(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3739433号
(P3739433)
(45)発行日　平成18年1月25日(2006.1.25)　(24)登録日　平成17年11月11日(2005.11.11)

(51)Int.Cl.　F I
C09B 57/00 (2006.01)　C09B 57/00 V
C08K 5/3415 (2006.01)　C08K 5/3415

請求項の数 5　(全 14 頁)

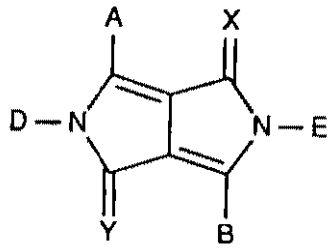
(21)出願番号　特願平7-65349
(22)出願日　平成7年3月24日(1995.3.24)
(65)公開番号　特開平7-292273
(43)公開日　平成7年11月7日(1995.11.7)
審査請求日　平成14年3月7日(2002.3.7)
(31)優先権主張番号　00915/94-7
(32)優先日　平成6年3月25日(1994.3.25)
(33)優先権主張国　スイス(CH)

(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　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】シアンイミノ基含有ピロロ［３，４－ｃ］ピロール

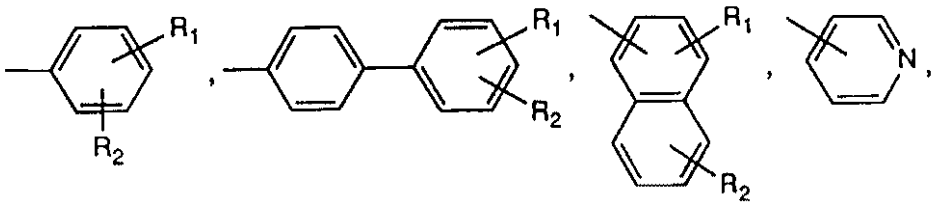
(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
下記式のピロロ［３，４－ｃ］ピロール
【化１】

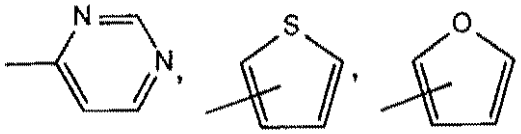


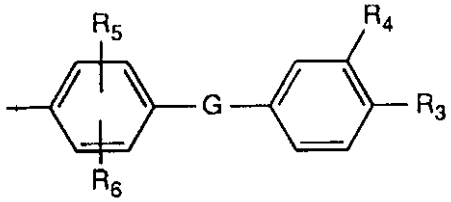
(I)

［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】

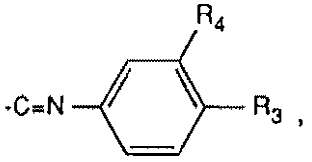






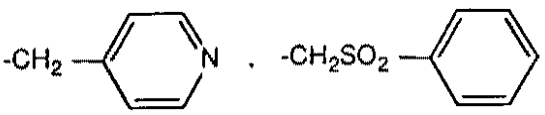
{式中、
R_1とR_2とは互いに独立的に水素、ハロゲン、C_1－C_{18}アルキル、C_1－C_{18}アルコキシ、C_1－C_{18}アルキルメルカプト、C_1－C_{18}アルキルアミノ、－ＣＮ、－NO_2、フェニル、トリフルオロメチル、C_5－C_6シクロアルキル、－Ｃ＝Ｎ－(C_1－C_{18}アルキル）、

【化３】



イミダゾリル、ピラゾリル、トリアゾリル、ピペラジニル、ピロリル、オキサゾリル、ベンゾオキサゾリル、ベンゾチアゾリル、ベンゾイミダゾリル、モルホルニル、ピペリジニルまたはピロリジニルであり、
R_3とR_4とは互いに独立的に水素、ハロゲン、C_1－C_6アルキル、C_1－C_{18}アルコキシまたは－ＣＮであり、
R_5とR_6とは互いに独立的に水素、ハロゲンまたはC_1－C_6アルキルであり、
Ｇは－CH_2－、－CH(CH_3)－、－C(CH_3)$_2$－、－ＣＨ＝Ｎ－、－Ｎ＝Ｎ－、－Ｏ－、－Ｓ－、－ＳＯ－、－SO_2－または－NR_7－（ここにおいて、R_7は水素またはC_1－C_6アルキルである）である}、
ＤとＥとは互いに独立的に水素、C_1－C_{18}アルキル、C_2－C_4アルケニル、C_7－C_{10}アラールキル、置換されていないフェニル、または塩素、臭素、C_1－C_6アルキル、C_1－C_4アルコキシ、トリフルオロメチルまたはニトロによって置換されたフェニル、－ＣＯＯ－C_1－C_5アルキルまたは基－ＣＯＯR_8（ここにおいて、R_8はベンジル、ピペリジルまたは下記式のいずれかの基

