



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년09월02일  
(11) 등록번호 10-1061456  
(24) 등록일자 2011년08월26일

(51) Int. Cl.  
C07D 471/04 (2006.01) C07D 487/04 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2005-7000726  
(22) 출원일자(국제출원일자) 2003년07월08일  
심사청구일자 2008년07월07일  
(85) 번역문제출일자 2005년01월14일  
(65) 공개번호 10-2005-0028027  
(43) 공개일자 2005년03월21일  
(86) 국제출원번호 PCT/EP2003/007337  
(87) 국제공개번호 WO 2004/007623  
국제공개일자 2004년01월22일  
(30) 우선권주장  
60/396,377 2002년07월17일 미국(US)  
(56) 선행기술조사문헌  
US5840901 A

(73) 특허권자  
시바 홀딩 인크  
스위스 체하-4057 바젤 클라이벡스트라쎄 141  
(72) 발명자  
배블러프리돌린  
브라질 테레소폴리스 알제이 25950-999 퀘브라 프  
라스코스 알라메다세드로 7 콘드 발레 도스 유칼  
립토스  
메르슈테터한스루돌프  
미국 펜실베이니아주 19317 채즈 포트 스프링 레  
인 3  
(74) 대리인  
이범래, 장훈

전체 청구항 수 : 총 16 항

심사관 : 이민정

(54) 퀴나크리돈 안료를 제조하기 위한 산화방법

(57) 요약

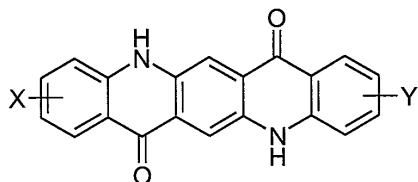
본 발명은 퀴나크리돈 안료에 상응하는 6,13-디하이드로퀴나크리돈 염을 축매로서의 2,7-안트라퀴논 디설푼산의 존재하에 산화제로서의 과산화수소로 산화시켜 퀴나크리돈을 제조하는 방법에 관한 것이다. 본 발명의 방법은 경제적이며 환경 친화적이고 고수율로 고성능 퀴나크리돈 안료를 제공한다.

## 특허청구의 범위

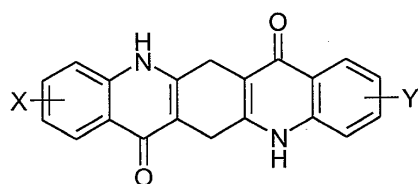
### 청구항 1

화학식 II의 6,13-디하이드로퀴나크리돈의 염을 화학식 III의 촉매의 존재하에 과산화수소로 산화시킴을 포함하는, 화학식 I의 퀴나크리돈의 제조방법.

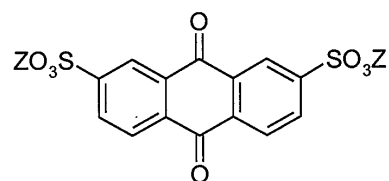
화학식 I



화학식 II



화학식 III



위의 화학식 I 내지 III에서,

X 및 Y는 서로 독립적으로 H, F, Cl, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 알킬 및 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 알콕시로 이루어진 그룹으로부터 선택되고,

Z는 각각 서로 독립적으로 H, Na 또는 K이다.

### 청구항 2

제1항에 있어서, 6,13-디하이드로퀴나크리돈 염이 알칼리 금속 염인 방법.

### 청구항 3

제1항에 있어서, 산화 단계가 6,13-디하이드로퀴나크리돈 염, 촉매, 염기 및 액체 상을 포함하는 슬러리를 과산화수소 수용액과 배합함으로써 수행되는 방법.

### 청구항 4

제3항에 있어서, 액체 상이 6,13-디하이드로퀴나크리돈 100중량부당 물 20 내지 750중량부 및 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 알코올 50 내지 750중량부를 포함하는 방법.

### 청구항 5

제4항에 있어서, 알코올이 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 알코올인 방법.

### 청구항 6

제3항에 있어서, 염기가, 6,13-디하이드로퀴나크리돈 1mol당 1 내지 7mol의 양으로 존재하는 알칼리 금속 수산화물인 방법.

#### 청구항 7

제6항에 있어서, 알칼리 금속 수산화물이 수산화나트륨 또는 수산화칼륨 또는 이들의 혼합물인 방법.

#### 청구항 8

제1항에 있어서, 2,7-안트라퀴논-디-설펜산 촉매가 알칼리 금속 염인 방법.

#### 청구항 9

제1항 내지 제8항 중의 어느 한 항에 있어서, 촉매가 6,13-디하이드로퀴나크리돈 중량의 0.005 내지 0.1배의 양으로 존재하는 방법.

#### 청구항 10

제1항 내지 제8항 중의 어느 한 항에 있어서, 과산화수소 수용액 1 내지 50중량%가 사용되는 방법.

#### 청구항 11

제1항 내지 제8항 중의 어느 한 항에 있어서, 6,13-디하이드로퀴나크리돈 1mol당 과산화수소 1.1 내지 5mol이 사용되는 방법.

#### 청구항 12

제3항에 있어서, 과산화수소 수용액을 30℃ 이상의 온도에서 5분 내지 6시간 간격에 걸쳐 슬러리에 가하고, 이어서 반응 매질을 30℃ 이상 내지 환류 온도에서 5분 내지 5시간 간격 동안 교반하면서 유지시켜 산화를 완결하고 안료 재결정화를 촉진시키는 방법.

