(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3737164号
(P3737164)
(45)発行日　平成18年1月18日(2006.1.18)　(24)登録日　平成17年11月4日(2005.11.4)

(51)Int.Cl.　F I
C09B 67/22 (2006.01)　C09B 67/22 F

請求項の数 5　(全 18 頁)

(21)出願番号　特願平7-201910
(22)出願日　平成7年8月8日(1995.8.8)
(65)公開番号　特開平8-60020
(43)公開日　平成8年3月5日(1996.3.5)
審査請求日　平成14年7月30日(2002.7.30)
(31)優先権主張番号　08/289167
(32)優先日　平成6年8月11日(1994.8.11)
(33)優先権主張国　米国(US)

(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】キナクリドンキノンを含むピロロ［３，４－ｃ］ピロールの固溶体

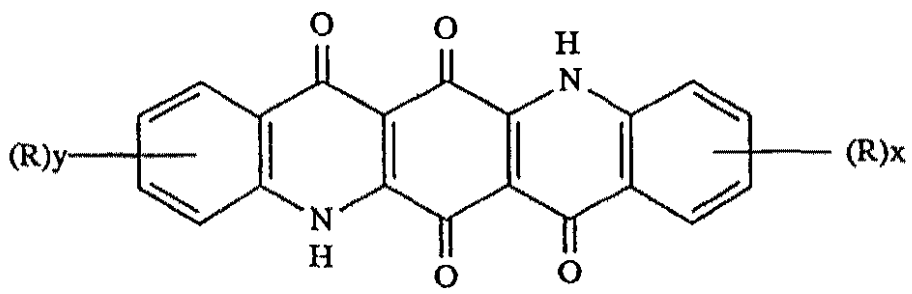
(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

キナクリドンキノン成分５０乃至９７重量％、ピロロ［３，４－ｃ］ピロール成分２乃至３０重量％、および２－アニリノアクリドン、５、６、７、８－テトラヒドロ－２－アニリノアクリドン、２－フェノキシアクリドン、５、６、７、８－テトラヒドロ－２－フェノキシアクリドンまたはそれらの混合物である第３成分１乃至２０重量％からなる三成分系固溶体であって、

上記キナクリドンキノン成分は下記式の化合物であり

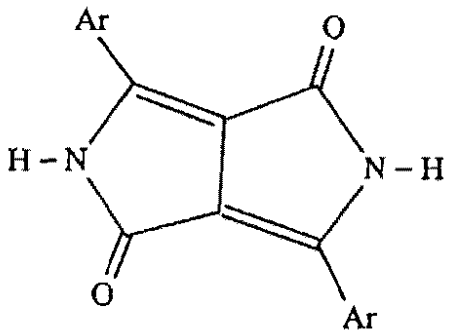
【化１】



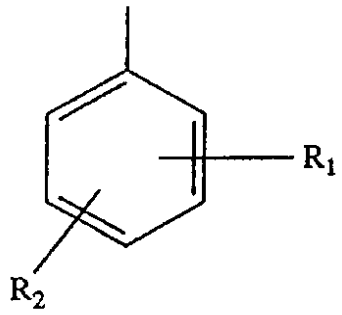
（式中、

Ｒは水素、ハロゲンまたはＣ$_1$-Ｃ$_4$　アルキルであり、

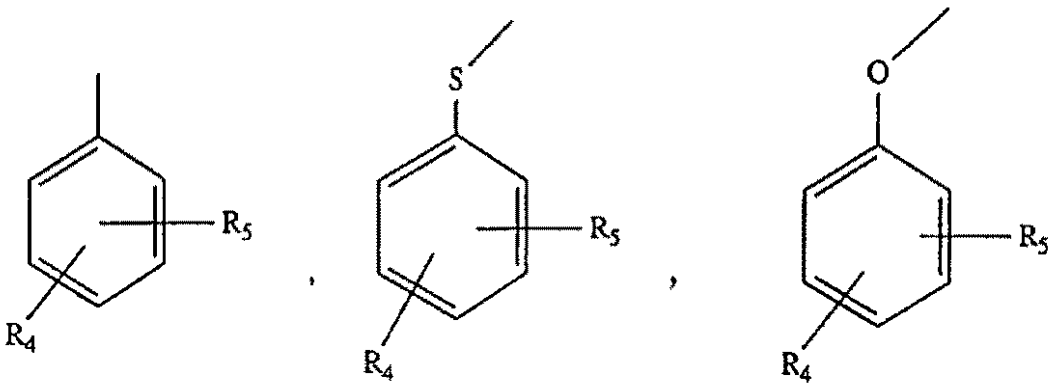
ｘとｙとは互いに独立的に１または２である）、
上記ピロロ［３，４－ｃ］ピロール成分は下記式の化合物であり
【化２】



［式中、
各Ａｒ は互いに独立的に式
【化３】

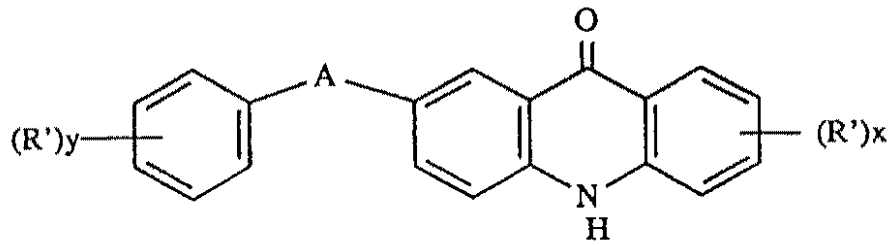


{式中、R_1 とR_2 とは互いに独立的に水素、ハロゲン、C_1-C_5 アルキル、C_1-C_5 アルコキシ、－SR_3（ここにおいて、R_3 はC_1-C_5 アルキルである）、－Ｎ（C_1-C_5 アルキル）$_2$ 、－ＣＦ$_3$ または－ＣＮである}のアリール置換基、あるいは式
【化４】



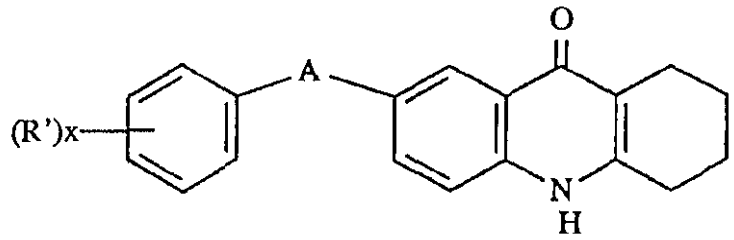
{式中、R_4 とR_5 とは互いに独立的に水素、ハロゲン、C_1-C_5 アルキル、C_1-C_5 アルコキシ、－SR_3（ここにおいて、R_3 はC_1-C_5 アルキルである）または－ＣＮである}の置換基である］、
上記第３成分は下記式の化合物、

【化５】



または下記式の化合物

【化６】



（式中、
ＡはＯまたはＮＨであり、
Ｒ'は水素、ハロゲンまたはＣ$_1$-Ｃ$_4$ アルキルであり、ｘとｙとは互いに独立的に１または２である）である三成分系固溶体。

