(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl.[7]
C09C 3/10

(45) 공고일자 2003년07월07일
(11) 등록번호 10-0382334
(24) 등록일자 2003년04월17일

(21) 출원번호 10-1995-0034836
(22) 출원일자 1995년10월11일

(65) 공개번호 특1996-0014271
(43) 공개일자 1996년05월22일

(30) 우선권주장 08/321,493 1994년10월12일 미국(US)

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

(72) 발명자 프리돌린베블러
미합중국19707델라웨어주호케신스테닝드라이브509

(74) 대리인 장수길
장수길

심사관 : 주영식

(54) 디아릴디케토피롤로피롤안료의제조방법

요약

본 발명은 디아릴디케토피롤로[3,4-c]피롤 안료(DPP)의 상태 조절 방법 및 DPP 성분을 함유하는 고용체의 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명의 방법은 DPP를 염기성 DMSO 수용액에 단독으로 용해시키거나, 또는 고용체의 경우에는 추가 성분과의 혼합물로 용해시킨 후, 상태 조절된 안료 또는 안료 고용체를 당업계에 공지된 방법으로 침전시키는 것으로 이루어진다.

명세서

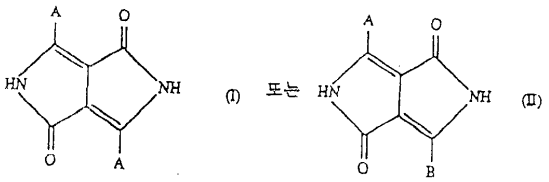
발명의 상세한 설명

발명의 목적

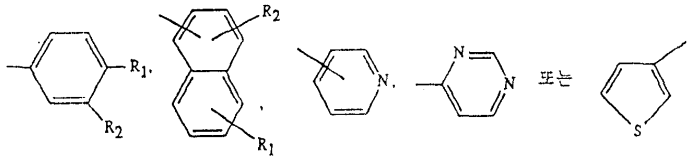
발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 염기성 디메틸술폭시드로부터 침전시켜 얻은 디아릴디케토피롤로[3,4-c]피롤 성분을 포함하는 디아릴디케토피롤로[3,4-c]피롤 안료 및 안료 고용체(solid solution)의 제조 방법에 관한 것이다.
디아릴디케토피롤로[3,4-c]피롤(DPP) 안료는 뛰어난 색도 및 우수한 내열 견뢰도 및 내후 견뢰도로 인해 세계 시장에서 중요한 안료류이다. DPP 안료 및 그의 제조 방법은 당업계에 널리 공지되어 있다. 또한, DPP 안료 고용체도 당업계에 공지되어 있다.
본 발명은 DPP 안료의 신규 상태 조절 방법 및 DPP를 디메틸술폭시드 중에 염의 형태로 용해시킨 후 침전시켜 얻은, 1종 이상의 DPP를 함유하는 안료 고용체의 제조 방법에 관한 것이다.
DPP 안료의 공지된 상태 조절 방법은 미합중국 특허 제4 579 949호 및 동 특허 제4 992 101호에 개시되어 있으며, 각종 밀링 방법, 예를 들면 습식 밀링 또는 염기의 존재 하 알코올 중의 밀링, 및 유기 용매 중의 재결정화가 포함된다.

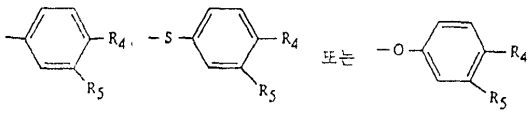
예를 들어 미합중국 특허 제4 783 540호에 개시된 것과 같이 DPP를 함유하는 고용체의 공지된 제조 방법에는 유기 용매 중의 재결정화, 산 또는 알칼리 침전 및 해당 안료 성분을 함유하는 혼합물의 강력 밀링이 포함된다.
본 발명의 방법은 염기성 디메틸술폭시드(DMSO) 수용액과의 용액으로부터 DPP안료 또는 고용체를 침전시키는 것에 관한 것이라는 점에서 공지의 방법들과 구별되며, 이는 염기성 DMSO 수용액이 약 80℃ 미만의 온도에서 고농도의 DPP 안료 염을 용해시킬 수 있다는 발견에 기초한 것이다. DMSO는 쉽게 구입가능하고, 독성이 최소인 극성 유기 용매 중 하나이기 때문에, 본 발명은 간단하고, 경제적이며, 특히 환경 친화적인 방법이다. 또한 본 발명은 단순히 공정 매개변수를 변화시킴으로써 뛰어난 성능 특성을 갖는 고도로 투명, 반투명 및(또는) 불투명 안료가 제조되기 때문에 공지된 방법보다 유리하다.
본 발명은 DPP 안료의 원료를 염기성 디메틸술폭시드(DMSO) 수용액 중의 용액으로부터 침전시킴으로써 이상적으로 상태 조절할 수 있다는 놀라운 발견에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 염형성 유효량의 염기 및 염기를 용해시키기에 충분한 양의 물을 함유하는 디메틸술폭시드에 (a) 디아릴디케토피롤로[3,4-c]피롤을 용해시킴으로써 안료 염 용액을 제조하는 단계, (b) 안료 염 용액으로부터 디아릴디케토피롤로[3,4-c]피롤을 침전시켜 안료 현탁액을 형성하는 단계, 및 (c) 안료를 단리하는 단계로 이루어지는 디아릴디케토피롤로[3,4-c]피롤 안료의 제조 방법에 관한 것이다. 'DPP 안료'라는 표현은 DPP 화합물 단독으로만 구성된 안료 또는 DPP 화합물을 함유하는 안료 고용체 모두를 포함하는 것이다.
본 발명의 방법은 특히 하기 일반식(I) 또는 (II)의 디아릴디케토피롤로[3,4-c]피롤 안료의 제조 방법에 적합하다.



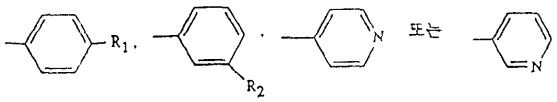
식 중, A 및 B는 각각 독립적으로 하기 일반식



[식 중, R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로 수소, 할로겐, C_1-C_5 알킬, C_1-C_5 알콕시, -SR_3, -$N(R_3)_2$, -CF_3, -CN 또는 하기 일반식



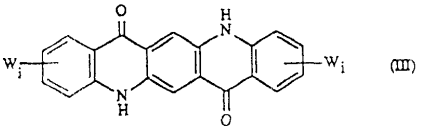
(식 중, R_3 은 C_1-C_5 알킬이고, R_4 및 R_5 는 서로 독립적으로 수소, 할로겐, C_1-C_5 알킬, C_1-C_5 알콕시, -SR_3 또는 -CN임)의 기]의 기이다.
바람직한 디아릴디케토피롤로[3,4-c]피롤은 A 치환체 모두가 동일한 하기 일 반식의 기인 일반식(I)의 화합물이다.