#### 청구항 13

제1항 내지 제8항 또는 제12항 중의 어느 한 항에 있어서, 산화 단계가, 6,13-디하이드로퀴나크리돈을 기준으로 하여, 입자 성장 억제제 0.05 내지 8중량%의 존재하에 수행되는 방법.

#### 청구항 14

제1항 내지 제8항 또는 제12항 중의 어느 한 항에 있어서, 퀴나크리돈 안료가 퀴나크리돈, 2,9-디클로로퀴나크리돈, 2,9-디플루오로퀴나크리돈, 4,11-디클로로퀴나크리돈, 4,11-디플루오로퀴나크리돈, 2,9-디메틸퀴나크리돈, 2,9-디메톡시퀴나크리돈 또는 퀴나크리돈/2,9-디클로로퀴나크리돈, 퀴나크리돈/4,11-디클로로퀴나크리돈, 퀴나크리돈/2,9-디메틸퀴나크리돈, 퀴나크리돈/2,9-디메톡시퀴나크리돈, 2,9-디클로로퀴나크리돈/2,9-디메틸퀴나크리돈, 2,9-디클로로퀴나크리돈/2,9-디메톡시퀴나크리돈 및 2,9-디메틸퀴나크리돈/2,9-디메톡시퀴나크리돈 고체 용액으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 퀴나크리돈 안료 고체 용액인 방법.

#### 청구항 15

제14항에 있어서, 퀴나크리돈 안료가 치환되지 않은 퀴나크리돈의  $\alpha$ ,  $\beta$  또는  $\gamma$  형태인 방법.

#### 청구항 16

제1항 내지 제8항 또는 제12항 중의 어느 한 항에 있어서, 디하이드로퀴나크리돈 96중량% 이상이 상응하는 퀴나크리돈으로 전환되는 방법.

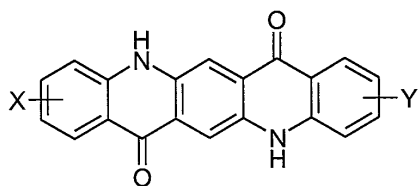
### 명세서

[0001] 본 발명은 특정 촉매의 존재하에 상응하는 6,13-디하이드로퀴나크리돈을 산화제로서 과산화수소를 사용하여 산화시켜 퀴나크리돈 안료를 제조하는 방법에 관한 것이다.

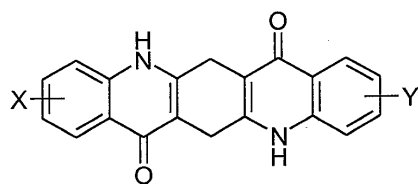
[0002] 퀴나크리돈 안료는 이들의 매력적인 적색 및 자홍색과 우수한 견뢰도 특성에 대하여 공지되어 있다. 상응하게 치환된 6,13-디하이드로퀴나크리돈을 산화시켜 퀴나크리돈 안료를 제조하는 방법이 당해 분야에 널리 공지되어 있다.

- [0003] 예를 들면, 다수의 공보에 염기 및 소량의 물을 함유하는 알코올성 매질 중에서 산화제로서 방향족 니트로 화합물을 사용한 6,13-디하이드로퀴나크리돈의 상응하는 퀴나크리돈으로의 산화방법이 기술되어 있다. 그러나, 이러한 방법은 환원된 방향족 부산물의 생성에 기인하는 상당한 유기 폐기물이 생성된다는 단점이 있다.
- [0004] 또한, 6,13-디하이드로퀴나크리돈을 용매 및/또는 수성 염기성 시스템 중에서 산소 함유 기체로 산화시키는 방법에 의해 6,13-디하이드로퀴나크리돈을 상응하는 퀴나크리돈으로 산화시키는 방법이 공지되어 있다. 이러한 방법은 종종 "공기 산화"라 언급되는데, 이는 공기가 산소 함유 기체로서 편리하게 사용되기 때문이다. 공기 산화 방법은 큰 기체 용적이 불균질 반응 혼합물에 도입되어 발포체를 형성시키는 단점이 있다. 추가로, 반응 완결을 측정하기가 곤란하다.
- [0005] 또한, 극성 용매, 예를 들면, 디메틸 설펡사이드(DMSO)에 용해된 6,13-디하이드로퀴나크리돈을 산화제로서 공기를 사용하여 산화시키는 방법이 공지되어 있다. 이러한 방법은 고수율로 우수한 퀴나크리돈 안료를 생성시키는 이점이 있다. 그러나, 이들은 고비용의 용매 재생 시스템을 필요로 하는 산화 반응 동안 부산물로서 상당량의 유기 폐기물, 예를 들면, 디메틸설펡을 생성시키는 단점이 있다.
- [0006] 영국 특허 제887,373호에는 산화제로서 안트라퀴논 설펡산을 사용하여 산화가 수행되는, 알칼리성 용매 중에서 6,13-디하이드로퀴나크리돈의 산화에 의해 퀴나크리돈을 제조하는 방법이 기술되어 있다. 이들이 특허 산화제로서 안트라퀴논-2,7-디설펡산을 청구하고 있으나, 6,13-디하이드로퀴나크리돈을 기본으로 하는 다량의 안트라퀴논 산화제를 필요로 하므로, 방법은 환경적으로 유해하다. 추가로, 다량의 안트라퀴논 화합물이 존재하므로, 이러한 최종 퀴나크리돈은 퀴나크리돈의 색상을 바꾸거나 이염될 수 있는 잔여의 안트라퀴논 유도체를 함유한다.
- [0007] 미국 특허 제5,840,901호에는 치환되지 않거나 치환된 디하이드로퀴나크리돈(들)의 염이 승온에서 산화제로서 과산화수소를 사용하여 염기성 액체 상 중의 슬러리로서의 퀴논 촉매의 존재하에 용이하게 산화되는 방법이 기술되어 있다. 이러한 방법은 사실상 출발 물질을 함유하지 않는 고수율의 퀴나크리돈 생성물을 수득하는 이점이 있다. 또한, 퀴나크리돈 생성물의 결정 변형은 반응 조건에 의해 조절된다.
- [0008] 산화제로서 과산화수소의 사용은 추가로 경제적이고 주위온도에서 산화 효율이 높다는 것이 유익하다. 이는 용이하게 입수되며, 예를 들면, 유기 니트로 화합물 산화제를 사용하는 경우에서와 같은 환원된 유기 부산물을 생성하지 않는다. 또한, 퀴논, 예를 들면, 안트라퀴논 설펡산은 촉매량으로만 사용된다.
- [0009] 따라서, 본 발명은 선택된 촉매 화합물(들)을 사용하여 경제적이고 환경 친화적인 경로에 의해 고수율로 고성능 퀴나크리돈 안료를 제조하는 개선된 산화방법을 기술한다.
- [0010] 본 발명은 화학식 II의 상응하는 6,13-디하이드로퀴나크리돈의 염을 선택된 촉매의 존재하에 과산화수소로 산화시킴을 포함하여, 화학식 II의 상응하는 6,13-디하이드로퀴나크리돈의 염의 산화에 의해 화학식 I의 퀴나크리돈을 제조하는 방법에 관한 것이다.

