(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl. [7]
C09B 67/22

(45) 공고일자 2003년03월19일
(11) 등록번호 10-0359419
(24) 등록일자 2002년10월21일

(21) 출원번호 10-1994-0023132
(22) 출원일자 1994년09월14일

(65) 공개번호 특1995-0008635
(43) 공개일자 1995년04월19일

(30) 우선권주장 08/122.025 1993년09월15일 미국(US)

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

(72) 발명자 쉬바쿠마르비.헨디
미합중국19702델라웨어주뉴아크캄블리코트3
에드워드이.자페
미합중국19803델라웨어주윌밍톤페니레인코트6

(74) 대리인 주성민

심사관 : 조희원

(54) 퀴나크리돈고용체안료의제조방법

요약

본 발명은 안료 퀸아크리돈 고용체의 일반적인 직접 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명의 방법은 디히드로퀸아크리돈 혼합물, 알칼리 금속 수산화물, 수혼화성 유기 용매, 물 및 유효량의 산화제와 입자 성장 억제제를 함유하는 반응 혼합물을 가열함으로써 디히드로퀸아크리돈의 혼합물을 직접 안료 퀸아크리돈 고용체로 산화시키는 것으로 이루어진다. 또한, 본 발명은 α-퀸아크리돈 안료의 직접 합성에 유용한 유사 방법을 개시한다. 본 발명의 방버버에 의해 제조된 안료는 유용한 안료로 되기 위하여 추가로 입자 크기를 감소시키는 후처리가 필요하지 않다.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

퀴나크리돈계 안료 및 그들의 안료 특성은 공지되어 있다. 퀴나크리돈 안료는 모(母) 화합물인 퀴나크리돈 및 다양한 이치환된 퀴나크리돈을 포함한다.

또한, 수종의 퀴나크리돈의 조합으로 이루어진 고용체 안료의 개선된 광화학적 안전성 및 열안정성이 공지되어 있다. 본 명세서에 참고 문헌으로 인용된 미국특허 제US 3,160,510호에는 고용체의 현상, 그들의 X-선 회절 패턴, 및 제조 방법이 개시되어 있다.

대응하는 디히드로퀴나크리돈을 산화시킴으로써 비치환 또는 치환된 퀴나크리돈 안료를 제조할 수 있다는 것은 안료업계에서 공지되어 있다. 조 퀴나크리돈으로서 공지된 이러한 산화 생성물은 그의 큰 입경 때문에 일반적으로 안료로 사용하기에 부적합하다. 조 생성물은 입경, 입자 형태, 다형상(Polymorphic Phase) 및 착색력 등의 필수 안료 특성을 발현시키기 위해서 더 가공하여야만 한다.

조 퀴나크리돈은 통상적으로 대량의 무기염과 함께 조 퀴나크리돈을 분쇄하고 이어서 얻어진 분쇄 분말을 추출하거나, 또는 안료를 대량의 진한 황산에 용해시키고 이 용액을 물에 침기시킴(산 페이스팅)으로써 안료 형태로 전환된다. 이들 다단계 공정은 일반적으로 승온의 산성 환경하에서 수행되는 다양한 조작을 필요로 하므로, 보다 간단하고 보다 경제적인 안료 퀴나크리돈의 제조 방법이 매우 요망되고 있다.

안료 퀴나크리돈 고용체는 또한 일반적으로 번거로운 다단계 공정에 의하여 제조된다. 그 한 방법에서는 진한 황산 중에 조 성분들을 용해시키고, 이어서 고용체를 고난류(高亂流) 상태의 수중에 침지시켜서 침전시키고, 이어서 승온에서 숙성시키는 것을 포함한다. 안료 퀴나크리돈 고용체는 또한 다양한 분쇄 공정에 의해 제조되어 왔다.

본 발명은 고용체를 형성할 수 있는 퀴나크리돈인 혼합된 디히드로퀴나크리돈을 직접 안료 조성물을 제조하기에 충분한 양의 입자 성장 억제제가 존재하는 상태에서 동시에 공산화(co-oxidation)시킴으로써, 추가로 입경을 감소시키기 위해 후처리할 필요없이 직접 안료 퀴나크리돈 고용체를 제조할 수 있다는 발견에 기초한 것이다. 이 발견은, 입자 성장 억제제가 부재하지 않는 상태에서 산화시키거나 디히드로퀴나크리돈을 동시에 공산화시키지 않는 경우에는 고용제가 형성되지 않는다는 사실에 비추어 볼 때 놀라운 것이다.

본 발명의 방법은 다양한 안료 퀴나크리돈 고용체를 직접 간단하고 매우 경제적이며 생태학적으로 유리하게 제조하는 방법을 제공한다. 또한 본 발명의 방법에 의해 사용된 접근 방식에 따르면, 현행의 안료 퀴나크리돈 고용체의 제조에 사용되는 다단계로 이루어진 번거로운 과정을 생략할 수 있다.

본 발명의 또다른 면은 충분히 염기성인 매질, 예를 들면 비치환 디히드로퀴나크리돈을 r 퀴나크리돈 이외의 다형물(pohymorph)을 산화시키는데 필요한 조건, 또는 이치환 디히드로퀴나크리돈, 특히 2,9-디클로로-6,13-디히드로퀴나크리돈을 산화시키는데 필요한 조건 하에서 산화시키는 경우, 프탈이미도메틸퀴나크리돈 입자 성장 억제제를 1 % 초과량으로 사용하여도 디히드로퀴나크리돈의 산화를 억제하지 않는다는 발견에 관한 것이다. 입자 성장 억제제로서 2-프탈이미도메틸퀴나크리돈의 가수분해 생성물인 o-카르복시벤즈아미도메틸퀴나크리돈을 1 % 초과량으로 사용했을 때, β-디히드로퀴나크리돈에서 r-퀴나크리돈으로의 산화가 억제된다는 것이 미국 특허 제US 4,197,404호로부터 공지되어 있으므로, 본 발명에 따른 반응 조건 하에서 디히드로퀴나크리돈의 대응하는 퀴나크리돈으로의 산화가 안료생성물의 직접 제조에 충분한 양의 프탈이미도메틸퀴나크리돈 입자 성장 억제제에 의해서도 억제되지 않는다는 것은 놀라운 일이다. 이 발견에 의해 프탈이미도메틸퀴나크리돈이 안료 α-뤼나크리돈을 직접 제조 및 안료 퀴나크리돈 고용체의 직접 제조를 위한 입자 성장 억제제로 사용할 수 있게 되었다.

본 발명의 주 목적은 안료 퀴나크리돈 고용체의 개선된 제조 방법을 제공하는 것이다. 일반적으로, 본 발명의 방법은 고용체의 안료 형태를 직접 제조하기 위하여 입자 성장 억제제 존재하에 혼합 디히드로퀴나크리돈을 동시에 공산화시킴으로써 추가로 입경을 감소시키기 위한 후처리가 필요없는 방법에 관한 것이다. 본 발명의 다른 목적은 안료 α-퀴나크리돈의 직접 합성 방법을 제공하는 것이다.

일반적으로, 본 발명의 방법의 안료 생성물은 고용체이다. 그러나, 또한 본 명세서에 개시된 방법에 의하면 고용체가 아닌 퀴나르리돈 안료의 혼합물을 제조할 수도 있다. 안료 조성물의 형태는 제조 공정 조건 및 출발 물질의 혼합비 및 특성에 따라 달라진다.