【化４】



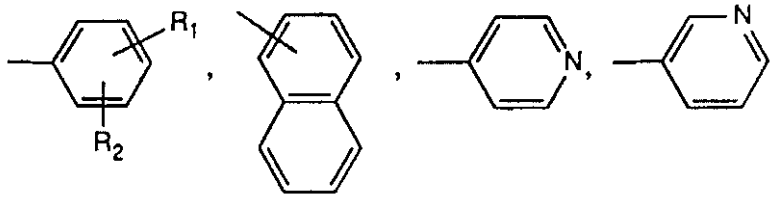
である）である、
ＸとＹはＮ－ＣＮまたはＯである、ただしＸおよびＹの少なくとも１つはＮ－ＣＮでなけ

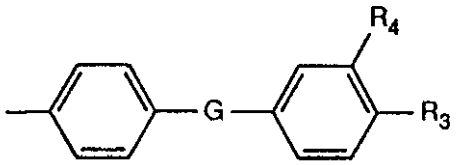
ればならない］。

【請求項２】

ＡとＢとが互いに独立的に下記式のいずれかの基

【化５】





〔式中、

R_1とR_2とが互いに独立的に水素、塩素、臭素、C_1－C_4アルキル、C_1－C_6アルコキシ、C_1－C_6アルキルアミノ、ＣＮまたはフェニルであり、

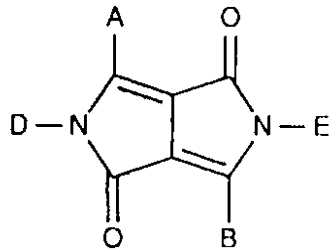
R_3とR_4とが水素であり、そして

Ｇが－Ｏ－、－ＮＲ$_7$－（ここにおいて、R_7は水素、メチルまたはエチルである）、－Ｎ＝Ｎ－または－ＳＯ$_2$－である〕である請求項１記載のピロロ［３，４－ｃ］ピロール。

【請求項３】

式Ｉ中のＡ、Ｂ、ＸおよびＹが請求項１で定義した通りであり、そしてＤとＥとが互いに独立的に水素、C_1－C_{18}アルキル、C_2－C_4アルケニル、C_7－C_{10}アラールキル、置換されていないフェニル、または塩素、臭素、C_1－C_6アルキル、C_1－C_4アルコキシ、トリフルオロメチルまたはニトロによって置換されたフェニルである前記式Ｉのピロロ［３，４－ｃ］ピロールの製造方法において、式

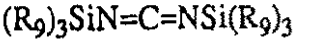
【化６】



(II)

（式中、ＡとＢとは請求項１で定義した通りであり、そしてＤとＥとは上記した意味を有する）のピロロ［３，４－ｃ］ピロールを、下記式

【化７】



(III)



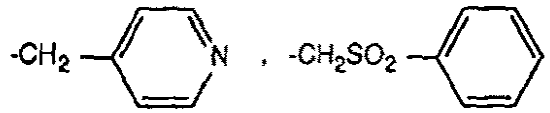
(IV)

（式中、R_9はC_1－C_6アルキルである）のいずれかの化合物と所望のモル比で、非プロトン有機溶剤中において、触媒としてのルイス酸の存在下において、１０乃至１５０℃の温度範囲において反応させることを特徴とする方法。

【請求項４】

式Ｉ中のＤおよび／またはＥが－ＣＯＯ－C_1－C_5アルキルまたは基－ＣＯＯＲ$_8$（ここにおいて、R_8はベンジル、ピリジルまたは下記式

【化８】



のいずれかの基である）である請求項１記載の式Ｉのピロロ［３，４－ｃ］ピロールを製造するための方法において、ＤとＥとが水素である式Ｉのピロロ［３，４－ｃ］ピロールを、所望のモル比で、式