### 화학식 I



### 화학식 II



위의 화학식 I 및 II에서,

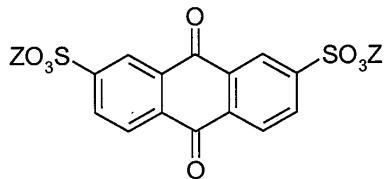
- [0014] X 및 Y는 서로 독립적으로 H, F, Cl, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 알킬 및 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 알콕시로 이루어진 그룹으로부터 선택된다.
- [0015] 일반적으로, 화학식 II의 6,13-디하이드로퀴나크리돈의 염은 모노 및/또는 디알칼리 금속 염 또는 이의 혼합물이다. 디알칼리 금속 염이 바람직하다. 가장 바람직한 것은 이나트륨 및/또는 이칼륨 염이다.
- [0016] 6,13-디하이드로퀴나크리돈 염은 예를 들면, 6,13-디하이드로퀴나크리돈을 염기성 매질, 예를 들면, 물 및 알코올의 염기성 혼합물 중에서 30℃ 이상, 바람직하게는 40 내지 60℃, 가장 바람직하게는 50℃ 내지 환류 온도에서, 5분 내지 2½시간, 바람직하게는 20분 내지 1½시간 동안 교반하여 제조한다.
- [0017] 일반적으로, 산화는 본질적으로 6,13-디하이드로퀴나크리돈, 촉매, 염기 및 적합한 액체 상으로 이루어진 슬러리를 과산화수소의 수용액과 배합하여 수득한 반응 매질에서 수행한다.
- [0018] 일반적으로, 적합한 액체 상은 산화 반응을 촉진시키고, 과산화수소 산화제와 상당한 정도로 반응하지 않는 액체 매질이다.
- [0019] 통상적으로, 액체 상은 6,13-디하이드로퀴나크리돈 100중량부당 물 20 내지 750중량부, 바람직하게는 40 내지 600중량부 및 알코올 50 내지 750중량부, 바람직하게는 100 내지 600중량부를 함유하는 저급 알코올 및 물의 혼합물이다.
- [0020] 저급 알코올은 예를 들면, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 알코올, 예를 들면, 메탄올, 에탄올, 에틸렌 글리콜, n-프로판올, 이소프로판올, n-부탄올, 이소부탄올, 2-부탄올 또는 3급-부탄올, 유익하게는 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 알칸올, 바람직하게는 메탄올이다. 반응 매질은 바람직하게는 사실상 기타 유기 용매를 함유하지 않는다. 그러나, 유기 용매는 이들이 6,13-디하이드로퀴나크리돈 염 생성 또는 산화 반응을 방해하지 않는 한 반응 매질에서 허용된다.
- [0021] 6,13-디하이드로퀴나크리돈의 염을 형성할 수 있는 염기는 반응 매질에 유용하다. 바람직하게는, 염기는 알칼리 금속 수산화물, 가장 바람직하게는 수산화나트륨 또는 수산화칼륨이다. 특정 경우에서, 수산화나트륨 및 수산화칼륨의 혼합물을 사용하는 것이 유익하다.
- [0022] 염기 대 6,13-디하이드로퀴나크리돈의 몰비는 전형적으로 6,13-디하이드로퀴나크리돈 1mol당 염기 1 내지 7mol이다. 바람직하게는, 반응 매질은 6,13-디하이드로퀴나크리돈 1mol당 염기 2.2 내지 5mol을 함유한다.
- [0023] 6,13-디하이드로퀴나크리돈 염의 생성은 6,13-디하이드로퀴나크리돈 염의 결정의 형성에 의해 광 현미경하에 관찰 가능하다. 반응 조건, 염기의 종류 및/또는 6,13-디하이드로퀴나크리돈 상의 치환에 따라, 염은 일반적으로 니들, 프리즘, 큐브 또는 소판의 형태로 존재한다.
- [0024] 잠재적인 부반응을 피하고, 보다 조절 가능한 방법을 위해, 산화 반응은 바람직하게는 불활성 기체 유동, 예를 들면, 질소 유동하에 수행한다.
- [0025] 최적 방법에서, 산화는 과산화수소 산화제의 수용액을 수성 알코올 및 염기의 염기성 혼합물 중에서 5분 내지 6시간, 바람직하게는 30분 내지 4시간 간격으로 6,13-디하이드로퀴나크리돈의 슬러리와 배합한 다음, 반응 매질을 승온(예: 30 내지 약 120℃, 필요한 경우, 가압하에)에서 산화를 완결하고 안료 재결정화를 촉진시키는 시간 동안 교반하면서 유지시켜 수행한다. 바람직하게는, 반응 매질은 과산화수소를 첨가한 후, 50℃ 이상의 온도, 바람직하게는 환류 온도에서 5분 내지 5시간, 바람직하게는 5 내지 30분 간격 동안 유지시킨다. 이어서 안료를 여과하여 분리하고, 온수 또는 알코올에 이어 온수로 세척한 다음 건조시킨다. 염기 및 알코올은 여액으로부터 용이하게 재생될 수 있다.
- [0026] 과산화수소의 수용액은 일반적으로 과산화수소 1 내지 50중량%, 바람직하게는 5 내지 30중량%, 가장 바람직하게는 10 내지 25중량%를 함유한다.
- [0027] 과산화수소에 의한 6,13-디하이드로퀴나크리돈 염의 상응하는 퀴나크리돈으로의 산화는 시각적으로 반응 혼합물의 색상 변화에 따른다.
- [0028] 일반적으로, 약간 과량의 과산화수소가 사용된다. 과산화수소 대 6,13-디하이드로퀴나크리돈의 몰비는 예를 들면, 6,13-디하이드로퀴나크리돈 1mol당 과산화수소 1.1 내지 5mol, 바람직하게는 1.2 내지 3.5mol이다.
- [0029] 산화 단계 동안 산화-촉진량의 촉매의 존재는 고수율의 퀴나크리돈을 초래한다. 추가로, 상기 기술된 산화 조건하에 촉매의 존재는 사실상 퀴나크리돈퀴논을 함유하지 않는, 예를 들면, 퀴나크리돈퀴논을 2.5중량% 미만 함유하는 퀴나크리돈 생성물을 초래한다. 그러나, 소량의 퀴나크리돈퀴논은 이의 존재가 최종 퀴나크리돈 안료의