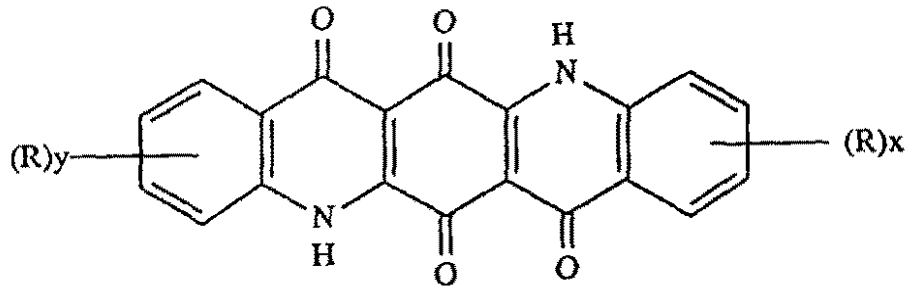
【請求項２】

請求項１に記載の固溶体を含有する顔料組成物。

【請求項３】

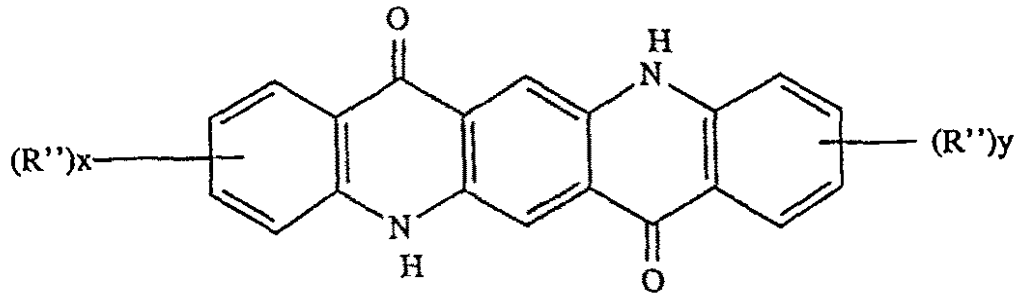
キナクリドンキノン成分４０乃至９６重量％、キナクリドン成分１乃至４５重量％、ピロロ［３，４－ｃ］ピロール成分２乃至３０重量％、および２－アニリノアクリドン、５、６、７、８－テトラヒドロ－２－アニリノアクリドン、２－フェノキシアクリドン、５、６、７、８－テトラヒドロ－２－フェノキシアクリドンまたはそれらの混合物であるアクリドン成分１乃至２０重量％からなる四成分系固溶体であって、
上記キナクリドンキノン成分は下記式の化合物であり

【化７】

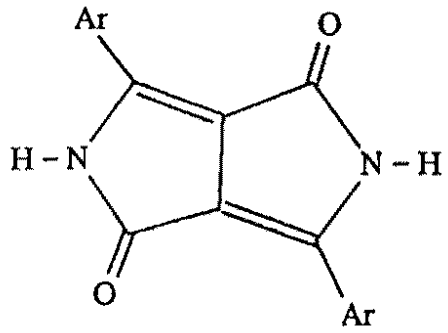


（式中、
Ｒは水素、ハロゲンまたはＣ$_1$-Ｃ$_4$ アルキルであり、
ｘとｙとは互いに独立的に１または２である）、
上記キナクリドン成分は下記式の化合物であり

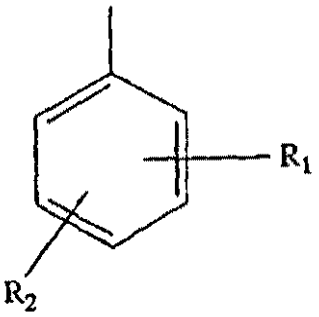
【化８】



（各R"は互いに独立的に水素、ハロゲン、Ｃ$_1$-Ｃ$_4$ アルキルまたはトリフルオロメチルであり、ｘとｙとは互いに独立的に１または２である）、
上記ピロロ［３，４－ｃ］ピロール成分は下記式の化合物であり
【化９】

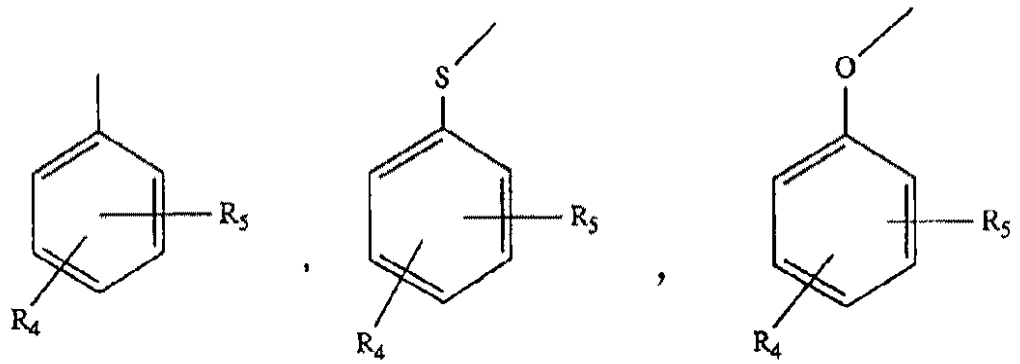


［式中、
各Ａｒ は互いに独立的に式
【化１０】



{式中、R_1 とR_2 とは互いに独立的に水素、ハロゲン、Ｃ$_1$-Ｃ$_5$ アルキル、Ｃ$_1$-Ｃ$_5$ アルコキシ、－ＳR_3（ここにおいて、R_3 はＣ$_1$-Ｃ$_5$ アルキルである）、－Ｎ（Ｃ$_1$-Ｃ$_5$ アルキル）$_2$ 、－ＣＦ$_3$ または－ＣＮである}のアリール置換基、あるいは式

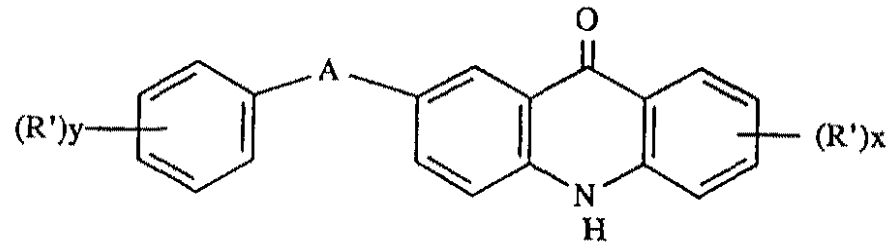
【化１１】



{式中、R_4 とR_5 とは互いに独立的に水素、ハロゲン、C_1-C_5 アルキル、C_1-C_5 アルコキシ、－SR_3（ここにおいて、R_3 はC_1-C_5 アルキルである）または－ＣＮである}の置換基である］、

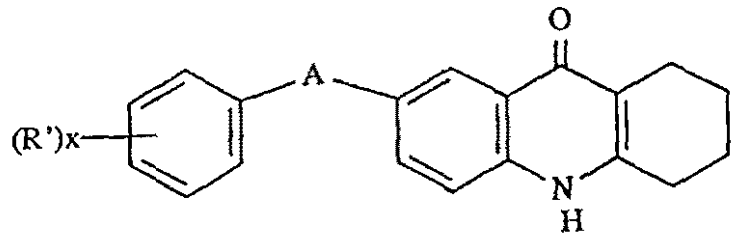
上記アクリドン成分は下記式の化合物

【化１２】



または下記式の化合物

【化１３】



（式中、

ＡはＯまたはＮＨであり、

R'は水素、ハロゲンまたはC_1-C_4 アルキルであり、ｘとｙとは互いに独立的に１または２である）である四成分系固溶体。

【請求項４】

請求項３に記載の四成分系固溶体を含有する顔料組成物。

【請求項５】

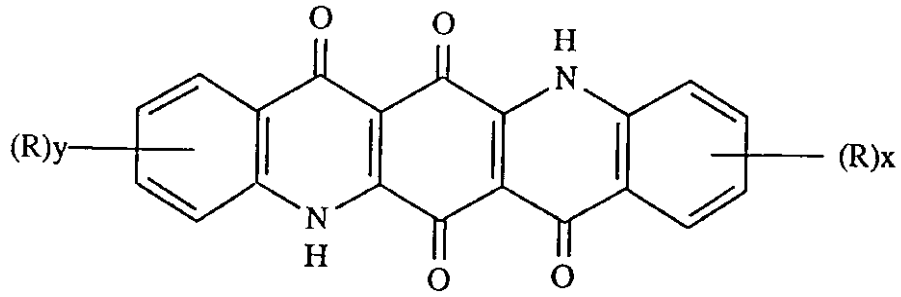
有機高分子材料に、請求項１に記載の三成分系固溶体の有効着色量を配合することを特徴とする有機高分子材料の着色方法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