Ｅ－Ｏ－Ｅ　　（Ｖ）

のジカーボネートと反応させるか、または、式Ｖのジカーボネートと式

Ｄ－Ｏ－Ｄ　　（ＶＩ）

〔上記２つの式において、ＥとＤとは互いに独立的に－ＣＯＯ－$Ｃ_{1}$－$Ｃ_{5}$アルキルまたは基－ＣＯＯ$Ｒ_{8}$である（ここにおいて、$Ｒ_{8}$は上記の意味を有する）〕のジカーボネートとの１：１混合物と反応させることを特徴とする方法。

【請求項５】

請求項１記載のピロロ［３，４－ｃ］ピロールによってマスカラーされた高分子有機材料。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

本発明は、新規な１－ケト－４－シアンイミノピロロ［３，４－ｃ］ピロールおよび１、４－ジシアンイミノピロロ［３，４－ｃ］ピロール、それらの製造方法ならびに高分子有機材料を着色するためのそれらの使用に関する。

【０００２】

１、４－ジケトピロロ［３，４－ｃ］ピロールは数年来公知であり、たとえば米国特許第４４１５６８５号および第４５７９９４９号明細書に、有用な顔料として開示されている。多数のこの種の顔料が、高性能顔料として実用的に受け入れられている。置換基の種類によって、ポリマー溶解性染料または顔料として使用しうるＮ－置換１、４－ジケトピロロ［３，４－ｃ］ピロールが米国特許第４５８５８７８号明細書に開示されている。これらの化合物を、基質として使用されるポリマーの中に溶解すると、特に高い蛍光を発現する。しかしながら、米国特許第５０１７７０６号明細書に開示されているＮ－未置換１－ケト－４－イミノピロロ［３，４－ｃ］ピロールも同じ性質を有している。

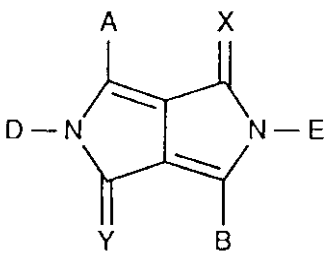
【０００３】

本発明は、新規な１－ケト－４－シアンイミノピロロ［３，４－ｃ］ピロールおよび１、４－ジシアンイミノピロロ［３，４－ｃ］ピロールを提供する。これら新規化合物はきわめて優れた特性を有し、その特性の故に、着色材たとえば高分子有機材料の着色用の顔料またはポリマー溶解性染料としてきわめて好適である。ケト基を、１つまたは複数のシアンイミノ基で置換して得られるこれらの新規化合物は、とりわけ色の深色シフト(bathochromic change) によって、かつまた、誠に驚くべきことながら、高度の固相蛍光(solid-state fluorescence)によって特徴づけられる。