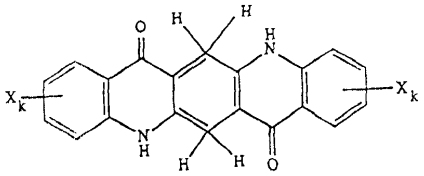
식 중, R_1 은 수소, 염소, 브롬, 시아노, 메틸, 에틸, tert.-부틸 또는 페닐이고, R_2 는 수소, 염소, 메틸 또는 시아노이다.
3,6-디(4-클로로페닐)-1,4-디케토피롤로[3,4-c]피롤, 3,6-디(4-tert-부틸페닐)-1,4-디케토피롤로[3,4-c]피롤, 3,6-디(3-시아노페닐)-1,4-디케토피롤로[3,4-c]피롤, 3,6-디(4-비페닐)-1,4-디케토피롤로[3,4-c]피롤, 3,6-디(4-메틸페닐)-1,4-디케토피롤로[3,4-c]피롤 및 3,6-디페닐-1,4-디케토피롤로[3,4-c]피롤이 본 발명의 상태 조절 방법에 특히 적합한 DPP이다.
일반적으로, DMSO는 염형성 유효량의 염기 및 염기를 용해시키기에 충분한 물을 함유한다.
일반적으로, 염기의 염형성 유효량은 DPP가 염기성 DMSO 수용액 중에서 염 형태로 전환되는데 필요한 양이다. 특히, DPP 1몰 당 약 2 내지 6몰 농도의 염기가 염기성 DMSO 수용액에 존재한다. 바람직하게는, DPP 1몰 당 염기 2 내지 4몰이 사용된다. 염기로서 사급 암모늄화합물 및 알칼리 금속 수산화물이 적합하다. 바람직하게는, 염기는 알칼리 금속 수산화물, 예를 들면 수산화나트륨 또는 수산화칼륨이다.
일반적으로, 염기는 염기 수용액의 형태로 DMSO에 첨가된다. DMSO 중에 염기 가 용해되기 위해서는 물의 존재가 필요하다. 물의 필요량은 염기의 종류에 따라 달라진다. 따라서, 물의 유효량은 DPP를 염 형태로 전환시키기 위해 DMSO중에 충분한 염기를 용해시키는데 필요한 양 이상이다. 일반적으로, DMSO는 DMSO 100부 당 물 약 50부 미만, 예를 들면 DMSO 100부 당 물 10 내지 40부를 함유한다. 염기를 용해시키기 위해 물이 필요한 것이므로, 예를 들어 DPP 염의 염기성 DMSO 용액을 형성하기 위해 DMSO에 용해되는 DPP의 염을 DMSO에 직접 첨가하는 경우에는 물을 첨가하지 않을 수 있다.

DMSO는 염 형태의 DPP를 용해시켜 안료 염 용액을 형성할 수 있다. 일반적으로, 안료 염 용액 중의 DPP의 농도는 약 5 중량% 이상이다. 바람직하게는, DPP의 농도는 안료 염 용액의 약 8 내지 17중량%를 차지한다.
바람직한 방법에서, 안료 염 용액은 DPP 원료를 100℃ 미만, 예를 들면 실온 또는 바람직하게는 40 내지 70℃에서 염기성 DMSO 수용액과 혼합하여 제조한다. 혼합물은 안료 염이 완전히 용해될 때까지, 바람직하게는 100℃ 미만, 가장 바람직하게는 80℃ 이하에서 교반한다.
이어서 안료는 당업계에 공지된 침전 방법에 의해 안료 염 용액으로부터 침전되어 안료 현탁액을 형성한다. 예를 들어, 적합한 침전 방법에는 물 또는 C_1-C_4 알칸올에 침지시키거나, 또는 C_1-C_4 알칸올 및(또는) 물을 안료 염 용액에 첨가하는 것이 포함된다. 물 및(또는) C_1-C_4 알칸올 중에 염산, 인산 또는 황산과 같은 무기산, 또는 아세트산과 같은 유기산이 존재하는 것이 상기 침전 방법에 유리하다. 상 태 조절된 안료는 안료 염 용액에 염화 수소 가스를 직접 주입함으로써 침전시킬 수도 있다.
바람직하게는, 안료 염 용액을 물 또는 C_1-C_4 알칸올 또는 C_1-C_4 알칸올/물 혼합물에 침지시킨다. 적합한 C_1-C_4 알칸올에는 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 이소프로필 알콜 및 tert-부탄올, 특히 메탄올 및 에탄올이 있다. 물, 메탄올 또는 메탄올/물 혼합물이 안료 염 용액을 침지시키는데 특히 적합하다.
안료 및 침지 조건에 따라, 입자 크기가 0.005 미크론 내지 1.5 미크론 범위인 안료를 얻는다. 따라서, 극히 작은 입자 크기(< 0.05 μm)를 갖는 고도로 투명한 안료 또는 큰 입자 크기(> 0.2 μm)를 갖는 불투명한 안료 및 중간 입자 크기를 갖는 안료를 본 발명의 방법으로 제조한다.
일반적으로, 침전 매질로서 알콜을 선택했을 경우에 보다 투명한 안료가 제조되며, 생성된 안료 현탁액은 40℃ 이상의 온도에서 1 내지 24 시간 또는 그 이상 동안 교반한다.
일반적으로, 수성의 침전 매질을 사용하면 저온에서 투명한 안료가 제조된다. 예를 들어, 침전 매질이 50 내지 95 퍼센트, 바람직하게는 70 내지 90 퍼센트의 물 및 5 내지 50 퍼센트, 바람직하게는 10 내지 30 퍼센트의 알콜을 함유하는 물/알콜 혼합물 또는 물, 바람직하게는 물 단독이고 온도가 약 40℃ 이하, 바람직하게는 5 내지 35℃인 경우 투명한 안료가 제조된다.
생성된 투명한 안료의 입자 크기는 안료 현탁액을 약 5분 내지 약 10시간 동 안 약 15℃ 내지 35℃의 온도에서 교반한 후, 상태 조절한 안료를 단리시키는 것으로 이루어지는 입자 숙성 단계에 의해 조절한다.
보다 높은 정도의 입자 크기 조절 특히 작은 입자 크기의 안료에 대한 입자 크기 조절은 입자 성장 억제제를 침전 매질에 첨가함으로써 수행한다. 항응결제로도 공지되어 있는 안료 입자 성장 억제제는 당업계에 널리 공지되어 있다. 일반적으로 퀴나크리돈 또는 DPP 유도체, 예를 들면 술폰산, 프탈이미도메틸-, 이미다졸릴메틸-, 피라졸릴메틸- 및 N-(디알킬아미노알킬)술폰산 아미드 유도체가 적합한 안료 입자 성장 억제제이다. 또한 이러한 입자 성장 억제제는 특정 조건 하에서는 결정상 유도제로도 작용할 수 있다.
입자 성장 억제제는 DPP 안료를 침전시키기 전 또는 후, 바람직하게는 침전시키기 전에 대응하는 안료를 기준으로 0.05 내지 15%, 바람직하게는 0.1 내지 8%, 가장 바람직하게는 0.5 내지 5% 범위의 양으로 침전 매질에 첨가한다. 또한 입자 성장 억제제는 응결을 감소시키거나 또는 방지하는데 사용되며, 안료 분산액의 안정성을 증가시키고, 유동학적 특성에 바람직한 영향을 미친다.
안료 입자 성장 억제제는 바람직하게는 프탈이미도메틸퀴나크리돈, 피라졸린 메틸퀴나크리돈, 퀴나크리돈 술폰산, 디페닐-디케토피롤로[3,4-c]피롤 술폰산 또는 대응하는 금속염, 예를 들면 알루미늄 또는 칼슘염이다.
안료 결정의 숙성이 완료되면, 상태 조절한 안료를 여과에 의해 단리하고, 압축 케이크를 물 또는 유기 용매, 바람직하게는 메탄올에 이어 물로 세척한 후 건조시킨다.
또한, 고용체를 형성할 수 있는 용해된 안료 염의 혼합물을 안료 염 용액이 함유하는 경우, 본 발명의 침전 방법은 DPP 성분을 함유한 고용체 안료, 특히 DPP 성분을 함유한 2원 및 3원 고용체를 제조하는 방법도 된다. 따라서, 본 발명은 안료 염 용액이 디아릴디케토피롤로[3,4-c]피롤 및 침전시 디아릴디케토피롤로[3,4-c]피롤과 함께 고용체를 형성하는 제2의 용해된 유기 안료를 포함하는 것인 상기 방법에 관한 것이다.
따라서, 본 발명은 또한,
(a) 디아릴디케토피롤로[3,4-c]피롤 및 제2의 유기 안료를 염 형성 유효량의 염기 및 충분한 염기 용해용 물을 함유하는 디메틸술폭시드 중에 용해시켜 안료 염 용액을 제조하는 단계,
(b) 안료 염 용액으로부터 고용체를 침전시켜 고용체 안료 현탁액을 형성하는 단계, 및
(c) 고용체 안료를 단리시키는 단계를 포함하는 디아릴디케토피롤로[3,4-c]피롤을 포함하는 고용체 안료의 제조 방법에 관한 것이다.
안료 염 용액의 제조 방법, 침전 단계, 및 DPP 안료의 단리 및 숙성에 관한 상기 모든 논의 내용은 본 발명의 고용체 안료의 제조 방법에 동일하게 적용된다.
본 출원에 사용된 '고용체'란 표현은 각 성분의 x-선 회절 패턴의 합계와 상이한 x-선 회절 패턴을 갖는 안료 조성물을 의미한다. 따라서, 고용체라는 표현에는 성분 안료 중 하나의 x-선 패턴을 갖는 '주-객(guest-host)' 고용체 및 각 성분과는 상이한 x-선 패턴을 갖는 '고상 화합물' 또는 '혼합 결정'이 포함된다.
본 발명의 방법에 따라 얻은 고용체 안료는 일반식(I) 또는 (II)의 DPP성분, 및 추가 성분으로서 염기성 DMSO 중에서 가용성 안료 염을 형성하고, 대응하는 디아릴디케토피롤로[3,4-c]피롤과 함께 안료 고용체를 형성할 수 있는 1종 이상의 유기 안료 성분으로 이루어진다. 상기 고용체는 예를 들어 2종 이상의 디아릴디케토피롤로피를 성분을 포함하거나, 또는 예를 들면 퀴나크리돈 안료와 같은 상이한 종류의 안료로부터의 성분과 혼합된 1종 이상의 DPP 성분을 포함한다. 바람직한 고용체는 2종 또는 3종의 DPP를 함유하거나, 또는 1종 또는 2종의 DPP 및 퀴나크리돈 성분을 함유하는 2원 또는 3원 고용체, 특히 제2 유기 안료가 DPP 또는 직쇄상 퀴나크리돈인 2원 고용체 및 2종의 DPP 성분과 퀴나크리돈 성분을 포함하는 3원 고용체이다.

