(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl.[6]
C07D 487/04

(45) 공고일자 2003년07월12일
(11) 등록번호 10-0378930
(24) 등록일자 2003년03월24일

(21) 출원번호 10-1995-0017747
(22) 출원일자 1995년06월28일

(65) 공개번호 특1996-0000888
(43) 공개일자 1996년01월25일

(30) 우선권주장 2076/94-1 1994년06월29일 스위스(CH)

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

(72) 발명자 하오지밍
스위스연방1723마를리루트뒤센트르19

아불이크발
스위스연방1732아르콘시엘라데이202

프리쯔헤렌
스위스연방3186뒤딘겐차쎄랄스트라쎄3

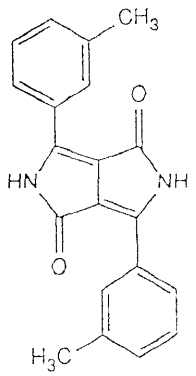
(74) 대리인 장수길
장수길

심사관 : 강춘원

(54) 디케토피롤로피롤안료의2종의신규결정변태

요약

본 발명은 하기 일반식(I)의 디케토피롤로피롤의 β-변태 및 τ-변태에 관한 것이다. β-변태 및 τ-변태는 모두 고분자량 유기 물질을 착색하기 위한 안료로서 적합하다. τ-변태에 비해 β-변태는 황적색으로 이동된 색조를 나타내고 τ-변태는 밝은 오렌지색 착색물을 생성한다.



(I)

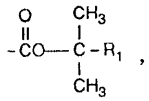
명세서

발명의 상세한 설명

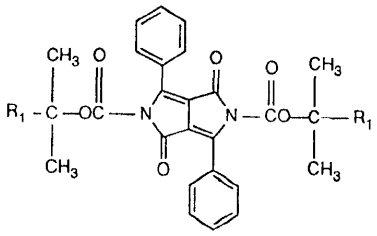
발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

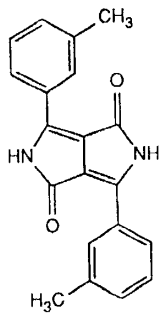
본 발명은 1,4-디케토-3,6-비스(3-메틸페닐)피롤로[3,4-c]피롤의 2종의 신규 결정 변태(β 및 τ), 이들의 제조 방법 및 이 신규 물질들의 안료로서의 용도에 관한 것이다.
상이한 종류의 유기 안료들 중 다수의 대표적인 것들은 다정형(polymorphous)이라고 일반적으로 알려져 있다. 이러한 안료들은 화학 조성이 동일하다 하더라도 2종 이상의 결정 변태로 나타난다. 프탈로시아닌, 퀴나크리돈 및 일부 아조 안료의 경우가 특히 그러하다[예: 헤르브스트(W.Herbst) 및 훈게르(K. Hunger)의 문헌(Industrial 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_1 은 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 처리 또는 열 치리에 의해 상술한 바와 같이 (N-비치환) 안료를 재형성하는 경우 지 금까지 알려져 있던 변태가 아닌 새로운 결정 변태가 얻어진다는 사실이 밝혀졌다.



화학 처리, 즉 산의 존재하에 비양성자성 유기 용매 중에서 80 내지 120 ℃로 가열하여 얻은 신규 변태(이하, β-변해라 칭함) 및 열 처리, 즉 200 내지 350 ℃로 건식 가열함으로써 얻은 신규 변태(이하, τ-변태라 칭함)는 상이한 특이적 X-선회절 패턴을 갖는다는 점에서 서로 다르며 공지된 변태(이하, a-변태라 칭함)와도 다르다. 또한, 기재에 따라 다른 특정 온도로 가열될 때 다시 a-변태로 전환되는 β-변태는 α-변태에 비해 황적색으로 이동된 색조(shade)를 나타내는 반면, 열에 안정한 τ-변태는 밝은 오렌지색 색조를 갖는 것을 특징으로 한다.
완전한 X-선 회절 패턴은 지이멘스(Siemens) D500 ? X-선 회절계(CuK $_a$ 선)를 사용하여 통상의 방법으로 측정한다.
공지된 α-변태의 X-선 회절 패턴은 다음과 같은 회절선을 갖는 것을 특징으 로 한다.