本発明は、黄金色乃至えび茶色の色領域のピロロ［３，４－ｃ］ピロールとキナクリドンキノンとの固溶体顔料の新規な系列に関する。この顔料としての固溶体は、高い彩度ならびにきわめて良好な耐光堅牢性および耐候堅牢性を有する。本新規固溶体はプラスチック、高品質インク、自動車用塗料、特にメタリック効果を有する自動車用塗料における色材

として有用である。
【０００２】
キナクリドンキノンが、キナクリドンと固溶体を形成することは公知である。この固溶体は、良好な耐候堅牢性を有するえび茶色の顔料である。しかしながら、キナクリドン成分の青赤色のために、キナクリドンキノン成分の鮮明黄色を保持することが不可能である。
【０００３】
キナクリドンキノンとアニリノアクリドンとを含有する固溶体を顔料として使用することは、米国特許第４２８６９９８号明細書に記載されている。
アニリノアクリドンまたはフェノキシアクリドン成分を含まない、キナクリドンおよび／またはキナクリドンキノン成分とピロロ［３，４－ｃ］ピロール成分とを含有する二成分系固溶体が、米国特許第４８１０３０４号明細書に記載されている。この刊行物は、固溶体の形成の前、間または後に、アニリノアクリドンを含む光安定剤を添加することによって、そこに開示されている固溶体の耐光堅牢性を向上させるうる旨の一般的示唆を提供している。しかし、この刊行物は、三成分系固溶体を形するために、アニリノアクリドンを該固溶体の結晶格子内に挿入できることまたは挿入すべきことは示唆していない。
【０００４】
本発明は、キナクリドンキノン成分、ピロロ［３，４－ｃ］ピロール成分、および２－アニリノアクリドン、５、６、７、８－テトラヒドロ－２－アニリノアクリドン、２－フェノキシアクリドン、５、６、７、８－テトラヒドロ－２－フェノキシアクリドンまたはそれらの混合物である第３成分を含有する三成分系固溶体に関する。本発明による三成分系固溶体は、キナクリドンキノン成分とピロロ［３，４－ｃ］ピロール成分とだけを含む二成分系固溶体よりも優れた耐光堅牢性の大幅な向上を示し、しかも二成分系固溶体が表現する全領域の魅力ある色を示す。
さらに、本発明は、キナクリドンキノン成分、ピロロ［３，４－ｃ］ピロール成分、上記第３アクリドン成分およびキナクリドン成分を含有する四成分系固溶体にも関する。この四成分系固溶体は、優れた彩度、色濃度および耐久性を有する魅力的なえび茶（栗色）(marron)の顔料である。
本発明の三成分系および四成分系固溶体において、優れた光安定性を達成するために、光安定アクリドン成分を固溶体に組み込むことが必要である。すなわち、本発明の固溶体は、キナクリドンキノン成分とピロロ［３，４－ｃ］ピロールとだけから予め形成された固溶体とアクリドン成分との単なる物理的混合物と比較して、驚くべきほど優れた光安定性を示す。
【０００５】
本発明は、キナクリドンキノン成分５０乃至９７重量％、ピロロ［３，４－ｃ］ピロール成分２乃至３０重量％、および２－アニリノアクリドン、５、６、７、８－テトラヒドロ－２－アニリノアクリドン、２－フェノキシアクリドン、５、６、７、８－テトラヒドロ－２－フェノキシアクリドンまたはそれらの混合物である第３成分１乃至２０重量からなる三成分系固溶体に関する。
一般的に、この固溶体は、第３成分としてただ１つの化合物が使用されている三成分系(ternary or three component)固溶体である。しかしながら、”三成分(ternary) 系固溶体”という用語は、固溶体結晶格子に組み込まれた第３成分が１種を超えるアクリドンおよび／またはテトラヒドロアクリドン成分の混合物である固溶体をも包含するものであることを意味する。
【０００６】
キナクリドンキノン成分は下記式の化合物である。
【化１６】

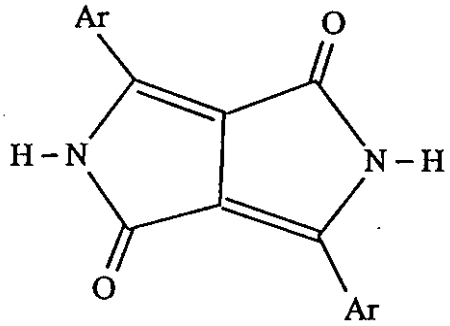


式中
Ｒは水素、ハロゲンまたはC_1-C_4 アルキルであり、
ｘとｙとは互いに独立的に１または２である。
かかるキナクリドンキノン化合物は、顔料の成分として当技術分野において公知であり、そして、たとえば、米国特許第３１２４５８２号明細書および同第３１８５６９４号明細書、同第３２５１８４５号明細書に記載された方法によって製造することができる。
キナクリドンキノン成分として特に有用な化合物には、例えば、置換されていないキナクリドンキノン、２、９－ジクロロキナクリドンキノン、２、９－ジメチルキナクリドンキノンがある。

【０００７】

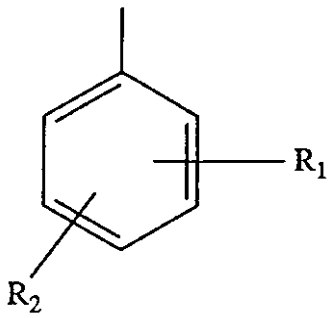
ピロロ［３，４－ｃ］ピロール成分は下記式の化合物である。

【化１７】



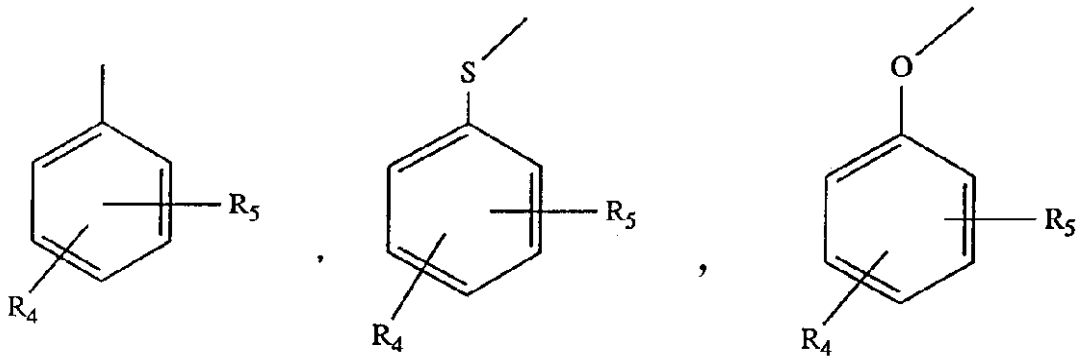
式中、
各Ａｒ は互いに独立的に式

【化１８】



{式中、R_1とR_2とは互いに独立的に水素、ハロゲン、C_1-C_5 アルキル、C_1-C_5 アルコキシ、－SR_3（ここにおいて、R_3はC_1-C_5 アルキルである）、－Ｎ（C_1-C_5 アルキル）$_2$、－CF_3 または－ＣＮである}のアリール置換基、あるいは式