따라서, 본 발명의 방법의 한 태양을 이용하여 (a) 1종 이상의 일반식(I) 또는 (II)의 DPP 및 (b) 1종 이상의 하기 일반식(III) 또는 (IV)의 직쇄상 퀴나크리돈 화합물로 이루어진 안료 고용체를 제조한다.



(III)



(IV)

식 중, W 및 X는 서로 독립적으로 할로겐, C_1-C_5 알킬 또는 C_1-C_5 알콕시이 고, i 및 k는 0, 1 또는 2이다.
본 발명의 방법은 디아릴디케토피롤로[3,4-c]피롤이 3,6-디(4-클로로페닐)-1,4-디케토피롤로[3,4-c]피롤, 3,6-디(4-tert-부틸페닐)-1,4-디케토피롤로[3,4-c]피롤, 3,6-디(3-시아노페닐)-1,4-디케토피롤로[3,4-c]피롤, 3,6-디(4-비페닐)-1,4-디케토피롤로[3,4-c]피롤, 3,6-디(4-메틸페닐)-1,4-디케토피롤로[3,4-c]피롤 및 3,6-디페닐-1,4-디케토피롤로[3,4-c]피롤로 이루어진 군에서 선택되고, 추가의 1종 또는 2종의 상이한 안료가 3,6-디(4-클로로페닐)-1,4-디케토피롤로[3,4-c]피롤, 3,6-디(4-tert-부틸페닐)-1,4-디케토피롤로[3,4-c]피롤, 3,6-디(3-시아노페닐)-1,4-디케토피롤로[3,4-c]피롤, 3,6-디(4-비페닐)-1,4-디케토피롤로[3,4-c]피롤, 3,6-디(4-메틸페닐)-1,4-디케토피롤로[3,4-c]피롤, 3,6-디페닐-1,4-디케토피롤로[3,4-c]피롤, 퀴나크리돈, 2,9-디클로로퀴나크리돈, 2,9-디메톡시퀴나크리돈 및 2, 9-디메틸퀴나크리돈으로 이루어진 군에서 선택된 것인 2원 또는 3원 고용체를 제조하는데 특히 적합하다.
입자 크기가 매우 작은 안료로 된 용매 현탁액은 극히 서서히 여과되는 경향이 있는 것으로 당업계에 알려져 있다. 놀랍게도, 본 발명에 따라 침전시킨 안료는 쉽게 여과 및 세척할 수 있다.
DPP 안료 또는 안료 고용체에 따라, 수성 안료 압축 케이크를 물, 또는 희석산, 예를 들면 황산 또는 염산 중에 재슬러리화시켜, 세척 공정을 개선시키고 안료 염의 완전 가수분해를 보장하는 것이 유리할 수 있다.
또한, 상기 항응결제를 수성 압축 케이크 형태로 DPP의 수성 압축 케이크 또 는 안료 고용체에 첨가한 후 건조시켜, 안료의 유동학적 특성을 개선시키는 것이 유리할 수 있다.
최종 용도에 따라, 특정 양의 조직 개선제를 안료에 첨가하는 것이 유리할 수 있다. 적합한 조직 개선제로는, 특히 탄소 원자수 18 이상의 지방산, 예를 들면 스테아르산 또는 베헨산, 또는 아미드 또는 그의 금속염, 바람직하게는 칼슘 또는 마그네슘염, 및 가소제, 왁스, 수지산 (예, 아비에트산 또는 그의 금속염), 콜로포늄 알킬 페놀 또는 지방족 알콜 (예, 스테아릴 알콜) 또는 인접 디올(vicinal diol) (예, 도데칸-1,2-디올) 및 변형 콜로포늄/-말레에이트 수지 또는 푸마르산/콜로포늄 수지 또는 중합체 분산제가 있다. 조직 개선제는 최종 생성물을 기준으로 바람직하게는 0.1 내지 30중량%, 가장 바람직하게는 2 내지 15중량%의 양으로 첨가한다.
본 발명에 따라 제조한 상태 조절된 안료 및 고용체 안료는 고분자량의 유기 물질의 착색용 안료로 사용하기에 적합하다. 본 발명의 조성물로 착색 또는 염색할 수 있는 고분자량의 유기 물질의 예로는 셀룰로오스 에테르 및 에스테르, 예를 들면 에틸셀룰로오스, 니트로셀룰로오스, 셀룰로오스 아세테이트 및 셀룰로오스 부티레이트, 천연 수지 또는 합성 수지, 예를 들면 중합 수지 또는 축합 수지(예, 아미노플라스트), 특히 우레아/포름알데히드 및 멜라민/포름알데히드 수지, 알키드 수지, 아크릴계 수지, 페놀계 플라스틱, 폴리카보네이트, 폴리올레핀, 폴리스티렌, 폴리비닐 클로라이드, 폴리아미드, 폴리에테르, 폴리에테르케톤, 폴리우레탄, 폴리에스테르, 고무, 카제인, 실리콘 및 실리콘 수지 단독 또는 이들의 혼합물을 들 수 있다.
상기 고분자량 화합물은 단독으로 사용하거나 또는 플라스틱, 용융물 또는 방사 용액, 니스, 페인트 또는 인쇄용 잉크 형태의 혼합물로 사용할 수 있다. 최종 용도에 따라, 토너로서 또는 제형의 형태로 안료를 사용하는 것이 유리하다. 본 발명의 조성물은 바람직하게는 착색될 고분자량의 유기 물질을 기준으로 0.1 내지 30중량%의 양으로 사용된다.
본 발명의 안료에 의한 고분자량 유기 화합물의 착색은 예를 들면 이러한 안료를 임의로 롤러 밀, 혼합 또는 분쇄 장치를 사용하여 매스터배치의 형태로 기재에 혼입시켜 행한다. 이어서 착색된 물질을 자체 공지된 방법, 예를 들면 압연, 성형, 압출, 코팅, 방사, 주조 또는 사출 성형에 의해 목적하는 최종 형태로 가공한다. 종종 비메짐성의 성형물을 제조하기 위해 또는 이들의 메짐성을 감소시키기 위해, 가공하기 전에 고분자량 화합물에 가소제를 혼입하는 것이 바람직하다. 적합한 가소제로는 예를 들면 인산, 프탈산 또는 세바신산의 에스테르가 있다. 가소제는 조성물을 중합체에 작용시키기 전 또는 후에 혼입시킬 수 있다. 또한 상이한 색조를 얻기 위해서, 본 발명의 조성물 외에, 충전제 또는 기타 발색 성분, 예를 들면 백색, 유색 또는 흑색 안료를 소정의 양으로 고분자량의 유기 화합물에 첨가하는 것이 가능하다.
니스 및 인쇄용 잉크를 착색시키기 위해, 고분자량의 유기 물질 및 본 발명에 따라 얻은 안료를 임의의 첨가제, 예를 들면 충전제, 기타 안료, 건조제 또는 가소제와 함께 통상의 유기 용매 또는 용매 혼합물에 미분시키거나 또는 용해시킨 다. 그 과정은 각 성분 또는 이들의 배합물을 용매 중에 분산 또는 용해시키고, 이어서 모든 성분을 혼합하는 것으로 이루어진다.
본 발명에 따른 방법은 간단하고, 경제적이며, 특히 환경 친화적이다. 염기 및 용매는 여과물로부터 회수하여 재사용할 수 있다.

