(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
C09B 69/00

(45) 공고일자 1999년01월15일
(11) 등록번호 특0166341
(24) 등록일자 1998년09월22일

(21) 출원번호 특1991-019505
(22) 출원일자 1991년11월01일
(65) 공개번호 특1992-009930
(43) 공개일자 1992년06월25일

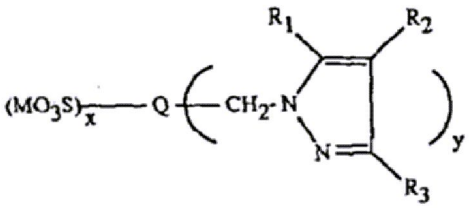
(30) 우선권주장 611,208 1990년11월08일 미국(US)
(73) 특허권자 시바스페셜티케미칼스홀딩인코포레이티드 베르너 발데크
스위스연방 4002 바젤 클라이벡스트라세 141
(72) 발명자 콜린 디. 캠프벨
미합중국 19803 델라웨어 윌밍톤 퀸시 드라이브 1206
(74) 대리인 이태희

심사관 : 김동규

(54) 피라졸 함유 안료 유도체

요약

안료 조성물에 광범위한 성능 이점을 부여하기 위해 안료계에 대한 첨가제로 사용될 수 있는, 하기 일반식에 상응하는 다환식 안료, 특히 퀴나크리돈 안료의 피라졸 유도체:



상기식에서, Q는 주요 안료 구조임.

명세서

[발명의 명칭]

피라졸 함유 안료 유도체

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 피라졸기를 함유하는 신구 안료 유도체 또는 안료 첨가제, 이들의 제조 방법 및 착색 계에 향상된 특징을 부여하기 위한 첨가제로서의 이들의 용도에 관한 것이다.

안료 표면을 안료 자체의 유도체로 처리하고, 브렌딩된 안료 조성물을 형성하는 것에 의해 안료를 개질시키는 것은 이 기술 분야에서 공지된 것이다.

이러한 첨가제들은 안료가 혼합되는 잉크, 도료 또는 플라스틱 매질의 다양한 특성을 조절 및/ 또는 향상시키는 작용을 한다. 이들은 색 강도, 색조, 광택, 상의 선명도, 투명도, 유동성, 해교(deflocculation)등의 특성면에서 유리한 효과가 있는 것으로 알려져왔다.

퀴나크리돈 안료에 관한 그러한 첨가제의 예로는 퀴나크리돈 술폰산(미합중국 특허 제3,362,957호, 동 제 3,386,843호), 퀴나크리돈 술폰아미드(EP-A148,022호), 퀴나크리돈 카르복시산(미합중국 특허 제3,752,817호) 및 퀴나크리돈 카르복사미드(미합중국 특허 제4,310,359호, 동 제4,400,515호)가 있다. 이들 유도체들은 술폰화되거나 또는 클로로술폰화된 퀴나크리돈으로부터 합성되거나 또는 합성 도중 반응물을 적당히 치환하는 것에 의해 대체로 합성된다.

메틸렌기($-CH_2-$)를 통해 퀴나크리돈 핵에 부착된 관능기들은 독성이 높은 비스(클로로메틸)에테르의 형성으로 인하여 현재로는 허용되지 않는 방법인 클로로메틸화 반응(JP-A-55-125160/80)에 의해, 또는 아미도메틸화 반응에 의해 수득할 수 있다. 아미도메틸화 반응의 일례는 헤테로고리의 질소 원자를 통하여 메틸렌기에 대한 결합이 형성되는 프탈이미도메틸화 반응(미합중국 특허 제3,275,637호)이다. 헤테로고리는 또한 유사한 방법을 이용하여 헤테로 고리의 탄소 원자를 통하여 메틸렌기에 의해 퀴나크리돈에 결합될 수 있다(미합중국 특허 제4,451,398호). 안료가 메틸렌 또는 술포닐기를 통하여 질소에 결합된 퀴나크리돈 유도체는 EP-A 362,690호 및 JP-A 63-264674/88호에 기재되어 있다.

마찬가지로, 구리 프탈로시아닌의 프탈이미도메틸화 반응은 미합중국 특허 제2,761,868호에 기재되어 있는 반면, 인단트론, 플라반트론, 피란트론 및 페릴렌의 프탈이미도메틸화 반응은 또한 미합중국 특허 제

4,256,507호에 기재되어 있다.

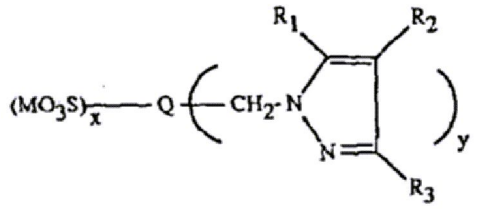
본 발명에서 참고로 하는 EP-A 321,919호에서는, 안료에 대한 헤테로고리기의 결합이 메틸렌기에 의해 헤테로고리에 있는 탄소 원자에서 이루어지는 헤테로고리치환기를 갖는 일련의 안료 유도체를 광범위하게 기재하고 있다. 이미다졸유도체들도 이 문헌에서 특히 특징을 이룬다.

