

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3927258号  
(P3927258)

(45) 発行日 平成19年6月6日(2007.6.6)

(24) 登録日 平成19年3月9日(2007.3.9)

(51) Int. Cl.

F I

C O 9 B 67/22 (2006.01)

C O 9 B 67/22 F

C O 7 D 487/04 (2006.01)

C O 7 D 487/04 1 3 7

C O 8 K 5/3415 (2006.01)

C O 8 K 5/3415

C O 8 L 23/00 (2006.01)

C O 8 L 23/00

C O 8 L 101/00 (2006.01)

C O 8 L 101/00

請求項の数 6 (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平8-152763  
 (22) 出願日 平成8年6月14日(1996.6.14)  
 (65) 公開番号 特開平9-25428  
 (43) 公開日 平成9年1月28日(1997.1.28)  
 審査請求日 平成15年5月14日(2003.5.14)  
 (31) 優先権主張番号 01771/95  
 (32) 優先日 平成7年6月15日(1995.6.15)  
 (33) 優先権主張国 スイス(CH)  
 (31) 優先権主張番号 00677/96  
 (32) 優先日 平成8年3月14日(1996.3.14)  
 (33) 優先権主張国 スイス(CH)

(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 Chem  
 icals 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】 ジケトピロロピロールの顔料組成物

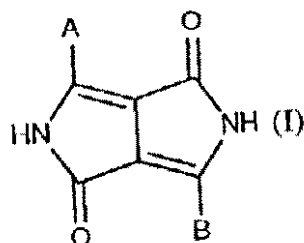
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記成分からなる顔料組成物

(a) 下記式 I のジケトピロロピロール 80 乃至 99.8 モル%

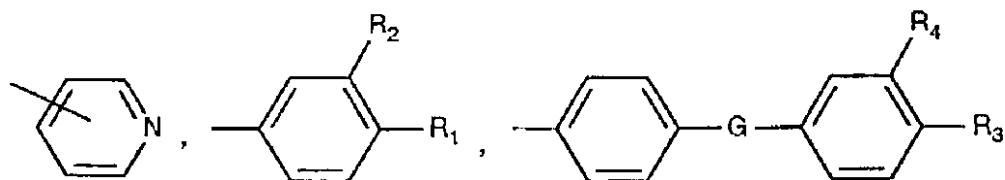
【化1】



[ 式中、

A と B とは互いに独立的に下記式のいずれかの基である

## 【化 2】



(式中、

$R_1$  と  $R_2$  とは互いに独立的に水素、塩素、臭素、 $C_1 - C_6$ -アルキル、 $C_1 - C_{18}$  アルコキシ、 $C_2 - C_{19}$  アルコシカルボニル、 $C_2 - C_{19}$  アルキルカルバモイル、 $C_1 - C_{18}$  アルキルメルカプト、 $C_1 - C_{18}$  アルキルアミノ、 $C_5 - C_6$  シクロアルキルであり、

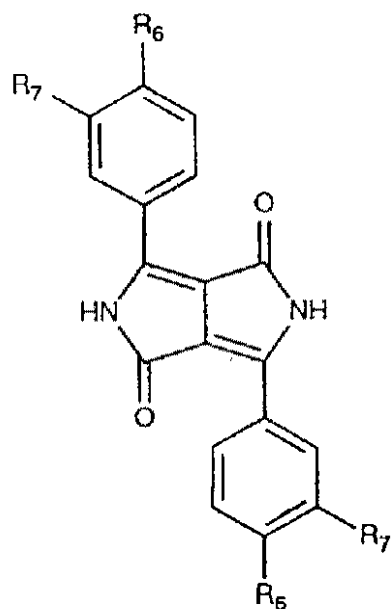
$G$  は直接結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$  または  $-NR_5-$  であり、ここにおいて

$R_5$  は水素または  $C_1 - C_6$ -アルキルであり、

$R_3$  と  $R_4$  とは互いに独立的に水素、塩素、臭素、 $C_1 - C_6$ -アルキル、 $C_1 - C_{18}$  アルコキシまたは  $C_1 - C_{18}$ -アルキルアミノである) ] , および

(b) 下記式IIのジケトピロロピロール 20乃至0.2モル%

## 【化 3】



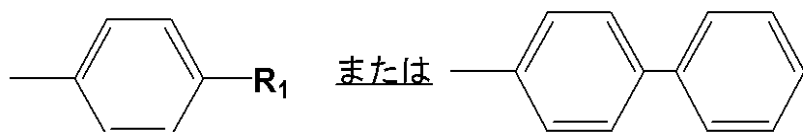
(II)

(式中、 $R_6$  または  $R_7$  のいずれか一方は水素であり、そして他方は  $-CN$  である)。

## 【請求項 2】

式 I 中の A と B とは互いに独立的に下記式のいずれかの基

## 【化 4】



(式中、 $R_1$  は水素、塩素、臭素、メチル、tert-ブチル、tert-アミルオキシカルボニルまたは tert-ブチルオキシカルボニルである) である式 I のジケトピロロピロールと、式 II 中の  $R_6$  が水素であり、そして  $R_7$  が  $-CN$  である式 II のジケトピロロピロールとからなる請求項 1 記載の顔料組成物。