유색 페인트를 제조하기 위해서 TiO_2 와 같은 진주 광택성 안료 및 다른 금속 산화물로 피복된 운모 안료와 조합된 고도로 투명한 유기 안료를 사용하는 것이 자동차 페인트 산업의 새로운 경향이다. 본 발명의 방법에 따라 제조한 투명한 유기 안료 및 안료 고용체는 특히 상기 유색 페인트 용으로 적합하다.

본 발명에 따른 방법은 용매성 또는 수성 자동차 페인트계에 사용하기 위한 고도로 투명하고, 고도로 포화된 내후 견뢰성의 안료를 제조하는데 이상적으로 적합하다.

일반적으로, 본 발명의 방법으로 얻은 안료는 모든 안료 용도에 적합하며, 플라스틱 또는 니스 중에 혼입시킬 경우, 양호한 분산도 뿐 아니라 우수한 색도, 투명도 또는 불투명도, 양호한 내광 견뢰도, 내후 견뢰도, 내열 견뢰도, 우수한 순도 및 포화도를 특징으로 한다.

하기 실시예는 본 발명의 바람직한 태양을 상세히 설명한다. 이들 실시예에서 모든 부는 별기가 없는 한 중량 기준이다.

실시예 1A

온도계, 교반기 및 응축기를 갖춘 1 리터 플라스크에 45% 수산화칼륨 수용액 51.3그램, 물 45 ml 및 DMSO 300 ml를 충전시켰다. 3,6-디(4-클로로페닐)-1,4-디케토피롤로[3,4-c]피롤 원료 70 그램을 40-50 ℃에서 교반하면서 첨가하였다. 혼합물을 75℃로 가열하고, 75-80℃에서 10분간 교반하여 DPP 안료를 그의 제이칼륨염 형태로 완전 용해시켰다. 생성된 암색의 고온의 용액을 18-40℃에서 메탄올 2 리터에 부었다. 안료 현탁액을 환류 온도로 가열하고, 환류 온도에서 3 시간 동안 교반하였다. 담적색 안료를 여과에 의해 단리시키고, DMSO가 제거되도록 메탄올에 이어 물로 세척하여 pH 7.5-8.0으로 하고 건조시켰다. 안료 3,6-디(4-클로로페닐)-1,4-디케토피롤로[3,4-c]피롤은 인쇄 니스에서 ASTM법 D-387-60에 따라 마찰 제거하여 얻은 TiO_2 익스텐션에서 불투명하고 고도로 포화된 적색의 주색조 및 진한 적색을 나타내었다.

실시예 1B

45% 수산화칼륨 수용액을 50% 수산화나트륨 수용액 33 그램으로 대체하여 실시예 1A의 방법을 반복하였다. 양호한 안료 특성을 갖고, 고도로 포화된 불투명한 DPP 안료를 얻었다.

실시예 2

3,6-디(4-클로로페닐)-1,4-디케토피롤로[3,4-c]피롤 원료를 3,6-디(4-메틸페닐)-1,4-디케토피롤로[3,4-c]피롤 원료 62 그램으로 대체한 실시예 1A의 방법을 반복하여 플라스틱에 사용했을 때 양호한 내열성 및 높은 색도를 갖는 불투명하고 고도로 포화된 적색 안료를 얻었다.

실시예 3

교반기, 온도계 및 응축기를 갖춘 500 ml 플라스크에 DMSO 110 ml, 45% 수산화칼륨 수용액 10.8 그램 및 물 10 ml를 충전시켰다. 3,6-디(4-비페닐)-1,4-디케토피롤로[3,4-c]피롤 원료 17.1 그램을 40-50℃에서 첨가하였다. 혼합물을 가열하고, 5 분간 70-80℃에서 교반하였다. 생성된 안료염의 암색 용액을 20-40℃에서 메탄올에 침지시켜, 안료를 침전시켰다. 안료 현탁액을 환류 온도에서 3 시간 동안 교반한 후 여과시켰다. 압축 케이크를 메탄올에 이어 물로 세척하여 pH 7 내지 7.5로 한 후, 건조시켰다. 미분 안료는 인쇄 니스에서 ASTM법 D-387-60에 따라 마찰 제거하여 얻은 TiO_2 익스텐션에서 반투명한 청-적색의 주색조 및 매우 진한 적색을 나타내었다.