흔히 이렇게 처리된 안료의 성능은 계에 따라 다른데, 즉 성능은 사용된 전색제(수지) 및/ 또는 용매의 유형에 따라 영향을 받는다. 또한 높은 광택과 상의 선명도를 갖는 마무리 도료를 수득하기 위해 적합한 점도값을 가져야 하고 또 안료 및 계 상용성이 특히 커야 하는 최근의 고 고형분(high solids), 저용매형계에 대해서는 더욱 엄격한 규정이 가해지고 있다.

상술한 요건을 만족시키는 피라졸 유도체가 최근 밝혀졌다. 따라서 피라졸기가 직접적이고 경제적인 방법으로 메틸렌기를 통하여 피라졸 고리의 질소 원자에 의해 안료 핵에 부착되어 표면 처리제인 피라졸 유도체를 수득할 수 있고 이것이 마무리 처리되거나 또는 반 마무리 처리된 안료 조성물, 특히 퀴나크리돈, 치환된 퀴나크리돈 또는 퀴나크리돈 고용액에 혼합되면 예기치 않은 우수한 유동성 및 염색 특성을 부여한다는 것이 밝혀졌다. 이러한 안료는 도료(특히 자동차상도, 자동차용 재마무리 도료 및 일반적인 공업용 도료) 산업 및 플라스틱, 섬유 및 잉크 산업에서 매우 유용하다.

본 발명의 피라졸 유도체는 하기 일반식에 상응한다:

화학식 1



상기식에서, Q는 안료 구조 잔기이고; R_1, R_2 및 R_3는 독립해서 수소; 할로겐; 경우에 따라 한 개 이상의 할로겐 또는 C_1-C_6 알콕시기에 의해 치환된 C_1-C_{18}알킬; 경우에 따라 C_1-C_{18}알킬, 할로겐, 니트로 또는 C_1-C_6 알콕시기에 의해 치환된 C_6-C_{12} 아릴이거나; 또는 R_1 및 R_2는 피라졸 고리의 탄소와 합쳐져서 지환족, 방향족 또는 헤테로고리형 고리의 일부를 형성하고; M은 수소, 4차 질소 양이온 또는 금속 양이온이며; x는 0 내지 2이고; 또 y는 0.05 내지 4임.

본 발명의 피라졸 유도체의 안료 잔기는 비치환된 퀴나크리돈; 2,9-디클로로퀴나크리돈, 2,9-디메틸퀴나크리돈 및 4,11-디클로로퀴나크리돈과 같은 치환된 퀴나크리돈; 1,4-디케토-피롤로피롤; 프탈로시아닌; 인단트론; 이소인돌리논; 이소인돌린; 플라반트론; 피란트론; 안트라퀴논; 티오인디고; 페릴렌; 디옥사진; 및 2개 이상의 이들 안료 잔기를 함유하는 고용액을 포함한다.

비치환된 퀴나크리돈, 1,4-디케토피롤로피롤, 치환된 퀴나크리돈, 구리프탈로시아닌 및 페릴렌 테트라카르복시 디-이미드 및 이들의 고용액이 바람직하고, 퀴나크리돈, 치환된 퀴나크리돈, 1,4-디케도-피롤로피롤 및 이들의 고용액이 특히 바람직하다.

전형적인 R기는 수소, 염소, 메틸, 에틸, 2-클로로에틸, 2-메톡시에틸, 벤질, 페닐, 나프틸, p-클로로페닐 및 p-메톡시페닐을 포함한다. 특히 바람직한 치환기의 유형은 피라졸 고리의 3- 및 5-위치(예 R1 및 R3)에서 C_1 -C_6 알킬기, 바람직하게는 메틸을 포함한다.

R_1 및 R_2기가 피라졸 고리의 탄소와 함께 고리의 일부를 형성하면, 이것은 바람직하게는 융합 벤젠 고리이다.

4차 질소 양이온인 M의 예는 암모늄, 트리메틸세틸암모늄 및 트리부틸벤질암모늄이고; 또 금속 양이온인 M은 나트륨, 칼륨, 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 바륨, 알루미늄 및 아연을 포함한다. 특히 바람직한 것은 M이 수소인 유도체이다.

바람직한 x 및 y는 x가 0 내지 0.2이고 y가 0.1 내지 1.0인 것이다.

본 발명의 피라졸 유도된 안료는 (a) 적합한 피라졸의 N-히드록시메틸 유도체를 탈수 용매중에서 바람직한 안료 잔기와 반응시키거나, (b) 적합한 피라졸, 포름알데히드(그의 중합체 형태, 포름알데히드) 및 안료 잔기를 탈수 용매중에서 반응시키거나 또는 (c) 진한 황산 또는 발연 황산에서 안료 잔기의 술폰화 반응에 이어 동일한 용매 중에서 N-히드록시메틸 피라졸(또는 파라포름알데히드 및 피라졸)과 반응시키는 것에 의해 제조할 수 있다. 탈수 용매는 진한 황산, 폴리인산, 유기산 및 이들의 무수물 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 발연 황산이 구리프탈로시아닌과 같은 반응성이 적은 안료 잔기에 특히 적합하다.