## 【請求項 3】

ジアルキルスクシナートまたはジフェニルスクシナート(ここにおいて、スクシナート

10

20

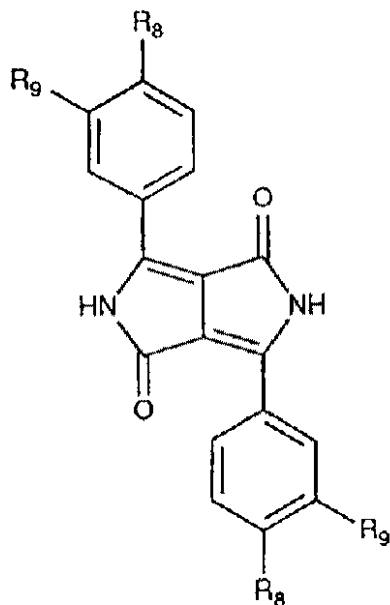
30

40

50

残基のアルキルは  $C_1 - C_{18}$  アルキルであり、そしてスクシナート残基のフェニルは置換されていないか、または 1 個または 2 個のハロゲン原子、1 個または 2 個の  $C_1 - C_6$  -アルキル基または  $C_1 - C_6$  -アルコキシ基によって置換されたフェニルである) の 1 モルを、式 A - CN と B - CN (ここにおいて、A および B は前記の意味を有する) のニトリルの各 1 モルと、不活性溶剤中において、強塩基としてのアルカリ金属またはアルカリ金属アルコラートの存在下において、高められた温度において反応させて顔料アルカリ金属塩を生成させ、次いで対応する顔料アルカリ金属塩のプロトリシスによって式 I のジケトピロロピロールを遊離させ、そのあと常用公知の方法に従ってコンディショニングすることによって請求項 1 記載の顔料組成物を製造する方法において、この合成の前または間に、下記式

【化 5】



(III)

(式中、 $R_8$  または  $R_9$  のいずれか一方は水素であり、そして他方は -CN である) のジケトピロロピロール 0.2 乃至 20 モル% を添加する方法。

【請求項 4】

常用公知の方法に従って、80 乃至 99.8 : 20 乃至 0.2 のモル比である式 I のジケトピロロピロールと式 III のジケトピロロピロールとの混合物の酸性またはアルカリ性沈殿による請求項 1 記載の顔料組成物の製造方法。

【請求項 5】

請求項 1 記載の顔料組成物を使用して、ポリオレフィンをひずみ無しに着色する方法。

【請求項 6】

請求項 1 記載の顔料組成物によって着色された高分子有機材料。

【発明の詳細な説明】

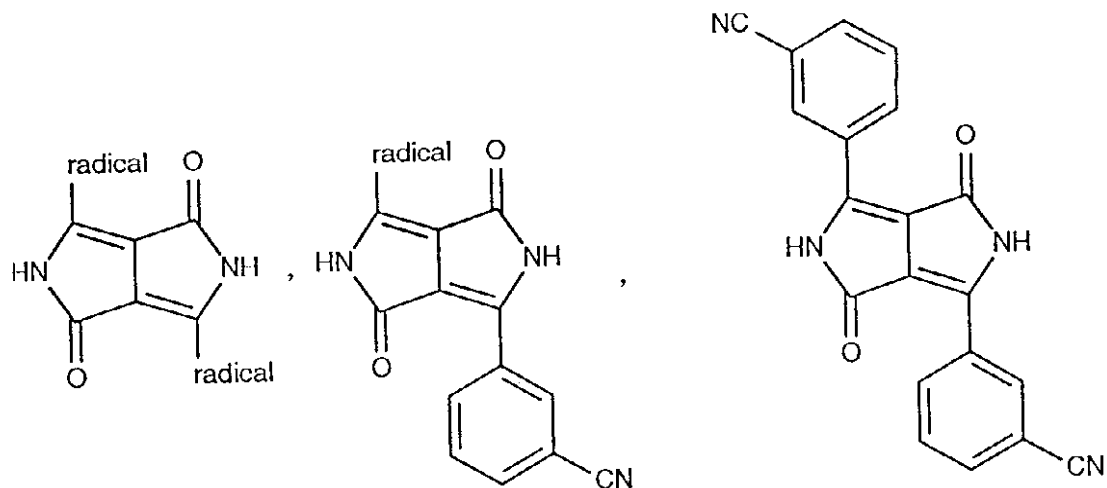
【0001】

本発明は、2 つのジケトピロロピロールを含み、その一方のジケトピロロピロールがシアノ基によって置換されている、結晶成長抑制された顔料組成物、その顔料組成物の製造方法およびその使用に関する。

【0002】

米国特許第 4720305 号明細書は、ジケトピロロピロール混合物を製造するための混合合成法を開示しており、このジケトピロロピロール混合物は特に高い色濃度および透明性の特徴を示す。その混合物の例は、特に、出発ニトリルの 1 つがイソフタロニトリルであるものである。この混合合成法によると、3 つの異なるジケトピロロピロールが常に必然的に得られ、そして、ニトリルの 1 つがイソフタロニトリルである場合には、下記式の 3 つのジケトピロロピロールが得られる。

## 【化6】



10

## 【0003】

今回、シアノによって置換されていないジケトピロロピロールの合成の前または間に、シアノ置換ジケトピロロピロールを少量添加すると、結晶の成長抑制が驚くべきほどに増強されることが見いだされた。したがって、プロトリシスの条件に応じて、特に再結晶なら