실시예 4

온도계, 교반기 및 응축기를 갖춘 1 리터 플라스크에 45% 수산화칼륨 수용액 41.3 그램, 물 40 ml 및 DMSO 350 ml를 충전시켰다. 3,6-디(4-비페닐)-1,4-디케토피롤로[3,4-c]피롤 원료 70 그램을 40-50℃에서 교반하면서 첨가하였다. 혼합물을 80-85℃로 가열하고 80-85 ℃에서 10 분간 교반하였다. 생성된 안료염의 암색 용액을 18-22 ℃에서 물 2 리터에 침지시켜 안료를 침전시키고, 온도를 40℃로 상승시켰다. 안료 현탁액을 35-40℃에서 2 시간 동안 교반하였다. 안료를 여과 시키고, 물로 세척하여 pH 9로 하였다. 침전된 안료의 입자 크기는 매우 작았음에도 불구하고, 안료 현탁액은 쉽게 여과 및 세척되었다. 수성 안료 압축 케이크를 5% H_2SO_4 수 용액 500 ml 중에 재슬러리화하고, 실온에서 2 시간 동안 교반하였다. 안료를 여과하여 단리한 후, 물로 세척하여 pH 6.5-7.0으로 하고, 건조시켰다. 안료는 플라스틱 또는 페인트에 사용했을 때, 고도로 투명하고, 강하게 포화된 마론색상 및 우수한 내구성을 나타내었다.

실시예 5

온도계, 교반기 및 응축기를 갖춘 1 리터 플라스크에 45% 수산화칼륨 수용액 41.3 그램, 물 40 ml 및 DMSO 350 ml를 충전시켰다. 3,6-디(4-비페닐)-1,4-디케토피롤로[3,4-c]피롤 원료 70 그램을 40-50℃에서 교반하면서 첨가하였다. 혼합물을 10 분간 55-58℃에서 교반하였다. 생성된 안료염의 암색 용액을 24-26℃에서 메탄올 2 리터에 침지시켜 DPP를 침전시키고, 온도를 36℃로 상승시켰다. 안료 현탁액을 1 시간 동안 30-36℃에서 교반하고, 이어서 여과한 후, 세척하여 pH8.0-9.0으로 하였다. 안료 압축 케이크를 5% 황산 수용액 중에 재슬러리화하고, 실온에서 2 시간 동안 교반하였다. 안료를 여과에 의해 단리한 후, 물로 세척하여 pH 6.5-7.0으로 하고, 건조시켰다. 안료는 우수한 내기후성 및 내열성을 갖는 고도로 투명하고 강하게 포화된 밤색을 나타내었다.

실시예 6

온도계, 교반기 및 응축기를 갖춘 1 리터 플라스크에 45% 수산화칼륨 수용액 73.3그램, 물 60 ml 및 DMSO 300 ml를 충전시켰다. 입자 성장 억제제로서 프탈이미도메틸퀴나크리돈 1.1 그램 및 3.6-디페닐-1,4-디케토피롤로[3,4-c]피롤 원료 70 그램을 40-50 ℃에서 교반하면서 첨가하였다. 혼합물을 5분간 45-55℃에서 교반하 였다. 생성된 안료염의 암색 용액을 23 내지 33℃에서 물 2 리터에 침지시켜, 안료를 침전시켰다. 안료 현탁액을 5분간 교반한 후 여과시켰다. 압축 케이크를 물로 세척하여 pH 7.5 내지 8.5로 하고, 이어서 건조시켜 적색 안료 분말 69.5 그램을 얻었다. 안료는 고도로 투명한 황적색을 나타내었고, 자동차용 페인트에 사용했을 때 우수한 내기후성을 나타내었다.

실시예 7

온도계, 교반기 및 응축기를 갖춘 1 리터 플라스크에 45% 수산화칼륨 수용액 94 그램, 물 76 ml 및 DMSO 600 ml를 충전시켰다. 3,6-디(4-디클로로페닐)-1,4-디케토피롤로[3,4-c]피롤 원료 128.4 그램 및 입자 정장 억제제로서 프탈이미도메틸 퀴나크리돈 2 그램을 40-60℃에서 교반하면서 첨가하였다. 혼합물을 가열하고, 60-63℃에서 5 분간 교반하였다. 생성된 안료염의 고온의 암색 용액을 18-22℃에서 물 1.4 리터 및 메탄올 600 ml의 혼합물에 침지시켜 안료를 침전시키고, 온도를 32-34℃로 상승시켰다. 안료 현탁액을 30-33℃에서 1 시간 동안 교반한 후, 물 350 ml 및 메탄올 150 ml의 혼합물로 희석시키고, 5 분간 교반한 후, 여과시켰다. 압축 케이크를 DMSO가 제거되도록 물로 세척하여 pH 7 내지 8로 하고, 건조시켰다. 적색의 미분 안료는 인쇄 니스에서 ASTM법 D-387-60에 따라 마찰 제기하여 얻은 TiO_2 익스텐션에서 고도로 투명한 적색의 주색조 및 매우 진한 적색을 나타내었다.

실시예 8

온도계, 교반기 및 응축기를 갖춘 1 리터 플라스크에 45% 수산화칼륨 수용액 73.3 그램, 물 60 ml 및 DMSO 300 ml를 충전시켰다. 3,6-디(4-디클로로페닐)-1,4-디케토피롤로[3,4-c]피롤 원료 70 그램을 40-50℃에서 교반하면서 첨가하였다. 혼합물을 5분간 50-55℃에서 교반하였다. 생성된 안료염의 암색 용액을 20-23℃에서 물 2 리터에 침지시켜 안료를 침전시키고, 온도를 30-33℃로 상승시켰다. 안료 현탁액을 70 분간 약 30℃에서 교반시켰다. 안료를 여과에 의해 단리하고, 물로 세척하여 pH 7.5-8.0으로 하고, 건조시켰다. 침전 공정 동안 생성된 안료 입자 크기가 매우 작았음에도 불구하고, 안료 현탁액은 허용가능한 시간 속도로 쉽게 여과 및 세척되었다. 건조시킨 미분 안료는 자동차용 코팅계에 사용했을 때 우수한 내구성을 갖는 고도로 투명하고, 강하며, 고도로 포화된 색상을 나타내었다.

실시예 9

3,6-디(4-클로로페닐)-1,4-디케토피롤로[3,4-c]피롤 원료를 3,6-디(3-시아노페닐)-1,4-디케토피롤로[3,4-c]피롤 원료로 대체하여 실시예 8의 방법을 반복하였다. 수성 또는 용매성 잉크계에 사용했을 때 고도의 광택성, 고색도 및 우수한 내구성을 나타내는 고도로 투명한 오렌지색 안료를 얻었다.

실시예 10

교반기, 온도계 및 응축기를 갖춘 500 ml 플라스크에 DMSO 100 ml, 45% 수산화칼륨 수용액 8.9 그램 및 물 9 ml를 충전시켰다. 비치환된 감마-II-퀴나크리돈 8.5 그램 및 3,6-디페닐-1,4-디케토피롤로[3,4-c]피롤 1.5 그램을 40-50℃에서 첨가하였다. 혼합물을 가열하고, 80-90℃에서 5 분간 교반하였다. 생성된 안료염의 심청색 용액을 20-40℃에서 메탄올에 침지시켜, 안료를 침전시켰다. 안료 현탁액을 환류 온도에서 1 시간 동안 교반한 후, 여과시켰다. 압축 케이크를 DMSO가 제거되도록 메탄올에 이어 물로 세척하여 pH 7.0-8.0으로 한 후, 건조시켰다. 미분 안료는 DPP 안료의 피이크가 없이 감마-I-퀴나크리돈의 x-선 회절 패턴을 나타내었으며, 이는 감마-II-퀴나크리돈 출발 물질의 x-선 회절 패턴 다이아그램과는 상이하였다. 따라서, 퀴나크리돈을 주성분으로 한 퀴나크리돈/DPP 안료 고용체를 형성시켰다. 안료 고용체는 플라스틱 또는 페인트에 사용했을 때 우수한 내후 견뢰도 특성을 갖는, 불투명하고 고도로 포화된 진한 색상을 나타내었다.