피라졸 반응물은 시판되고 있거나 또는 본 기술 분야의 공지 방법에 의해 제조될 수 있다. 피라졸을 수성 포름알데히드와 반응시키거나 또는 파라포름알데히드와 융합시키는 것에 의해 N-히드록시메틸피라졸로의 전환 반응이 일어난다.

반응조건은 소망하는 술폰화 반응 또는 피라졸-1-일메틸화 반응의 정도에 따라 다양하지만 반응 온도는

보통 50 내지 110℃ 범위이며 또 반응 시간은 96% 황산중에서 1 내지 10시간 범위이다. 피라졸-1-일메틸화 반응에 대한 술폰화 반응의 비율에서의 증가는 고온, 긴 반응시간 및 증가전 강도의 황산을 이용함으로써 달성된다. 술폰화 반응에 대한 피라졸-1일메틸화 반응의 비율에서의 증가는 저온(50 내지 60℃) 및 낮은 황산 농도를 이용하거나, 도는 폴리인산과 같은 비술폰화 매질을 이용함으로서 달성된다. 생성물의 단리는, 산용액을 물(유기 용매 또는 계면활성제 또는 양쪽 모두를 함유할 수 있음)에 흠뻑 적시고, 여과 및 산이 없게 세척하는 것에 의해 달성된다. 술폰산기의 염은 생성물의 수성 슬러리를 염화 칼슘, 수산화 암모늄 또는 수화 황산 알루미늄과 같은 암모늄 또는 금속염과 함께 가열시키는 것에 의해 형성될 수 있다.

본 발명의 특징은 주요 안료 및 안료의 중량을 기준해서 약 0.1 내지 20중량%의 피라졸 유도체를 포함하는 안료 조성물에 있다. 바람직한 농도는 주요 안료의 1.0 내지 10.0중량% 범위이다. 본 조성물에서 주요 안료는 바람직하게는 유기 안료이다. 주요 안료 및 유도체에서 동일한 안료 잔기의 사용이 바람직하지만, 각 안료가 컬러 상용성(예. 1,4-디케토-피롤로피롤 주요 안료에서 퀴나크리돈 유도체)인 경우 다양한 안료 잔기의 사용도 가능하다.

적용가능한 유기 주요 안료의 예는 안트라퀴논, 프탈로시아닌, 페리논, 페릴렌, 디옥사진, 1,4-디케토-피롤로피롤, 티오인디고, 이소인돌린, 이소인돌리논, 퀴나크리돈, 퀴나크리돈퀴논, 플라반트론, 인단트론, 안트라피리미딘 또는 퀴노프탈론 안료 및 이들 안료를 포함하는 고용액을 포함한다. 우수한 내열성 및 높은 투명도를 갖는 안료가 특히 적합하다.

바람직한 유기 안료는 상술한 바람직한 피라졸 유도체에서와 동일한 안료잔기를 갖는 것이다.

유도체를 주요 안료에 혼합하는 것은 수성 또는 비수성 슬러리 또는 압축 케이크를 블렌딩하는 것에 의해 건성 분말을 불활성 분쇄 보조제 존재 또는 부재하에서 공동 분쇄하는 것에 의해, 공동 용매(예컨대 96% 황산)에서 공동 용해하고 과량용액을 가하는 것에 의해, 첨가제 용액을 안료의 슬러리에 부가하는 것에 의해, 부가적인 기계적 과정에 의하여, 또는 이 기술 분야에서 공지된 다른 방법에 의해 실행될 수 있다.

본 발명의 조성물은 0.05 내지 20% 및 바람직하게는 1 내지 10중량%의 다환식 안료의 술폰화된 유도체를 추가로 함유할 수 있다. 각개 피라졸 또는 술폰화된 유도체에 대해 관측된 이점보다 훨씬 우수한 이점이 흔히 관측되며 이는 치환기산(술폰산)과 치환 염기(피라졸) 사이의 이온쌍 형성으로 인하여 더욱 강력할 것으로 생각된다. 바람직하게는 다환식 안료 및 피라졸 유도체의 Q 치환기는 동일한 잔기이다.

본 발명의 조성물은 안료 조성물의 조직을 향상시키기 위해 추가로 임의 성분을 더 함유할 수 있다. 적합한 조직 향상제는 예컨대 스테아르산 또는 베헨산과 같은 12개 이상의 탄소 원자를 갖는 지방산; 아미드; 스테아르산 마그네슘, 스테아르산 아연, 스테아르산 알루미늄, 베헨산 마그네슘과 같은 그의 에스테르 또는 염; 트리-(C_1-C_4)-알킬벤질-암모늄염과 같은 4차 암모늄 화합물; 엑폭시화된 간장콩 오일과 같은 가소제; 폴리에틸렌 왁스와 같은 왁스; 아비에트산, 송진 비누, 수소화되거나 또는 이합체화된 송진과 같은 수지산; C_{12}-C_{18}파라핀-이술폰산; 알킬페놀; 스테아릴 알코오올과 같은 알코올; 라우릴아민 또는 스테아릴아민; 및 도데칸-1,2-디올과 같은 지방족 1,2-디올이다. 바람직한 조직 향상제는 라우릴아민, 스테아릴아민, 지방족 1,2-디올, 스테아르산, 아미드, 이들의 염 또는 에스테르, 에폭시화된 간장콩유, 왁스 또는 수지산이다. 이들 첨가제는 안료를 기준해서 0.05 내지 20중량%, 바람직하게는 1 내지 10중량%의 양으로 포함될 수 있다.