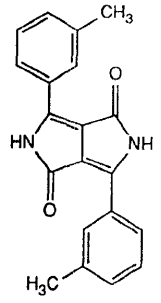
결정면간 거리 (d값, Å)	이중 입사각 (2θ)	상대 강도
13.7152	6.44	100
5.5783	15.88	46
5.1540	17.19	8
4.9920	17.75	10
4.7200	18.79	12
4.5354	19.56	30
4.3219	20.53	9
4.0783	21.77	23
3.6239	24.55	26
3.5186	25.29	22
3.3036	26.97	96

본 발명은,
a) 그의 X-선 회절 패턴이 하기 회절선을 갖는 것을 특징으로 하는 하기 일반식 (1) 의 디케토피롤로피롤의 β-변태, 및

결정면간 거리 (d값, Å)	이중 입사각 (2θ)	상대 강도
13.7172	6.44	100
5.4273	16.32	44
4.7045	18.85	18
4.5517	19.49	31
4.3463	20.42	22
4.1056	21.63	11
3.4241	26.00	70
3.2844	27.13	31
3.0960	28.81	16
3.0625	29.14	18

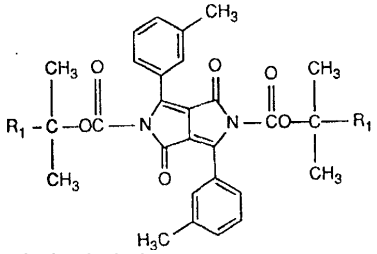
b) 그의 X 선 회절 패턴이 하기 회절선을 갖는 것을 특징으로 하는 하기 일반식 (1)의 디케토피롤로피롤의 τ-변태에 관한 것이다.

결정면간 거리 (d값, Å)	이중 입사각 (2θ)	상대 강도
11.1386	7.93	100
6.9644	12.70	19
4.6733	18.98	10
4.3887	20.22	12
4.0033	22.19	19
3.6052	24.67	84
3.3749	26.39	12
3.2335	27.56	49
2.9053	30.75	13



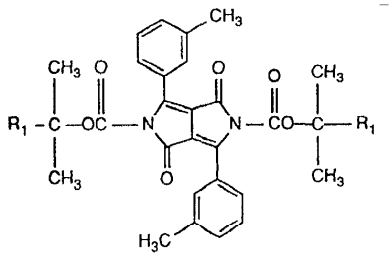
(I)

τ-변태가 바람직하다.
신규 β-변태는 하기 일반식 (II)의 가용성 디케토피롤로피롤을 유기 용매에 용해시키고, 이 용액을 산의 존재하에 80 내지 120 ℃의 온도로 가열하고, 이어서 냉각한 후 침전된 생성물을 통상의 방법으로 단리시킴으로써 제조된다.



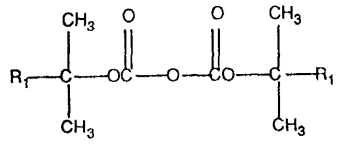
(II),

상기 식에서, R_1 은 C_1-C_6 알킬이다.
C_1-C_6 알킬인 R_1 은, 예를 들면 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, t-부틸, n-아밀 또는 헥실이다.
R_1 은 바람직하게는 에틸, 특히 메틸이다.
일반식 (II)의 용해된 디케토피롤로피롤은 유리하게는 산의 존재하에 용매에 따라 5 내지 60분간 환류 처리하며, 이어서 이 혼합물을 유리하게는 10 내지 30 ℃로 냉각한다.
사용가능한 용매는, 예를 들면 디메틸포름아미드, 테트라히드로푸란, 에틸렌 글리콜, 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 도데칸, 톨루엔, 크실렌, 아세틸아세톤, 디메틸 술폭시드 또는 이들의 혼합물과 같은 불황성 비양성자성 유기 용매이다. 디메틸 술폭시드, 아세틸아세톤, 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 특히 디메틸포름아미드가 바람직하다.
적합한 산은 무기산 및 유기산, 예를 들면 염산, 광산, 톨루엔술폰산 및 트리플루오로아세트산이다. 4-톨루엔술폰산이 바람직하다. 산은 일반식 (II)의 디케 토피롤로피롤 1몰당 8 내지 30몰, 바람직하게는 15 내지 20몰의 양으로 사용하는 것이 유리하다. 산은 안료염 현탁액을 첨가하기 전 또는 후에 또는 안료염 현탁액과 함께 첨가할 수 있으며, 바람직하게는 안료 염 현탁액을 첨가하기 전에 또는 안료염 현탁액과 함께 첨가한다.
4-톨루엔술폰산은 디케토피롤로피롤을 기준으로 15 내지 20몰의 양으로 N,N-디메틸포름아미드 중에서 100 내지 105 ℃에서 15 내지 20분간 사용하는 것이 바람직하다.
신규 τ-변태는 하기 일반식 (II)의 디케토피롤로피롤을 200 내지 350 ℃의 온도에서 10분 내지 10시간 동안 가열함으로써 제조된다.