20

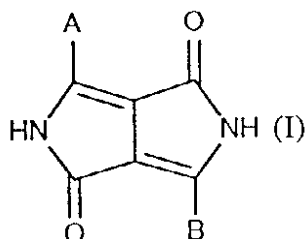
びに熱に対して安定な、そしてポリオレフィンのひずみ無し (warp-free) 着色のためにも非常に好適な、すぐれた着色力を有する高透明型顔料ならびに不透明型顔料を製造することが可能である。

## 【0004】

したがって、本発明は下記成分を含有している顔料組成物に関する。

(a) 下記式 I のジケトピロロピロール 80 乃至 99.8 モル%

## 【化7】

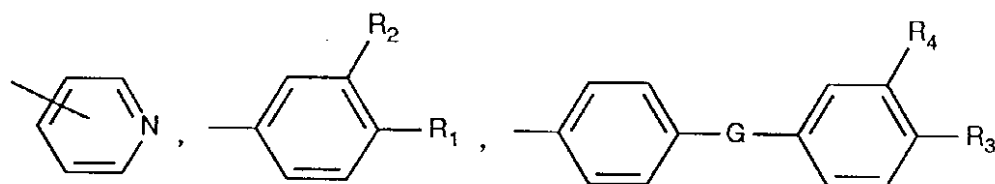


30

[式中、

A と B とは互いに独立的に下記式のいずれかの基である

## 【化8】



40

(式中、

R<sub>1</sub> と R<sub>2</sub> とは互いに独立的に水素、塩素、臭素、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-アルキル、C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>アルコキシ、C<sub>2</sub>-C<sub>19</sub>アルコキシカルボニル、C<sub>2</sub>-C<sub>19</sub>アルキルカルバモイル、C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>アルキルメルカプト、C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>アルキルアミノ、C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>シクロアルキルであり、

G は直接結合、-O-、-S-、-SO-、-SO<sub>2</sub>-または -NR<sub>5</sub>- であり、ここにおい

50

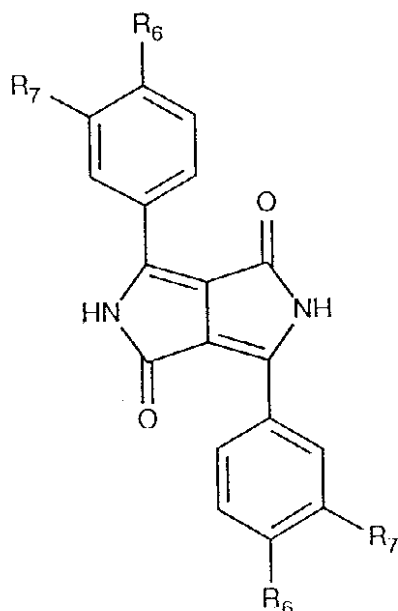
て

$R_5$  は水素または  $C_1-C_6$ -アルキルであり、

$R_3$  と  $R_4$  とは互いに独立的に水素、塩素、臭素、 $C_1-C_6$ -アルキル、 $C_1-C_{18}$  アルコキシまたは  $C_1-C_{18}$ -アルキルアミノである) ] , および

( b ) 下記式 II のジケトピロロピロール 20 乃至 0.2 モル %

【化 9】



(II)

( 式中、 $R_1$  または  $R_1$  のいずれか一方は水素であり、そして他方は -CN である ) 。

【0005】

$C_1-C_6$ -アルキルの例はメチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、アミル、ヘキシルなどであり、 $C_1-C_{18}$ -アルキルの場合には、さらに加えて、ヘプチル、オクチル、2-エチルヘキシル、ノニル、デシル、ドデシル、テトラデシル、ヘキサデシルまたはオクタデシルが例示される。 $C_2-C_{19}$  アルキルカルバモイル、 $C_1-C_{18}$  アルキルメルカプトおよび  $C_1-C_{18}$  アルキルアミノの中のアルキルも上記と同じ意味を有することができる。

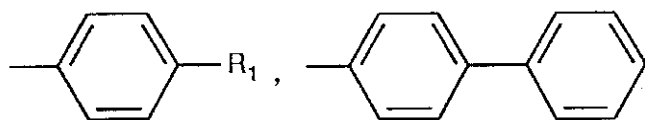
$C_1-C_{18}$  アルコキシ基の例はメトキシ、エトキシ、*n*-プロポキシ、イソプロポキシ、*n*-ブトキシ、*tert*-ブトキシ、アミルオキシ、ヘキシルオキシ、デシルオキシ、ドデシルオキシ、ヘキサデシルオキシ、オクタデシルオキシなどである。 $C_2-C_{19}$  アルコシカルボニルの中のアルコキシも上記と同じ意味を有することができる。

$C_5-C_6$  シクロアルキルの例はシクロペンチルおよび好ましくはシクロヘキシルである。特に興味ある顔料組成物は、式 I のジケトピロロピロール 90 乃至 99.7 モル % と、式 II のジケトピロロピロール 10 乃至 0.3 モル % とを含有している顔料組成物である。

【0006】

好ましい新規顔料組成物は、式 I 中の A と B とが互いに独立的に下記式のいずれかの基

【化 10】



( 式中、 $R_1$  は水素、塩素、臭素、メチル、*tert*-ブチル、*tert*-アミルオキシカルボニルまたは *tert*-ブチルオキシカルボニルである ) である、特に A と B とが同種