앞서 말한 바와 같이, 이 안료 조성물은 알키드/멜라민, 아크릴/멜라민, 아크릴/우레탄, 열경화성 또는 열가소성 아크릴 수지를 기본하고, 통상의 형태 및 고 고형분 형태의 자동차용 마무리 및 재마무리 도료와 같은 다양한 종류의 공업용 도료 및 코팅뿐만 아니라 수성 코팅계에서 유용하다. 본 안료 유도체들이 존재하면 안료 분산액의 유동 특성을 놀랄 만큼 향상시키므로 안료만을 사용한 것에 비하여 향상된 유동성을 얻을 수 있다. 이들의 바람직한 결과로서, 안료 농도를 향상시킬 수 있거나 및 / 또는 용매 함량을 감소시킬 수 있고, 이로써 도료의 휘발성 유기성분을 감소시킬 수 있다. 또한 자동차용 또는 다른 유사한 마무리 도료 특히 1성분 코트계의 광택 및 상의 선명도 또는 거울상의 향상이 특히 현저하다.

하기 실시예는 본 발명의 바람직한 구체예를 설명한다. 이들 실시예에서, 모든 부는 특별히 언급하지 않는 중량기준이다.

[실시예 1]

조 퀴나크리돈(31.2g, 0.1몰)을 반응 용기에 넣고 96%황산(250g)에 용해시킨다. 40℃에서 교반을 계속하면 1-히드록시메틸-3,5-디메틸피라졸(12.6g, 0.1몰)을 10분간에 걸쳐 부가한다. 60℃까지 발열하는 반응 혼합물을 60℃에서 5시간 동안 교반한다. 이 유체 반응물을 급격하게 교반되는 얼음물(1500㎖)에 붓고 또 1시간 후 여과하며, 그 여액을 물로 세척하여 중성 pH로 만들고 또 건조시킨다.(또는 압축 케이크로 보존한다).

원소 분석은 0.5개의 3,5-디메틸피라졸-1-메틸기 및 0.05개의 술폰산기를 함유하는 생성물임을 나타낸다.

[실시예 2]

조 퀴나크리돈(31.2g, 0.1몰)을 96%황산(200g)에 용해시키고 또 40℃에서 교반한다. 3,5-디메틸피라졸(9.6g, 0.1몰)을 서서히 부가(약한 발열반응)한 다음 파라포름알데히드(3.0g, 0.1몰)를 부가한다. 온도는 63℃로 증가한다. 이 혼합물을 60℃에서 5시간 동안 교반하고, 이어 얼음물 3리터에 붓고, 1시간 동안 급격하게 교반하며, 여과하고 또 여액을 물로 세척하여 pH5.5로 만들고 또 건조시킨다. 원소 분석은 0.9개의 3,5-디메틸피라졸-1-메틸기 및 0.1개의 술폰산기의 생성물 조성을 나타낸다.

[실시예 3]

25℃에서 96%황산에 조 퀴나크리돈(31.2g, 0.1몰)을 양호하게 교반하면서 조금씩 부가한다. 이 혼합물을 99℃로 가열시키고, 99℃에서 1시간 동안 유지시킨 후 50℃로 즉시 냉각시킨다. 1-히드록시메틸-3,5-디메틸피라졸(12.6g, 0.1몰)을 조금씩 부가하고 그 혼합물을 60℃에서 5시간 동안 교반한다. 냉수 2리터에 붓고, 1시간 동안 급격하게 교반한 다음 여과한다. 세척시 여액의 pH가 1보다 크면 무거운 블리드(적색의 여액)가 관측된다. 상기 시점에서 여과를 마치고 또 생성물을 압축 케이크 또는 재슬러리화된 형태로 첨가제로서 사용한다.

슬러리의 일부를 과량의 황산 알루미늄과 반응시킨 다음 여과하고 세척 및 건조시키는 것에 의해 알루미늄염으로 전환시킨다. 원소 분석은 0.5개의 3,5-대메틸피라졸-1-메틸기 및 1.0개의 술폰산기의 생성물 조성을 나타낸다.

[실시예 4]

조 퀴나크리돈(15.6g, 0.05몰)을 96% 황산(100g)에 용해시키고 또 40℃에서 교반하며, 3-메틸피라졸(4.1g, 0.05몰)을 부가하며 온도는 54℃로 상승한다. 파라포름알데히드(1.5g, 0.05몰)을 부가하고 그 혼합물을 60℃에서 3.5시간 동안 교반하면서 가열한다. 이 반응 혼합물을 30℃에서 급격히 교반하면서 1500㎖의 물에 붓고, 20분간 교반한 다음 여과하고 또 여액을 물로 세척하여 pH7.0으로 만들고 건조시킨다.

