 평면 스펀본드 웹, 열가소성 섬유로 형성된 3차원 비직조 멜트블로운 웹 및 열가소성 섬유로 형성된 제2 평면 스펀본드 웹을 적층시킴으로써 제조되며, 상기 3차원 비직조 웹이 제1 및 제2 스펀본드 웹 사이에 위치하는 것을 특징으로 하는, 벌크성, 차단성 및 통기성이 양호한 직물이 제공된다.



(I)

명세서

발명의 상세한 설명

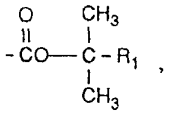
발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

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

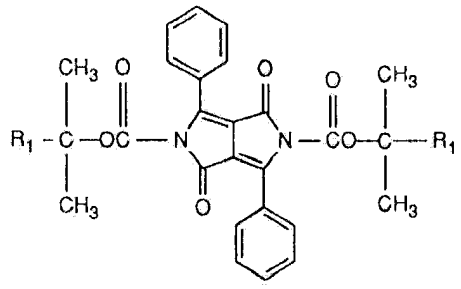
상이한 종류의 유기 안료들 중 다수의 대표적인 것들은 다정형 (polymorphous)이라고 일반적으로 알려져 있다. 이러한 안료들은 화학 조성이 동일하다 하더라도 2종 이상의 결정 변태로 나타난다. 프탈로시아닌, 퀴나크리돈 및 일부 아조 안료의 경우가 특히 그러하다[예: 헤르브스트(W.Herbst) 및 훈게르(K. Hunger)의 문헌 (Industrial Organic Pigments, (1993), 제41-43면, 제427-428면, 제453-454면) 참조]. 반면, 일부 다른 안료에 대해서는 오직 1종의 결정 변태만이 공지되어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

최근, 예를 들어 하기 일반식



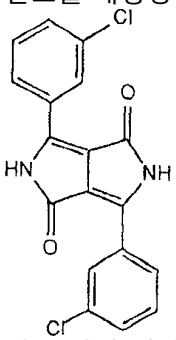
(여기서, R_1은 C_1-C_6 알킬임)

의 이탈기를 디케토피롤로피롤 안료와 같은 불용성 물질에도 용이하게 도입시켜 하기 일반식



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

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



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

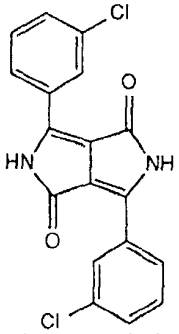
완전한 X-선 회절 패턴은 지이멘스 (Siemens) D500 ? K-선 회절계 (CuK_α 선)를 사용하여 통상의 방법으로 측정한다.

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

결정면간 거리 (d값, Å)	이중 입사각 (2θ)	상대 강도
14.2895	6.18	32
7.1039	12.45	14
6.7517	13.10	53
5.7301	15.45	9
5.3610	16.52	29
4.7321	18.74	41
4.2189	21.04	44
3.7282	23.85	11
3.4883	25.52	62
3.3796	26.35	37
3.2458	27.46	100
3.1650	28.17	24
2.9888	29.87	24

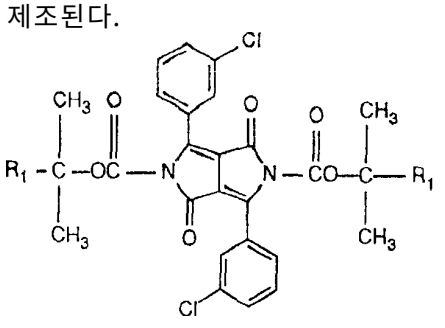
본 발명은 그의 X-선 회절 패턴이 하기 회절선을 갖는 것을 특징으로 하는 하기 일반식 (I)의 디케토피롤로피롤의 β-변태에 관한 것이다.

결정면간 거리 (d값, Å)	이중 입사각 (2θ)	상대 강도
13.1801	6.70	100
6.6594	13.29	50
6.3830	13.86	91
5.7056	15.52	40
5.1298	17.27	54
4.5362	19.55	47
4.4159	20.09	36
4.0577	21.89	29
3.3910	26.26	25
3.1307	28.49	22



(I)

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



(II)

상기 식에서, R_1은 C_1-C_6 알킬, 예를 들면 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, t-부틸, n-아밀 또는 헥실이다.

R_1은 바람직하게는 에틸, 특히 메틸이다.