【０００４】

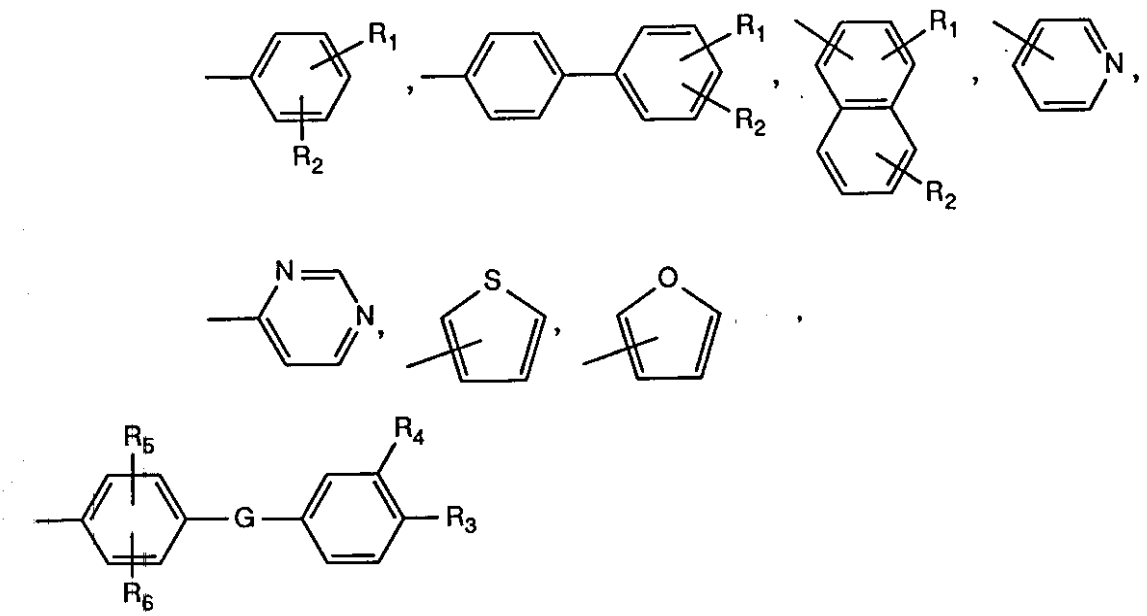
したがって、本発明は下記式のピロロ［３，４－ｃ］ピロールに関する。

【化１１】

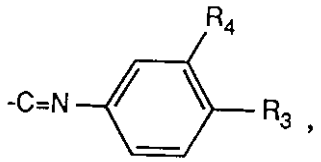


(I)

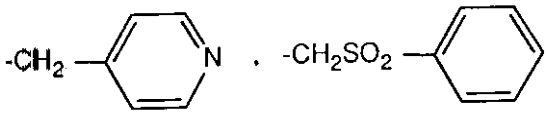
式中、
ＡとＢとは互いに独立的に下記式のいずれかの基を意味する：
【化１２】



〔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_{18}アルキル、C_1-C_{18}アルコキシ、C_1-C_{18}アルキルメルカプト、C_1-C_{18}アルキルアミノ、－ＣＮ、－NO_2、フェニル、トリフルオロメチル、C_5-C_6 シクロアルキル、－Ｃ＝Ｎ－（C_1－ C_{18}アルキル）、
【化１３】



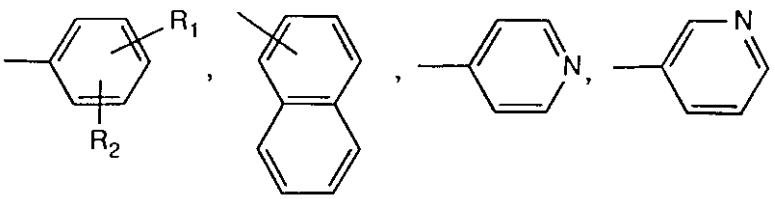
イミダゾリル、ピラゾリル、トリアゾリル、ピペラジニル、ピロリル、オキサゾリル、ベンゾオキサゾリル、ベンゾチアゾリル、ベンゾイミダゾリル、モルホルニル、ピペリジニルまたはピロリジニルであり、
R_3とR_4とは互いに独立的に水素、ハロゲン、C_1-C_6 アルキル、C_1-C_{18}アルコキシまたは－ＣＮであり、
R_5とR_6とは互いに独立的に水素、ハロゲンまたはC_1-C_6 アルキルであり、
Ｇは -CH_2-、 -ＣＨ（CH_3）- 、-Ｃ（CH_3）$_2$-、 -ＣＨ＝Ｎ-，-Ｎ＝Ｎ-，-Ｏ -，-Ｓ- 、 -ＳＯ- 、 -SO_2-または -NR_7-（ここにおいてR_7は水素またはC_1-C_6 アルキルである）である〕。
【０００５】
ＤとＥとは互いに独立的に水素、C_1-C_{18}アルキル、C_2-C_4 アルケニル、C_7-C_{10}アラールキル、置換されていないフェニル、または塩素、臭素、C_1-C_6 アルキル、C_1 C_4 アルコキシ、トリフルオロメチルまたはニトロによって置換されたフェニル、－ＣＯＯ－C_1-C_5 アルキルまたは基－ＣＯＯR_8（ここにおいて、R_8はベンジル、ピペリジルまたは下記式のいずれかの基
【化１４】

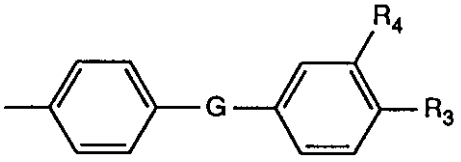


である）である、
ＸとＹとはＮ－ＣＮまたはＯである、ただしＸおよびＹの少なくとも１つはＮ－ＣＮでなければならない。
置換分のハロゲンは、一般にヨウ素、フッ素、好ましくは臭素、最も好ましくは塩素である。