본 발명의 고용체는 특정 비의 2종 이상의 디히드로퀴나크리돈으로부터 유도된 거의 순수한 퀴나크리돈 고용체를 포함한다. 또한, 포화된 고용체가 형성되는 경우, 퀴나크리돈 중 과량의 1종이 유리된 형태로 또는 고용체와의 조합으로 존재하여 안료 조성물을 형성할 수 있다. 본 발명에서 본 발명의 방법에 의해 제조된 고용체는 고용체 및 고용체의 적어도 한 성분을 과량 함유한 안료 조성물을 포함한다. 상기 안료 조성물은 혼합 디히드로퀴나크리돈을 산화시키는 동안 과량의 퀴나크리돈에 대응하는 디히드로퀴나크리돈이 고용체에 혼합될 수 있는 양보다 과량으로 존재할 때 제조된다. 또한, 일반적으로 안료 고용체의 제조에 관한 논의는 적절한 경우, 고용체 및 고용체의 적어도 한 성분을 과량 함유하는 안료 조성물의 제조에도 적용될 것이다.

본 명세서에서 안료 생성물의 제조 방법을 기술하기 위해 사용된 " 직접" 또는 " 직접적으로" 라는 용어는 안료 생성물의 비표면적이 추가로 입경을 감소시키기 위해 이 안료 생성물을 후처리하지 않고도 안료로 사용하기에 적합하게 하는 범위내에 있음을 의미한다. 따라서. 본 명세서에 개시된 직접 제조 방법에 따르면 입자의 크기를 감소시키기 위한 추가적인 후처리가 필요없다.

본 발명의 방법은 고용체를 형성할 수 있는 퀴나크리돈을 임의의 비로 함유하는 고용체를 직접 개조하기 위해 사용된다. 본 발명의 방법은 비치환 퀴나크리돈 및 적어도 하나의 이치환 퀴나크리돈으로 구성되는 고용체를 제조하는데 특히 유용하다.

6,13-디히드로퀴나크리돈과 2,9-디클로로-6,13-디히드로퀴나크리돈을 다양한 비율도 함유하는 다양한 조성물들은 프탈이미도메틸퀴나크리돈 입자 성장 억제제가 1 중량% 초과량으로 존재하는 상태에서 6,13-디히드로퀴나크리돈의 산화를 억제하지 않고 산화될 수 있다. 따라서, 퀴나크리돈 및 2,9-디클로로퀴나크리돈을 다양한 비율로 함유한 안료 고용체는 추가로 입경을 감소시키기 위한 후처리를 하지 않고도 안료 형태로 제조될 수 있다.

안료 고용체의 결정도는 입자 성장 억제제의 첨가량을 변화시킴으로써 조절될 수 있다. 안료 고용체의 색상은 반응 혼합물 중의 디히드로퀴나크리돈의 비를 변화시킴으로써 조절될 수 있다. 따라서, 본 발명의 방법에 따르면 다양한 안료 고용체가 제조될 수 있다.

비치환 퀴나크리돈과 다양한 이치환 퀴나크리돈의 여러가지 조합으로 이루어진 다양한 안료 고용체 또는 2종 이상의 이치환 퀴나크리돈으로 이루어진 안료 고용체를 개조하기 위하여 동일한 방법이 사용된다. 적어도 하나의 이치환 퀴나크리돈과 조합된 퀴나크리돈을 함유하는 고용체는 안료로서 매우 적합하다. 적합한 이치환 퀴나크리돈에는 4,11-디클로로; 4,11-디플루오로; 4,11-디메틸; 2,9-디메틸; 2,9-디클로로 및 2,9-디플루오로퀴나크리돈이 포함된다. 따라서, 본 발명의 방법은 적어도 2종의 퀴나크리돈, 바람직하게는 비치환 퀴나크리돈 및 적어도 1종의 이치환 퀴나크리돈을 함유하는 안료 고용체의 일반적인 제조 방법을 제공한다.

따라서, 본 발명은 디히드로퀴나크리돈 혼합물, 알칼리 금속 수산화물, 수용성 유기 용매, 물 및 유효량의 산화제와 입자 성장 억제제를 함유하는 반응 혼합물을 가열함으로써 디히드로퀴나크리돈의 혼합물을 안료 퀴나크리돈 고용체로 산화시키는 것으로 이루어지는, 안료 퀴나크리돈 고용체를 직접 제조하기 위한 일반적인 방법에 관한 것이다. 바람직하게는 디히드로퀴나크리돈 혼합물은 6,13-디히드로퀴나크리돈과 적어도 1종의 이치환 디히드로퀴나크리돈을 적당한 비율로 함유할 것이다.

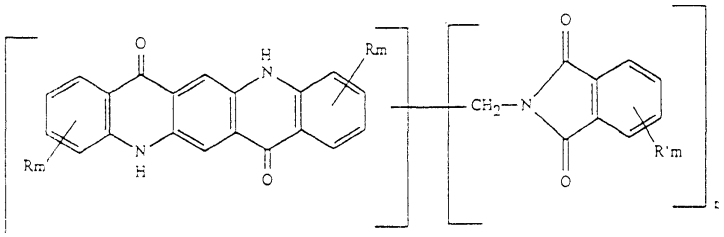
완전한 고용체를 형성하기 위해서는 반응 혼합물 중에 입자 성장 억제제가 존재해야만 한다. 예를 들면, 6,13-디히드로퀴나크리돈 60 % 및 2,9-디클로로-6,13-디히드로퀴나크리돈 40 %를 함유하는 반응 혼합물을 입자 성장 억제제의 존재하에서 산화시키면 다른 공지의 방법에 의해 제조된 퀴나크리돈 및 2,9-디클로로퀴나크리돌 60/40 고용체가 갖는 특유의 고체 화합물 X-선 패턴을 가진 생성물이 얻어진다. 그러나, 입자 성장 억제제가 존재하지 않는 상태에서 동일하게 산화시킨 경우에 얻은 안료는 X-선 회절 패턴으로 알 수 있는 바와 같이 고용체가 아닌 화학적 혼합물이다. 따라서, 고용체의 형성과 그의 안료 특성을 위해서는 입자 성장 억제제가 필수적이다.

또한 혼합 디히드로퀴나크리돈의 동시 공산화가 고용체 또는 고체 화합물의 형성에 필요하다. 예를 들면, 반응 혼합물이 혼합 디히드로퀴나크리돈 대신에 입경이 작은 퀴나크리돈 및 2,9-디클로로-6,13-디히드로퀴나크리돈을 함유하는 경우에는, 산화에 의해 고용체를 얻을 수 없다.

따라서, 본 발명은 유효량의 입자 성장 억제제가 존재하는 상태에서 혼합 디히드로퀴나크리돈을 동시 공산화시킴으로써 퀴나크리돈 안료 고용체을 직접 제조할 수 있다는 발견에 관한 것이다. 입자 성장 억제제의 유효량은 안료로서 사용하기에 적합한 표면적을 가진 입자를 직접 제조하기에 충분한 양이다.

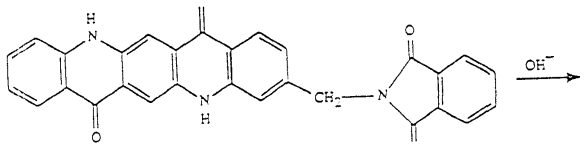
입자 성장 억제제는 본 발명의 산화 반응에 의해 제조된 입자의 성장을 늦추고 궁극적으로 억제하는 화합물이다. 이러한 화합물은 안료업계에 공지되어 있다. 입자 성장 억제제의 작용에 의한 안료 입자의 느린 성장은 가열하는 동안 소립자들이 먼저 생성되어 서서히 숙성될 때 혼합 퀴나크리돈이 서로를 용해할 수 있는 기회를 부여하므로 고용체의 형성을 촉진한다고 믿어진다.