원소 분석은 0.3개의 3-메틸피라졸-1-메틸기 및 0.1개의 술폰산기의 생성물 조성을 나타낸다.

[실시예 5]

3-메틸피라졸 대신 인다졸(5.9g, 0.05몰)을 사용한 이외에는 실시예 4를 반복한다. 생성물분석은 0.7개의 인다졸-1-메틸기 및 0.05개 이하의 술폰산기를 나타낸다.

[실시예 6]

3,6-디페닐-1,4-디케토피롤로(3,4-c)피롤(28.8g, 0.1몰)을 96%황산(315g)에 용해시키고 또 35℃에서 교반하여 용액을 완성시킨다. 온도를 40℃이하로 유지하도록 하기 위해 냉각시키면서 3,5-디메틸피라졸(9.6g, 0.1몰)을 부가한 다음 파라포름알데히드(3.0g, 0.1몰)를 부가한다. 이 혼합물을 40℃에서 2시간 동안 가열시키고 1500㎖ 얼음물에 붓고, 1시간 동안 교반한 다음 여과하고 또 여액을 온수로 세척하여 pH4.0으로 만든다.

건조 생성물 분석은 0.7개의 3,5-디메틸피라졸-1-메틸기 및 0.2개의 술폰산기를 나타낸다.

[실시예 7]

반응 전체를 통하여 25℃ 아래로 유지시킨 이외에는 실시예 6을 반복한다. 건조된 생성물 분석은 0.5개의 3,5-디메틸피라졸-1-메틸기를 나타내고 술폰산기는 나타내지 않는다.

[실시예 8]

구리 프탈로시아닌(28.8g, 0.05몰)을 45℃에서 96%황산(100g)에 용해시키고, 또 3,5-디메틸피라졸(4.8g, 0.05몰)을 부가한다. 온도는 60℃로 상승하며 파라포름알데히드(1.5g, 0.05몰)를 부가한다. 이 혼합물을 60℃에서 10분간 교반하고 또 20% 발연황산(100g)을 10분간에 걸쳐 조심스럽게 부가하여 온도를 75℃로 상승시킨다. 이 혼합물을 80℃에서 4시간 동안 교반하고, 교반되는 냉수에 급격하게 붓고, 여과하며, 또 온수로 세척하여 여액의 pH를 7.0으로 만든다.

생성물을 건조시키고 또 분석하면 구리프탈로시아닌 분자당 0.75개의 3,5-디메틸피라졸-1-메틸기를 나타낸다.

[실시예 9]

N, N'-디메틸 페릴렌테트라카르복시산 비스이미드(20.9g, 0.05몰)를 40℃에서 96%황산(125g)에 용해시킨다. 용액이 형성될 때까지 교반을 계속하고, 3,5-디메틸피라졸(14.4g, 0.15몰)을 20분간에 걸쳐 부가한다. 발열반응이 67℃까지 달하며 또 파라포름알데히드(4.5g, 0.15몰)을 부가하면 그 온도는 80℃에 달한다. 이 반응 혼합물을 70℃로 냉각시키고 또 약 20% 발연황산(100g)을 서서히 부가한다. 최대 93℃의 온도에 이른다. 80℃에서 4시간 동안 교반을 계속하고 반응혼합물을 1500㎖의 냉수에 붓는다. 이 생성물을 여과에 의해 수거하고 또 물로 세척하여 여액의 pH를 3.2로 만들고 80℃에서 건조시킨다.

원소 분석하면 0.7개의 3,5-디메틸피라졸-1-메틸기 및 0.2개의 술폰산기를 나타낸다.

[실시예 10]

인단트론(22.1g, 0.05몰)을 35℃에서 96%황산(221g)에 교반시키고 또 3,5-디메틸피라졸(5.0g, 0.052몰)을 부가한 다음 파라포름알데히드(1.6g, 0.053몰)를 부가한다. 42℃의 온도에서 30%발연황산(167g, 0.63몰)을 서서히 부가하면 온도는 72℃로 증가한다. 이 혼합물을 100℃에서 4시간 동안 가열하고 또 교반되는 얼음물(1700㎖)에 붓는다. 생성물을 여과하고 물로 세척하여 여액의 pH를 3.8로 만든다.

건조된 생성물을 원소 분석하면 1.0개의 3,5-디메틸피라졸기 및 1.0개의 술폰산기를 나타낸다.

[실시예 11]

미합중국 특허 제4,015,998호에 기재된 바와 같이 조 γ-퀴나크리돈(25부) 및 조 2,9-디클로로퀴나크리돈(75부)을 테트라클로로에틸렌(14부) 존재하에서 황산 알루미늄 15수화물(390부)가 함께 공동 분쇄시킨 다음, 수성황산으로 추출한다. 이렇게 수득한 압축케이크를 물에 슬러리화시키고, 수성수산화 나트륨으로 약간 알칼리성(pH9)으로 만든다. 3부의 고체를 함유하는 실시예 1로부터 수득한 생성물의 수성 슬러리를 혼합하고 그 슬러리 혼합물을 교반하면서 30분간 70℃로 가열시킨다. 이 생성물을 고온 여과해 내

고, 온수로 세척하여 여액을 중화시키고, 80℃에서 24시간 동안 건조시킨 다음 분쇄시키고 체질한다.