である式 I のジケトピロロピロールと、式 II 中の  $R_6$  が水素であり、そして  $R_7$  が  $-CN$  である式 II のジケトピロロピロールとを含有するものである。

【 0 0 0 7 】

上記したように、本発明の顔料組成物は、式 I のジケトピロロピロールの合成の前または間に、シアノ置換ジケトピロロピロールの所要量を添加することによって得られる。この方法は新規であり、したがって、本発明のいま 1 つの対象である。すなわち、本発明は上記に定義した新規顔料組成物、すなわち

( a ) 式 I のジケトピロロピロール 8 0 乃至 9 9 . 8 モル %

および

( b ) 式 II のジケトピロロピロール 2 . 0 乃至 0 . 2 モル %

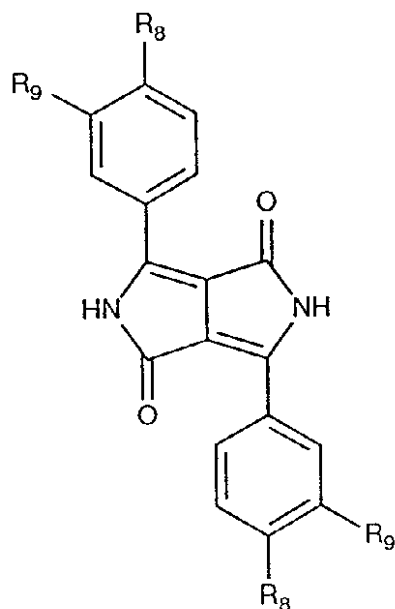
10

とを含有する新規顔料組成物の製造方法にも関し、その方法は、

ジアルキルスクシナートまたはジフェニルスクシナート（ここにおいて、スクシナート残基のアルキルは  $C_1 - C_{18}$  アルキルであり、そしてスクシナート残基のフェニルは置換されていないか、または 1 個または 2 個のハロゲン原子、1 個または 2 個の  $C_1 - C_6$  - アルキル基または  $C_1 - C_6$  - アルコキシ基によって置換されたフェニルである）の 1 モルを、式 A -  $CN$  および B -  $CN$ （ここにおいて、A および B は前記の意味を有する）のニトリルの各 1 モルとを、不活性溶剤中において、強塩基としてのアルカリ金属またはアルカリ金属アルコラートの存在下において、高められた温度において反応させて顔料アルカリ金属塩を生成させ、次いで対応する顔料アルカリ金属塩のプロトリシスによって式 I のジケトピロロピロールを遊離させ、そのあと常用公知の方法に従ってコンディショニングすることによって該新規顔料組成物を製造する方法において、この合成の前または間に、下記式

20

【 化 1 1 】



(III)

30

( 式中、 $R_8$  または  $R_9$  のいずれか一方は水素であり、そして他方は  $-CN$  である ) のジケトピロロピロール 0 . 2 乃至 2 0 モル % を添加する方法である。

40

好ましくは、 $R_6$  と  $R_8$  とは水素であり、そして  $R_7$  と  $R_9$  とは  $-CN$  である。

【 0 0 0 8 】

スクシナート残基中の  $C_1 - C_{18}$  アルキルの例はメチル、エチル、 $n$  - プロピル、イソプロピル、 $n$  - ブチル、 $tert$  - ブチル、アミル、ヘキシル、オクチル、2, 2 - ジメチルヘキシル、デシル、ドデシル、ヘキサデシルまたはオクタデシルである。

スクシナート残基中の  $C_1 - C_6$  - アルキルおよび  $C_1 - C_6$  - アルコキシフェニル置換分の例は、 $R_1$  および  $R_2$  について上記したと同じ意味を有している。

【 0 0 0 9 】

式 III のジケトピロロピロールの添加は、都合良くは顔料アルカリ金属塩のプロトリシス

50

の前に実施されるか、あるいは、好ましくは、合成の初めの、所定の溶剤と塩基とにスクシナートとニトリルとが添加される前に行われる。式IIIのジケトピロロピロールを0.3乃至10モル%添加するのが好ましい。

なお、式I、IIおよびIIIの化合物について記載したモル%は、使用されるニトリルおよび式IIIの化合物の量を基準にして計算され、組成物の理論的100%の収率における式I、IIおよびIIIの化合物に関する。

#### 【0010】

式IIIのジケトピロロピロールは公知化合物であり、たとえば、式Iのジケトピロロピロールの製造のために前記した、そして特に米国特許第4579949号明細書に開示されている方法にしたがって製造することができる。

したがって、高透明度顔料型のものも不透明顔料型のものも、プロトシスおよびコンディショニングの温度を変えることによって簡単に製造することができる。高い温度では、酸の添加なしで透明度の高い顔料型が得られる。

結晶成長抑制剤(III)の添加は、本顔料組成物の製造方法の再現性を実質的に容易にする。

#### 【0011】

本発明は、また、常用の公知の方法（たとえば、特に米国特許第4783540号明細書参照）によって80乃至99.8:20乃至0.2のモル比である式Iのジケトピロロピロールと式IIIのジケトピロロピロールとの混合物の酸性または好ましくはアルカリ性沈殿による本新規顔料組成物の製造方法にも関する。