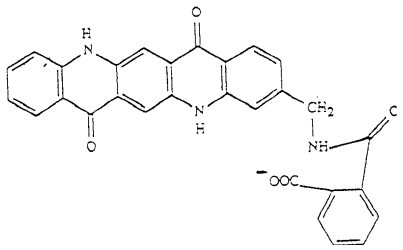
바람직한 입자 성장 억제제는 하기 일반식(I)의 프탈이미도메틸퀴나크리돈 화합물이다.



상기 식 중, R 및 R'은 각각 독립적으로 수소, 할로겐, C_1-C_5-알킬 및 C_1-C_5-알콜시이고, m은 0.1 또는 2이고. n은 1 또는 2이다. 할로겐 치환제는 예를 들면, 불소, 염소 또는 브롬, 특히 염소이다. 알킬 및 알콕시 치환체는 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, sec-부틸, tert-부틸, n-펜틸, 이소펜틸, 네오펜틸, 또는 tert-펜틸이다. R 및 R'이 수소이고 n이 1인 일반식(I)의 화합물이 바람직하다. 2-프탈이미도메틸퀴나크리돈이 특히 바람직한 입자 성장 억제제이다.

또한, 이치환 디히드로퀴나크리돈의 산화에 사용되는 알칼리 반응 조건 하에서, 임의의 프탈이미도메틸퀴나크리돈 입자 성장 억제제는 적어도 부분적으로 가수분해되어 하기 반응식에서 비치환된 경우에 대하여 나타낸 바와 같이 개환 아미드카르복실레이트 음이온으로 될 수 있다:





따라서, 본 발명은 또한 일반식(I)의 프탈이미도메틸퀴나크리돈 입자 성장 억제제의 가수분해 생성물의 존재하에서 혼합 디히드로퀴나크리돈을 산화시키는 것에 관한 것이다. 가수분해 생성물은 일반적으로 일반식(I)의 프탈이미도메틸퀴나크리돈 입자 성장 억제제가 가수분해된 화합물에 해당하는 o-카르복시벤즈아미도메틸퀴나크리돈의 염의 형태를 띠고 있다.

본 발명의 방법에 사용되는 프탈이미도메틸퀴나크리돈 입자 성장 억제제는 공지 방법. 예를 들면, 진한 황산 중에서 퀴나크리돈을 프탈이미드 및 파라포름알데히드와 반응시켜서 제조할 수 있다. 본 명세서에 참고 문헌으로 인용한 미국 특허 제US 3,275,637호에는 프탈이미도메틸퀴나크리돈 입자 성장 억제제의 제조 방법이 개시되어 있다.

목적하는 안료의 입경에 따라서, 디히드로퀴나크리돈 혼합물의 중량을 기준으로 0.1 중량% 정도의 소량 또는 10 중량% 정도의 다량으로 입자 성장 억제제를 사용할 수 있다. 입자 성장 억제제는 10 %를 초과하는 양으로 존재할 수도 있지만, 10 % 초과량은 유용한 목적에 기여하지 못한다. 특히, 안료 고용체를 직접 제조하는데 교과적인 양의 입자 성장 억제제를 사용하는 것이 필수적이다.

다양한 입도(粒度) 및 투명도를 가진 다양한 안료를 제조하기 위해서는 1 % 초과, 예를 들면 1.1 % 내지 약 10 %의 일반식 (I)의 프탈이미도메틸퀴나크리돈 입자 성장 억제제가 필요하다. 고용체 안료를 제조하기 위하여 디히드로퀴나크리돈 혼합물을 산화시키는 동안 도입되는 프탈이미도메틸퀴나크리돈 입자 성장 억제제의 양의 바람직한 범위는 안료 특성을 가진 고용체의 제조에 효과적인 최소량 내지 약 6 중량%, 예를 들면 2 %, 3 % 또는 4 중량% 내지 약 6 중량%, 바람직하게는 약 3 % 또는 4 % 내지 약 6 중량%이다. 가장 유용한 프탈이미도메틸퀴나크리돈 입자 성장 억제제의 양의 범위는 약 5 중량% 이하, 예를 들면 2 % 내지 약 5 % 또는 약 3 % 내지 약 5 % 또는 약 4 % 내지 약 5 중량%이다.

안료 생성물의 표면적은 산화시 존재하는 입자 성장 억제제의 양에 정비례한다. 따라서, 생성물의 표면적은 입자 성장 억제제의 양이 증가함에 따라 증가할 것이다.

안료로서 사용하기에 적합한 고용체를 얻기 위한 표면적은 작게는 15 ㎡/g에서 크게는 90 ㎡/g이다. 표면적의 바람직한 범위는 바람직하게는 약 20 내지 약 90 ㎡/g, 가장 바람직하게는 약 30 내지 약 70 ㎡/g이다. 표면적은 질소 흡착법 또는 다른 적합한 방법에 의해 측정한다.

디히드로퀴나크리돈 혼합물의 안료 고용체로의 산화는 2종 이상의 디히드로퀴나크리돈, 물, 수용성 유기 용매 및 알칼리 금속 수산화물을 함유한 슬러리를 교반함으로서 편리하게 이뤄져서 반응 혼합물을 형성한다. 반응 혼합물은 혼합물 중에서 모든 디히드로퀴나크리돈의 디-알칼리 금속염을 형성하기에 충분할 만큼 염기성이어야만 한다. 디히드로퀴나크리돈의 알칼리 금속염을 형성한 후에 혼합물에 산화제를 첨가한다. 이어서, 반응 혼합물을 가열한다. 본 발명의 방법에 따라서, 반응 혼합물은 입자 성장 억제제, 바람직하게는 일반식(I)의 프탈이미도메틸퀴나크리돈을 함유할 것이다. 따라서, 본 발명은 디히드로퀴나크리돈 혼합물, 수혼화성 유기 용매 알칼리 금속 수산화물, 물 및 유효량의 산화제와 입자 성장 억제제, 바람직하게는 프랄이미도메틸퀴나크리돈 입자 성장 억제제를 함유하는 반응 혼합물을 가열함으로써 디

히드로퀴나크리돈 혼합물을 대응하는 퀴나크리돈 고용체로 산화시키는 것으로 이루어진 안료 퀴나크리돈 고용체의 직접 제조 방법에 관한 것이다.

입자 성장 억제제는 산화제를 첨가하기 전이라면 어느 시점에 첨가하더라도 효과적으로 작용한다. 통상, 입자 성장 억제제를 디히드로퀴나크리돈과 함께 첨가하는 것이 편리하다.

본 발명에 사용되는 유기 용매는 수혼화성이며 염 형성과 그에 이은 혼합 디히드로퀴나크리돈 염의 목적하는 고용체로의 산화를 촉진하는데 효과적인 모든 용매이다. 바람직하게는, 유기 용매는 수혼화성 알콜, 예를 들면 C_1-C_3 알칸올, 또는 디히드록시 용매, 예를 들면 에틸렌글리콜 및 그들의 모노에테르이다. 메탄올, 에탄올 및 모든 프로판올이 알칸올로 적합하다. 가장 바람직한 유기 용매는 메탄올이다.

유기 용매는 디히드로퀴나크리돈 염의 형성 및 용해화를 촉진하기에 필요한 양으로 존재할 것이다. 일반적으로, 유기 용매는 혼합물 중 디히드로퀴나크리돈 중량의 적어도 3배, 예를 들면 반응 혼합물 중 디히드로퀴나크리돈 1중량부 당 유기 용매 약 3.6 내지 약 4.8 중량부로 존재할 것이다. 물론, 필요한 용매의 양은 여러가지 인자, 예를 들면 특정 용매 중의 디히드로퀴나크리돈의 용해도 및 알칼리 금속 수산화물의 특성에 따라 변화될 것이다.