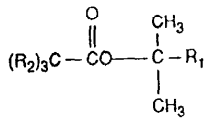


(II),

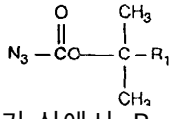
상기 식에서, R_1 은 C_1-C_6 알킬이다.
일반식 (II)의 디케토피롤로피롤은 바람직하게는 분말 형태로 220 내지 260℃에서 30분 내지 2시간 동안 가열된다.
일반식 (II)의 디케토피롤로피롤은 일반적으로 공지된 방법과 유사한 방법, 예를 들면 일반식 (I)의 디케토피롤로피롤을 비양성자성 유기 용매 중에서 촉매로서 염기의 존재하에 0 내지 400 ℃의 온도로 2 내지 80시간 동안 하기 일반식 (III) 의 디카르보네이트 또는 하기 일반식 (IV)의 트리할로아세트산 에스테르 또는 하기 일반식 (V)의 아지드와 반응시켜서 얻을 수 있다.



(III),



(IV),



(V),

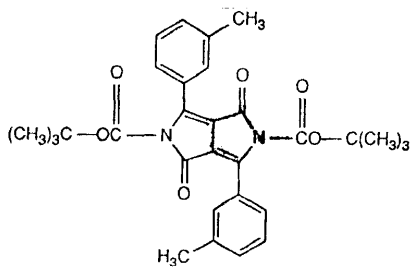
상기 식에서, R_2 는 염소, 불소 또는 브롬이고, R_1 은 상기에서 정의한 바와 같다.
일반식 (III)의 디카르보네이트, 일반식 (IV)의 트리할로아세트산 에스테르 또는 일반식 (V)의 아지드는 유리하게는 2 내지 10 배 과량으로 사용한다.

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; 에틸 렌글리콜 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-메틸 피롤리돈과 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 20중량부로 사용하는 것이 유리하다.
촉매로서 적합한 염기의 예로는, 리튬, 나트륨 또는 칼륨과 같은 알칼리 금속자체 및 이들의 수산화물 또는 탄산염; 리튬아미드, 나트륨아미드 또는 칼륨아미드와 같은 알칼리 금속 아미드; 수소화리튬, 수소화나트륨 또는 수소화칼륨과 같은 알킬리 금속 수소화물; 특히 탄소 원자수 1 내지 10의 1급, 2급 또는 3급 지방족 알코올로부터 얻어진 알칼리 토금속 또는 알칼리 금속 알코올레이트(예 리튬, 나트륨 또는 칼륨 메틸레이트, 에틸레이트, n-프로필레이트, 이소프로필레이트, n-부틸레이트, sec-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 트리에틴아민과 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- 및 τ-디케토피롤로피롤은 또한, 예를 들어 미합중국 특허 제 4,415,685호 및 동 제4,579,949호에서 이들의 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. 반면, τ-디케토피롤로피롤은 매우 안정하며, 예를 들어 폴리올레핀 및 폴리에스테르와 같이 매우 높은 포화도를 갖는 고분자량 물질에도 매우 적합하게 사용된다.
또한, 본 발명에 따른 β- 및 τ-디케토피롤로피롤은 다수의 다른 안료와 마찬가지로, 코팅계에서 이들의 특성을 개선시키기 위해 공지 방법에 의해 표면 처리하는 것이 또한 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 내지 오렌지색 매스색조의 착색물을 제조하기 위한 양호한 특성을 나타낸다. 사용 가능한 응집방지제의 예로는 2-프탈이미도메틸퀴나크리돈, 퀴나크리돈술폰산 및 다른 유사한 유도체들이 있다. 특정계에서는 중합체 분산제를 첨가함으 로써 안료의 특성을 더욱 개선시킬 수 있다.
본 발명에 따른 β- 및 τ-디케토피롤로피롤은 착색하고자 하는 고분자량 유기 물질을 기준으로 0.01 내지 30 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 10 중량%의 양으로 사용되며, 유리하게는 β-디케토피롤로피롤의 경우 20 내지 180 ℃에서, τ-디케토피롤로피롤의 경우 20 내지 300 ℃의 온도에서 상기 유기 물질에 혼입된다.
본 발명에 따른 β- 및 τ-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 폴리염화비닐, 폴리스티렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리에스테르, 페놀 수지, 아미노 수지 및 고무와 같은 합성, 반합성 또는 천연 거대분자 물질을 착색시키는데 사용될 수도 있다. 또다른 사용예로는, 단독으로 또는 다른 유기 또는 무기 안료와 함께, 유리, 실리케이트, 석면, 목재, 셀룰로오즈, 아세틸셀룰로오즈, 폴리아크릴로니트릴, 폴리에스테르, 폴리우레탄 및 폴리염화비닐 섬유 또는 이 섬유들의 혼합물과 같은 천연, 재생 또는 합성 섬유를 착색하는 것이다. 얻어진 도료, 인쇄물 또는 플라스틱의 착색물은 황적색 내지 오렌지색, 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 고점 도, 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, 건조오일, 도료, 플라스틱 또는 고무 중에서 교반, 압연, 혼련 또는 분쇄에 의해 도입 될 수도 있다. 마지막으로, 안료를 유기 또는 무기 물질, 과립, 섬유성 물질, 분말 및 다른 안료와 함께 혼합 가공하여 조성물로 얻을 수도 있다.
하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것이다.