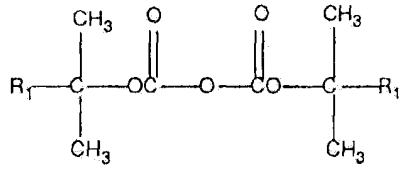
일반식 (II)의 용해된 디케토피롤로피롤은 유리하게는 산의 존재하에 용매에 따라 70 내지 130℃의 온도에서 5 내지 30분 동안 환류 처리하며, 이어서 이 혼합물을 유리하게는 10 내지 30 ℃로 냉각한다.

사용가능한 용매는, 물 또는, 예를 들면 디메틸포름아미드, 테트라히드로푸란, 에틸렌 글리콜, 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 도데칸, 톨루엔, 크실렌, 아세틸아세톤, 디메틸 술폭시드 또는 이들의 혼합물과 같은 불활성 비양성자성 유기용매이다. 테트라히드로푸란, 크실렌, 또는 특히 톨루엔이 바람직하다.

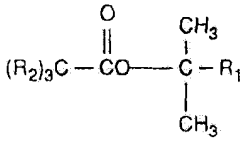
적합한 산은 무기산 및 유기산, 예를 들면 염산, 황산, 톨루엔술폰산 및 트리플루오로아세트산이다. 4-톨루엔술폰산이 바람직하다. 산은 일반식 (II)의 디케토피롤로피롤 1몰당 10 내지 30몰, 바람직하게는 15 내지 25몰의 양으로 사용하는 것이 유리하다. 산은 안료염 현탁액을 첨가하기 전 또는 후에 또는 안료염 현탁액과 함께 첨가할 수 있으며, 바람직하게는 안료염 현탁액을 첨가하기 전에 또는 안료염 현탁액과 함께 첨가할 수 있다.

4-톨루엔술폰산은 디케토피롤로피롤을 기준으로 15 내지 20몰의 양으로 80 내지 110℃의 톨루엔 중에서 10 내지 20분간 사용하는 것이 바람직하다.

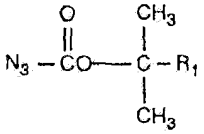
일반식 (II)의 디케토피롤로피롤은 일반적으로 공지된 방법과 유사한 방법, 예를 들면 일반식 (I)의 디케토피롤로피롤을 비양성자성 유기 용매 중에서 촉매로서 염기의 존재하에 0 내지 400 ℃의 온도로 2 내지 80 시간 동안 하기 일반식(III)의 디카르보네이트 또는 하기 일반식 (IV)의 트리할로아세트산 에스테 르 또는 하기 일반식 (V)의 아지드와 반응시켜서 얻을 수 있다.



(III)



(IV)



(V)

상기 식에서, R_2는 염소, 불소 또는 브롬이고, R_1은 상기에서 정의한 바와 같다.

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

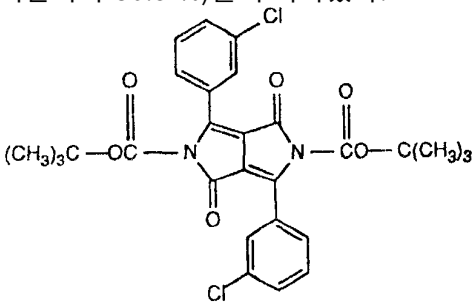
일반식 (I)의 디케토피롤로피롤은 일반식 (III)의 디카르보네이트와 반응시키는 것이 바람직하다.

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

적합한 용매의 예로는, 테트라히드로푸란 또는 디옥산과 같은 에테르; 에틸렌글리콜 메틸 에테르, 에틸렌글리콜 에틸 에테르, 디에틸렌글리콜 모노메틸 에테르 또는 디에틸렌글리콜 모노에틸 에테르와 같은 글리콜 에테르; 아세토니트릴, 벤조니트릴, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, 니트로벤젠 또는 N-메틸피롤리돈과 같은 쌍극성 비양성자 용매; 트리클로로에탄, 벤젠, 또는 톨루엔, 크실렌, 아니솔 또는 클로로벤젠과 같은 알킬-, 알콕시- 또는 할로겐-치환 벤젠과 같은 할로겐화 지방족 또는 방향족 탄화수소; 또는 피리딘, 피콜린 또는 퀴놀린과 같은 방향족 함질소 헤테로환이 있다. 바람직한 용매의 예는 테트라히드로푸란, N,N-디메틸포름아미드 및 N-메틸피롤리돈이다. 상기 용매들은 혼합물로서 사용될 수도 있다. 용매는 반응물 1 중량부당 5 내지 20 중량부로 사용하는 것이 유리하다.