포화를 사실상 감소시키지 않는 한 생성물에서 허용된다.

[0030] 퀴논 촉매, 예를 들면, 안트라퀴논 설펜산 유도체는 본 반응 조건하에 6,13-디하이드로퀴나크리돈의 산화를 촉매화한다. 놀랍게도, 이러한 안트라퀴논 설펜산 촉매의 유효성이 산화제로서 과산화수소를 사용하는 바람직한 반응 매질에서 사용되는 경우 매우 유용할 수 있다는 것을 발견하였다. 또한, 이의 화학 구조에 따라, 이러한 안트라퀴논 설펜산 유도체는 생성된 퀴나크리돈 안료의 바람직하지 않은 색상 변화를 초래할 수 있는 다른 가용성 또는 불용성 착색 반응 생성물로 전환될 수 있다.

[0031] 본 출원인은 2,7-안트라퀴논 디설펜산 및 이의 염 또는 이-나트륨 또는 칼륨 염이 특히 유용한 촉매라는 것을 발견하였다. 따라서, 본 촉매는 화학식 III의 화합물이다.

### 화학식 III



[0032]

[0033] 위의 화학식 III에서,

[0034] Z는 각각 서로 독립적으로 H, Na 또는 K이다.

[0035] 다른 유용한 안트라퀴논 디설펜산, 예를 들면, 2,6-, 1,5- 또는 1,8-안트라퀴논 디설펜산에 비해, 2,7-안트라퀴논 디설펜산은 놀랍게도 높고 효율적인 방법으로 본 산화반응을 촉매화한다. 또한, 2,7-안트라퀴논 디설펜산 촉매의 잔류를 뿐만 아니라, 이의 화학적으로 개질된 산화 반응 생성물은 퀴나크리돈의 여과 및 세척 방법 동안 더 용이하게 제거된다. 따라서, 촉매로서 2,7-안트라퀴논 디설펜산을 사용함으로써, 생성된 퀴나크리돈 안료는 순도 및 채도가 높다.

[0036] 2,7-안트라퀴논 디설펜산 촉매는 반응 매질에 산화반응을 촉매화하는데 효과적인 양, 예를 들면, 6,13-디하이드로퀴나크리돈 중량의 0.005 내지 0.1배, 가장 바람직하게는 6,13-디하이드로퀴나크리돈 중량의 0.01 내지 0.05 배로 존재한다.

[0037] 본 발명을 특정 이론으로 제한하지 않으면서, 2,7-안트라퀴논 디설펜산 촉매는 6,13-디하이드로퀴나크리돈을 산화시키는 작용을 하며, 그 자체 상응하는 류코 화합물로 환원된 다음, 과산화수소에 의해 재생되는 것으로 여겨진다.

[0038] 6,13-디하이드로퀴나크리돈의 종류, 산화 조건, 사용되는 촉매의 양 및 특히 염기의 종류 및 이의 농도에 따라, 촉매로서 2,7-안트라퀴논 디설펜산을 사용하여 최종 안료 상에서 검출된 촉매 잔류물의 양은 일반적으로 HPLC 분석 방법에 의해 측정하는 경우, 1,000ppm 미만, 통상적으로는 100ppm 미만 또는 심지어 검출 불가능하다.