실시예 11

온도계, 교반기 및 응축기를 갖춘 1 리터 플라스크에 45% 수산화칼륨 수용액 53.4 그램, 물 50 ml 및 DMSO 400 ml을 충전시켰다. 비치환 퀴나크리돈 안료 51그램 및 3,6-디페닐-1,4-디케토피롤로[3,4-c]피롤 원료 9 그램을 40-50℃에서 교반하면서 첨가하였다. 혼합물을 80-85℃로 가열하고, 80-85℃에서 5 분간 교반하였다. 생성된 안료염 혼합물의 암자청색 용액을 30-35℃로 냉각시킨 후, 20-30℃에서 물 1.5 리터에 침지시켜, 안료를 침전시켰다. 안료 현탁액을 5 분간 교반한 후, 여과시켰다. 안료 압축 케이크를 물로 세척하여 pH 7.5-8.5로 한 후, 건조 시켰다. 미분 안료는 자동차용 페인트계에 사용했을 때 우수한 내구성을 갖는 고도로 투명한 적색 중간 색조를 나타내었다. 안료는 주피이크가 작은 입자 크기의 감마 퀴나크리돈 안료이고, 디아릴디케토-피롤로 피롤 안료로부터는 피이크를 검출할 수 없는 x-선 회절 패턴을 나타내었으며, 이로써 안료 고용체가 형성되었음을 나타내었다.

실시예 12

온도계, 교반기 및 응축기를 갖춘 1 리터 플라스크에 45% 수산화칼륨 수용액 49.3 그램, 물 45 ml 및 DMSO 350 ml를 충전시켰다. 2,9-디클로로퀴나크리돈 원료 42 그램, 3,6-디(4-클로로페닐)-1,4-디케토피롤로[3,4-c]피롤 원료 28 그램 및 프틸이미도메틸퀴나크리돈 1 그램을 40-50℃에서 교반하면서 첨가하였다. 혼합물을 가열하고, 60-65℃에서 5 분간 교반하였다. 생성된 안료염 혼합물의 암자색 용액을 온도가 18℃인 물 2 리터에 침지시켜 안료를 침전시키고, 온도를 30 ℃로 상승 시켰다. 안료 현탁액을 1 시간 동안 25-30℃에서 교반한 후, 여과시켰다. 현탁액은 신속하게 여과되었다. 압축 케이크를 DMSO가 제거될 때까지 물로 세척하여 pH 7.0-7.5로 한 후, 건조시켰다. 미분 안료의 전자 현미경 사진으로 매우 작은 입자 크기의 안료의 평균 입자 크기가 $< 0.05\ \mu m$인 것으로 나타났다. x-선 회절 패턴은 2,9-디클로로퀴나크리돈 안료의 2θ 각에서 주피이크를 나타내었다. 안료는 고도로 투명하였고, 플라스틱 및 페인트에 사용했을 때 청적색 색조를 나타내었다.

실시예 13

온도계, 교반기 및 응축기를 갖춘 500 ml 플라스크에 45% 수산화칼륨 수용액 16.4 그램. 물 15 ml 및 DMSO 130 ml를 충전시켰다. 3,6-디(4-클로로페닐)-1,4-디케토피롤로[3,4-c]피롤 원료 10.7 그램 및 3,6-디(4-메틸페닐)-1,4-디케토피롤로[3,4-c]피롤 원료 10.2 그램을 40-50 ℃에서 교반하면서 첨가하였다. 혼합물을 70℃로 가열하고, 70-72℃에서 5 분간 교반하였다. 생성된 안료염의 고온의 암색 용액을 20-30℃에서 메탄올 1 리터에 침지시켜, 안료를 침전시켰다. 안료 현탁액을 1.5 시간 동안 환류시킨 후, 실온으로 냉각시키 고, 여과시켰다. 압축 케이크를 DMSO가 제거되도록 메탄올에 이어 물로 세척하여 pH 7-8로 하고, 건조시켰다. 적색의 미분 안료 고용체는 대응하는 출발 물질의 물리적 혼합물의 x-선 회절 패턴과는 상이한 x-선 회절 패턴을 나타내었다. 생성물을 플라스틱에 혼입했을 때 우수한 내광 내열 및 내후 견뢰도를 갖는 고도로 포화되고 불투명한 청적색 착색을 얻었다.

놀랍게도, 안료 고용체는 대응하는 출발 물질의 혼합물과 비교하여 더 진한 청색 색조를 나타내었다.