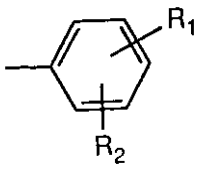
【０００６】
C_1-C_6 アルキルの例は、メチル、エチル、ｎ－プロピル、イソプロピル、ｎ－ブチル、ｓｅｃ－ブチル、ｔｅｒｔ－ブチル、ｎ－アミル、ｔｅｒｔ－アミル、ヘキシルであり、C_1-C_{18}アルキルの例は、さらに加えてヘプチル、オクチル、２－エチルヘキシル、ノニル、デシル、ドデシル、テトラデシル、ヘキサデシル、オクタデシルなどである。
C_1-C_4 アルコキシの例はメトキシ、エトキシ、ｎ－プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシであり、そしてC_1-C_{18}アルコキシの例はさらに加えてヘキシルオキシ、デシルオキシ、ドデシルオキシ、ヘキサデシルオキシ、オクタデシルオキシなどである。
C_1-C_{18}アルキルメルカプトの例は、メチルメルカプト、エチルメルカプト、プロピルメルカプト、ブチルメルカプト、オクチルメルカプト、デシルメルカプト、ヘキサデシルメルカプトまたはオクタデシルメルカプトなどである。
C_1-C_{18}アルキルアミノの例は、メチルアミノ、エチルアミノ、プロピルアミノ、ヘキシルアミノ、デシルアミノ、ヘキサデシルアミノ、オクタデシルアミノなどである。
C_3-C_6 シクロアルキルの例は、シクロプロピル、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。
C_2-C_4 アルケニルの例は、ビニル、アリル、メタリル、２－ブテニルなどである。
C_7-C_{10}アラールキルの例は、１－フェニルエチル、ベンゼン核においてメチルまたはエチルによって置換された１、１－ジメチルベンジル、または好ましくはベンジルである。
ＣＯＯ－C_1-C_5 アルキルの例は、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、イソプロポキシカルボニル、ｎ－ブトキシカルボニル、ｔｅｒｔ－アミルオキシカルボニルまたは好ましくはｔｅｒｔ－ブトキシカルボニルである。

【０００７】
特に興味ある式Ｉのピロロ［３，４－ｃ］ピロールは、式中のＡおよびＢが互いに独立的に下記式の基であるものである。
【化１５】

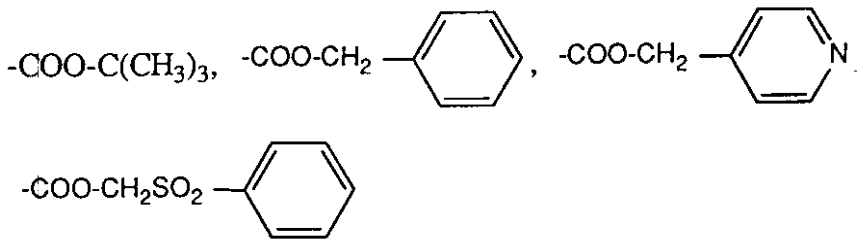




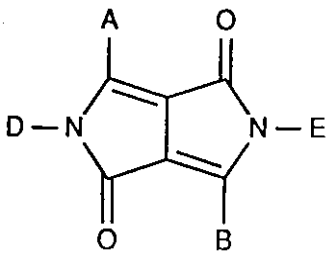
［式中、
R_1とR_2とは互いに独立的に水素、塩素、臭素、C_1-C_4 アルキル、C_1-C_6 アルコキシ、C_1-C_6 アルキルアミノ、ＣＮまたはフェニルであり、
R_3とR_4とは水素であり、そして
Ｇは -Ｏ- 、 -NR_7- （ここにおいて、R_7は水素、メチルまたはエチルである）、－Ｎ＝Ｎ－または- SO_2-である］。
ＡとＢとは同種であるのが好ましく、そしてＡおよびＢが下記式の基であるのが特に好ましい
【化１６】