#### 【0012】

すでに前記したように、本発明の顔料組成物は、ポリオレフィンのひずみ無しの着色のために極めて好適である。したがって、本発明は、また、本発明の顔料組成物を使用してポリオレフィンをひずみなしに着色する方法にも関する。

本新規顔料組成物は、高分子有機材料の着色にも使用することができる。

本新規顔料組成物を用いて着色することできる高分子有機材料の例は、セルロースエーテルおよびエステル類、たとえばエチルセルロース、ニトロセルロース、酢酸セルロース、酪酸セルロース、天然樹脂および合成樹脂、たとえば重合または縮合樹脂、例示すればアミノ樹脂、好ましくは尿素/ホルムアルデヒド樹脂およびメラミン/ホルムアルデヒド樹脂、アルキド樹脂、フェノール樹脂、ポリカーボネート、ポリオレフィン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリアミド、ポリウレタン、ポリエステル、ABS、ポリエチレンオキシド、ゴム、カゼイン、シリコーンおよびシリコーン樹脂などである。これらは単独または混合物でありうる。

上記の高分子有機材料は単体または混合物の形で得ることができる。たとえば可塑性材料、溶融物、紡糸液の形態、あるいはペンイト、コーティング材料あるいは印刷インクの形態でありうる。意図される最終用途によっては、本顔料組成物をトナーとして、または調合製剤の形で使用するのが有利である。

本発明の顔料組成物は、被着色高分子有機材料を基準にして、0.01乃至30重量%の量で、好ましくは0.1乃至10重量%の量で使用される。

#### 【0013】

コンディショニングの方法または使用目的によっては、コンディショニング工程の前または後に、組織改良剤の特定量を本顔料に添加するのが有利でありうる。ただし、その添加が本新規顔料組成物の使用（特にポリエチレンに使用）について不利な作用を及ぼさないことを条件とする。適当な組織改良剤は、好ましくは、少なくとも18個の炭素原子を有する脂肪酸、たとえばステアリン酸またはベヘン酸、あるいはこれらのアミドまたは金属塩好ましくはマグネシウム塩、さらには可塑剤、ワックス、ロジン酸たとえばアビエチン酸、ロジンセッケン、アルキルフェノール、または脂肪族アルコールたとえばステアリルアルコールまたは8乃至22個の炭素原子を有する脂肪族1,2-ジヒドロキシ化合物たとえば1,2-ドデカンジオール、あるいはまた変性ロジンマレイン酸塩樹脂またはフマル酸ロジン樹脂などである。組織改良剤は好ましくは、最終製品を基準にして、1.0乃

10

20

30

40

50

至50重量%、より好ましくは5乃至40重量%の量で添加される。上記の1、2-ヒドロキシ化合物、特に1、2-ドデカンジオールは懸濁された顔料組成物の濾過性を向上させるためにも役立つ。

#### 【0014】

本発明の顔料組成物を用いる高分子有機材料の着色は、顔料をそのまま、あるいはマスターバッチの形で、ロールミル、混合装置または摩砕装置を使用して、基質中へ配合することによって都合よく実施される。そのあと、着色された材料を、それ自体公知の方法によって、たとえばカレンダー加工、成形、押出し、コーティング、注型または射出成形によって所望の最終形状に加工する。多くの場合、非脆性成形品を製造するため、または脆性を低減するために、加工の前に高分子有機材料に可塑剤を添加するのが好ましい。適当な可塑剤の例はリン酸、フタル酸またはセバシン酸のエステルである。これらの可塑剤は、本発明の新規顔料組成物をポリマー中に配合する前または後に添加することができる。種々異なる色を得るために、本新規顔料組成物のほかに、フィラーまたはその他の発色成分たとえば白色顔料、彩色顔料、黒色顔料を任意の量で高分子有機材料に添加することもできる。

10

塗料および印刷インクの着色のためには、高分子有機材料と本新規顔料組成物とを、場合によってはフィラー、他の顔料、乾燥剤または可塑剤などの任意成分と共に、共通の有機溶剤または溶剤混合物中に微分散させる。この場合、個々の成分を別々に、あるいはいくつかの成分を一緒にして溶剤中に分散または溶解し、そしてそのあと全部の成分を混合するようにしてもよい。

20

本新規顔料組成物はプラスチック、より特定のにはポリ塩化ビニルおよびポリオレフィンおよび塗料、好ましくは自動車用塗料および工業用塗料の着色のために特に好適である。たとえば塗料またはポリオレフィンの着色のために使用された場合、本新規顔料組成物は優れた全般的顔料特性、たとえば良好な分散性、優れた着色力と純度、耐マイグレーション性、耐光性および耐候性、かつまた良好な光沢および良好な流動特性、また微粒子は卓越した透明性を示す。

プラスチックの加工、特に高温において加工されるポリオレフィンおよび工業用塗料の加工の際に、本新規顔料組成物は高い熱安定性および加工安定性において特徴を示す。さらに、向上された再現性は、本発明の顔料組成物の色学的再現性をも容易にする。