【化１９】



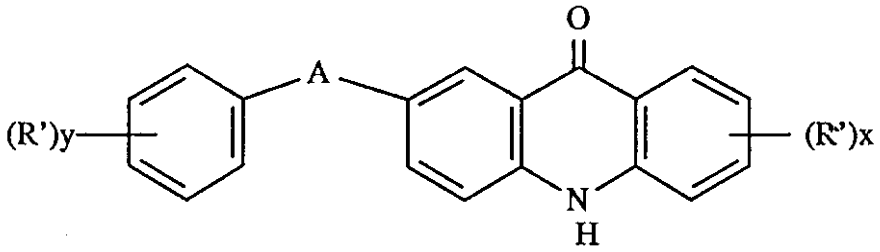
（式中、R_4とR_5とは互いに独立的に水素、ハロゲン、C_1-C_5 アルキル、C_1-C_5 アルコキシ、－SR_3（ここにおいて、R_3はC_1-C_5 アルキルである）または－ＣＮである）の置換基である。かかるピロロ［３，４－ｃ］ピロールは顔料として当技術分野において公知であり、そして米国特許第４４１５６８５号明細書に記載されている。これらピロロ［３，４－ｃ］ピロールを製造するために有用な方法は、米国特許第４５７９９４９号明細書に記載されている。

ピロロ［３，４－ｃ］ピロール成分として特に有用な化合物を例示すれば、各種の二置換誘導体、たとえば３、６－ビス（４－クロロフェニル）誘導体、３、６－ビス（４－メチルフェニル）誘導体、３、６－ビス（３－クロロフェニル）誘導体、３、６－ビス（３－メチルフェニル）誘導体、３、６－ビス（ビフェニルイル）誘導体など、ならびに置換されていない化合物、１、４－ジケト－３、６－ジフェニルピロロ－［３，４－ｃ］－ピロール（以下、ＤＰＰと略記する）などである。

【０００８】

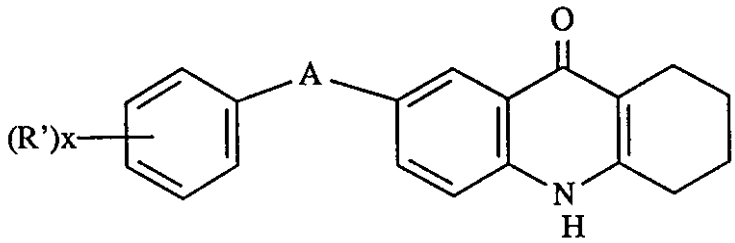
第３成分は、式

【化２０】



の２－アニリノアクリドンまたは２－フェノキシアクリドン、または式

【化２１】



の５、６、７、８－テトラヒドロ－２－アニリノアクリドンまたは５、６、７、８－テトラヒドロ－２－フェノキシアクリドンである。

式中、

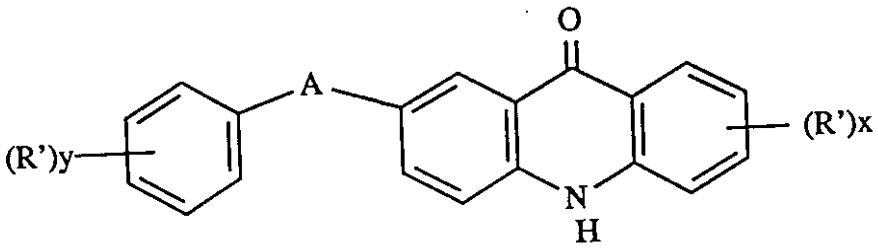
ＡはＯまたはＮＨであり、

R'は水素、ハロゲンまたはC_1-C_4 アルキルである。

５、６、７、８－テトラヒドロ－２－アニリノアクリドンは、２－シクロヘキサノンカルボン酸エステルをＮ－フェニル－ｐ－フェニレンジアミンと縮合し、そして得られた２－

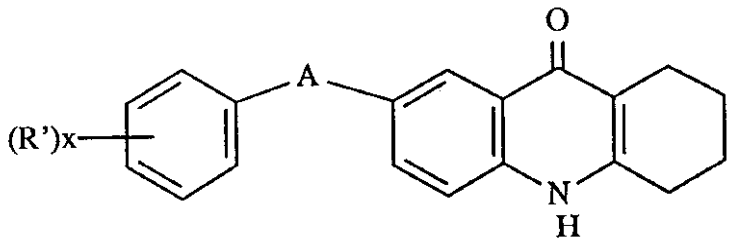
｛４’－（フェニルアミノ）フェニル｝－アミノシクロヘキセンカルボン酸エステルを不活性高沸点液体中において加熱して環化することによって製造される。２－アニリノアクリドンは、担持されたパラジウムまたはプラチナ触媒を使用して５、６、７、８－テトラヒドロ－２－アニリノアクリドンを脱水素することによって製造される。この５、６、７、８－テトラヒドロ－２－アニリノアクリドンおよび２－アニリノアクリドンの製造法は、米国特許第４２８６９９８号明細書に記載されている。
５、６、７、８－テトラヒドロ－２－フェノキシアクリドンおよび２－フェノキシアクリドンは公知であり、そして上記と同様な方法により、ただしＮ－フェニル－ｐ－フェニレンジアミンの代わりに４－アミノジフェニルエーテルを使用して、製造することができる。

【０００９】
第３成分として特に有用な化合物は、置換されていない化合物、特に２－アニリノアクリドンおよび５、６、７、８－テトラヒドロ－２－アニリノアクリドンを含む。
本発明の１つの特徴においては、本発明は、その第３成分が式
【化２２】



（式中、ＡはＮＨである）の２－アニリノアクリドン、特に２－アニリノアクリドンである三成分系固溶体に関する。
第３成分として２－アニリノアクリドンを含有する注目すべき組成物は、キナクリドンキノン成分の置換分Ｒが水素、塩素またはメチルであり、かつｘとｙとが１であるもの、特に、ピロロ［３，４－ｃ］ピロールの置換分Ａｒが２つのアリール基を含有し、そしてR_1とR_2とが水素または塩素、たとえば、R_1はパラ－塩素置換分であり、R_2が水素である組成物である。とりわけ注目すべき組成物は、その三成分系固溶体が、置換されていないキナクリドンキノンとＤＰＰと、第３成分として、２－アニリノアクリドンとを含有しているものである。

【００１０】
さらに本発明は、その第３成分が式
【化２３】



（式中、ＡはＮＨである）の５、６、７、８－テトラヒドロ－２－アニリノアクリドン、特に置換されていない化合物、５、６、７、８－テトラヒドロ－２－アニリノアクリドンである三成分系固溶体に関する。
第３成分として５、６、７、８－テトラヒドロ－２－アニリノアクリドンを含有する注目すべき組成物は、キナクリドンキノン成分の置換分Ｒが水素、塩素またはメチルであり、かつｘとｙとが１であるもの、特に、ピロロ［３，４－ｃ］ピロールの置換分Ａｒが２つのフェニル基を含有し、そしてR_1とR_2とが水素または塩素である、あるいは、R_1がパラ－

クロロ置換分でありR_2が水素である組成物である。とりわけ注目すべき組成物は、その三成分系固溶体が置換されていないキナクリドンキノンとＤＰＰと、第３成分として、５、６、７、８－テトラヒドロ－２－アニリノアクリドンとを含有しているものである。