[0039] 2,7-안트라퀴논 디설펜산은 기술적 품질일 수 있다. 따라서, 부산물이 산화반응 및 고순도 및 고채도 퀴나크리돈 안료의 생성에 상당히 영향을 주지 않는 한 이는 기타 화학적 화합물 또는 불순물, 예를 들면, 기타 안트라퀴논 유도체를 함유할 수 있다.

[0040] 액체 상의 조성, 재결정화 시간 및 온도에 따라, 보다 작은 투명한 입자 크기 또는 보다 큰 불투명한 입자 크기의 퀴나크리돈 안료가 생성된다. 보다 낮은 온도 및 보다 짧은 시간이 투명한 생성물에 유익한 반면, 보다 높은 온도 및 보다 긴 시간이 보다 불투명한 생성물에 유익하다.

[0041] 일반적으로, 반응 혼합물은 약 50℃ 내지 매질의 환류 온도에서 약 5분 내지 약 5시간 간격, 바람직하게는 5 내지 30분 간격 동안 교반하여 산화를 완결하고 안료 재결정화를 촉진한다.

[0042] 추가로, 안료 입자 크기 및 산화된 퀴나크리돈 안료의 결정 상을 조절하기 위해 6,13-디하이드로퀴나크리돈 염 생성 전후에 입자 성장 억제제 또는 특정 결정상 지시제를 가하는 것이 유익하다. 또한 항응집제 또는 레올로지 개선제로서 공지된 입자 성장 억제제가 널리 공지되어 있다. 적합한 입자 성장 억제제 및 상 지시제는 예를 들면, 프탈이미도메틸퀴나크리돈, 이미다졸릴메틸퀴나크리돈, 피라졸릴메틸퀴나크리돈, 퀴나크리돈 설펜산 및 이의 염, 예를 들면, 알루미늄 염 또는 1,4-디케토-3,6-디페닐피롤로[3,4-c]피롤 설펜산 및 이의 염 뿐만 아니라 본원에서 각각 참조문헌으로 인용되는 미국 특허 제6,225,472호 및 미국 특허 제6,264,733호에 기술된 바와



같은 디하이드로퀴나크리돈 및 퀴나크리돈 유도체를 포함한다.

- [0043] 최적 효과를 달성하기 위해, 입자 성장 억제제를 산화 전, 바람직하게는 6,13-디하이드로퀴나크리돈 염 생성 전 후에, 6,13-디하이드로퀴나크리돈을 기준으로 하여, 0.05 내지 8중량%, 바람직하게는 0.1 내지 5중량%의 양으로 가한다.
- [0044] 본 발명의 방법은 특히 퀴나크리돈, 2,9-디클로로퀴나크리돈, 2,9-디플루오로퀴나크리돈, 4,11-디클로로퀴나크리돈, 4,11-디플루오로퀴나크리돈, 2,9-디메틸-퀴나크리돈 및 2,9-디메톡시퀴나크리돈의 제조에 유용하다.
- [0045] 추가로, 본 발명의 방법은 또한 하나 이상의 퀴나크리돈 성분을 함유하는 고체 용액의 제조에 적합하다. 따라서, 본 발명의 측면은 화학식 II의 2개 이상의 6,13-디하이드로퀴나크리돈을 함유하는 혼합물을 본 발명의 방법에 의해 공-산화시켜 퀴나크리돈 고체 용액 생성물을 수득하는 방법에 관한 것이다.
- [0046] 본 발명의 방법은 특히 퀴나크리돈/2,9-디클로로퀴나크리돈, 퀴나크리돈/4,11-디클로로퀴나크리돈, 퀴나크리돈/2,9-디메틸퀴나크리돈, 퀴나크리돈/2,9-디메톡시퀴나크리돈, 2,9-디클로로퀴나크리돈/2,9-디메틸퀴나크리돈, 2,9-디클로로퀴나크리돈/2,9-디메톡시퀴나크리돈 또는 2,9-디메틸퀴나크리돈/2,9-디메톡시퀴나크리돈 고체 용액 안료의 제조에 실용적이다.
- [0047] 6,13-디하이드로퀴나크리돈 염 생성 반응 및 산화 반응이 유익하게는 순차적으로 동일한 용기에서 수행되므로, 사실상 취급 손실이 나타나지 않는다. 따라서, 본 발명에 따르는 방법은 고수율로 퀴나크리돈 생성물을 제공한다.
- [0048] 추가로, 본 발명의 방법은 6,13-디하이드로퀴나크리돈을 상응하는 퀴나크리돈으로 선택적으로 용이하게 산화시킨다. 최종 생성물은 통상적으로 미반응 6,13-디하이드로퀴나크리돈 2.5% 미만 및 과다 산화된 퀴나크리돈 퀴논 2.0% 미만을 함유한다. 전형적으로, 디하이드로퀴나크리돈 96% 이상, 통상적으로 97.5% 이상이 상응하는 퀴나크리돈으로 전환된다.
- [0049] 산화가 불균질 반응 매질에서 수행되나, 본 발명의 방법은 입자 크기 분포가 좁은 퀴나크리돈 안료를 제공한다. 따라서, 이들의 고순도 및 목적하는 좁은 입자 크기 분포에 기인하여, 수득된 퀴나크리돈 안료는 우수한 안료 특성, 예를 들면, 채도가 높다.
- [0050] 본 발명의 방법은 특히 치환되지 않거나 치환된 퀴나크리돈의 특정 결정 변형, 예를 들면, 치환되지 않은 퀴나크리돈의  $\alpha$ ,  $\beta$  또는  $\gamma$  형태, 2,9-디메틸퀴나크리돈의  $\beta$  형태 및 2,9-디클로로퀴나크리돈의  $\alpha$  및/또는  $\gamma$  형태의 제조에 적합하다.
- [0051] 퀴나크리돈 생성물의 상이한 결정 형태는 사용되는 반응 조건, 예를 들면, 염기의 종류 및 농도, 액체 상의 조성, 및 산화 단계 동안 존재할 수 있는 입자 성장 억제제의 종류 및 농도에 따라 생성된다. 추가로, 퀴나크리돈 생성물의 결정 변형은 목적하는 결정 변형을 갖는 퀴나크리돈 안료의 시드 결정 약 1 내지 10%를 가하여 조절된다. 시드 결정은 바람직하게는 산화 전, 가장 바람직하게는 염 형성 전에 가한다.
- [0052] 최종 용도에 따라, 예를 들면, 안료의 분리 전, 바람직하게는 수성 프레스케이크로 블렌딩하여 품질 개선제 및/또는 레올로지 개선제를 가하는 것이 유익할 수 있다. 적합한 품질 개선제는 특히 탄소수 12 이상의 지방산, 예를 들면, 스테아르산 또는 베헨산 또는 이의 아미드 또는 금속 염, 바람직하게는 칼슘 또는 마그네슘 염 뿐만 아니라, 가소제, 왁스, 수지 산, 예를 들면, 아비에트산 또는 이의 금속 염, 콜로포늄, 알킬 페놀 또는 지방족 알코올, 예를 들면, 스테아릴 알코올 또는 비신알 디올, 예를 들면, 도데칸디올-1,2 및 또한 개질된 콜로포늄/말레에이트 수지 또는 푸마르산/콜로포늄 수지 또는 중합체성 분산제이다. 품질 개선제는 바람직하게는, 최종 생성물을 기준으로 하여, 0.1 내지 30중량%, 가장 바람직하게는 2 내지 15중량%의 양으로 가한다.
- [0053] 적합한 레올로지 개선제는 예를 들면, 상기 언급된 항응집제이며, 최종 생성물을 기준으로 하여, 바람직하게는 2 내지 10중량%, 가장 바람직하게는 3 내지 8중량%의 양으로 가한다.
- [0054] 본 퀴나크리돈 및 퀴나크리돈 고체 용액 안료는 무기 또는 유기 기재의 착색물질로서 적합하다. 이들은 고분자량 물질을 착색하는데 특히 적합하고, 캐스트 및 성형품으로 가공할 수 있거나 예를 들면, 자동차 피복물에서 잉크 및 피복 조성물, 예를 들면, 용매 또는 수계 피복물에 사용된다.
- [0055] 적합한 고분자량 유기 물질은 열가소성, 열경화성 플라스틱 또는 탄성중합체, 예를 들면, 셀룰로즈 에테르; 셀룰로즈 에스테르, 예를 들면, 에틸 셀룰로즈; 선형 또는 가교 결합 폴리우레탄; 선형, 가교 결합 또는 불포화 폴리에스테르; 폴리카보네이트; 폴리올레핀, 예를 들면, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부틸렌 또는 폴리-4-메