（式中、R_1とR_2とは互いに独立的に水素、メチル、ｔｅｒｔ－ブチル、塩素、臭素、ＣＮまたはフェニルである）。R_2は好ましくは水素である。
式Ｉ中のＤとＥとが同種であり、そしてC_1-C_4 アルキル、置換されていないか、または塩素置換されたフェニル、アリルまたはベンジルであるか、または下記式
【化１７】



のいずれかの基である式Ｉのピロロ［３，４－ｃ］ピロールが好ましい。
好ましくは、ＤとＥとはC_1-C_4 アルキルまたは基－ＣＯＯ－Ｃ（CH_3)$_3$ であり、そしてＸとＹとはＮ－ＣＮである。
【０００８】
式Ｉ中のＡ、Ｂ、ＸおよびＹが上記に定義した通りであり、そしてＤとＥとが互いに独立的に水素、C_1-C_{18}アルキル、C_2-C_4 アルケニル、C_7-C_{10}アラールキル、置換されていないフェニル、または塩素、臭素、C_1-C_6 アルキル、C_1-C_4 アルコキシ、トリフルオロメチルまたはニトロによって置換されたフェニルである新規な式Ｉのピロロ［３，４－ｃ］ピロールの製造は、S.Huenig 等によってAngew.Chem. 第９６巻、第４３７頁（１９８４年）および第１０２巻、第２２０頁（１９９０年）に記載された方法に類似する方法によってきわめて高収率で実施することができる。すなわち、式
【化１８】



(II)

（式中、ＡとＢとは前記に定義した通りであり、そしてＤとＥとはすぐ前に記載した意味を有する）のピロロ［３，４－ｃ］ピロールを、下記式

【化１９】

$(R_9)_3SiN=C=NSi(R_9)_3$ (III) ， NH_2CN (IV)

（式中、R_9はC_1-C_6アルキルである）のいずれかの化合物と所望のモル比で、非プロトン有機溶剤中において、触媒としてのルイス酸の存在下において１０乃至１５０℃、好ましくは５０乃至１００℃の温度範囲において反応させる。
反応時間は、置換基の種類によって、約３０分乃至約２００時間の範囲で変わりうる。
Huenig 等によって記載された方法は、可溶性の出発物質の反応のみに関する。不溶性のジケトピロロ［３，４－ｃ］ピロールから出発してもその反応が成功的に進行しうるであろうことは予期されていなかった。したがって、本発明はこの新規な方法にも関する。
シアンイミノ基を供給する化合物III またはIVは、好ましくはピロロピロールを基準にして約１０乃至２０倍過剰で使用される。この過剰は好ましいものである。
触媒として適当なルイス酸の例は、CsF，BF_3，$ZrCl_4$，および好ましくは、$TiCl_4$である。

【０００９】

適当な溶剤を下記に例示する。
エーテル類たとえばテトラヒドロフランまたはジオキサン、またはグリコールエーテル類たとえばエチレングリコールメチルエーテル、エチレングリコールエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテルまたはジエチレングリコールモノエチルエーテル；極性非プロトン溶剤たとえばアセトニトリル、ベンゾニトリル、Ｎ、Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ、Ｎ－ジメチルアセトアミド、ニトロベンゼン、Ｎ－メチルピロリドン、ハロゲン化脂肪族または芳香族炭化水素類たとえばトリクロロエタン、ベンゼンまたはアルキル－、アルコキシ－またはハロゲンによって置換されたベンゼンたとえばトルエン、キシレン、アニソールまたはクロロベンゼン；あるいは芳香族性Ｎ－複素環式化合物たとえばピリジン、ピコリンまたはキノリン。好ましい溶剤の例は、テトラヒドロフラン、Ｎ、Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ－メチルピロリドンである。これら例示した溶剤は混合物として使用することもできる。反応体１重量部当り溶剤を５乃至２０重量部使用するのが適当である。

【００１０】

式IIのピロロ［３，４－ｃ］ピロールは公知化合物である。新規化合物の場合、標準的公知方法で製造することができる。式Ｉ中のＤおよび／またはＥが－ＣＯＯ－C_1-C_5アルキルまたは基－ＣＯＯR_8である式Ｉのピロロ［３，４－ｃ］ピロールは、公知方法と類似の方法によって、都合良くは、ＤおよびＥが水素である式Ｉのピロロ［３，４－ｃ］ピロールを、所望のモル比で、式
Ｅ－Ｏ－Ｅ （Ｖ）
のジカーボネトと反応させるか、または式Ｖのジカーボネートと式
Ｄ－Ｏ－Ｄ （ＶＩ）
〔上記２つの式において、ＥとＤとは互いに独立的に－ＣＯＯ－C_1-C_5アルキルまたは基－ＣＯＯR_8である（ここにおいて、R_8は上記の意味を有する）〕のジカーボネートとの１：１混合物と反応させることによって製造することができる。
式III、 IV、 Ｖ、VIの化合物は公知化合物であり、市販されている。