【００１１】

さらに本発明は、Ａが酸素であり、そしてR'が水素である第３成分、たとえば、２－フェノキシアクリドンまたは５、６、７、８－テトラヒドロ－２－フェノキシアクリドンを含有すする三成分系固溶体にも関する。第３成分として２－フェノキシアクリドンまたは５、６、７、８－テトラヒドロ－２－フェノキシアクリドンを含有する注目すべき組成物は、キナクリドンキノン成分の置換分Ｒが水素、塩素またはメチルであり、かつｘとｙとが１であるもの、特に、ピロロ［３，４－ｃ］ピロールの置換分Ａｒ が２つのフェニル基を含有し、そしてR_1とR_2とが水素または塩素である、あるいは、R_1がパラ－クロロ置換分でありR_2が水素である組成物である。とりわけ重要な組成物は、その三成分系固溶体が置換されていないキナクリドンキノンと１、４－ジケト－３、６－ジフェニルピロロ－［３，４－ｃ］－ピロールと、第３成分として、２－フェノキシアクリドンまたは５、６、７、８－テトラヒドロ－２－フェノキシアクリドンとを含有しているものである。

【００１２】

本発明の１つの実施態様においては、その三成分系固溶体はキナクリドンキノン成分を６５乃至８０重量％、ピロロ［３，４－ｃ］ピロール成分を１０乃至２５重量％含有し、残分が第３成分である。特に好ましくは、三成分系固溶体はキナクリドンキノン成分を７０乃至８０重量％そしてピロロ［３，４－ｃ］ピロール成分を１５乃至２０重量％含有する。より特定的な実施態様においては、三成分系固溶体はキナクリドンキノン成分を７４乃至７８重量％、ピロロ［３，４－ｃ］ピロール成分を１８．５乃至１９．５重量％含有し、残分が第３成分である。

一般的に、本発明の三成分系固溶体は、ホスト分子であるキナクリドンキノンのＸ線回折図を有するゲスト－ホスト固溶体である。通常、第３成分の存在下においてキナクリドンキノン結晶格子内にピロロ［３，４－ｃ］ピロール成分を約３０重量％まで組み入れることが可能である。また、一般的に、キナクリドンキノン結晶格子の中に、三成分系固溶体の一部として第３成分を２０重量％まで、好ましくは１４重量％まで組み入れることができる。

【００１３】

さらに本発明は、前記三成分系固溶体を含有する顔料組成物にも関する。この顔料組成物は通常上記三成分系固溶体と、該固溶体の成分のうちの１つまたはそれ以上の成分の過剰、特にピロロ［３，４－ｃ］ピロール成分の過剰とを含有する混合物である。さらに、本発明の顔料組成物は、本三成分系固溶体と付加的成分たとえば組織改良剤、フロキュレーション防止剤または粘度調節剤とを含有する組成物を包含する。

任意の組織改良剤が、本発明の顔料組成物の付加的成分として使用できる。特に適当なものはアビエチン酸のカルシウム塩である。

付加成分のフロキュレーション防止剤として適当なものは、キナクリドンスルホン酸またはその塩、ＤＰＰスルホン酸およびその塩、ピラゾリルメチルキナクリドン、２－フタルイミドオメチルキナクリドンおよび類似の他の誘導体である。

付加成分の粘度調節剤は、適当なものとして次の化合物が例示される：

キナクリドンスルホン酸、

ジケトピロロピロールスルホン酸、

ピラゾリルメチルキナクリドン、

ピラゾリルメチルジケトピロロピロール、

ジメチルアミノプロピルキナクリドンモノスルホンアミド、

ジメチルアミノプロピルキナクリドンジスルホンアミド、

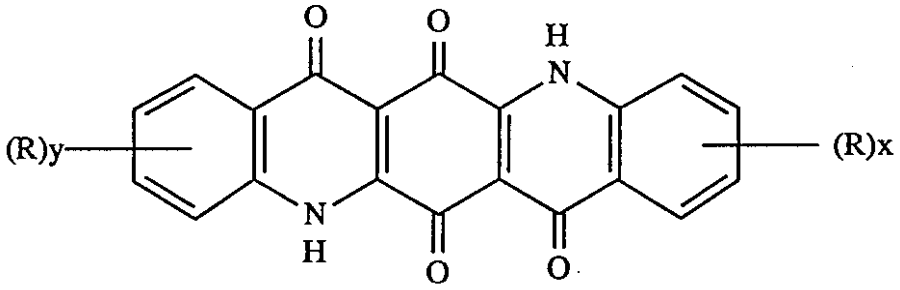
フタルイミドメチルキナクリドン、

および上記化合物の塩および混合物。

【００１４】

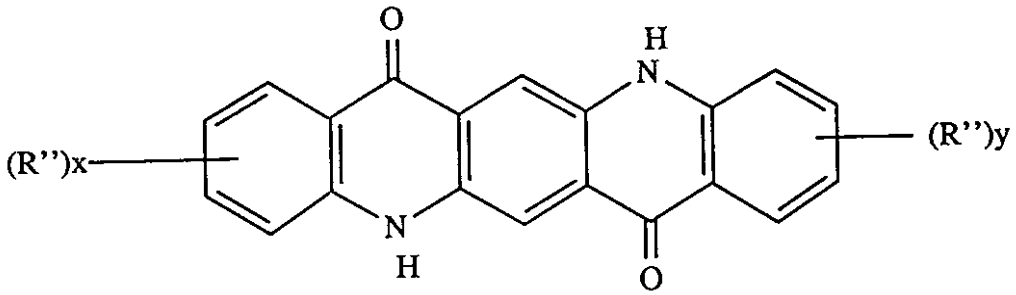
上記した三成分系固溶体のほかに、さらに本発明は、上記三成分系固溶体の３つの成分のほかにさらにキナクリドン成分を含有する四成分系固溶体にも関する。すなわち、本発明は、キナクリドンキノン成分４０乃至９６重量％、キナクリドン成分１乃至４５重量％、ピロロ［３，４－ｃ］ピロール成分２乃至３０重量％、および２－アニリノアクリドン、５、６、７、８－テトラヒドロ－２－アニリノアクリドン、２－フェノキシアクリドン、５、６、７、８－テトラヒドロ－２－フェノキシアクリドンまたはそれらの混合物であるアクリドン成分１乃至２０重量からなる四成分系固溶体にも関し、そのキナクリドンキノン成分は下記式の化合物であり

【化２４】



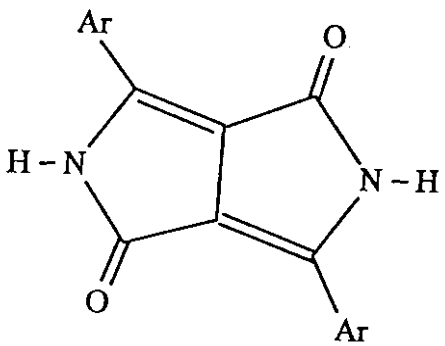
（式中
Ｒは水素、ハロゲンまたはC_1-C_4 アルキルであり、
ｘとｙは互いに独立的に１または２である）、
そのキナクリドン成分は下記式の化合物であり

【化２５】



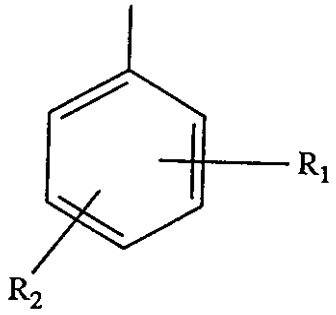
（各R"は互いに独立的に水素、ハロゲン、C_1-C_4 アルキルまたはトリフルオロメチルである）、
そのピロロ［３，４－ｃ］ピロール成分は下記式の化合物であり