틸펜트-1-엔; 폴리스티렌; 폴리설펜; 폴리아미드; 폴리아이클로아미드; 폴리이미드; 폴리에테르; 폴리에테르 케톤, 예를 들면, 폴리페닐렌 옥사이드; 및 또한 폴리-p-크실렌; 폴리비닐 할라이드, 예를 들면, 폴리비닐 클로라이드, 폴리비닐리덴 클로라이드, 폴리비닐리덴 플루오라이드 또는 폴리테트라플루오로에틸렌; 아크릴 중합체, 예를 들면, 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트 또는 폴리아크릴로니트릴; 고무; 실리콘 중합체; 페놀/포름알데하이드 수지; 멜라민/포름알데하이드 수지; 우레아/포름알데하이드 수지; 에폭시 수지; 스티렌 부타디엔 고무; 아크릴로니트릴-부타디엔 고무 또는 클로로프렌 고무를 단독으로 또는 혼합물로 포함한다.

[0056] 일반적으로, 안료는 효과적인 착색량, 예를 들면, 착색될 고분자량 유기 물질의 중량을 기준으로 하여, 0.01 내지 30중량%, 바람직하게는 0.1 내지 10중량%로 사용된다. 따라서, 본 발명은 또한, 플라스틱 물질 및 효과적인 착색량의 본 발명의 방법에 따라 제조된 안료 또는 안료 고체 용액을 포함하는 착색 플라스틱 조성물 및 상기 착색 플라스틱 조성물의 제조방법에 관한 것이다.

[0057] 본 안료는 용이하게 분산가능하고, 유기 매트릭스에 용이하게 혼입되어 포화도가 높고 광 및 내후 견뢰도 특성이 우수한 균질 착색물을 제공한다.

[0058] 고분자량 유기 물질은 목적하는 경우, 마스터배치의 형태로 안료를 물 밑 또는 혼합 또는 연마 장치를 포함하는 고전단 기술을 사용하여 기재에 혼합함으로써 본 발명의 안료로 착색된다. 착색된 물질은 공지된 방법, 예를 들면, 캘린더링, 프레스링, 압출, 브러싱, 캐스팅 또는 사출 성형에 의해 목적하는 최종 형태로 될 수 있다.

[0059] 다음 실시예는 추가로 본 발명의 양태를 기술한다. 이들 실시예에서, 주어진 모든 부는 달리 언급하지 않는 한, 중량 기준이다. x-선 회절 패턴은 RIGAKU GEIGERFLEX 회절 형 D/MaxII v BX 상에서 측정한다.