알칼리 금속 수산화물은 예를 들면 수산화나트륨 또는 수산화칼륨, 바람직하게는 수산화칼륨이다. 알칼리 금속 수산화물은 일반적으로 진한 수용액 형태로 첨가된다. 그러나, 고체 알칼리 금속 수산화물도 또한 반응 혼합물에 첨가하기에 적합하다. 알칼리 금속 수산화물은 적어도 반응 혼합물에 존재하는 모든 디히드로퀴나크리돈의 디-알칼리 금속염을 형성하기에 필요한 양만큼 존재해야만 한다. 일반적으로 반응 혼합물에서 알칼리 금속 수산화물 대 디히크로퀴나크리돈의 몰비는 적어도 약 7:1 또는 그보다 높아서 예를 들면 7:1 내지 25:1, 바람직하게는 8:1 내지 16:1, 가장 바람직하게는 약 9.1 내지 14:1이다. 예를 들면, 반응 혼합물은 통상 디히드로퀴니크리돈 1 중량부 당 45% 수산화칼륨을 약 2.7 내지 약 4.8 중량부로 함유한다.

일반적으로, 반응 혼합물은 혼합 디히드로퀴나크리돈의 알칼리 금속염의 형성을 촉진하고, 반응 혼합물에서 수용성 산화제를 용액 상태로 유지하기에 충분한 양의 물을 함유한다. 일반적으로, 알칼리 금속 수산화물 용액 중에 존재하는 물 이외에 단지 최소량의 물만 첨가한다. 그러나, 알칼리 금속 수산화물이 고체형태로 첨가되는 경우에는 대량을 첨가한다.

주어진 반응 조건 하에서 디히드로퀴나크리돈을 산화시킬 수 있는 모든 산화제를 사용할 수 있다. 산화제는 수용성 화합물이 바람직하다. 예를 들면, 많은 수용성 니트로-치환된 방향족 술폰산 및 카르복실산이 적합한 산화제이다. 산화제는 디히드로퀴나크리돈 화합물 중의 모든 디히드로퀴나크리돈을 완전히 산화시키기에 효과적인 양이 존재해야만 한다.

가장 일반적이고 가장 바람직한 산화제는 m-니트로벤젠술폰산의 수용성 염이고, 가장 바람직하게는 그의 나트륨염이다. m-니트로벤젠술폰산나트륨이 산화제로서 사용되는 경우, 이는 항상 디히드로퀴나크리돈 혼합물 1 중량부 당 0.5 내지 1 중량부의 양으로 존재할 것이다. 바람직한 범위는 디히드로퀴나크리돈 혼합물 1 중량부 당 약 0.5 내지 약 0.75 중량부, 가장 바람직하게는 0.6 중량부이다.

산화제 첨가 후, 혼합물을 일정 시간 동안, 일반적으로 약 2시간 내지 약 8시간 동안 50℃ 내지 환류 온도로 가열한다. 바람직하게는 반응 혼합물을 약 3시간 동안 환류 온도로 가열한다. 과도한 환류 시간은 원치않는 안료 결정의 성장을 초래할 수 있으므로 환류 시간은 중요하다.

산화 반응이 완결된 후의 일반적인 마무리 처리에는 물 또는 메탄올로 반응혼합물을 희석하고, 여과하여 안료 고용체를 단리한 다음, 여백의 pH가 약 8 미만으로 될 때까지 물로 세척하는 단계를 포함한다.

본 발명의 방법에 의해 제조된 안료는 예를 들면 분쇄/마쇄와 그에 이은 유기 용매 처리 또는 산 페이스팅(pasting) 등 공지의 다단계 방법을 사용하여 제조한 대응하는 안료에 비견된다.

반응 혼합물 중의 디히드로퀴나크리돈의 조성은 생성되는 안료 고용체의 색상을 조절한다. 바람직한 조성물은 비치환 디히드로퀴나크리돈 및 적어도 1종의 이치환 디히드로퀴나크리돈을 함유한 반응 혼합물로부터 제조될 것이다.

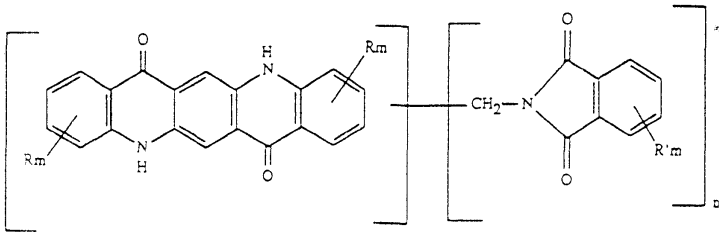
일반적으로 이치환 디히드로퀴나크리돈에 대한 임의의 비의 비치환 디히드로퀴나크리돈이 사용될 수 있다. 실제적인 문제로서, 비치환 디히드로퀴나크리돈은 일반적으로 디히드로퀴나크리돈 혼합물의 약 5 내지 약 70 중량%의 범위 내로 존재하고 이치환 디히드로퀴나크리돈은 일반적으로 디히드로퀴나크리돈 혼합물의 약 30 내지 약 95 중량%의 범위로 존재한다. 디히드로퀴나크리돈 혼합물의 조성은 생성되는 안료 생성물이 고용체인지, 고체 화합물인지, 또는 1종의 퀴나크리돈 성분을 과량 함유하는 안료 조성물인지를 조절한다.

산화 반응시 존재하는 입자 성장 억제제의 농도는 생성되는 안료 생성물의 입경 및(또는) 표면적을 조절한다. 예를 들면, 다양한 농도의 입자 성장 억제제가 존재하는 상태에서 6,13-디히드로퀴나크리돈 10 중량부 및 2,9-디클로로-6,13-디히드로퀴나크리돈 90 중량부를 함유하는 반응 혼합물을 산화시키는 경우, 입경은 입자 성장 억제제의 첨가량에 반비례하는 명백한 경향을 보인다. 따라서, 입자 성장억제제가 3 %, 4 % 및 5 %로 존재하는 상태에서 제조된 안료 생성물은 매스톤(masstone)의 암도 및 투명도의 면에서 입자 성장 억제제가 5 %로 존재하는 상태에서 제조된 가장 어둡고 가장 투명한 안료 생성물과 확연히 구분된다.

고용체의 색상은 반응 혼합물 중의 디히드로퀴나크리돈의 조성에 의해 조절된다. 예를 들면 반응 혼합물의 조성을 10/90 내지 6,13-디히드로퀴나크리돈 20부 및 2,9-디클로로-6,13-디히드로퀴나크리돈 80부로 변화시키면 색상이 보다 노란 색조로 변화된다. 20/80 조성물은 10/90 조성물과 동일한 입자 성장 억제제의 농도와 입경의 관계 및 10/90 조성물과 유사한 매스톤 암도 및 투명도의 경향을 보인다.