이 안료를 8% 착색도로 아크릴계 밀베이스(millbase)에 혼합하고, 분쇄한 다음 분산액의 밀베이스 점도(브룩필드 점도계 스핀들#3, 25℃)는 10rpm에서 4420cps이고 또 50rpm에서 1150cps인 반면, 첨가제를 포함하지 않는 동일한 안료를 함유하는 밀베이스에 대해서는 7700 및 1760이다.

[실시예 12]

원 안료 슬러리를 실시예 11에서와 같이 제조하고 또 6부의 고체를 함유하는 실시예 1의 생성물 수성 슬러리를 부가한다. 실시예 11에서와 같이 처리하고 또 8% 착색도로 아크릴계 밀베이스에 혼합한 후 밀베이스 점도(브룩필드 점도계, 스핀들 #3)는, 첨가제 부재의 동일 안료를 함유하는 분산액에 대한 점도 7580 및 1710에 비하여, 10rpm에서 980cps 이고 또 50rpm에서 398cps이다.

[실시예 13]

실시예 11에서 공동 분쇄된 퀴나크리돈 혼합물로부터 수득한 압축케이크를 물에 재슬러리화 시키고, 10% 황산을 사용하여 pH를 1.5로 조정하며 또 이 슬러리를 증기를 사용하여 90℃로 가열시킨다. 황산 알루미늄 18수화물(27부)을 교반하면서 부가하고 5분 후 3% 수성 슬러리인 퀴나크리돈 모노술폰산(4부)을 부가한다. 생성한 혼합물을 90℃에서 3분간 유지시키고, 물에 슬러리화된 실시예 1의 생성물 6부를 부가하며 또 온도를 70℃에서 30분간 유지시킨다. 생성물을 고온 여과하고 또 뜨거운 물로 pH7.0으로 세척한다. 생성물을 건조시키고, 분쇄하며 자동차용 2층 도장 마무리제의 하도로 사용되는 분산액에 8% 착색도로 혼합하면, 술폰산 유도체는 함유하지만 피라졸 유도체는 함유하지 않고 점도가 780 및 346cps인 대조용과 비교하여, 10rpm에서 44cps 또 50rpm에서 41cps의 브룩필드 점도를 나타낸다.

[실시예 14]

수성 슬러리인 실시예 3으로부터 수득한 생성물 4부를 실시예 11에서 제조한 원 안료에 혼합하면, 전기 실시예에서와 같은 동일 도료계의 분산액에 8% 착색도로 혼합된 후, 피라졸 유도체를 함유하지 않는 대조용이 7720 및 1700cps를 나타내는 것에 반하여, 10rpm에서 1640cps 또 50rpm에서 544cps의 밀베이스점도(브룩필드)를 나타내는 생성물을 수득한다.

[실시예 15]

실시예 14의 생성물을 수성 슬러리 단계에서 수성 산성 압축 케이크인 퀴나크리돈 모노술폰산 4부로 처리시킨다. 전술한 과정을 실행하면 실시예 14에서와 같은 동일한 도료계의 분산액에 8%로 혼합될 경우 10rpm에서 140cps이고 또 50rpm에서 144 cps의 밀베이스 브룩필드 점도를 나타내는 생성물을 수득한다. 4부의 퀴나크리돈 모노술폰산만으로 처리한 것을 동일하게 측정하면 6950 및 1620cps의 점도를 각각 나타낸다.

[실시예 16]

조 2,9-디메틸퀴나크리돈(120부)을, 인산 삼나트륨(120부), 펜탄올(20부), 물(950부) 및 벤질트리부틸암모늄 클로라이드(1.5부) 존재하에서 황산나트륨(12부)와 건조 분쇄시킨 다음 72시간 동안 수성 분쇄시킨다. 분쇄매질을 제거한 후, 슬러리를 50% 수성황산을 사용하여 pH2.0으로 조정한 다음 90℃에서 1시간 동안 가열시킨다. 물 중의 퀴나크리돈 모노술폰산(4.8부)의 슬러리를 부가하고 그 혼합물을 90℃에서 다시 30분간 가열시킨다. 이 혼합물을 여과하고 또 뜨거운 물에 재슬러리화 된 안료 및 실시예 2로부터 제조한 피라졸 유도체 5부의 수성 슬러리를 부가한다. 이 혼합물을 90℃에서 30분간 가열시킨 다음, 여과하고 또 뜨거운 물로 세척하여 여액의 pH를 7.0으로 만든다. 생성물을 80℃에서 건조시키고, 분쇄시키며 또 자동차용 2층 도료계에 사용되는 아크릴 분산액에 16% 착색도로 혼합시킨다. 밀베이스의 브룩필드 점도는 10rpm에서 4150cps이고 50rpm에서는 1650cps인 반면 피라졸 유도체가 없는 유사한 도료 밀베이스의 점도는 8940 및 2860cps이다.