#### [0060] 실시예 1

[0061] 온도계, 교반기 및 응축기가 장착된 1ℓ 들이 플라스크에 2,9-디클로로-6,13-디하이드로퀴나크리돈 45g, 메탄올 280ml 및 45% 수성 수산화칼륨 136.8g을 가한다. 혼합물을 느린 질소 유동하에 환류 온도에서 1시간 동안 교반하여, 2,9-디클로로-6,13-디하이드로퀴나크리돈-이칼륨 염을 수득한다. 나트륨 2,7-안트라퀴논-디설포네이트 1.4g을 가한다. 16.9% 과산화수소 수용액 67.6g을 0.3ml/min의 비율로 가하면서 느린 질소 유동하에 환류를 유지시킨다. 생성된 청적색 현탁액을 냉수 100ml로 희석하고, 5분 동안 교반한 다음, 여과한다. 프레스케이크를 메탄올로 세척하고, 온수로 세척한 다음, 건조하여 자홍색 안료를 수득한다.

[0062] 생성물은 분광학적으로 측정된 바와 같이 2,9-디클로로-6,13-디하이드로퀴나크리돈 1.7%만을 갖는 2,9-디클로로퀴나크리돈 97.4%의 순도를 나타낸다. HPLC 분석은 2,9-디클로로퀴나크리돈 안료에 대하여 촉매 잔류물 100ppm 미만을 나타낸다.

[0063] 2,9-디클로로퀴나크리돈 안료는 다음 X-선 회절 패턴에 의해 특징화되는 주로  $\gamma$  결정 형태의 X-선 회절 패턴을 보여준다.

산란각[° 2 $\theta$ ]	상대 세기[%]
5.3	27
10.5	9
13.9	11
15.2	100
15.7	15
16.5	43
19.2	22
21.3	8
22.9	27
24.4	4
25.3	11
26.6	5
27.9	25
29.0	5
29.8	4



[0065] 실시예 2 내지 5

[0066] 촉매로서 나트륨 2,7-안트라퀴논-디설풀레이트 대신 다른 안트라퀴논 설풀산 유도체를 사용하는 것만 제외하고는 상기 방법을 반복한다. 하기 표는 촉매의 종류, 이의 공급처를 보여주고, 실시예 1 내지 5의 생성 분리된 2,9-디클로로 퀸아크리돈의 순도를 비교한다.

[0067]

실시예	촉매	공급처	Cl <sub>2</sub> QA[%]	Cl <sub>2</sub> DQA [%]	Cl <sub>2</sub> QAQ [%]	최종 생성물에서 촉매 잔류물의 양(HPLC)
1	2,7-AQDS	Pfaltz & Bauer	97.4	1.7	0.9	<100ppm
2	2-AQS	Aldrich	97.9	1.8	0.3	>5,000ppm
3	2,6-AQDS	Aldrich	81.7	17.2	1.1	적용 안됨
4	1,8-AQDS	Pfaltz & Bauer	19.9	78.0	2.1	적용 안됨
5	1,5-AQDS	Aldrich	1.1	87.7	2.8	적용 안됨

[0068] 2,7-안트라퀴논-디설풀산 이나트륨 염(2,7-AQDS)(실시예 1)은 2,9-디클로로-6,13-디하이드로퀸아크리돈(Cl<sub>2</sub>DQA) 및 2,9-디클로로 퀸아크리돈 퀸(Cl<sub>2</sub>QAQ) 소량과 고수율의 2,9-디클로로 퀸아크리돈(Cl<sub>2</sub>QA)를 나타내며, 매우 적은 촉매 잔류물(촉매 및 촉매 반응 생성물)은 HPLC 측정에 의해 분리된 무수 최종 생성물에 대하여 검출된다.

[0069] 공지된 촉매, 안트라퀴논-2-설풀산 나트륨 염(2-AQS)(실시예 2)는 또한 2,9-디클로로 퀸아크리돈에 대하여 고수율을 생성하나, 불리하게는 분리된 2,9-디클로로퀸아크리돈 최종 생성물은 산화 반응 동안 생성되는 미량의 불용성 황색 안트라퀴논 화합물, 주로 2-메톡시 안트라퀴논을 함유한다.

[0070] 예기치 않게도, 각각 2,6-, 1,8- 또는 1,5-위치에서 설풀산을 갖는 나머지 안트라퀴논-디설풀산, 각각 이의 이나트륨 염(실시예 3 내지 5)은 2,9-디클로로퀸아크리돈에 대하여 보다 낮은 수율을 나타내고, 이들은 이러한 반응 조건하에 촉매적으로 덜 효과적이다.

[0071] 실시예 6

[0072] 온도계, 교반기 및 응축기가 장착된 1ℓ 들이 플라스크에 6,13-디하이드로퀸아크리돈 50g, 메탄올 250ml, 물 36ml, 결정 상 지시제 및 입자 크기 감소제로서의 프탈이미도메틸 퀸아크리돈 0.6g 및 50% 수성 수산화나트륨 75g을 가한다. 혼합물을 느린 질소 유동하에 환류 온도에서 1시간 동안 교반하여 상응하는 6,13-디하이드로퀸아크리돈-이나트륨 염을 수득한다. 2,7-안트라퀴논-디설풀산 나트륨 염 1.2g을 가하고, 생성된 혼합물을 추가로 10분 동안 환류하에 교반한다. 이어서, 17% 과산화수소 수용액 91.4g을 0.3ml/min의 비율로 가하면서 느린 질소 유동하에 환류를 유지시킨다. 생성된 선홍색 현탁액을 냉수 100ml로 희석하고, 5분 동안 교반한 다음, 50 내지 60℃에서 여과한다. 프레스케이크를 온수로 세척한 다음, 건조하여 고체도의 적색 γ 퀸아크리돈 안료를 수득하고 이는 HPLC에 의해 분석하는 경우 촉매 잔류물 100ppm 미만을 나타낸다.