고용체는 6,13-디히드로퀴나크리돈 20 %이하, 입자 성장 억제제 3 내지 5 % 및 나머지의 2,9-디클로로-6,13-디히드로퀴나크리돈을 사용하여 제조한다. 상기 방법에 의해서 r-상 2,9-디클로로퀴나크리돈의 것에 대응하는 X-선 회절 패턴을 가진 안료 고용체가 제조된다. 이들 조성물에서, 각 성분들은 주객(主客) 분자(Guest-Host molecule)처럼 보인다. 주(主) 분자는 명백히 r-결정상의 2,9-디클로로퀴나크돈이다. 그러나, 반응 혼합물 중 6,13-디히드로퀴나크리돈 대 2,9-디클로로-6,13-디히드로퀴나크리돈의 비가 45/55 내지 70/30으로 맞추어져 있는 경우, 생성되는 안료는 생성물의 X-선 회절 패턴이 퀴나크리돈 또는 2,9-디클로로퀴나크리돈과 다르므로 고용체일 뿐 아니라 고체 화합물이다. 나머지 범위의 조성물은 고용체와 이 고용체에 1종의 퀴나크리돈을 과량 함유한 안료 조성물로서 동정될 수 있는 X-선 회절 패턴을 보인다. 2,9-디클로로-6,13-디히드로퀴나크리돈과의 조합으로 6,13-디히드로퀴나크리돈을 함유한 반응 혼합물로부터 유도된 안료는 고용체이든, 고체 화합물이든, 또는 고용체 또는 고체 화합물 및 1종의 과량의 퀴나크리돈을 함유한 안료 조성물이든 간에 안료 특성을 가질 것이다. 다른 이치환 디히드로퀴나크리돈이 2,9-디클로로-6,13-디히드로퀴나크리돈 대신 사용되는 경우에도 동일한 경향이 발견된다.

안료 퀴나크리돈 고용체를 직접 제조하기 위한 상기 방법 이외에도, 본 발명은 또한 6,13-디히드로퀴나크리돈, 이에 대한 몰비가 적어도 4:1, 바람직하게는 적어도 8:1인 알칼리 금속 수산화물, 수용성 유기 용매, 물 및 유효량의 산화제, 및 6,13-디히드로퀴나크리돈의 중량을 기준으로 1 중량% 초과량, 예를 들면 2 내지 약 10 중량%인 하기 일반식의 입자 성장 억제제 또는 그의 가수분해 생성물을 함유하는 반응 혼합물을 가열함으로써 6,13-디히드로퀴나크리돈을 안료 α-퀴나크리돈으로 산화시키는 것으로 이루어진 안료 α-퀴나크리돈의 직접 제조 방법에 관한 것이다.



식 중, R 및 R'은 각각 독립적으로 수소, 할로겐, C_1 - C_5 - 알킬 및 C_1 - C_5 - 알콕시이고 m은 0.1 또는 2이고 n은 1 또는 2이다. 안료 α - 퀴나크리돈의 직접 제조에 사용되는 모든 반응 조건은 상기 안료 혼합물의 직접 제조에 사용되는 것과 동일하다.

본 발명의 방법에 의해 제조된 안료는 고분자 유기 물질의 착색용 안료로 사용하기에 적합하다. 본 발명에 따른 생성물로 착색되거나 채색될 수 있는 고분자 유기물질은 예를 들면 셀룰로스 에테르 및 에스테르 (예, 에틸셀룰로스, 니트로셀룰로스, 셀룰로스 아세테이트 또는 셀룰로스 부티레이트), 천연 및 합성 수지 (예,중합 또는 축합 수지, 예를 들면 아미노 수지, 특히 요소 수지 및 멜라민-포름알데히드 수지, 알키드 수지, 페놀 수지, 폴리카르보네이트, 폴리우레탄, 폴리스티렌, 폴리비닐클로라이드, 폴리아미드, 폴리올레핀, 폴리에스테르, ABS, 폴리페닐렌옥사이드, 고무, 카제인, 실리콘 및 실리콘 수지), 또는 이들 서로의 혼합물이다.

상기 고분자 유기 화합물은 단독으로, 플라스틱 물질, 용융물과 같은 혼합물로 또는 방사액, 래커, 페인트 또는 프린트용 잉크의 형태로 존재할 수 있다. 본 발명에 따른 안료는 착색될 고분자 유기 물질의 중량을 기준으로 0.01 내지 30 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 10 중량%로 사용될 수 있다.

고분자 유기 물질은 예를 들면 안료를 원하는 경우에 마스터 배치의 형태로 롤 밀 및 혼합 또는 분쇄 장치를 사용하여 이들 기질 중으로 혼합함으로써 본 발명에 따라 제조된 안료로 착색될 수 있다. 착색된 물질은 공지 방법 예를 들면 카렌더링, 프레싱, 압출, 브러싱, 캐스팅 또는 사출 성형에 의해 원하는 최종적인 형태로 제조된다. 비경성 성형물을 제조하거나 또는 그들의 취성(脆性, brittleness)를 감소시키기 위하여 성형 공정 전에 고분자 화합물에 가소제를 첨가하는 것이 바람직할 수 있다. 적합한 가소제는 예를 들면 인산, 프탈산 또는 세박산의 에스테르이다. 가소제는 본 발명에 따른 고용체를 중합체에 혼합하기 전 또는 후에 첨가할 수 있다. 다른 색조을 얻기 위하여, 본 발명에 따른 안료 외에, 충전제 또는 다른 착색성분, 예를 들면 백색, 유색 또는 흑색 안료를 목적하는 양으로 고분자 유기 물질에 더 첨가하는 것이 가능하다.

본 발명에 따른 방법에 의해 제조한 안료는 특히 폴리비닐클로라이드 및 폴리올레핀, 예를 들면 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌 착색용, 래커 및 페인트, 특히 자동차 마감재 착색용으로 특히 적합하다. 이러한 목적으로 사용되는 경우, 본 발명의 방법에 의해 제조된 안료는 양호한 일반적인 안료 특성, 예를 들면 고분산성, 고착색력 및 고순도, 및 이동, 열, 일광 및 기후에 대한 높은 견뢰도를 갖고 있다.

하기 실시예는 본 발명의 실시태양을 제한하는 것은 아니나 더 설명하기 위한 것이다. 모든 부는 별기(別記)하지 않은 한 중량에 대한 것이다. 본 명세서에서 2-프탈이미도메틸퀴나크리돈 입자 성장 억제제의 모든 백분율은 별기하지 않는 한 본 명세서의 모든 다른 백분율과 마찬가지로 디히드로퀴나크리돈 혼합물의 중량에 대한 중량%이다. X-선 회절 피크의 l/2 높이에서의 폭 β1/2은 임의 단위이며 입자의 상대적 크기를 나타내는 지표로서 사용되고 βl/2가 높을수록 입경이 작다.

실시예 1

온도계, 교반기 및 환류 응축기를 장착한 2 1들이 등근 4목 플라스크에 6,13-디히드로퀴나크리돈 48.0 g(0.153 몰), 2,9-디클로로-6,13-디히드로퀴나크리돈 32.0 g(0.084 몰), 2-프탈이미도메틸퀴나크리돈 4.0 g(5 중량%) 및 메탄올 404 ㎖을 첨가하였다. 이 슬러리에 교반하며 온도를 60℃ 이하로 유지하며 15분간 45 % 수산화칼륨 용액 318.8 g을 가는 스트림으로 첨가하고 이어서 m-니트로벤젠술폰산나트륨 분말 46 g과 그에 이어 물 52㎖을 첨가하였다. 반응 혼합물을 환류 온도에서 3시간 동안 가열하고 이어서 물로 희석하여 포트의 온도를 60 내지 65℃로 만들었다. 생성되는 된 슬러리를 여과하고 여액의 pH가 8미만이고 도전율이 세척수의 110% 미만으로 될 때까지 뜨거운 물로 세척

하였다. 생성 안료를 80℃에서 건조시키긴 X-선 회절 패턴, 6.0 2θ에서 피크의 최대 높이의 l/2에서의 폭 β l/2 및 러브아웃(rubout) 측정에 의해 분석하였다. X-선 회절 패턴에 의하면 생성 안료는 퀴나크리돈 대 2,9-디클로로퀴나크리돈의 비가 60:40인 고체 화합물이었다. 6.0 2θ에서 피크의 βl/2은 0.516이었다. 안료의 러브아웃을 측정한 결과 매우 매혹적인 노낀 색조의 심홍색(深紅色)이었다.