以下の実施例によって本発明を説明する。

30

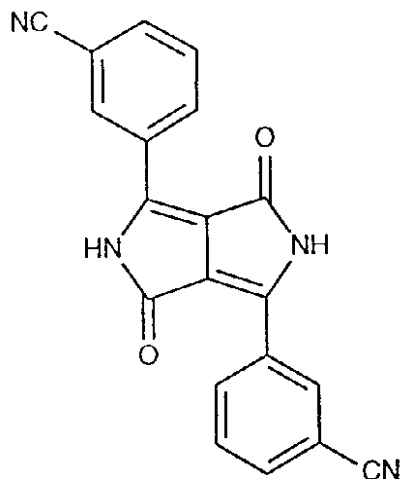
#### 【0015】

##### 実施例 1

窒素雰囲気下において、tert-アミルアルコールの170 mlをスルホン化フラスコに装填する。ナトリウムの11.04 gを添加した後、この混合物を92乃至102 に加熱する。溶融したナトリウムを、強力撹拌しながら、一晚100乃至107 に保持する。得られた溶液に、100 において、下記式の化合物2.3 g [0.0068モル、すなわち100%収率における最終生成物(顔料組成物)を基準にして4.0モル%]を添加する。

#### 【化12】





(IV)

10

次に、tert - アミルアルコールの50 ml中に溶解した4 - クロロベンゾニトリルの44.02 g (0.32 mol)およびジイソプロピルスクシナートの37.2 gを添加する。この反応混合物をさらに3時間80 °Cにおいて攪拌し、これと同時的にさらに4.88 gのジイソプロピルスクシナートを追加する。このあと、反応混合物を室温に冷却し、そしてメタノール270 ml、水200 ml、濃硫酸48.1 gの混合物中に20 °Cにおいて注ぎ入れ、そのあと20 °Cにおいて6時間攪拌する。この赤色混合物を濾過し、濾過生成物をメタノールと水とで洗う。顔料を真空乾燥室中において80 °Cで乾燥して、赤色粉末46.5 gを得る。

20

分析：	C	H	N	Cl
計算値	61.03%	2.83%	8.26%	18.90%
測定値	60.67%	3.05%	8.33%	18.54%

## 【0016】

## 実施例 2

無水tert - アミルアルコールの130 mlにナトリウム12.0 gを添加し、この混合物を100 °Cに加熱し、そしてナトリウムが完全に反応するまで攪拌する。この溶液を100 °Cに冷却した後、式IVのジケトピロロピロールの0.44 g (1.31ミリモル、1 mol%)を最初に添加し、次にp - トルニトリルの31.3 g (261.6ミリモル)を添加する。続いて、ジイソプロピルスクシナートの34.5 gを、105乃至110 °Cにおいて攪拌しながら、ゆっくりと(5時間)添加する。添加終了後さらに2時間攪拌を続け、そのあと混合物を50 mlのtert - アミルアルコールで希釈し、室温に冷却し、初期温度14 °Cにおいて水141 mlとメタノール141 mlとの混合物に加える。残留物をtert - アミルアルコールの20 mlですすぎ洗いし、そしてこの混合物を68 °Cにおいて4時間攪拌し、室温に冷却して濾過する。濾過残留物を、濾液が無色となるまで、メタノールと水とで洗い、真空乾燥炉中において80 °Cで乾燥して、生成物30.9 gが得られ、これはPVCを不透明赤色に着色する。

30

40

分析：	C	H	N
計算値	75.9	5.1	8.9%
測定値	75.1	5.2	8.9%

## 【0017】

## 実施例 3

無水tert - アミルアルコールの150 mlにナトリウム13.8 gを添加し、この混合物を100 °Cに加熱し、そしてナトリウムが完全に反応するまで攪拌する。この溶液を100 °Cに冷却した後、式IVのジケトピロロピロールの1.57 g (4.6ミリモル、3 mol%)を最初に添加し、次に4 - tert - ブチルベンゾニトリルの47.8 g (300ミリモル)を添加する。続いて、ジイソプロピルスクシナートの39.7 gを、105乃至

50

至 110 において攪拌しながら、ゆっくりと（3時間）添加する。添加終了後 103 においてさらに2時間攪拌を続け、そのあと混合物を 60 ml の *tert*-アミルアルコールで希釈し、室温に冷却し、初期温度 20 において水 250 ml とメタノール 250 ml との混合物に加える。残留物を *tert*-アミルアルコールの 20 ml ですすぎ洗いし、そしてこの混合物を 90 （過圧 = 1 バール）において4時間攪拌し、室温に冷却して濾過する。濾過残留物を、濾液が無色となるまで、メタノールと水とで洗い、真空乾燥炉中において 80 で乾燥して、生成物 40.0 g が得られ、これは P V C をオレンジ色に着色する。

分析：	C	H	N
計算値	78.0	7.0	7.0%
測定値	77.7	7.2	7.0%

10

## 【0018】

## 実施例 4

無水 *tert*-アミルアルコールの 150 ml にナトリウム 13.8 g を添加し、この混合物を 100 に加熱し、そしてナトリウムが完全に反応するまで攪拌をする。この溶液を 100 に冷却した後、式 IV のジケトピロロピロールの 2.4 g（7.1 ミリモル、4.5 モル%）を最初に添加し、次に 4-*tert*-ブチルベンゾニトリルの 47.8 g（300 ミリモル）を添加する。続いて、ジイソプロピルスクシナートの 39.4 g を、105 乃至 110 において攪拌しながら、ゆっくりと（5時間）添加する。103 において2時間攪拌を続け、そのあと混合物を 80 ml の *tert*-アミルアルコールで希釈し、室温に冷却し、初期温度 15 において水 160 ml とメタノール 160 ml との混合物に加える。添加終了後、混合物を水/メタノール 1:1（容量）150 ml で希釈し、そして 30 において3時間攪拌し、室温に冷却して濾過する。濾過残留物を、濾液が無色となるまで、メタノールと水とで洗い、真空乾燥炉中において 80 で乾燥して、暗赤色生成物 40.0 g が得られ、これは P V C を透明オレンジ赤色に着色する。