【化２６】



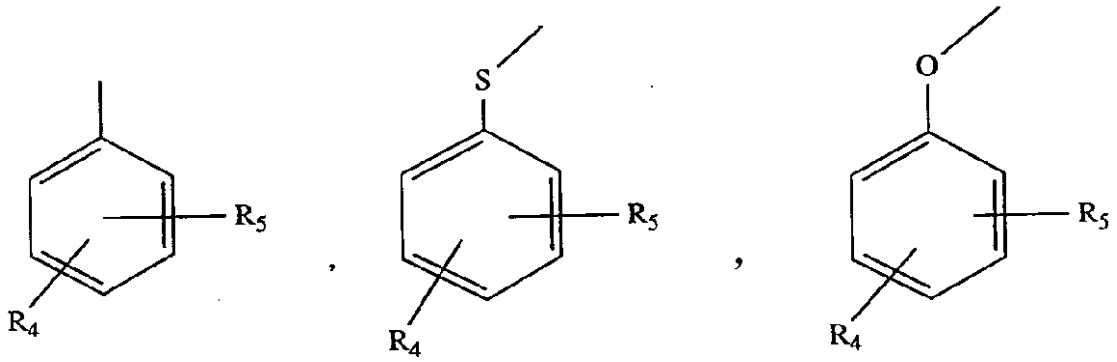
［式中、
各Ａｒ は互いに独立的に式

【化２７】



{式中、R_1とR_2とは互いに独立的に水素、ハロゲン、C_1-C_5 アルキル、C_1-C_5 アルコキシ、－SR_3（ここにおいて、R_3はC_1-C_5 アルキルである）、－N（C_1-C_5 アルキル）$_2$、－CF_3 または－CNである}のアリール置換基、あるいは式

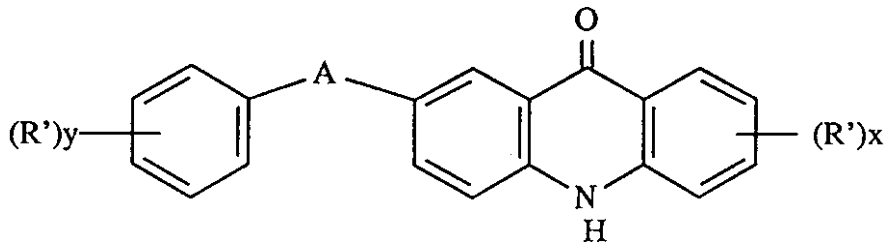
【化２８】



{式中、R_4とR_5とは互いに独立的に水素、ハロゲン、C_1-C_5 アルキル、C_1-C_5 アルコキシ、－SR_3（ここにおいて、R_3はC_1-C_5 アルキルである）または－CNである}の置換基である］、

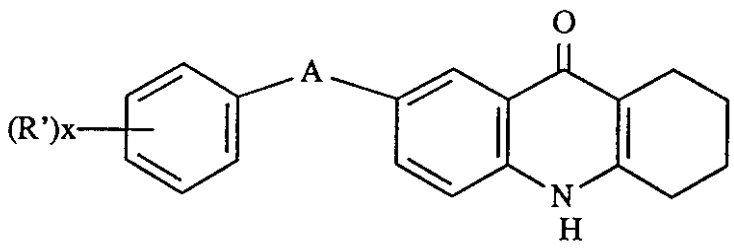
そのアクリドン成分は下記式の化合物

【化２９】



または下記式の化合物

【化３０】



（式中、

AはOまたはNHであり、

R'は水素、ハロゲンまたはC_1-C_4 アルキルである）である。

【００１５】

特に好ましい四成分系固溶体は、Ｒが水素、塩素またはメチルであり、各R"が水素または塩素であり、R_1とR_2とがそれぞれ水素であり、各R'が水素であるものであり、とりわけＲが水素であり、かつ各R"が水素であるものである。

一般的に、上記の四成分系固溶体は、ホスト分子であるキナクリドンキノンのＸ線回折図を有するゲスト－ホスト固溶体である。

【００１６】

本発明の１つの実施態様においては、本四成分系固溶体はキナクリドンキノン成分を４０乃至６０重量％、キナクリドン成分を２０乃至４０重量％、ピロロ［３，４－ｃ］ピロール成分を１０乃至２５重量％含有し、残分がアクリドン成分である。特に好ましいのは、キナクリドンキノン成分を４０乃至５０重量％、キナクリドン成分を３０乃至４０重量％、ピロロ［３，４－ｃ］ピロール成分を１０乃至２０重量％を含有する四成分系固溶体である。

【００１７】

さらに本発明は、上記の四成分系固溶体を含有する顔料組成物をも包含する。一般的に、本顔料組成物は、固溶体の４つの成分のうちの１つの過剰を含有する混合物である。好ましくは、その過剰成分はピロロ［３，４－ｃ］ピロール成分である。さらに、この顔料組成物は、三成分系固溶体の顔料組成物に関して前記した付加的成分を含有する。

【００１８】

三成分系固溶体の場合も四成分系固溶体の場合も、第３成分またはアクリドン成分を約３乃至約１５重量％使用するのが好ましい。一般的に、第３成分またはアクリドン成分の濃度が高いほど、その固溶体の光安定性は高い。しかしながら、その光安定効果は約７乃至１０重量％の範囲で横ばいになる。

第３成分またはアクリドン成分として５、６、７、８－テトラヒドロ－２－アニリノアクリドンを含有する固溶体は、特に良好な色彩度とレオロジー特性とを示す。

【００１９】

本発明の固溶体および顔料組成物は、上記成分から出発して固溶体製造のために当該技術分野において常用されている方法によって、たとえば、酸沈殿によって、あるいは各成分の混合物を摩砕することによって製造することができる。

酸沈殿法によって固溶体を製造するためには、固溶体の複数成分を１つの酸、一般的には濃度の高い酸、たとえば濃硫酸またはポリリン酸に溶解する。このあと、水または他の適当な沈殿溶剤を用いて希釈して固溶体を沈殿させる。この方法によって得られた固溶体は、通常高度に凝集しており、そして粒度は非常に小さい。したがって、酸沈殿法によって製造された固溶体は、たとえば、有機溶剤の存在下または不存在下において、その顔料の水性懸濁物を加熱することによってしばしば再結晶される。酸沈殿によって製造されたこの顔料は、場合によってはさらに結晶成長工程にかけられる。この結晶の成長は、顔料技術の分野において公知の技術により各種界面活性剤および／または有機溶剤によって促進される。

【００２０】

摩砕法もまた本固溶体の製造に使用され、場合によっては摩砕後に、当該技術分野において公知の方法によって水および／または溶剤中での結晶工程が付加される。少量の有機溶剤を加えてまたは加えないで、摩砕媒質として乾燥塩類を使用する摩砕方法が好ましい。さらに付加的に、たとえば、金属、ガラスまたはセラミックの玉、プラスチック製の顆粒または砂粒のごとき摩砕助材が通常使用される。摩砕に使用する乾燥塩類の例は、塩化ナトリウム、塩化カルシウム、硫酸ナトリウムまたは硫酸アルミニウムであり、これは結晶水を含有していても、していなくてもよい。たとえば、上記固溶体成分の混合物の１０部当り、４０部の水和硫酸アルミニウムが使用される。場合によっては、摩砕の処方にさらに少量の各種溶剤、たとえば高沸点炭化水素または二塩基エステル、特に、コハク酸ジメチルおよび／またはグルタール酸ジメチルを含ませることができる。さらに、場合によっ