실시예 1a : 가용성 디케토피롤로피롤의 제조

a) 디-t-부틸 디카르보네이트 15.2 g을 테트라히드로푸란(분자체 위에서 건조시킴) 350 ml 중의 1,4-디케토-3,6-디-(3-메틸페닐)피롤로[3,4-c]피롤 10.0 g과 4-디메틸아미노리리딘 1.0 g의 혼합물에 첨가하였다. 얻어진 오렌지색 현탁액을 대기중의 수분을 제거시킨 채 실온에서 20시간 동안 교반하였다. 이어서, 용매를 감압하에 증류시켰다. 갈색 잔류물을 물, 이어서 메탄올로 세척하고, 실온에서 진공중에 건조시켜 하기 일반식의 밝은 노란색 생성물 14.1

g(이론치의 86.5 %)을 수득 하였다.



분석:	C	H	N
이론치:	69.75 %	6.24 %	5.42 %
측정치:	69.82 %	6.40 %	5.47 %

b) 4-톨루엔술폰산 7.4 g을 N,N-디메틸포름아미드 75 ml 중의 상기 a) 생성물 1.0 g의 용액에 첨가하였다. 이 혼합물을 100 ℃로 가열하고, 이 온도에서 15분간 교반한 후, 얼음 욕조 중에서 20 ℃로 급냉시켰다. 침전된 안료를 여과하고 메탄올, 이어서 물로 세척하고, 60 ℃에서 진공 중에 건조시켜 적색 분말 0.43 g을 얻었다.

분석:	C	H	N
이론치:	75.93 %	5.10 %	8.86 %
측정치:	75.91 %	5.14 %	8.69 %

X-선 회절 패턴은 하기 회절선을 갖는 것을 특징으로 한다.

결정면간 거리 (d값, Å)	이중 입사각 (2θ)	상대 강도
13.7172	6.44	100
5.4273	16.32	44
4.7045	18.85	18
4.5517	19.49	31
4.3463	20.42	22
4.1056	21.63	11
3.4241	26.00	70
3.2844	27.13	31
3.0960	28.81	16
3.0625	29.14	18

실시예 2

실시예 1a에서 얻은 생성물 2.3 g을 결정화 접시에 담은 후 240 ℃로 예열시킨 오븐에 넣고 이 온도에서 1시간 동안 방치하였다. 이어서, 생성물을 실온으로 냉각시켜서 오렌지색 분말 1.3 g을 얻었으며, 이것을 PVC에 혼입시켰을 때 밝은 오렌지색 착색물이 얻어졌다.

분석:	C	H	N
이론치:	75.93 %	5.10 %	8.86 %
측정치:	75.75 %	5.09 %	8.86 %

X-선 회절 패턴은 하기 회절선을 갖는 것을 특징으로 한다.