[0073] 실시예 7

[0074] 폴리비닐클로라이드 63.0g, 에폭시화 대두유 3.0g, 바륨/카드뮴 열 안정화제 2.0g, 디옥틸 프탈레이트 32.0g 및 실시예 6에 따라 제조한 γ 퀸아크리돈 1.0g을 함께 유리 비커에서 교반 로드를 사용하여 혼합한다. 혼합물을 일정한 폴딩, 제거 및 공급에 의해 2개의 롤 실험실 밀 상에서 160℃의 온도, 25rpm의 롤러 속도 및 1:1.2의 마찰하에 8분 동안 롤링하여 두께가 약 0.4mm인 소프트 PVC 시트로 형성시킨다. 생성된 소프트 PVC 시트를 열, 광 및 이염 견뢰도가 우수한 매력적인 적색으로 착색한다.

[0075] 실시예 8

[0076] 실시예 1에 따라 제조된 자홍색 2,9-디클로로퀸아크리돈 안료 5.0g, 장애 아민 광 안정화제 2.5g, 벤조트리아졸 UV 흡수제 1.0g, 장애 페놀 산화방지제 1.0g 및 포스파이트 공정 안정화제 1.0g을 유출 후 30초 동안 175 내지 200rpm의 속도로 고밀도 폴리에틸렌 1,000g과 함께 혼합한다. 유출된 착색 수지를 따뜻하고 유연한 상태로 초

평한 다음, 과립기를 통해 공급한다. 생성된 과립을 사출 성형기 상에서 5분 체류 시간 및 30초 사이클 주기로 260℃의 온도에서 성형시킨다. 광 안정성이 우수하고 선명한 자홍색을 나타내는 균질하게 착색된 칩을 수득한다.

[0077] 실시예 9

[0078] 2,9-디클로로퀴나크리돈 대신 실시예 6에 따라 수득한 적색 퀴나크리돈 안료를 사용하는 것만 제외하고는 실시예 8의 방법을 반복하여 광 안정성이 우수한 선명한 적색 칩을 수득한다.

[0079] 실시예 10

[0080] 실시예 1에 따라 제조된 2,9-디클로로퀴나크리돈 안료 6.0g, 장애 아민 광 안정화제 9.0g, 벤조트리아졸 UV 흡수제 3.0g 및 장애 페놀 산화방지제 3.0g을 유출 후 30초 동안 175 내지 200rpm의 속도로 ABS 수지 1,200g과 함께 혼합한다. 유출된 착색 수지를 따뜻하고 유연한 상태로 초핑한 다음, 과립기를 통해 공급한다. 생성된 과립을 사출 성형기 상에서 7분 체류 시간 및 42초 사이클 주기로 각각 232℃(450° F) 및 288℃(550° F)의 온도에서 성형시킨다. 각각의 온도 단계에서 유사한 자홍색 색상을 나타내는 균질하게 착색된 칩을 수득한다.

[0081] 실시예 11(자동차 페인트의 제조)

[0082] 밀베이스(millbase) 제형

[0083] 파인트 자(pint jar)에 아크릴 수지 66g, AB 분산제 14.5g 및 용매(SOLVESSO® 100, American Chemical) 58.1g을 가한다. 실시예 6에 따라 수득한 퀴나크리돈 안료 26.4g 및 4mm 직경 스틸 사선 로드 980g을 가한다. 혼합물을 자에서 64시간 동안 롤러 밀 상에서 밀링한다. 밀베이스는 0.5의 안료/결합제 비로 안료 16.0% 및 48.0%의 전체 비-휘발성 물질 함량을 함유한다.

[0084] 매스톤 칼라(masstone color)

[0085] 상기 밀베이스 47.3g, 멜라민 수지 촉매, 비-수성 분산 수지 및 UV 흡수제를 함유하는 투명한 고체 칼라 용액 36.4g 및 폴리에스테르 우레탄 수지를 함유하는 균형 투명한 고체 칼라 용액 16.3g을 혼합하고, #2 피셔 컵(Fisher Cup)에 의해 측정된 20 내지 22초의 분무 점도로 크실렌 76부, 부탄올 21부 및 메탄올 3부를 함유하는 용매 혼합물로 희석한다.

[0086] 적색 수지/안료 분산액을 베이스코트로서 1.5분 간격으로 패널 상에 2회 분무한다. 2분 후, 투명한 코트 수지를 베이스코트상에 1½분 간격으로 2회 분무한다. 분무된 패널을 10분 동안 플래시 캐비닛에서 공기로 플러싱하고, 30분 동안 129℃(265° F)에서 오븐에서 "베이킹"하여, 내후성이 우수한 고채도의 적색 패널을 수득한다.

[0087] 실시예 12

[0088] 폴리프로필렌 과립(DAPLEN PT-55®, Chemie Linz) 1,000g 및 실시예 1에 따라 수득한 2,9-디클로로퀴나크리돈 안료 10g을 혼합 드럼에서 철저히 혼합한다. 이렇게 수득된 과립을 우수한 광 견뢰도 및 텍스타일 섬유 특성의 자홍색 필라멘트로 260 내지 285℃에서 용융 방사시킨다.

[0089] 상기 기술된 양태 외에, 이들 양태의 각종 변형이 본 발명에 따라 수행될 수 있다.