【００１１】

置換基の種類ならびに被着色ポリマーの種類によっては、式Ｉのピロロ［３，４－ｃ］ピロールは、米国特許第４５８５８７８号明細書に開示された１、４－ジケトピロロ［３，４－ｃ］ピロールと同様に、たとえばポリスチレン、ポリアミド、ＡＢＳ、および好ましくは線状ポリエステル用のポリマー溶解性染料として、あるいはまた高分子有機材料用の顔料として使用することができる。１、４－ジケトピロロ［３，４－ｃ］ピロールと比較

して、本発明のピロロ［３，４－ｃ］ピロールは特にその驚くべき程に高い固相蛍光ならびに色彩的に興味ある色の深色シフトによって特徴づけられる。
本新規ポリマー溶解性ピロロ［３，４－ｃ］ピロールによる着色に特に適当な線状ポリエステルは、好ましくはテレフタル酸またはそのエステルと式ＨＯ－（CH_2)n-ＯＨ（ここにおいて、ｎは２乃至１０である）のグリコールとの、または１、４－ビス（ヒドロキシメチル）シクロヘキサンとの重縮合によって得られる、あるいはヒドロキシ安息香酸、たとえばｐ－（β－ヒドロキシエトキシ）安息香酸のグリコールエーテルとの重縮合によって得られる線状ポリエステルである。ここにおける”線状ポリエステル”とは、グリコールを別のジオールで部分的に置換して得られるコポリエステルをも包含する。しかし、特に重要なものはポリエチレンテレフタレートである。
着色されるべき線状ポリエステルは、粉末、チップまたは顆粒の形状の本着色材と十分に混合する。これは、たとえばポリエステル粒子を微粉砕乾燥着色材粉末でコーティングすることによって、あるいはまたポリエステル粒子を有機溶剤中の着色材の溶液または分散物で処理し、そのあと溶剤を除去することによって行うことができる。
【００１２】
色を調整するために、複数の式Ｉのピロロ［３，４－ｃ］ピロールの混合物あるいはまた１種またはそれ以上の式Ｉの化合物と分散染料との混合物を使用することもできる。
式Ｉのピロロ［３，４－ｃ］ピロールをポリエステル溶融物に直接添加することもできるし、またポリエチレンテレフタレートの重縮合の前または後に添加することもできる。
所望の色濃度に応じて、ポリエステルに対する着色材の比を広い範囲で変えることができる。通常は、ポリエステルの１００部に対して着色材を０．０１乃至３部使用するのが望ましい。
このように処理されたポリエステル粒子は押出機の中において公知方法で溶融され、そして物品、好ましくはシートまたはフィラメントに圧縮成形されるか、またはボードにキャスティングされる。
【００１３】
顔料として使用するためには、合成によって得られた生成物を微分散形態に変換するのが有益である。この転換は、多数のいろいろな方法によって実施することができ、たとえば下記の方法が採用される：
（ａ）有機溶剤を添加してまたは添加しないで、都合よくは無機塩または有機塩のごとき摩砕助剤の存在下において摩砕または混練する。摩砕後、摩砕助剤を公知方法で除去する。すなわち、可溶性無機塩は、たとえば水によって、また非水溶性有機溶剤は、たとえば蒸気蒸留によって除去する。
（ｂ）硫酸、メタンスルホン酸、トリクロロ酢酸またはポリリン酸から再沈殿させる。
（ｃ）Ｄおよび／またはＥが水素である生成物の場合には、その粗製顔料をアルカリ塩またはアミンに変換し、そしてこれを加水分解する。これは粗製顔料を適当な塩基、たとえばアルカリ金属水酸化物またはアルコラート、アンモニアまたはアミンと共に、極性有機溶剤たとえばジメチルホルムアミドの中において撹拌し、そして顔料を完全または部分的に溶解することによって実施することができる。顔料は、加水分解によって、好ましくはその濾過されないまたは濾過された溶液を酸性化することによって、沈殿される。
（ｄ）上記（ａ），（ｂ）または（ｃ）によって処理された顔料を、好ましくは１００℃以上の沸点を有する有機溶剤を使用して後処理するのが有利である。
【００１４】
特に適当な溶剤は、ハロゲン、アルキルまたはニトロ基によって置換されたベンゼン類たとえばキシレン、クロロベンゼン、ｏ－ジクロロベンゼンまたはニトロベンゼン；ピリジン塩基類たとえばピリジン、ピコリンまたはキノリン；ケトン類たとえばシクロヘキサノン；エーテル類たとえばエチレングリコールモノメチルまたはモノエチルエーテル；アミド類たとえばジメチルホルムアミドまたはＮ－メチルピロリドン；さらには常圧または高められた圧力下におけるジメチルスルホキシド、スルホランまたは水そのもの。後処理は、水中または有機溶剤の存在下および／または界面活性剤の添加、あるいは脂肪族アミン