20

分析：	C	H	N
計算値	78.0	7.0	7.0%
測定値	76.8	7.1	7.3%

## 【0019】

## 実施例 5

無水 *tert*-アミルアルコールの 146 ml にナトリウム 13.8 g を添加し、この混合物を 100 に加熱し、そしてナトリウムが完全に反応するまで攪拌する。この溶液を 100 に冷却した後、式 IV のジケトピロロピロールの 2.3 g（6.7 ミリモル、4.3 モル%）を最初に添加し、次にベンゾニトリルの 31.2 g（99%、300 ミリモル）とジイソプロピルスクシナートの 39.5 g との混合物を6時間かけて添加する。95 において2時間攪拌を続け、その後、この混合物を 90 ml の *tert*-アミルアルコールで希釈し、室温に冷却し、初期温度 22 において水 140 ml とメタノール 200 ml との混合物に加える。添加終了後、この混合物を 35 において1時間攪拌し、そして濾過する。濾過残留物を、濾液が無色となるまで、メタノールと水とで洗い、真空乾燥炉中において 80 で乾燥して、赤色生成物 34.1 g が得られ、これは P V C を透明赤色に着色する。

30

40

分析：	C	H	N
計算値	75.0	4.2	9.7%
測定値	73.8	4.2	10.1%

## 【0020】

## 実施例 6

窒素雰囲気下において、*tert*-アミルアルコールの 210 ml をスルホン化フラスコに装填する。ナトリウム 10.60 g を添加した後、この混合物を 92 乃至 102 に加熱する。激しく攪拌しながら、溶融したナトリウムを 100 乃至 107 に一晩保持する。次に、得られた溶液に、4-ビフェニルニトリルの 42.06 g と式 IV のジイソプロピル

50

スクシナートの 2.20 g を 95 において添加する。この混合物を再び 105 乃至 110 に加熱し、そしてジイソプロピルスクシナートの 27.9 g を 6 時間かけて添加する。この反応混合物を 100 においてさらに 3 時間攪拌し、ついで室温に冷却し、600 ml の水の中に注入する。得られた赤色懸濁物を 85 乃至 90 に加熱して 1 時間攪拌する。tert - アミルアルコールを除去するために水蒸気を 1 時間導入する。その赤色混合物を 50 において濾過し、濾過生成物を最初に水で、次にメタノールと水とで洗う。得られた顔料を真空乾燥炉中において 80 で乾燥して、赤色粉末 43.0 g を得る。

分析	C	H	N
計算値	81.8 %	4.6 %	6.4 %
測定値	80.8 %	4.6 %	6.5 %

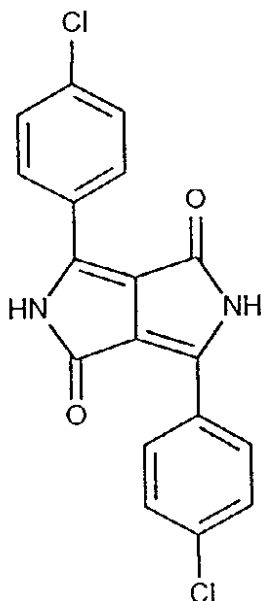
10

#### 【0021】

#### 実施例 7

窒素雰囲気下において、tert - アミルアルコールの 330 ml をスルホン化フラスコに装填する。ナトリウム 7.20 g を添加した後、この混合物を 92 乃至 102 に加熱する。激しく攪拌しながら、溶融したナトリウムを 100 乃至 107 に一晩保持する。得られた溶液に、下記式

#### 【化 13】



20

30

のジケトピロロピロールの 45.0 g および式 IV のジケトピロロピロールの 2.25 g を 80 において添加する。この反応混合物を室温に冷却し、そして氷 240 g、水 480 ml、濃硫酸 32.3 g の混合物の中に 0 において入れ、そして 0 において 6 時間攪拌する。この赤色混合物を濾過し、濾過生成物をメタノールと水とで洗う。得られた顔料を真空乾燥炉中において 80 で乾燥して、赤色粉末 45.7 g を得る。

40

#### 【0022】

#### 実施例 8

実施例 1 の顔料	7.5 g
後記組成の C A B 溶液	98.9 g
ポリエステル樹脂、DYNAPOL (商標) H700 (Dynamit Nobel 社)	36.5 g
メラミン樹脂、MAPRENAL (商標) MF650 (Hoecht 社)	4.6 g
分散剤、DISPERBYK (商標) 160 (Byk Chemie 社)	2.5 g
をシェーカー中において、一斉に 90 分間分散させた (塗料総量 150 g ; 顔料 5 %)。	

## 〔CAB溶液の組成〕

アセト酪酸セルロース、CAB（商標） 531、ブタノール／キシレン 2：1 混合物中

20% (Eastman Chem. 社)	41.0 g,
オクトン酸ジルコニウム	1.5 g,
SOLVesso（商標） 150* (ESSO社)	18.5 g,
酢酸ブチル	21.5 g,
キシレン	17.5 g.