ては、摩砕処方に界面活性剤を加えることもできる。適当な界面活性剤は、ドデシルベンゼンスルホン酸のナトリウム塩またはイソプロピルアンモニウム塩、あるいはデシルトリメチルアンモニウムクロライドである。摩砕完了後、混合物の仕上操作を行う。すなわち、固溶体と塩との混合物を摩砕助材から分離し、次いで希薄酸を用いて抽出し、そして固溶体または組成物を濾別する。

【００２１】

さらに本発明は、有機高分子材料の着色方法にも関し、その方法は、有機高分子材料に、上記の三成分系または四成分系固溶体の有効着色量と顔料組成物とを配合することを包含する。有効着色量は通常約０．０１重量％から約３０重量％までの範囲の量である。適当な有機高分子材料の例は、セルロースエーテル、セルロースエステル、ポリウレタン、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリオレフィン、ポリスチレン、ポリスルホン、ポリアミド、ポリシクロアミド、ポリイミド、ポリエーテル、ポリエーテルケトン、ポリビニルハライド、ポリテトラフルオロエチレン、アクリリポリマー、メタクリルポリマー、ゴム、シリコーンポリマー、フェノール／ホルムアルデヒド樹脂、メラミン／ホルムアルデヒド樹脂、尿素／ホルムアルデヒド樹脂、エポキシ樹脂、ジエンゴムおよびこれらの共重合体である。

以下、本発明の実施例を記載する。これらの実施例は本発明を説明するためのものであって、本発明を限定するものではない。実施例中の部はすべて重量部である。

【００２２】

実施例１

濃硫酸（４００ml）を入れた１０００ml容の丸底フラスコをおだやかに撹拌し、温度を３５℃以下に保持しながら、２－アニリノアクリドン（１．７ｇ，０．００６モル）とＤＰＰ（８．６ｇ，０．０３モル）とを添加する。次に、温度を３５℃に保持してキナクリドンキノン（４２．８ｇ，０．１２５モル）を添加する。得られた溶液を０．５時間撹拌し、そのあとキナクリドン（３４．２ｇ，０．１１モル）を添加する。この全反応混合物を、さらに１時間撹拌する。次に、この溶液を激しく撹拌しながら薄層流として氷水中に注入する。得られたスラリーを７０℃において１時間撹拌し、界面活性剤（Witconate P-1059，３．５ｇ）を用いて処理し、続いて１時間９０℃に加熱する。このスラリーを熱時に濾過し、中性となるまで熱水で洗い、８０℃において乾燥する。

これにより得られた栗色（maroon）固溶体顔料は、ホスト分子であるキナクリドンキノンのＸ線パターンを有し、耐光堅牢性が良好であった。

【００２３】

実施例２

実施例１に記載した方法によって、ただし今回は下記量の成分を使用して、キナクリドンキノン／キナクリドン／ＤＰＰ／アニリノアクリドンが４４／３９／１５／２の組成の固溶体顔料を製造した。

キナクリドンキノン	４４．０ｇ	０．１２９モル
キナクリドン	３９．０ｇ	０．１２５モル
ＤＰＰ	１５．０ｇ	０．０５２モル
２－アニリノアクリドン	２．０ｇ	０．００７モル。

この固溶体顔料は濃い栗色を示し、キナクリドンキノンのＸ線パターンと良好な耐光堅牢性とを有していた。

【００２４】

実施例３

濃硫酸（４００ml）を入れた１０００ml容の丸底フラスコをおだやかに撹拌し、温度を４０℃以下に保持しながら、２－アニリノアクリドン（７．２ｇ，０．０２５モル）とＤＰＰ（１１．１ｇ，０．０３９モル）とを添加する。次に、同じ温度を保持して、キナクリドンキノン（４５．４ｇ，０．１３３モル）を添加する。得られた溶液を２．０時間撹拌し、そのあと激しく撹拌しながら薄層流として氷水中に注入する。得られた顔料スラリーを７０℃において０．５時間撹拌する。このあと、そのスラリーを９０℃に加熱し、この

温度に１時間保持する。熱時に濾過し、中性となるまで熱水で洗い、８０℃において乾燥する。
これにより得られた固溶体顔料は、ホスト分子であるキナクリドンキノンのＸ線パターンを有していた。アルミフレークまたはマイカ伸展自動車用塗料系内において、この固溶体顔料は良好な耐光堅牢性を有する明るく(saturated) 透明なオレンジ色を示した。
【００２５】
実施例４
摩砕材として鋼玉（１５００ｇ，直径１．２ｃｍ）と釘（１５０ｇ，長さ３．０ｃｍ）とを入れた１０００ml容のボールミルに、キナクリドンキノン（８．０ｇ），ＤＰＰ（２．０ｇ），２－アニリノアクリドン（１．１ｇ），ジメチル・グルタレート（１．０ｇ）、硫酸アルミニウム（$Al_2(SO_4)_3$ ・15-18H_20；４０ｇ）を加える。このミルを密閉し、そしてローラーミルに載せて４８時間回転させる。このあと、ミルの内容物を排出し、そして摩砕材を分離する。得られたミル粉末を、硫酸の２％水溶液（５００ml）と共に９０℃において２時間撹拌する。得られた顔料スラリーを濾過し、中性となるまでかつ塩類がなくなるまで熱水で洗い、８０℃において乾燥する。
これにより得られた固溶体顔料は透明オレンジ色を呈し、耐光堅牢性が良好であり、そしてホスト分子であるキナクリドンキノンのＸ線パターンを有していた。
【００２６】
実施例５
摩砕時間を４８時間から２４時間に、そして２－アニリノアクリドンの量を１．１ｇから０．７ｇに変更して、実施例４をくり返した。得られた固溶体顔料は、キナクリドンキノンのＸ線パターンを有していた。ハイソリッド自動車用塗料系内において、この固溶体顔料は高い彩度、優れたツー・トーン効果ならびに良好な耐光堅牢性を示した。
【００２７】
実施例６
（ａ）実施例５と同様にして、キナクリドンキノンの７７．６部、ＤＰＰの１９．４部および２－アニリノアクリドンの３部を含有する固溶体を製造した。
（ｂ）実施例５と同様にして、キナクリドンキノンの７６部、ＤＰＰの１９部および２－アニリノアクリドンの５部を含有する固溶体を製造した。
（ｃ）実施例５と同様にして、キナクリドンキノンの７４．４部、ＤＰＰの１８．６部および２－アニリノアクリドンの７部を含有する固溶体を製造した。
上記実施例６ａ，６ｂ，６ｃおよび５の固溶体顔料を擦って観察したところ、２－アニリノアクリドンの量が増加するにつれて、より濃い、そしてより透明なマストーン(masstone)を示した。
【００２８】
実施例７
（ａ）２－アニリノアクリドンの量を０．７から０．６ｇに変更して実施例５をくり返した。
（ｂ）２－アニリノアクリドンの量を０．７から０．８ｇに変更して実施例５をくり返した。
（ｃ）２－アニリノアクリドンの量を０．７から１．０ｇに変更して実施例５をくり返した。
（ｄ）２－アニリノアクリドンの量を０．７から１．２ｇに変更して実施例５をくり返した。
得られた顔料は,いずれもキナクリドンキノンのＸ線パターンを有する完全な固溶体であった。
【００２９】
実施例８
（ａ）２－アニリノアクリドンの代わりに５、６、７、８－テトラヒドロ－２－アニリノアクリドンの０．６ｇを使用して実施例７ａをくり返した。