촉매로서 적합한 염기의 예로는, 리튬, 나트륨 또는 칼륨과 같은 알칼리 금속 자체 및 이들의 수산화물 또는 탄산염; 리튬아미드, 나트륨아미드 또는 칼륨아미드와 같은 알칼리 금속 아미드; 수소화리튬, 수소화나트륨 또는 수소화칼륨과 같은 알칼리 금속 수소화물; 특히 탄소 원자수 1 내지 10의 1급, 2급 또는 3급 지방족 알코올로부터 유도된 알칼리토금속 또는 알칼리 금속 알코올레이트(예: 리튬, 나트륨 또는 칼륨 메틸레이트, 에틸레이트, n-프로필레이트, 이소프로필레이트, n-부틸레이트, s-부틸레이트, t-부틸레이트, 2-메틸-2-부틸레이트, 2-메틸-2-펜틸레이트, 3-메틸-3-펜틸레이트 또는 3-에틸-3-펜틸레이트); 디아자비시클로옥탄, 디아자비시클로운데센 및 4-디메틸아미노피리딘과 같은 지방족, 방향족 또는 헤테로시클릭 유기 질소 염기; 및 트리메틸아민 또는 트리에틸아민과 같은 트리알킬아민이 있다. 상기 염기들의 혼합물을 사용할 수도 있다.

디아자비시클로옥탄, 디아자비시클로운데센, 특히 4-디메틸아미노피리딘과 같은 유기 질소 염기가 바람직하다.
반응은 바람직하게는 10 내지 100℃, 특히 14 내지 40℃의 온도에서 대기압하에 수행한다.
본 발명의 β-디케토피롤로피롤은 또한, 예를 들어 미합중국 특허 제4,415,685호 및 동 제4,579,949호에서 이의 α-변태에 대해 이미 기재된 바와 같이, 고분자량 유기 물질을 착색하기 위한 안료로서 적합하다. 그러나, β-디케토피롤로피롤은 기재에 따라 다른 특정 온도에서 가열하였을 때 다시 α-변태로 전환되기 때문에, 비교적 고온에서 가공되는 물질에 사용되는 경우에는 주의를 요한다.
또한, 본 발명에 따른 β-디케토피롤로피롤은 다수의 다른 안료와 마찬가지로, 코팅계에서 이의 특성을 개선시키기 위해 공지된 방법에 의해 표면 처리하는 것이 유리할 수 있다. 응집을 줄이거나 막고, 분산 안정성을 개선시키는데 사용되는 첨가제가 유리하게는 본 발명에 따른 안료와 함께 사용될 수 있다. 이러한 방법으로 처리된 안료는 단독으로 또는 다른 안료와 혼합되어 각종 코팅계, 바람직하게는 아크릴, 알키드 및 폴리에스테르류의 자동차 피니쉬 처리계에서 적색 매스색조의 착색물을 제조하기 위한 양호한 특성을 나타낸다. 사용가능한 응집방지제의 예로는 2-프탈이미도메틸퀴나크리돈, 퀴나크리돈술폰산 및 다른 유사한 유도체들이 있다. 특정계에서는 중합체 분산제를 첨가함으로써 안료의 특성을 더욱 개선시킬 수 있다.
본 발명에 따른 β-디케토피롤로피롤은 착색하고자 하는 고분자량 유기 물질을 기준으로 0.01 내지 30 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 10 중량%의 양으로 사용되며, 유리하게는 20 내지 180℃에서 상기 유기 물질에 혼입된다.
본 발명에 따른 β-디케토피롤로피롤은, 예를 들어 분말, 페이스트, 플러쉬(flush) 페이스트 또는 배합물(formulation)로서 사용될 수 있고, 예를 들어 인쇄용 잉크, 사이징 칼라, 결합제 칼라, 또는 물리 산화적 건조 도료, 산-, 아민- 및 과산화물-경화형 도료 또는 폴리우레탄 도료와 같은 모든 종류의 도료에 적합하다. 본 발명에 따른 안료는 가공 온도와의 적합성 여부에 따라 단독으로 또는 다른 유기 또는 무기 안료와 함께, 합성, 반합성 또는 천연 거대분자 물질을 착색시키는데 사용될 수도 있다. 얻어진 도료, 인쇄물 또는 플라스틱의 착색물은 황적색, 및 과분무(overspraying), 이동(migration), 빛 및 기후에 대한 양호한 견뢰성, 및 높은 착색 강도 및 투명성을 갖는 것을 특징으로 한다.
본 발명에 따른 안료는 착색용 고상 물질, 탄성체, 페이스트상 물질 및 고점도, 저점도 또는 틱소트로픽 물질에 사용될 수 있고, 그 자체로 공지된 방법에 의해 상기 물질에 혼입될 수 있다. 예를 들면, 물을 함유하는 페이스트는 습윤제 또는 분산제를 첨가하거나 또는 첨가하지 않은 상태에서 안료를 물 중에서 교반시키거나, 또는 유기 용매 또는 오일이 존재하거나 또는 존재하지 않는 상태에서 물의 존재하에 안료를 분산제 중에서 교반 또는 혼련함으로써 얻을 수 있다. 이러한 페이스트는 예를 들어 플러쉬 페이스트, 인쇄용 잉크, 사이징 칼라 및 중합체 분산액을 제조하는데 사용할 수 있다. 그러나, 안료는 물, 유기 용매, 비건조 오일, 건조 오일, 도료, 플라스틱 또는 고무 중에서 교반, 압연, 혼련 또는 분쇄에 의해 도입될 수도 있다. 마지막으로, 안료를 유기 또는 무기 물질, 과립, 섬유성 물질, 분말 및 다른 안료와 함께 건조 혼합 가공하여 조성물로 얻을 수도 있다.
하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것이다.
실시예 1a: 가용성 디케토피롤로피롤의 제조
4-디메틸아미노피리딘 2.44 g을 테트라히드로푸란(분자체 위에서 건조시킴) 800 ml 중의 1,4-디케토-3,6-디(3-클로로페닐)-피롤로[3,4-c]피롤 28.6 g의 현탁액에 첨가한 후, 이 용액에 디-t-부틸 디카르보네이트 38.5 g을 첨가하였다. 반응 혼합물을 대기 중의 수분을 제거시킨 채 실온에서 24시간 동안 교반하였다. 이어서, 용매를 감압하에서 증류시켰다. 잔류물을 메탄올로 세척하고, 실온에서 진공중에 건조시켜, 연오렌지색의 하기 일반식의 생성물 38.6 g (이론치의 86.5 %)를 수득하였다.