비교예 1a

2-프탈이미도메틸퀴나크리돈을 첨가하지 않은 것을 제외하고 실시예 1의 방법을 반복하였다. 생성 안료는 고용체가 아니었으며 안료 혼합물의 X-선 회절 특성을 나타내었다. 이 안료의 러브아웃을 측정한 결과, 매우 흐리고 매우 약한 색조였다.

실시예 2

조 베타 퀴나크리돈 468 g 및 무수 황산나트륨 82.5 g을 분쇄기에 첨가하였다. L 알(arm)을 분쇄기에 장착하고 직경 0.6 ㎝의 세라믹 분쇄 매질 3.78]를 넣었다. 분쇄기를 500 rpm으로 회전시켰다. 분쇄가 끝난 후, l5분간 회전을 계속하며 분쇄기 하부의 밸브를 열어 분쇄된 분말을 회수하였다.

비교예 2a

온도계, 교반기 및 환류 응축기를 장착한 1]들이 둥근 4목 플라스크에 미리 분쇄한 실시예 2에 따라 제조한 베타-퀴나크리돈 28.24 g(실제 안료 24.0 g), 2,9-디클로로-6,13-디히드로퀴나크리돈 16.0 g, 2-프탈이미도메틸퀴나크리돈 2.0 g(5 중량%) 및 메탄올 202 ㎖을 첨가하였다. 교반하며 온도를 60℃ 이하로 유지하면서 이 슬러리에 45 % 수산화칼륨 용액 159.4 g을 가는 스트림으로 첨가하였다. 상기 혼합물을 50 내지 60℃에서 15분간 동안 교반하고 여기에 이어서 m-니트로벤젠술폰산나트륨 분말 23 g과 그에 이어 물 26 ㎖을 첨가하였다. 반응 혼합물을 환류온도에서 3시간 동안 가열하고 물로 희석하여 포트 온도를 60 내지 65℃로 만들었다. 생성되는 된 슬러리를 여과하고 여액의 pH가 8미만이고 도전율이 세척수의 110 % 미만으로 될 때까지 뜨거운 물로 세척하였다. 생성 안료를 80℃에서 건조시키고 X-선 회절 패턴 및 러브아웃 측정에 의해 분석하였다. 본 실시예에 따라 제조된 안료는 특정적인 60/40 퀴나크리돈 /2.9-디클로로퀴나크리돈 고용체의 x-선 회절 패턴을 나타내지 않는 대신, 고용체 중에는 존재하지 않는 상당량의 베타-퀴나크리돈들을 나타내는 안료의 혼합물인 것으로 밝혀졌다. 안료의 러브아웃 측정에 의하면 어두운 매스톤 및 노란빛의 흐린 색을 나타내었다.

실시예 3

온도계, 교반기 및 환류 응축기를 장착한 1]들이 등근 4목 플라스크에 6,13-디히드로퀴나크리돈 4.0 g(0.0127 몰), 2,9-디클로로-6,13-디히드로퀴나크리돈 36.0 g(0.094 몰), 2-프탈이미도메틸퀴나크리돈 2.0 g(5.0 중량%) 및 메탄올 202㎖을 첨가하였다. 교반하며 온도를 60℃ 이하로 유지하면서 이 슬러리에 45 % 수산화칼륨 용액 159.4 g을 가는 스트림으로 첨가하였다. 상기 혼합물을 50 내지 60℃에서 15분간 교반하고 여기에 m-니트로벤젠술폰산나트륨 분말 23 g과 그에 이어 물 26 ㎖을 첨가하였다. 반응 혼합물을 환류 온도에서 3시간 동안 가열하고 물로 희석하여 포트 온도를 60 내지 65℃로 만들었다. 생성되는 된 슬러리를 여과하고 여액의 pH가 8 미만이고 도전율이 세척수의 110 % 미만으로 될 때까지 뜨거운 물로 세척하였다. 생성 안료를 80℃에서 건조시키고 X-선 회절 패턴, 27.8 2θ에서 피크의 β l/2 및 러브아웃 측정에 의해 분석하였다. 본 실시예에 따라 제조된 안료는 r-상 2,9-디클로로퀴나크리돈의 X-선 회절 패턴을 나타내었다. 27.8 2θ에서 피크의 β 1/2은 0.704이었다. 안료의 러브아웃을 측정한 결과, 특별한 마감 기술에 의해 제조한 유사한 시판되는 안료에 필적하는 매혹적인 깊은 매스톤 및 강한 색조를 나타내었다.

실시예 4

온도계, 교반기 및 환류 응축기를 장착한 2 1들이 등근 4목 플라스크에 6,13-디히드로퀴나크리돈 16.0 g(0.051 몰), 2,9-디클로로-6,13-디히드로퀴나크리돈 64.0 g(0.167 몰), 2-프탈이미도메틸퀴나크리돈 4.0 g(5 중량%) 및 메탄올 404 ㎖을 첨가하였다. 교반하며 온도를 60℃ 이하로 유지하면서 이 슬러리에 45 % 수산화칼륨 용액 318.8 g을 가는 스트림으로 첨가하였다. 상기 혼합물을 50 내지 60℃에서 15분간 교반하고 여기에 m-니트로벤젠술폰산나트륨 분말 46 g과 그에 이어 물 52 ㎖ 첨가하였다. 반응 혼합물을 환류 온도에서 3시간 동안 가열하였다. 실시예 3과 같이 반응물을 후처리하고 생성 안료를 분석하였다. 생성되는 퀴나크리돈 및 2,9-디클로로퀴나크리돈 조성 20/80의 고용체는 27.8 2θ에서 피크의 β1/2이 0.772인 r-2,9-디클로로퀴나크리돈의 X-선 회절 패턴을 나타내었다. 안료의 러브아웃을 측정한 결과, 실시예 3에 따라 제조한 안료와 거의 유사한 색을 나타내었다.

실시예 5

실시예 4에 기술된 방법에 따라, 6,13-디히드로퀴나크리돈 20.0 g, 2,9-디클로로-6,13-디히드로퀴나크리돈 60.0 g 및 2-프탈이미도메틸퀴나크리돈 4.0 g을 사용하여 25/75 조성물 안료를 제조하였다. 생성되는 안료는 주로 r-상 2,9-디클로로퀴나크리돈의 X-선 회절 패턴을 나타내었고 27.8 2θ에서 밴드의 β1/2가 0.711이었다. 러브아웃 측정에 의해 평가한 결과, 안료는 실시예 4에 따른 안료보다 상당히 더 노란빛의 강한 노란색조의 심홍색이었다.

실시예 6

실시예 4의 방법에 따라 6,13-디히드로퀴나크리돈 32.0 g, 2,9-디클로로-6,13-디히드로퀴나크리돈 48.0 g 및 2-프탈이미도메틸퀴나크리돈 4.0 g을 산화시켜서 얻은 40/60 안료는 X-선 회절 패턴에서 27.8 2θ에서 피크의 β1/2가 0.772인 고용체 및 과량의 2.9-디클로로퀴나크리돈 안료로 된 혼합물이었다. 러브아웃 측정결과, 안료는 매혹적인 노란 색조의 삼홍색이었다.

실시예 7

산화 반응 시 2-프탈이미도메틸퀴나크리돈 4.0 g이 아닌 2.4 g을 사용한 것을 제외하고 실시예 4를 반복하여, 27.8 2θ에서 피크의 β1/2이 0.621인 것을 제외하고 실시예 4의 r-상 2,9-디클로로퀴나크리돈의 X-선 회절 패턴을 나타내는 고용체를 얻었다. 상기 X-선 회절 패턴은 본 실시예의 안료의 입경이 실시예 4의 것과 비교하여 보다 크다는 것을 나타낸다. 러브아웃을 측정한 결과 본 실시예의 안료가 실시예 4와 비교하여 더 밝은 매스톤임으로 미루어, 입경이 크다는 것을 확증하였다.