10

得られたマストーン・ワニス 27.69 g を、下塗りワニスを得るため、下記組成のアルミニウム原液（8%）17.31 g と混合した：

SILBERLINE（商標） SS 3334AR, 60% (Silberline社)	12.65 g,
CAB溶液（上記の組成）	56.33 g,
ポリエステル樹脂、DYNAPOL（商標） H700	20.81 g,
メラミン樹脂、MAPRENAL（商標） MF650	2.60 g,
SOLVesso（商標） 150	7.59 g.

20

この混合物をアルミパネルにスプレー塗布した（ウエット膜厚、約 20 μm）。室温において 30 分間風燥した後、下記組成の TSA ワニスをトップコートとしてスプレー塗布した（ウエット膜厚、約 50 μm）。

アクリル樹脂、URACRON（商標） 2263 XB、キシレン／ブタノール中 50%

(Chem. Fabrik Schweizerhalle 社)	29.60 g,
メラミン樹脂、CYMEL（商標） 327, イソブタノール中 90%	5.80 g,
酢酸ブチルグリコール	2.75 g,
キシレン	5.70 g,
n-ブタノール	1.65 g,
シリコン油、キシレン中 1%	0.50 g,
光安定剤、TINUVIN（商標） 900、キシレン中 10% (Ciba社)	3.00 g,
光安定剤、TINUVIN（商標） 292、キシレン中 10% (Ciba社)	1.00 g.

30

塗布後、室温において 30 分間風燥し、そして次に 130 の温度において 30 分間焼付けた。優れた安定性を有する透明ワニス塗膜を得た。

40

## 【0023】

## 実施例 9

実施例 1 の顔料 0.6 g を、ポリ塩化ビニルの 67 g、ジオクチルフタレートの 33 g、ジブチルスズジラウリン酸エステルの 2 g および二酸化チタンの 2 g と混合し、そしてこの混合物をロールミル上で 160 において 15 分間圧延加工し、薄いシートとした。得られた赤色透明 PVC シートは優れた色濃度を有し、そしてマイグレーションおよび光に対して良好な安定性を示した。

## 【0024】

## 実施例 10

ポリプロピレン顆粒〔DAPLEN（商標） PT-55, Chemie LINZ〕1000 g と、実施例 1 の顔

50

料 10 g とベヘン酸マグネシウム 10 g とからなる 50 % 顔料調合物 20 g とを、混合ドラムの中でよく混合した。このようにして処理された顆粒を、熔融紡糸法により 260 乃至 285 において紡糸して、優れた耐光堅牢性ならびに紡織堅牢性を有する鮮明な赤色に着色されたフィラメントを得た。

#### 【0025】

##### 実施例 1 1

実施例 2 において得られた顔料 1.0 g, 酸化防止剤〔IRGANOX (商標) 1010、CIBA-GEIGY AG〕 2.1 g およびポリエチレン高密度顆粒〔VESTOLEN (商標) 60-16、HUELS〕の混合物を、ロールギアースタンド上のガラスフラスコ中において、15 分間予備混合した。つぎに、この混合物を単軸押出機に 2 回通して押出し、得られた顆粒を、射出成形機 (Alround Aarburg 200) で 220 において板に成形し、そのあと 180 において 5 分間後成形した。得られたプレス板は、優れた色濃度および良好な安定性を有する赤色に着色されていた。

#### 【0026】

##### 実施例 1 2

実施例 1 において得られた顔料 2 g を、ポリエチレン〔STAMILAN (商標) 9089U、DMS オランダ〕1000 g と一緒に、偏心タンブルミキサー中において 10 分間ドライ混合した。この混合物を単軸押出機で 200 において 1 回押し出した。得られた顆粒を、射出成形機で 240 において 174 × 49 × 2.5 mm 寸法の板に加工した。得られた板を 90 の湯浴の中で 30 分間焼きなまし、そのあと風燥した。早くとも 15 時間後に、この板の寸法および同じ条件で、ただし顔料を配合しないで製造された板の寸法 (長さ、幅) を測定し、そしてひずみ L (長さ) および B (幅) を下記方程式により % 単位で計算した：

#### 【化 1 4】

$$\Delta L = \frac{\text{非顔料着色試料の長さ } L - \text{顔料着色試料の長さ } L}{\text{非顔料着色試料の長さ } L} \times 1000$$

#### 【化 1 5】

$$\Delta B = \frac{\text{非顔料着色試料の幅 } B - \text{顔料着色試料の幅 } B}{\text{非顔料着色試料の幅 } B} \times 1000$$

實際上、L および B の絶対値が 6 以下である顔料はひずみのない顔料であることがわかった。3 以下の数値が好ましい。

10

20

30

## フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I  
**C 0 9 B 57/00 (2006.01)** C 0 9 B 57/00 Z  
**C 0 9 B 67/20 (2006.01)** C 0 9 B 67/20 F

(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 オロフ ヴァルクイスト  
 スイス国, 1 7 2 3 マルリィ, ロウテ ドゥ コンフィン 3 1

(72)発明者 インゴ シュレダー  
 スイス国, 1 7 5 3 マトラン, ケミン デス グリシネス 6

(72)発明者 ガリィ ウデン  
 スイス国, 1 7 1 6 オーバーシュロート ガンスマット 3 5 1

審査官 櫛引 智子

(56)参考文献 特開昭61-120861(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09B 57/00

C09B 67/22