결정면간 거리 (d값, Å)	이중 입사각 (2θ)	상대 강도
11.1386	7.93	100
6.9644	12.70	19
4.6733	18.98	10
4.3887	20.22	12
4.0033	22.19	19
3.6052	24.67	84
3.3749	26.39	12
3.2335	27.56	49
2.9053	30.75	13

실시예 3

실시예 1b와 동일한 방법으로 제조한 안료 7.5 g, 및

셀룰로오즈 아세토부티레이트 ®CAB 531.1	41.00 g
(부탄올:크실렌 2:1 중 20 %, 이스트만 케미칼(Eastman Chem.))	
지르코늄 옥토에이트	1 50 g
®솔베소(SOLVESSO) 150	18.50 g
부틸 아세테이트	21.50 g, 및
크실렌	17.50 g

을 포함하는 CAB 용액 98.9 g, 폴리에스테르 수지 ? 다이나폴(DINAPOL) H700(다이나미트 노벨(Dynamit Nobel)) 36.50 g, 멜라민 수지 ? 마프레날(MAPRENAL) MF650(헥스트(Hoechst)) 4.60 g 및 분산제 ? 디스퍼비와이케이(DISPERBYK) 160 (비와이케이 케미(Byk Chemie)) 2.50 g을 진탕기를 사용하여 90 분간 함께 분산시켰다(전체 도료150 g, 안료 5 %).

하도 마감재용으로 상기와 같은 방법으로 얻은 매스색조 도료 27.69 g을,

®실버라인(SILBERLINE) SS 3334AR, 60 %	12.65 g
(실버라인사(Silberline Ltd.))	
CAB 용액(상기 조성)	56.33 g
폴리에스테르 수지 ®다이나폴 H700	20.81 g
멜라민 수지 ®마프레날 MF650	2.60 g, 및
®솔베소 150*	7 59 g

*: ESSO의 방향족 용매

을 포함하는 A1 원액(농도: 8 %) 17.31 g과 혼합하고, 이 혼합물을 알루미늄 패널에 분무 도포시켰다(습윤 피막 두께 약 20 μm). 실온에서 30분간 증발시킨 후,

아크릴 수지 ®우라크론(URACRON) 2263 XB,	29.60 g
(크실렌/부탄올 중 50 %, 켐. 패브릭 쉬웨이저할레(Chem. Fabrik Schweizerhalle))	
멜라민 수지 ®시멜(CYMEL) 327,	5.80 g,
(이소부탄올 중 90 %)	
부틸글리콜 아세테이트	2.75 g
크실렌	5.70 g
n-부탄올	1.65 g
실리콘 오일(크실렌 중 1 %)	0.50 g
광 안정화제 ®티누빈(TINUVIN) 900	3.00 g, 및

(크실렌 중 10 %, 시바)

광 안정화제 (10)티누빈 292 1.00 g

(크실렌 중 10 %, 시바)

를 포함하는 열경화성 아크릴 바니쉬를 상도 마감재로 분무 도포하였다(피막 두께 약 50 μm). 실온에서 추가로 30분간 증발시킨 후 코팅을 130 ℃에서 30분간 베이킹하였다.

실시예 4

실시예 1b에서 제조한 안료 0.6 g을 폴리염화비닐 67 g, 디옥틸 프탈레이트 33 g, 디부틸주석 디라우레이트 2 g 및 이산화티탄 2 g과 함께 혼합하고, 이 혼합물을 롤러 밀에서 160 ℃로 15분간 가공하여 박막 시이트를 얻었다. 이러한 방법으로 제조한 적색 PVC 시이트는 양호한 견뢰도 특성을 갖는 것을 특징으로 한다.

실시예 5

실시예 3에서 사용한 안료 대신 실시예 2에 따라 제조한 안료를 동량으로 사용하고 실시예 3에 따라 가공하여, 우수한 견뢰도 특성을 갖는 채색도가 높은 오렌시색 도료를 얻었다.

실시예 6

실시예 4에서 사용한 안료 대신 실시예 2에 따라 제조한 안료를 동량으로 사용하고 실시예 4에 따라 가공하여, 우수한 견뢰도 특성을 갖는 PVC 중의 채색도가 높은 오렌지색 착색물을 얻었다.