실시예 8

온도계, 교반기 및 환류 응축기를 장착한 1 리터들이 둥근 4목 플라스크에 6,13-디히드로퀴나크리돈 40.0 g(0.127 몰) 및 메탄올 210 ㎖을 첨가하였다. 교반하며 온도를 55℃ 이하로 유지하면서 이 슬러리에 50 % 수산화나트륨 용액 52.8 g을 가는 스트림으로 첨가하였다. 상기 혼합물을 50 내지 55℃에서 1시간 동안 교반하고 여기에 m-니트로벤젠술폰산나트륨 분말 24 g과 그에 이어 물 27 ㎖을 첨가하였다. 반응 혼합물을 환류 온도에서 2시간 동안 가열하고 물로 희석하여 포트의 온도를 60내지 65℃로 만들었다. 생성되는 된 슬러리를 여과하고 여백의 pH가 8.5 미만이고 도전율이 세척수의 110 % 미만으로 될 때까지 뜨거운 물로 세척하였다. 이렇게 하여 얻은 안료를 80℃에서 건조시키고 X-선 회절 패턴, 6.0 2θ에서 피크의 최대 높이의 l/2에서의 폭 및 러브아웃 측정에 의해 분석하였다. 분석 결과, 퀴나크리돈 생성물의 순도는 98.5%였다. 본 실시예에 따라 얻은 조 생성물은 6.0 2θ에서 피크의 β1/2가 0.292인 전형적인 β-퀴나크리돈의 X-선 회절 패턴을 나타내었다. 러브아웃을 측정한 결과, 안료는 밝고 흐린 매스톤이었고 매우 약한 색조를 나타내었다.

실시예 9

반응 혼합물에 2-프탈이미도메틸퀴나크리돈 0.8 g을 첨가한 것을 제외하고 실시예 8과 같이 처리하였다. 생성 안료는 모두 6.3 2θ에서 피크의 β1/2가 0.464인 α-퀴나크리돈과 유사한 대체적으로 다른 X-선 회절 패턴을 나타내었다. 러브아웃을 측정한 결과, 광택성 노란 색조의 붉은 매스톤이었으며 소립자 r-퀴나크리돈과 비교하였을 때 동일한 강도의 강한 노란색 색조를 나타내었다. 분석 결과, α-퀴나크리돈 생성물은 95.1 %의 순도로 존재하였다.

실시예 10 : 페인트용 안료의 제조

(A) 실시예 4에 따른 안료의 습윤 펄프를 퀴나크리돈-모노술폰산알루미늄(건조 중량을 기준으로 4.0 %)의 습윤 펄프와 블랜딩시키고 얻은 안료를 단리하고, 건조시키고, 분말화하고 안료 배합물에 사용하였다.

(B) 안료 분산:

1 파인트 (0.47 리터)들이 통에 (A)에서 제조한 상기 안료 26,4 g, 아크릴로 우레탄 수지 66.0 g, 분산제 수지 14.4 g 및 용매(희석제) 58.2 g을 넣었다. 분산매체 980 g,을 사용하여 혼합물을 64시간 동안 분쇄하여, 안료 16 % 및 고형분 48%를 함유하고 결합제에 대한 안료의 비가 0.5인 안료 베이스를 제조하였다.

C) 알루미늄 베이스:

알루미늄 페이스트(SPARKLE SILVER 5242-AR, 실버라인사 제품) 405 g과 아크릴산 분산 수지 315 g 및 아크릴산 수지 180 g을 공기 믹서를 장착한 1 쿼트(1.14 리터)들이 캔 중에서 느린 속도 내지 중간 속도로 덩어리가 없어질 때까지 1 내지 2시간 혼합하여 알루미늄 기제를 제조하였다.

(D) 금속성 투명도료 용액 :

비구성 분산 수지 1353 g, 멜라민 수지 786.2 g, 크실렌 144.6 g, UV 차단제 용액 65.6 g 및 아크릴로우레탄 수지 471.6 g을 기재한 순서대로 첨가하고 공기 믹서로 15분간 완전히 혼합하였다. 혼합을 계속하며 산 촉매의 미리 혼합한 용액 89.0 g 및 메탄올 90.0 g을 천천히 첨가하여 용액이 완전히 혼합되도록 하였다.

(E) 금속성 페인트 조성물:

상기한 안료 베이스 35.5 g, 알루미늄 베이스 5.1 g, 비수성 분산 수지 5.3 g 및 금속성 클리어코트 54.1 g을 혼합하여 안료 7.1 % 및 고형분 54.4 %를 함유하고 결합제에 대한 안료의 비가 0.15인 베이스코트 페인트를 제조하였다.

(F) 회색 아크릴계 하도제(下途濟)로 처리한 알루미늄 패널에 건조 필름 기준에 막 두께 15 내지 20 μ로 베이스코트 페인트를 2겹으로 분무하였다. 이들 두번의 분무 처리 사이에 실온에서 90초간 용제를 증발시켰다. 3분간 용제를 증발시킨 후, 아크릴계 투명 클리어코트를 건조 필름 기준에 필름 두께 37 내지 50 μ로 2회(코팅 간에 90초간 용제를 증발시킴) 분무하여 도포하였다. 패널을 실온에서 10분간 건조시키고 120℃에서 30분간 베이킹하였다.

생성된 코팅은 뛰어난 2색조이고 일광견뢰도가 우수한 독특한 이미지의 매혹적인 짙은 색을 나타내었다.

실시예 11

온도계, 교반기 및 환류 응축기를 장착한 1 리터들이 둥근 4목 플라스크에 6,13-디히드로퀴나크리돈 4.0 g(0.0127 몰), 2,9-디메틸-6,13-디히드로퀴나크리돈 36.0 g(0.106 몰), 2-프탈이미도메틸퀴나크리돈 1.6 g(4 중량%) 및 메탄올 319 ㎖을 첨가하였다. 교반하며 온도를 60℃ 이하로 유지하면서 이 슬러리에 45 % 수산화칼륨 용액 41.9 g을 가는 스트림으로 첨가하고 고체 수산화칼륨 플레이크 85 g을 조금씩 첨가하였다. 생성되는 된 슬러리를 50 내지 60℃에서 1시간 동안 교반하였다. 이 반응 혼합물에 m-니트로벤젠술폰산나트륨 분말 23.0 g을 첨가하고 물 26㎖을 첨가

하였다. 반응 혼합물을 환류 온도에서 2시간 동안 가열하고 물로 희석하여 포트 온도를 60 내지 65 ℃로 만들었다. 생성되는 슬러리를 여과하고 여액의 pH가 8.5 미만이고 도전율이 세척수의 110 % 미만으로 될 때까지 뜨거운 물로 세척하였다. 생성 안료를 80 ℃에서 건조시키고 X-선 회절 패턴 및 5.6 2θ에서 피크의 β l/2을 측정하여 분석하였다. 안료 고용체는 5.6 2θ에서 피크의 βl/2가 0.352인 전형적인 β-상 2,9-디메틸퀴나크리돈 X-선 회절 패턴을 나타내었으며 안료의 러브아웃을 측정한 결과, 매우 매혹적인 진한 노란 색조의 심홍색(深紅色)이었다.