분석:	C	H	N	Cl
이론치:	60.33 %	4.70 %	5.03 %	12.72 %
측정치:	60.23 %	4.82 %	5.08 %	13.06 %

b) 4-톨루엔술폰산 6.8 g을 상기 a) 생성물 1.0 g과 톨루엔 75 ml의 혼합물 에 첨가하였다. 반응 혼합물을 105℃로 가열하고, 이 온도에서 15분간 활발하게 교반한 다음, 빙조에서 20℃로 급냉하였다. 침전된 안료를 여과하고, 메탄올에 이어서 물로 세척하고, 진공 건조장에서 건조시켜 적색 분말 0.56 g (이론치의 57.2 %)를 얻었다. MS(DEI): m/z 356 M^+
X-선 회절 패턴은 하기 회절선을 갖는 것을 특징으로 한다.

결정면간 거리 (d값, Å)	이중 입사각 (2θ)	상대 강도
13.1801	6.70	100
6.6594	13.29	50
6.3830	13.86	91
5.7056	15.52	40
5.1298	17.27	54
4.5362	19.55	47
4.4159	20.09	36
4.0577	21.89	29
3.3910	26.26	25
3.1307	28.49	22

실시예 2

제조법이 실시예 1b에 기술되어 있는 안료 7.5 g, 및 2:1 부탄올/크실렌 중의 20% 농도의 셀룰로오스 아세토부티레이트 ? CAB 531.1(이스트만 케미칼사 제품) 41.00 g, 지르코늄 옥토에이트 1 50 g, ? SOLVESSO 150 * 18.50 g, 부틸 아세테이트 21.50 g 및 크실렌 17.50 g을 포함하는 CAB 용액 98.9 g, 폴리에스테르 수지 ? DINAPOL H700(다이나마이트 노벨사 제품) 36.50 g, 멜라민 수지 ? MAPRENAL MF650 (헥스트사 제품) 4.60 g 및 분산제 ? DISPERBYK 160(비와이케이 케미사 제품) 2.50 g을 진탕기를 사용하여 90분간 함께 분산시켰다(전체 도료 150 g, 5% 안료).