실시예 14
3,6-디(4-클로로페닐)-1,4-디케토피롤로[3,4-c]피롤 원료 16.1 그램 및 3,6-디(4-메틸페닐)-1,4-디케토피롤로[3,4-c]피롤 원료 5.1 그램을 사용한 실시예 13의 방법을 반복하여 대응하는 출발 물질의 물리적 혼합물의 x-선 회절 패턴과는 상이한 x-선 회절 패턴을 갖는 안료 고용체를 얻었다. 또한 상기 안료 고용체의 x-선 회절 패턴은 실시예 13에 따라 얻은 안료 고용체의 x-선 회절 패턴과도 상이하였다. 페인트 또는 플라스틱에 혼입했을 때 우수한 견뢰도 특성을 갖는 매우 진하고 불투명한 청-적색의 착색을 얻었다.
실시예 15
온도계, 교반기 및 응축기를 갖춘 1 리터 플라스크에 45% 수산화칼륨 수용액 55.7 그램, 물 50 ml 및 DMSO 330 ml를 충전시켰다. 3,6-디(4-클로로페닐)-1,4-디케토피롤로[3,4-c]피롤 33.6 그램, 3,6-디페닐-1,4-디케토피롤로[3,4-c]피롤 22.4 그램 및 2,9-디메틸퀴나크리돈 14.0 그램을 40-50℃에서 교반하면서 첨가하였다. 혼합물을 60-65℃로 가열하고, 5 분간 60-65℃에서 교반하였다. 생성된 안료염의 고온의 흑색 용액을 20-33℃에서 물 1 리터에 침지시켜, 안료를 침전시켰다. 안료 현탁액을 2 시간 동안 28-33℃에서 교반하고, 여과시켰다. 압축 케이크를 물로 세척하여 pH 7-8.5로 하고, 건조시켰다. 적색의 미분 안료는 TiO_2 익스텐션에서는 매우 진한 황-적색 및 인쇄 니스계에서 ASTM법 D-387-60에 따른 마찰 제거에 의해서는 고도로 투명한 암갈-적색 주색조를 나타내었다.
3원 안료 고용체의 x-선 회절 패턴은 대응하는 출발 물질의 물리적 혼합물의 x-선 회절 패턴과는 완전히 상이하였다. 공지된 진한 마젠타로 착색된 2,9-디메틸퀴나크리돈이 존재함에도 불구하고, 안료 고용체는 TiO_2 익스텐션에서 포화된 황-적색을 나타내었다.
실시예 16
2,9-디메틸퀴나크리돈을 2,9-디클로로퀴나크리돈으로 대체한 실시예 15의 방법을 반복하여 실시예 15에서 얻은 3원 안료 고용체와 유사한 x-선 회절 패턴을 갖는 안료 고용체를 얻었다. 고용체는 플라스틱 및 페인트에 사용했을 때 우수한 내 기후성을 갖는 매우 강하게 포화된 황-적색 착색을 나타내었다.
실시예 17
온도계, 교반기 및 응축기를 갖춘 500 ml 플라스크에 45% 수산화칼륨 수용액 16.4 그램, 물 13 ml 및 DMSO 120 ml를 충전시켰다. 3,6-디(4-tert-부틸페닐)-1,4-디케토피롤로[3,4-c]피롤 원료 24.0 그램을 40-50℃에서 교반하면서 첨가하였다. 혼합물을 50-55℃로 가열하고, 50-55℃에서 5 분간 교반하였다. 생성된 용액을 20-30℃에서 물 550 ml에 침지시켜, 안료를 침전시켰다. 안료 현탁액을 1 시간 동안 25-30℃에서 교반하고, 여과시켰다. 압축 케이크를 DMSO가 제거되도록 물로 세척하여 pH 7-8로 하고, 건조시켰다. 오렌지색의 미분 안료는 인쇄 니스에서 ASTM법 D-387-60에 따른 마찰 제거에 의한 TiO_2 익스텐션에서 고도로 투명하고, 고도로 포화된 오렌지색 주색조 및 진한 오렌지색을 나타내었다.
실시예 18
폴리비닐클로라이드 63.0 그램, 에폭시드화 대두유 3.0 그램, 바륨/카드뮴 열 안정화제 2.0 그램, 디옥틸 프탈레이트 32.0 그램 및 실시예 1에 따라 제조한 안료 1.0 그램을 유리 비이커 중에서 교반 막대를 사용하여 함께 혼합하였다. 이 혼합물을 160℃의 온도에서, 롤러 속도가 25 RPM인 2-롤 연구용 밀 상에서 8 분간 롤링하고, 이어 1:1.2의 비율로 접지, 제거 및 유입하여 두께가 약 0.4 mm인 연성 PVC 시트로 형성시켰다. 생성된 연성 PVC 시트는 우수한 내열, 내광 및 내이동 견뢰도를 갖는 고색도의 매력적인 적색 색조로 착색되었다.
실시예 19
실시예 2에 따라 제조한 안료 5 그램, 간섭 아민 광선 안정화제 2.5 그램 벤조트리아졸 UV 흡수제 1.0 그램, 간섭 페놀 항산화제 1.0 그램 및 아인산염 공정 안정화제 1.0 그램을 고밀도의 폴리에틸렌 1 킬로그램과 함께 환류시킨 후 밴버리(Banbury) 믹서 중에서 175-200 RPM의 속도에서 30 초간 혼합시켰다. 환류시 킨 염색 수지를 가온되고 가단성인 동안 절단한 후, 과립화기를 통해 유입시켰다. 생성된 과립을 BATTENFELD 1000 사출 성형기 상에서 체류 시간 5분 및 주기 시간 30초로 각각 205℃, 260 ℃ 및 315 ℃의 온도에서 성형시켰다. 각 온도 단계에서 유사한 적색을 나타내는 균일하게 착색된 칩을 얻었다.
실시예 20
기재로서 고밀도의 폴리에틸렌 대신 폴리프로필렌을 사용한 실시예 19의 방법을 반복하여 우수한 내열 및 내광 견뢰도 특성을 나타내는 적색으로 착색된 칩을 얻었다.
실시에 21
실시예 1A 및 1B에 따라 제조한 DPP 6 그램을, 방향족 탄화수소의 혼합물(ESSO에서 구입한 SOLVESSO 150) 50 그램, 부틸아세테이트 15 그램, 케톡심 기재 측정제 5 그램, 메틸 이소부틸 케톤 25 그램 및 실리콘유 (SOLVESSO 150 중 1%) 성분으로 이루어진 혼합물 20 그램 중에 교반시켰다. 분산을 완료한 후, 아크릴 수지 (3:1 크실렌/부탄올 중 51%) 48.3 그램 및 멜라민 수지 23.7 그램을 첨가하고, 배치를 전단 하 수평 비이드 밀 중에서 짧게 균질화하고, 생성된 코팅 조성물을 금속 판넬 상에 분무한 후, 30 분간 130 ℃에서 스토빙하였다. 이렇게 얻은 산물은 우수한 견뢰도 특성을 갖는 고색도의 적색 색조를 나타내었으며, 에나멜은 안료의 양호한 유동성 및 우수한 분산도에 있어서 구별되었다.
실시예 22
하기 성분들을 볼 밀 중에서 64 시간 동안 완전 밀링하였다.
25.2 그램 폴리에스테르 수지 (SOLVESSO 150 중 60%)
2.7 그램 멜라민 수지 (부탄올 중 55%)
15.5 그램 셀룰로오스 아세토부티레이트(크실렌/부틸 아세테이트 1:2 중 25%)
1.1 그램 광유/카르복실레이트 기재 촉매

23.3 그램 부틸 아세테이트
11.6 그램 크실렌
1.6 그램 SOLVESSO 150
9.6그램 실시예 11에 따라 얻은 퀴나크리돈/디케토피롤로 피롤 고용체
안료 분산액을 부틸 아세테이트/크실렌/SOLVESSO 150 (상기와 동일한 비율임)의 혼합물로 희석시켜 DIN 4에 따라 점도를 약 18 초 (20℃)로 한 후, 금속 시트 상에 분무하고, 2 분간 약 40℃에서 공기 중에 노출시켜 얻은 코팅을 맑은 무염색의 톱코우트(topcoat)로 추가 코팅시켰다. 30분간 40℃에서 공기 중에 노출시킨 후, 30 분간 135 ℃에서 스토빙하여 우수한 견뢰도 특성을 갖는 중간 색조의 적색 코팅을 얻었다.
실시예 23
본 실시예는 실시예 7에 따라 제조한 고도로 투명한 DPP 안료를 자동차용 코팅 산물 중 진주 광택성의 운모 안료와의 혼합물에 혼입하는 것을 설명한다.
안료 분산액
비수성 분산 수지 (NAD-수지) 80.0 그램, 분산제-수지 17.6 그램, SOLVESSO 100 70.4 그램 및 실시예 7에 따라 얻은 DPP 안료 32.0 그램을 64 시간 동안 볼 밀링하였다. 분산액은 결합제에 대한 안료의 비율이 0.5일 때 16.0%의 안료 및 48.0%의 고상물을 함유하였다.
안정화된 수지 용액
크실렌 144.6 그램, 메탄올 90.0 그램, NAD-수지 1353.0 그램, 멜라민 수지 786.2 그램, VN-차단 액제 65.6 그램, 아크릴로우레탄 수지 471.6 그램 및 촉매 용액 89.0 그램을 겔론 병 중에서 임펠러 교반기로 혼합시켰다.
운모 제형
진주 광택성의 이산화티타늄 피복 운모 안료 251.1 그램, NAD-수지 315.0 그램 및 아크릴로우레탄 수지 180.0 그램을 유리 용기 중에서 혼합시켰다. 운모 제형은 결합제에 대한 안료의 비율이 0.5일 때 27.9%의 운모 안료 및 57.3%의 고상물를 함유하였다.
페인트 제형(안료 50부/운모 50부)
상기 안료 분산액 28.7 그램, 상기 운모 제형 16.5 그램, 아크릴로우레탄 수지 61.0 그램, NAD 수지 3.5 그램 및 상기 안정화된 수지 용액 70.2 그램을 혼합하고, 소성시킨 알루미늄 판넬 상에 분무한 후, 착색된 기재 코팅 상에 맑은 피복 수지를 분무하였다. 판넬을 10 분간 주변 공기에 노출시키고, 30 분간 130℃에서 스토빙하였다. 깊은 색조 및 높은 플롭의 외관을 나타내고, 우수한 내기후성을 갖는 독특한 적색 색조의 착색 코팅을 얻었다.
실시예 24
실시예 7의 안료 대신 실시예 8의 안료를 동일한 양으로 사용한 것을 제외하고는 실시예 23의 방법을 반복하였다.
상기한 태양 외에도, 본 발명에 따라 이들 태양을 다수 변형시킬 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.
(a) 디아릴디케토피롤로[3,4-c]피롤을 염형성 유효량의 염기 및 염기를 용해시키기에 충분한 양의 물을 함유하는 디메틸술폭시드에 용해시킴으로써 안료 염 용액을 제조하는 단계,
(b) 안료 염 용액으로부터 디아릴디케토피롤로[3,4-c]피롤을 침전시켜 안료 현탁액을 형성하는 단계, 및
(c) 안료를 단리하는 단계를 포함하는 디아릴디케토피롤로[3,4-c]피롤 안료의 제조 방법.