(57) 청구의 범위

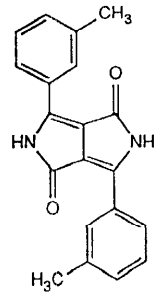
청구항 1.

a) 그의 X-선 회절 패턴이 다음과 같은 회절선을 갖는 것을 특징으로 하는 하기 일반식 (I)이 디케토피롤로피롤의 β-변태, 또는

결정면간 거리 (d값, Å)	이중 입사각 (2θ)	상대 강도
13.7172	6.44	100
5.4273	16.32	44
4.7045	18.85	18
4.5517	19.49	31
4.3463	20.42	22
4.1056	21.63	11
3.4241	26.00	70
3.2844	27.13	31
3.0960	28.81	16
3.0625	29.14	18

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

결정면간 거리 (d값, Å)	이중 입사각 (2θ)	상대 강도
11.1386	7.93	100
6.9644	12.70	19
4.6733	18.98	10
4.3887	20.22	12
4.0033	22.19	19
3.6052	24.67	84
3.3749	26.39	12
3.2335	27.56	49
2.9053	30.75	13



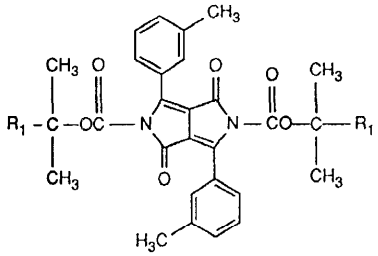
(I)

청구항 2.

제1항에 있어서, τ-변태인 디케토피롤로피롤.

청구항 3.

하기 일반식 (II)의 가용성 디케토피롤로피롤을 유기 용매 중에 용해시키고, 이 용액을 산의 존재하에 80 내지 120 ℃의 온도로 가열하고, 이어서 냉각한 후 침전된 생성물을 통상의 방법으로 단리시키는 것을 포함함을 특징으로 하는 제1항에 따른 일반식 (I)의 디케토피롤로피롤의 β-변태의 제조 방법.



(II),

상기 식에서, R_1은 C_1-C_6 알킬이다.

청구항 4.

제3항에 있어서, R_1이 에틸 또는 메틸인 일반식 (II)의 화합물이 사용되는 방법.

청구항 5.

제3항에 있어서, 일반식 (II)의 디케토피롤로피롤을 5 내지 60분간 환류 처리 한 후, 혼합물을 10 내지 30 ℃로 냉각시키는 방법.

청구항 6.

제3항에 있어서, 사용되는 용매가 디메틸술폭시드, 아세틸아세톤, 에틸렌글리콜 모노메틸 에테르 또는 디메틸포름아미드인 방법.

청구항 7.

제3항에 있어서, 사용된 산이 4-톨루엔술폰산인 방법.

청구항 8.

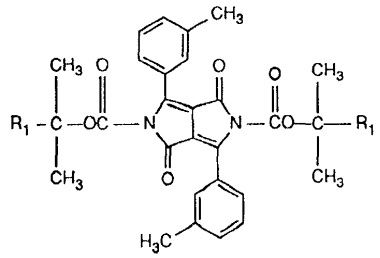
제3항에 있어서, 상기 산이 일반식 (II)의 디케토피롤로피롤 1몰당 8 내지 30 몰의 양으로 사용되는 방법.

청구항 9.

제3항에 있어서, 일반식 (II)의 디케토피롤로피롤이 디메틸포름아미드 중에서 100 내지 105 ℃에서 15 내지 20분간 디케토피롤로피롤을 기준으로 15 내지 20몰의 4-톨루엔술폰산으로 처리되는 방법.

청구항 10.

하기 일반식 (II)의 디케토피롤로피롤을 200 내지 350 ℃의 온도로 10분 내지 10시간 동안 가열하는 것을 포함함을 특징으로 하는 제l항에 따른 일반식 (I)의 디케토피롤로피롤의 τ-변태의 제조 방법.



(II),

상기 식에서, R_1은 C_1-C_6 알킬이다.

청구항 11.

제10항에 있어서, 일반식 (II)의 디케토피롤로피롤이 분말 형태로 220 내지 260 ℃에서 30분 내지 2시간 동안 가열되는 방법.

청구항 12.

제1항에 따른 디케토피롤로피롤을 포함함을 특징으로 하는 고분자량 유기 물질.

청구항 13.

제12항에 있어서, 제1항에 따른 디케토피롤로피롤의 τ-변태를 포함함을 특징으로 하는 고분자량 유기 물질.