이 방법으로 얻은 매스색조 도료 27.69 g을 하도 마감재용으로 60% ? SILBERLINE SS 3334AR(실버라인 리미티드사 제품) 12.65 g, 상기 조성의 CAB 용액 56.33 g, 폴리에스테르 수지 ? DINAPOL H700 20.81 g, 멜라민 수지 ? MAPRENAL MF650 2.60 g 및 ? SOLVESSO 150 * (ESSO의 방향족 용매) 7.59 g을 포함하는 8% 농도의 Al 원액 17.31 g과 혼합하고, 이 혼합물을 알루미늄 패널에 약 20㎛의 습윤 막두께로 분무 도포하였다. 이를 실온에서 30분간 증발시킨 후에, 크실렌/부탄올중의 50% 농도의 아크릴 수지 ? URACRON 2263 XB(켐.패브릭 쉬웨이지할레사 제품) 29.60 g, 이소부탄올 중의 90% 농도의 멜라민 수지 ? CYMEL 327 5.80 g, 부틸글리콜아세테이트 2.75 g, 크실렌 5.70 g, n-부탄올 1.65 g, 크실렌 중의 1% 농도의 실리콘 오일 0.50 g, 크실렌 중의 10% 농도의 광 안정화제 ? TINUVIN 900(시바 가이기사 제품) 3.00 g, 크실렌 중의 10% 농도의 광 안정화제 ? TINUVIN 292(시바 가이기사 제품) 1.00 g을 포함하는 열경화성 아크릴 바니쉬를 상도 마감재로 분무 도포하였다(약 50 ㎛의 습윤 막 두께). 이를 실온에서 추가로 30분간 증발시킨 후에, 피복물을 130℃에서 30분간 가열 처리하였다.

실시예 3

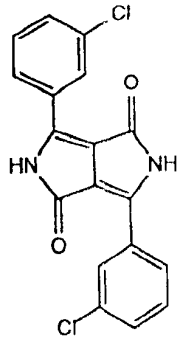
실시예 1b에 따라 제조한 안료 0.6 g을 폴리비닐 클로라이드 67 g, 디옥틸 프탈레이트 33 g, 디부틸주석 디라우레이트 2 g 및 이산화티탄 2 g과 혼합하고, 이 혼합물을 160 ℃에서 15분 동안 롤러 밀로 처리하여 박막 시이트를 얻었다. 이와 같이 생성된 적색 PVC 시이트는 매우 양호한 견뢰도 특성을 갖는 것을 특징으로 한다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

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

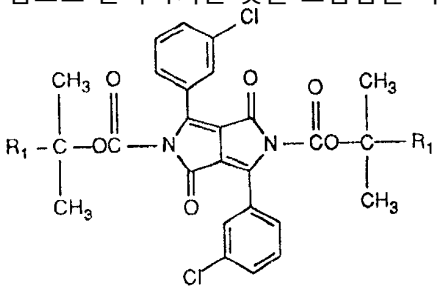
결정면간 거리 (d값, Å)	이중 입사각 (2 θ)	상대 강도
13.1801	6.70	100
6.6594	13.29	50
6.3830	13.86	91
5.7056	15.52	40
5.1298	17.27	54
4.5362	19.55	47
4.4159	20.09	36
4.0577	21.89	29
3.3910	26.26	25
3.1307	28.49	22



(I)

청구항 2.

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



(II)

상기 식에서, R_1 은 C_1-C_6 알킬이다.

청구항 3.

제2항에 있어서, R_1 이 에틸 또는 메틸인 일반식 (II)의 화합물이 사용되는 방법.

청구항 4.

제2항에 있어서, 일반식 (II)의 디케토피롤로피롤을 5 내지 30분 동안 70 내지 130 ℃에서 처리한 후, 이 혼합물을 10 내지 30℃로 냉각시키는 방법.

청구항 5.

제2항에 있어서, 사용되는 용매가 테트라히드로푸란, 크실렌 또는 톨루엔인 방법.

청구항 6.

제2항에 있어서, 사용된 산이 4-톨루엔술폰산인 방법.

청구항 7.

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

청구항 8.

제2항에 있어서, 일반식 (II)의 디케토피롤로피롤이 80 내지 110℃의 톨루엔중에서 10 내지 20 분간 디케토피롤로피롤을 기준으로 15 내지 20몰의 4-톨루엔술폰산으로 처리되는 방법.

청구항 9.

제1항에 따른 디케토피롤로피롤을 포함함을 특징으로 하는 고분자량 유기 물질.