청구항 2.
제1항에 있어서, 염기가 알칼리 금속 수산화물인 방법.

청구항 3.
제2항에 있어서, 알칼리 금속 수산화물이 수산화나트륨 또는 수산화칼륨인 방법.

청구항 4.
제3항에 있어서, 디메틸술폭시드가 디아릴디케토피롤로[3,4-c]피롤 1몰 당 알칼리 금속 수산화물 2 내지 6몰을 함유하는 방법.

청구항 5.
제4항에 있어서, 안료 및 용액 중의 디아릴디케토피롤로[3,4-c]피롤의 농도가 약 8 내지 17 중량%이고, 염기성 디메틸술폭시드 수용액의 온도가 약 50℃ 내지 80℃인 방법.

청구항 6.
제4항에 있어서, 염기성 디메틸술폭시드 수용액이 디메틸술폭시드 100 중량부 당 물 10 내지 40 중량부를 함유하는 방법.

청구항 7.
제1항에 있어서, 안료 입자 성장 억제제의 존재 또는 부재 하에 물 또는 C_1-C_4 알칸올, 또는 이들의 혼합물 중에 침지시킴으로써 안료 염 용액으로부터 디아릴디케토피롤로[3,4-c]피롤을 침전시키는 방법.

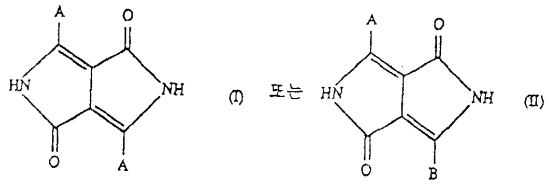
청구항 8.
제7항에 있어서, C_1-C_4 알칸올이 메탄올 및 에탄올로 이루어진 군에시 선택되는 방법.

청구항 9.

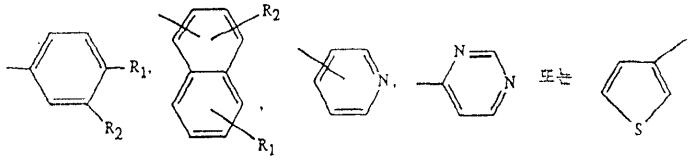
제7항에 있어서, 상태 조절된 투명 안료를 단리하기 전에, 안료 현탁액을 15℃ 내지 35℃의 온도에서 5분 내지 10시간 동안 교반하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 10.

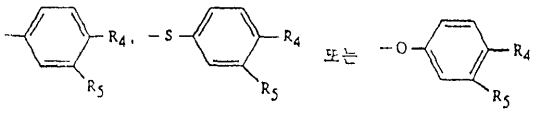
제1항에 있어서, 안료가 하기 일반식(I) 또는 (II)의 피롤로피롤인 방법.



식 중, A 및 B는 서로 독립적으로 하기 일반식



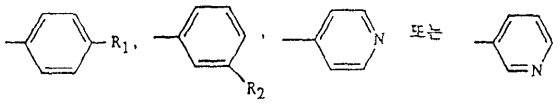
[식 중, R_1 및 R_2 는 서로 독립적으로 수소, 할로겐, C_1-C_5 알킬, C_1-C_5 알콕시 $-SR_3$, $-N(R_3)_2$, $-CF_3$, -CN 또는 하기 일반식



(식 중, R_3 은 C_1-C_5 알킬이고, R_4 및 R_5 는 서로 독립적으로 수소, 할로겐, C_1-C_5 알킬, C_1-C_5 알콕시, $-SR_3$ 또는 -CN임)의 기임]의 기이다.

청구항 11.

제10항에 있어서, 안료가 A 치환체 모두가 동일하며 하기 일반식의 기인 일 반식(I)의 피롤로피롤인 방법.



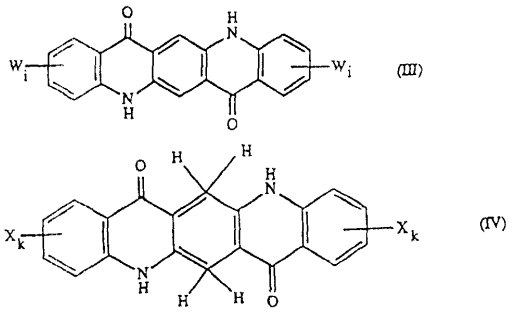
식 중, R_1 은 수소, 염소, 브롬, 시아노, 메틸, 에틸, tert,-부틸 또는 페닐이고, R_2 는 수소, 염소, 메틸 또는 시아노이다.

청구항 12.

제1항에 있어서, 안료 염 용액이 디아릴디케토피롤로[3,4-c]피롤 및 침전시 디아릴디케토피롤로[3,4-c]피롤과 함께 고용체 안료를 형성하는 제2의 용해된 유기 안료를 포함하는 것인 방법.

청구항 13.

제12항에 있어서, 제2의 용해된 유기 안료가 상이한 디아릴디케토피롤로[3,4-c]피롤이거나 또는 하기 일반식(III) 또는 (IV)의 직쇄상 퀴나크리돈인 방법.



식 중, W 및 X는 서로 독립적으로 할로겐, C_1-C_5 알킬 또는 C_1-C_5 알콕시이고, i 및 k는 0, 1 또는 2이다.

청구항 14.

제12항에 있어서, 염기가 알칼리 금속 수산화물인 방법.

청구항 15.

제14항에 있어서, 알칼리 금속 수산화물이 수산화나트륨 또는 수산화칼륨인 방법.

청구항 16.

제15항에 있어서, 안료 및 용액 중의 안료 염의 농도가 약 8 내지 17중량%이고, 염기성 디메틸술폭시드 수용액의 온도가 약 50℃ 내지 80℃인 방법.

청구항 17.

제15항에 있어서, 염기성 디메틸술폭시드 수용액이 디메틸술폭시드 100 중량부 당 물 10 내지 40 중량부를 함유하는 방법.

청구항 18.

제12항에 있어서, 입자 성장 억제제의 존재 또는 부재 하에 물 또는 C_1-C_4 알칸올, 또는 이들의 혼합물 중에 침지시킴으로써 안료 염 용액으로부터 고용체를 침전시키는 방법.

청구항 19.

제18항에 있어서, C_1-C_4 알칸올이 메탄올 및 에탄올로 이루어진 군에서 선택 되는 방법.

청구항 20.

제18항에 있어서, 투명한 고용체 안료를 분리하기 전에, 고용체 안료 현탁액을 15℃ 내지 35℃의 온도에서 5분 내지 10시간 동안 교반하는 단계를 추가로 포함하는 방법.