[실시예 17]

물(260부)중의 3,6-디-p-클로로페닐-1,4-디케토피롤로(3,4-c)피롤(30부)의 슬러리를 물 중의 실시예 6의 생성물(1.2부)의 슬러리로 처리시킨다. 15분간 혼합한 후, 생성물을 여과하고, 물로 세척하며 또 건조시킨다. 자동차용 도료로 사용하기 위해 28% 착색도로 아크릴 밀베이스로 혼합하면, 10rpm에서 830cps 및 50rpm에서 362cps의 브룩필드 점도를 나타내는 반면 피라졸 첨가제를 함유하지 않는 밀베이스는 2160 및 774cps를 나타낸다.

[실시예 18]

IRGAZIN DPP Red BO(시바-가이기 코포레이숀사제, 디케토-피롤로피롤) 19부를 실시예 7의 생성물(1부)와 함께 공동 분쇄하여 12% 착색도(안료 대 결합제 비율 0.28)로 아크릴 밀베이스에 혼합하면, 미처리 안료에 대해서 2106cps 및 381cps를 각각 나타내는 것에 반하여, 1rpm에서 388cps이고 또 10rpm에서 209cps의 점도를 갖는 밀베이스 분산액을 수득한다.

[실시예 19]

IRGAZIN DPP Red BO(시바-가이기 코포레이숀사제, 디케토-피롤로피롤)19부를 실시예 2의 생성물(1부)와 함께 공동 분쇄하여 12% 착색도로 아크릴 밀베이스에 혼합하면, 미처리 안료에 대해서는 2106cps 및 381cps를 나타내는 것에 반하여, 1rpm에서 1408cps이고 또 10rpm에서 307cps의 점도를 갖는 밀베이스 분산액을 수득한다.

[실시예 20]

96% 황산(120부) 중에 N,N'-디메틸페릴렌테트라카르복시산 디이미드(20부)를 용해시킨 다음 실시예 9의 생성물 1부를 부가한다. 고속 교반하면서 냉수에 넣은 다음 산이 없게 세척하고 또 건조하여 16% 착색

도로 고 고형분 에나멜 도료계의 분산액에 혼합되는 경우, 10rpm에서 320cps 및 50rpm에서 156cps의 점도를 나타내는 생성물을 수득한다. 첨가제를 함유하지 않는 대조용은 500cps 및 206cps의 점도를 각각 나타낸다.

[실시예 21]

IRGAZIN Blue X-3367(시바-가이기 코포레이숀사제, 구리 프탈로시아닌 혼합물)(20부) 및 실시예 8의 생성물(1부)을 고속 혼합기를 이용하여 수성 슬러리로 혼합한다. 여과, 세척 및 건조시킨 후, 생성물을 16% 착색도로 고 고형분 에나멜 도료계의 분산액에 혼합한다. 이 분산액의 점도는 10rpm에서 1810cps이고 50rpm에서 795cps이며, 첨가제를 함유하지 않는 동일한 분산액에 대해서는 2620cps 및 874cps이다.

[실시예 22]

미합중국 특허 제3,362,957호에 기재된 바와 같이 조 γ-퀴나크리돈(25부) 및 조 2,9-디클로로퀴나크리돈(75부)을 테트라클로로에틸렌(14부)존재 하에서 황산 알루미늄 15수화물(390부)가 함께 공동 분쇄한 다음, 톨루엔을 함유하는 황산을 사용하여 추출한다. 이렇게 하여 수득한 압축 케이크를 세척하여 중성 pH로 만들고 또 물에 재슬러리화시키며, 이어 퀴나크리돈 모노-술폰산(4부)을 산성슬러리로서 부가한다. 수산화나트륨 수용액을 사용하여 pH 3.0으로 조정하고 또 실시예 2의 피라졸 유도체(4부)를 수성 슬러리로서 부가한다. 이 혼합물을 90℃로 가열시키면 교반하고 이 온도에서 30분간 유지시킨다. 여과에 의해 생성물을 단리하고, 물로 세척하여 여액의 pH를6.5로 만들고 또 80℃에서 건조시킨다.

분쇄 건조된 안료는 아크릴 수지계의 밀베이스에 8% 착색도로 혼합되면 10rpm 및 50rpm에서 64시간 동안 볼(ball) 분쇄 후 110cps 및 74cps의 밀베이스 점도(브룩필드 점도계, 스핀들 #3)를 나타낸다. 실시예 2의 생성물을 부가하지 않은 유사한 분산액은 2300cps 및 708cps를 각각 나타낸다.

[실시예 23)]

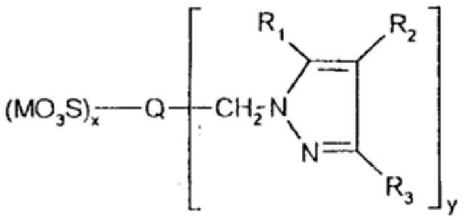
조 2,9-디메틸퀴나크리돈(100부)을 황산나트륨 (10부)과 함께 분쇄한다. 분쇄한 분말을 실시예 2의 생성물(2부), 인산 삼나트륨 12수화물(100), n-펜탄올(17부), 50% 수성 벤질트리부틸암모늄 클로라이드(2.5부) 및 물(792부)와 72시간 동안 수성 분쇄시킨다. 분쇄 내용물을 물로 희석시키고, 황산을 사용하여 pH2로 산성화시키며, 90℃로 1시간 동안 가열시킨 다음 퀴나크리돈 모노술폰산(4부)의 수성 산성 슬러리와 혼합시킨다. 90℃에서 30분간 가열을 계속한 후, 이 혼합물을 여과하고 또 물로 세척하여 여액의 pH를 7.0으로 만든다. 이 안료를 80℃에서 건조시킨다.