（ｂ）２－アニリノアクリドンの代わりに５、６、７、８－テトラヒドロ－２－アニリノアクリドンの０．８ｇを使用して実施例７ｂをくり返した。
（ｃ）２－アニリノアクリドンの代わりに５、６、７、８－テトラヒドロ－２－アニリノアクリドンの１．０ｇを使用して実施例７ｃをくり返した。
（ｄ）２－アニリノアクリドンの代わりに５、６、７、８－テトラヒドロ－２－アニリノアクリドンの１．２ｇを使用して実施例７ｄをくり返した。
得られた固溶体は、すべてハイソリッド塗料系内において優れたカラー彩度およびミルベース粘度を示した。

【００３０】

実施例９

実施例４をくり返した。ただし、摩砕時間を４８時間からわずか２４時間に短縮し、そして以下の量の成分を使用した。

２－アニリノアクリドン	０．６ｇ
ＤＰＰ	４．０ｇ
キナクリドンキノン	６．０ｇ

得られた顔料は、キナクリドンキノンのＸ線パターンを有する固溶体と、固溶体には組み込まれなかった過剰のＤＰＰとの混合物であった。

【００３１】

実施例１０

（ａ）２－アニリノアクリドンの代わりに５、６、７、８－テトラヒドロ－２－フェノキシアクリドンの０．６ｇを使用して実施例７ａをくり返した。
（ｂ）２－アニリノアクリドンの代わりに５、６、７、８－テトラヒドロ－２－フェノキシアクリドンの０．８ｇを使用して実施例７ｂをくり返した。
（ｃ）２－アニリノアクリドンの代わりに５、６、７、８－テトラヒドロ－２－フェノキシアクリドンの１．０ｇを使用して実施例７ｃをくり返した。
（ｄ）２－アニリノアクリドンの代わりに５、６、７、８－テトラヒドロ－２－フェノキシアクリドンの１．２ｇを使用して実施例７ｄをくり返した。
いずれの場合も、良好な堅牢性を有する固溶体顔料を得た。

【００３２】

実施例１１

（ａ）２－アニリノアクリドンの代わりに２－フェノキシアクリドンの０．６ｇを使用して実施例７ａをくり返した。
（ｂ）２－アニリノアクリドンの代わりに２－フェノキシアクリドンの０．８ｇを使用して実施例７ｂをくり返した。
（ｃ）２－アニリノアクリドンの代わりに２－フェノキシアクリドンの１．０ｇを使用して実施例７ｃをくり返した。
（ｄ）２－アニリノアクリドンの代わりに２－フェノキシアクリドンの１．２ｇを使用して実施例７ｄをくり返した。
いずれの場合も、良好な堅牢性を有する固溶体顔料を得た。

【００３３】

実施例１２

顔料分散物

１パイントジャーに、実施例５の顔料組成物２６．４ｇ，アクリロウレタン樹脂６６．０ｇ，分散剤樹脂１４．４ｇ，溶剤（シンナー）５８．２ｇを装填する。この混合物を、摩砕材９８０ｇを使用して、６４時間摩砕して顔料／バインダー比が０．５で顔料１６％、固形分４８％を含有するミルベースを製造する。

アルミニウムベース

アルミニウムペースト（SPARKLE SILVER 5242-AR, SILVERLINE社製品）４０５ｇを、アクリル分散樹脂３１５ｇおよびアクリル樹脂１８０ｇと共に１クォート缶内において、エヤーミキサーを使用して低乃至中速度で、塊がなくなるまで（１乃至２時間）混合してアル

ミニウムベースを製造する。
メタリッククリアー溶液
非水性分散樹脂（１３５３ｇ），メラミン樹脂（７８６．２ｇ）、キシレン（１４４．６ｇ），紫外線遮断剤溶液（６５．６ｇ），アクリロウレタン樹脂（４７１．６ｇ）を、この順序で順次加え、エヤーミキサーを用いて１５分間よく混合する。酸触媒のプレミックス溶液８９．０ｇとメタノール９０．０ｇとを、混合を続けながら添加する。
メタリック塗料調合物
顔料分散物３５．５ｇ，アルミニウムベース５．１ｇ，非水性分散樹脂５．３ｇ，メタリッククリアー溶液５４．１ｇを混合して、顔料／バインダー比が０．１５である顔料７．１％と固形分５４．４％とからなる下塗り塗料を調製する。
灰色アクリルプライマーで処理したアルミニウムパネルに、乾燥膜厚ベースで１５乃至２０ミクロンの塗膜厚さになるように、上記の下塗り塗料を２回スプレー塗布した。２回のスプレーの間に室温において９０秒のフラッシュの間隔をおいた。３分間のフラッシュ時間経過後、乾燥膜厚ベースで３７乃至５０ミクロンの塗膜厚さになるようにアクリルクリアー上塗り塗料を２回スプレー塗布した（２回のスプレー塗布の間に９０秒のフラッシュ）。パネルを室温において１０分間乾燥したあと、１２０℃において３０分間焼き付けた。
すばらしいツー・トーン効果を示し、耐光堅牢性の良好な魅力あるオレンジ色のコーティングを得た。実施例５の顔料の代わりに実施例６（ａ）－（ｃ），８（ａ）－（ｄ），９，１０（ａ）－（ｄ），１１（ａ）－（ｄ）の顔料を使用した場合にも同様なコーティングを得た。
【００３４】
実施例１３
顔料分散物
セラミック摩砕材１３００ｇを含む１００ml容のアトライターに、実施例５の顔料組成物４５．５ｇ，アクリル樹脂４５．５ｇおよび脱イオン水２５９．０ｇを装填する。この調合物を５００rpm の速度で２０時間撹拌して、顔料／バインダー比が０．５で顔料１３％、固形分２６％を含有する顔料分散物を製造する。
アルミニウムベース
アルミニウムペースト４０．０ｇ，メラミン樹脂１０．０ｇおよびブチルセロソルブの５０．０ｇを、塊がなくなるまで混合する。
下塗り塗料調合物
顔料分散物４６．３ｇ，アルミニウムベース４．３ｇ、およびバランス・クリヤー(balancing clear) ５６．７ｇと補償クリヤー(compensation clear)（これはアクリル樹脂とメラミン樹脂との混合物である）４５．８ｇとの組み合わせを混合して下塗り塗料を調製する。この調合物は顔料／バインダー比０．２５に相当する。
灰色アクリルプライマーで前処理したアルミニウムパネルに、適当な隠ぺいレベルまで上記下塗り塗料をスプレー塗布した。この下塗りを３０分間自然乾燥し、そして次にクリヤーコートを塗布する前に１０６℃において１５分間乾燥した。このあと、クリヤーコートを２回塗布し、６０分間自然乾燥した後、１２２℃において３０分間焼き付けた。
すばらしいツー・トーン効果、高度の光沢および鮮明度光沢（鮮映性）を示す魅力的な濃色を有するコーティングを得た。実施例５の顔料の代わりに実施例６（ａ）－（ｃ），８（ａ）－（ｄ），９，１０（ａ）－（ｄ），１１（ａ）－（ｄ）の顔料を使用した場合にも同様なコーティングが得られた。
上記実施例のほかに、本発明にしたがって、これら実施例の各種の変更が可能である。

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 シバクマー バサリンガッパ ヘンディ
アメリカ合衆国, １９７０２ デラウェア, ニューアーク, チェインブリー コート ３
(72)発明者 リンドセイ キルマリー
アメリカ合衆国, １９８０８ デラウェア, ウィルミントン, ドーラル ドライヴ ５４７５
(72)発明者 エドワード イフレイム ジャフェ
アメリカ合衆国, １９８０３ デラウェア, ウィルミントン, ペニー レーン コート ６

審査官 関 美祝

(56)参考文献 特開昭６３－２０１１８９（ＪＰ，Ａ）
特開昭６３－０２３９６９（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C09B 67/22