실시예 12

실시예 11의 방법에 따라, 6,13-디히드로뤼나크리돈 10 g, 2,9-디메틸-6,13-디히드로뤼나크리돈 30 g, 및 2-프탈이미도메틸퀴나크리돈 1.6 g을 사용하여 퀴나크리돈 및 2,9-디메틸퀴나크리돈 25/75 고용체를 제조하였다. 생성되는 고용체는 5.6 2θ에서 피크의 βl/2가 0.358인 실시예 11의 고용체와 유사한 X-선 패턴을 나타내었으며 러브아웃을 측정한 결과 실시예 11의 안료보다 더 노랗고 더 강한 색조를 나타내었다.

실시예 13

6,13-디히드로퀴나크리돈 24 g, 4,11-디클로로-6,13-디히드로퀴나크리돈 16 g 및 2-프탈이미도메틸퀴나크리돈 0.8 g을 사용한 것을 제외하고는 실시예 8의 방법에 따라 처리하였다. 생성되는 퀴나크리돈 및 4,11-디클로로퀴나크리돈 60/40 고용체는 6.4 2θ에서 피크의 βl/2가 0.313인 전형적인 X-선 회절 패턴을 나타내었다.

실시예 14

6,13-디히드로퀴나크리돈 24 g, 4,11-디클로로-6,13-디히드로퀴나크리돈 16 g 및 2-프탈이미도메틸퀴나크리돈 0.8 g을 사용한 것을 제외하고는 실시예 8의 방법에 따라 처리하였다. 생성되는 퀴나크리돈 및 4,11-디클로로퀴나크리돈 60/40 고체 화합물은 두 성분 각각의 X-선 패턴과 다른 X-선 회절 패턴을 나타내었다. 러브아웃 측정 결과, 이 안료는 매혹적인 주홍을 띠는 오렌지색을 보였다.

실시예 15

6,13-디히드로퀴나크리돈 30 g, 4,11-디클로로-6,13-디히드로퀴나크리돈 10 g 및 2-프탈이미도메틸퀴나크리돈 0.8 g을 사용한 것을 제외하고는 실시예 8의 방법에 따라 처리하였다. X-패턴에서, 생성된 75/25 고용체 안료는 6.5 2θ에서 피크의 β1/2가 0.354였다. 러브아웃 측정 결과, 안료는 주홍을 띠는 오렌지색의 색조를 나타내었다.

실시예 16

6,13-디히드로퀴나크리돈 24 g, 2,9-디플루오로-6,13-디히드로퀴나크리돈 16 g 및 2-프탈이미도메틸퀴나크리돈 0.8 g을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1의 방법에 따라 퀴나크리돈 및 2,9-디플루오로퀴나크리돈 60/40 고용체를 제조하였다. 안료는 2,9-디플루오로퀴나크리돈의 전형적인 X-선 패턴을 나타내었다. 러브아웃 측정 결과, 안료는 매혹적인 노란 색조의 심홍색을 나타내었다.

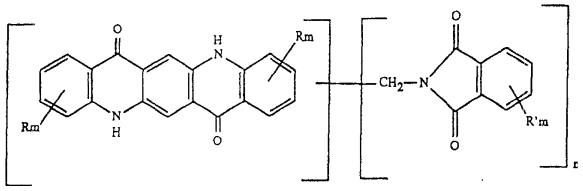
(57) 청구의 범위

청구항 1.

디히드로퀴나크리돈 혼합물, 알칼리 금속 수산화물, 수혼화성 유기 용매, 물 및 유효량의 산화제와 입자 성장 억제제를 함유하는 반응 혼합물을 가열함으로써 디히드로퀴나크리돈 혼합물을 직접 안료 퀴나크리돈 고용체로 산화시키는 것으로 이루어진 안료 퀴나크리돈 고용체의 직접 제조 방법.

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 입자 성장 억제제가 하기 일반식의 화합물 또는 그의 가수분해 생성물인 방법.



상기 식 중, R 및 R'은 각각 독립적으로 수소, 할로겐, C_1-C_5-알킬 또는 C_1-C_5-알콕시이고, m은 0, 1 또는 2이고, n은 1 또는 2이다.

청구항 3.

제2항에 있어서, R 및 R'이 수소이고, n이 1인 방법.

청구항 4.

제2항에 있어서, 입자 성장 억제제가 2-프탈이미도메틸퀴나크리돈 또는 그의 가수분해 생성물인 방법.

청구항 5.

제2항에 있어서, 입자 성장 억제제가 디히드로퀴나크리돈 혼합물의 중량을 기준으로 1 중량%를 초과하는 양으로 존재하는 것인 방법.

청구항 6.

제1항에 있어서, 유기 용매가 C_1-C_3 알콜, 에틸렌글리콜 또는 그의 모노에테르인 방법.

청구항 7.

제1항에 있어서, 알칼리 금속 수산화물이 수산화칼륨인 방법.

청구항 8.

제2항에 있어서, 알칼리 금속 수산화물 대 디히드로퀴나크리돈의 몰비가 7:]을 초과하는 방법.

청구항 9.

제1항에 있어서, 디히드로퀴나크리돈 혼합물이 6,13-디히드로퀴나크리돈 5 내지 70 중량% 및 적어도 1종의 이치환 디히드로퀴나크리돈 30 내지 95 중량%로 구성되고, 알칼리 금속 수산화물 대 디히드로퀴나크리돈의 몰비가 7:1을 초과하는 것인 방법.

청구항 10.

제9항에 있어서, 이치환된 디히드로퀴나크리돈이 4,11-디클로로-6,13-디히드로퀴나크리돈, 4,11-디플루오로-6,13-디히드로-퀴나크리돈 및 4,11-디메릴-6,13-디히드로퀴나크리돈으로 이루어진 군, 또는 2,9-디메틸-6,13-디히드로뤼나크리돈, 2,9-디플루오로-6,13-디히드로퀴나크리돈 및 2,9-디클로로-6,13-디히드로퀴나크리돈으로 이루어진 군으로부터 선택된 것인 방법.

청구항 11.

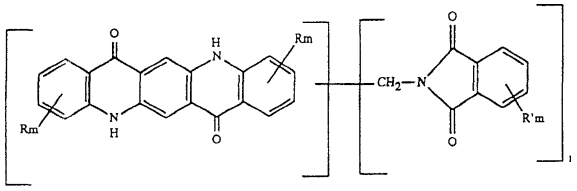
제10항에 있어서, 안료 고용체가 반응 혼합물 중의 과량의 이치환 디히드로퀴나크리돈으로부터 유도된 안료와 혼합되는 방법.

청구항 12.

제9항에 있어서, 산화제가 수용성 m-니트로벤젠술폰산염이고, 유기 용매가 C_1-C_3 알콜 또는 에틸렌글리콜 또는 그의 모노에테르인 방법.

청구항 13.

6,13-디히드로퀴나크리돈, 알칼리 금속 수산화물, 수혼화성 유기 용매, 물 및 유효량의 산화제와 입자 성장 억제제로 이루어지고, 입자 성장 억제제는 6,13-디히드로퀴나크리돈의 중량을 기준으로 1 중량% 초과 약 10 중량% 이하의 양으로 존재하는 하기 일반식의 화합물 또는 그의 가수분해 생성물이고, 알칼리 금속 수산화물 대 디히드퀴나크리돈의 몰비가 적어도 4:1인 반응 혼합물을 가열함으로써 6,13-디히드로퀴나크리돈을 직접 안료 α-퀴나크리돈으로 산화시키는 것으로 이루어진 안료 α-퀴나크리돈의 직접 제조 방법.



식 중, R 및 R'은 각각 독립적으로 수소, 할로겐, C_1-C_5-알킬 및 C_1-C_5-알콕시이고 m은 0, 1 또는 2이고 n은 1 또는 2이다.