건조 분쇄한 안료를, 자동차용 2층 마무리제에서 착색된 하도를 제조하기에 적합한 물에 의한 분산액에 13% 착색도로 혼합한다. 이 분산액의 밀베이스 점도(브룩필드)는 10rpm에서 130cps이고 50rpm에서는 112cps이다. 도료로 제조되어 하도/투명 코트 자동차용 마무리제에서의 하도로서 사용되는 분산액은 탁월한 선명도 및 강도를 나타낸다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

하기 일반식의 피라졸 유도체:



상기식에서, Q는 안료 잔기이고; R_1, R_2 및 R_3은 독립해서 수소; 할로겐; 경우에 따라 한 개 이상의 할로겐 또는 C_1-C_6알콕시기에 의해 치환된 C_1-C_{18}알킬; 경우에 따라 C_1-C_{18}알킬, 할로겐, 니트로 또는 C_1-C_6알콕시기에 의해 치환된 C_6-C_{12}아릴이거나; 또는 R_1 및 R_2은 피라졸 고리의 탄소와 함께 지환족, 방향족 또는 헤테로 고리의 일부를 형성하고; M은 수소, 4차 양이온 또는 금속 양이온이며; x는 0 내지 2이고; 또 y는 0.05 내지 4임.

청구항 2

제1항에 있어서, Q가 비치환되거나 치환된 퀴나크리돈, 1,4-디케토-피롤로피롤, 프탈로시아닌, 인단트론, 이소인돌린, 이소인돌리논, 플라반트론, 피란트론, 안트라퀴논, 티오인디고, 페릴렌 및 디옥사진 및 2개 이상의 이들 잔기를 함유하는 고용액으로 구성된 군으로부터 선정되는 유도체.

청구항 3

제2항에 있어서, Q가 비치환되거나 치환된 퀴나크리돈, 1,4-디케토-피롤로피롤, 구리프탈로시아닌 및 페릴렌 테트라카르복시 디-이미드 잔기 및 그의 고용액으로 구성된 군으로부터 선정되는 유도체.

청구항 4

제3항에 있어서, Q가 비치환되거나 치환된 퀴나크리돈, 1,4-디케토-피롤로피롤 및 그의 고용액으로 구성된 군으로부터 선정되는 유도체.

청구항 5

제1항에 있어서, R_1, R_2 및 R_3은 독립해서 수소, 염소, 메틸, 에틸, 2-클로로에틸, 2-메톡시에틸, 벤질, 페닐, 나프틸, p-클로로페닐 또는 p-메톡시페닐인 유도체.

청구항 6

제5항에 있어서, R_2은 수소이고, R_1 및 R_3은 메틸인 유도체.

청구항 7

제1항에 있어서, R_1 및 R_2는 피라졸 고리의 탄소원자와 함께 융합 벤젠 고리를 형성하는 유도체.

청구항 8

제1항에 있어서, M이 수소, 암모늄, 트리메틸세틸암모늄 또는 트리부틸벤질암모늄 라디칼, 또는 나트륨, 칼륨, 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 바륨, 알루미늄 또는 아연 금속 양이온 유도체.

청구항 9

제8항에 있어서, M이 수소인 유도체.

청구항 10

제1항에 있어서, x가 0 내지 0.2이고, y는 0.1 내지 1.0인 유도체.

청구항 11

주요 안료의 중량을 기준으로 0.1 내지 20중량%의 제1항의 피라졸 유도체와 안료를 포함하는 안료 조성물.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 안료가 유기 안료인 조성물.

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 안료 및 피라졸 유도체의 Q 치환기가 동일한 안료 잔기인 조성물.

청구항 14

제11항에 있어서, 다환식 안료의 술폰화 유도체 0.05 내지 20중량%를 추가로 함유하는 조성물.

청구항 15

제14항에 있어서, 상기 다환식 안료 및 피라졸 유도체의 Q 치환기가 동일한 잔기인 조성물.

청구항 16

적합한 피라졸의 N-히드록시메틸 유도체를 탈수 용매 중에서 소망하는 안료 잔기와 반응시켜 제1항의 피라졸 유도체를 제조하는 방법.

청구항 17

적합한 피라졸, 중합체 또는 파라포름알데히드 형태의 포름알데히드 및 안료 잔기를 탈수 용매 중에서 반응시켜 제1항의 피라졸 유도체를 제조하는 방법.

청구항 18

안료 잔기를 진한 황산 또는 발연 황산 중에서 술폰화시킨 다음 동일한 용매 중에서 N-히드록시메틸 피라졸 또는 파라포름알데히드 및 피라졸과 반응시켜 제1항의 피라졸 유도체를 제조하는 방법.