または液体アンモニアの添加を伴って実施することもできる。
意図される最終用途によっては、得られた本顔料をトナーまたは調合物の形で使用するのが有利である。
【００１５】
高分子有機材料は天然または合成のものでありうる。たとえば、天然樹脂または乾性油、ゴムまたはカゼインまたは変性天然物質たとえば塩化ゴム、油変性アルキド樹脂、ビスコース、セルロースエーテルおよびエステル類たとえば酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、アセトブチルセルロースまたはニトロセルロースなどである。しかし、好ましいのは重合、重縮合または重付加によって得られた人工有機ポリマー（熱硬化性樹脂および熱可塑性樹脂）である。重合樹脂のクラスに含まれるポリマーの例は、特にポリオレフィン類たとえばポリエチレン、ポリプロピレンまたはポリイソブチレン、および置換ポリオレフィン類たとえば塩化ビニル、酢酸ビニル、スチレン、アセトニトリル、アクリル酸エステルおよび／またはメタクリ酸エステルまたはブタジェンの重合体、ならびにそれらのモノマーの共重合体、好ましくはＡＢＳまたはＥＶＡである。
重付加樹脂および重縮合樹脂のクラスのポリマーの例は、ホルムアルデヒドとフェノールとの縮合物すなわちフェノールプラスチック、ホルムアルデヒドと尿素、チオ尿素およびメラミンとの縮合物すなわちアミノプラスチック、表面コーティング樹脂として使用されるポリエステルすなわちアルキド樹脂のごとき飽和ポリエステルならびにマレイン酸樹脂のごとき不飽和ポリエステル、さらには線状ポリエステル、ポリカーボネート、ポリウレタン、ポリアミドまたはシリコーンなどである。
上記高分子材料は単体または混合物の可塑性材料、あるいは繊維に紡糸される溶融物の形態でありうる。
また、上記高分子材料はそれらのモノマーの形または重合された形で塗料やワニスまたは印刷インクのためのフィルム形成材またはバインダーとして溶解された状態でありうる。たとえば、煮あまに油、ニトロセルロース、アルキド樹脂、メラミン樹脂、尿素／ホルムアルデヒド樹脂あるいはアクリル樹脂でありうる。
【００１６】
式（Ｉ）の顔料による高分子有機材料の顔料着色は、顔料をそのまま、また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に配合することによって都合よく実施される。顔料着色された材料はそのあとそれ自体公知の方法によって、たとえばカレンダー加工、型成形、押出し、コーティング、キャスティングまたは射出成形によって所望の最終形状に加工される。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顔料をポリマー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、式（Ｉ）のピロロ［３，４－ｃ］ピロール顔料のほかに、フィラーまたは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。
【００１７】
塗料および印刷インクを顔料着色するためには、高分子有機材料と式（Ｉ）のピロロ［３，４－ｃ］ピロール顔料とを、場合によってはフィラー、その他の顔料、乾燥剤または可塑剤などを加えて、共通の溶剤または溶剤混合物中に一緒に微分散または溶解させる。この場合に、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。
たとえばプラスチック、フィラメント、塗料系または印刷インクに本発明による顔料を配合して得られる着色物は、黄色から赤までの色を示し、非常に高い色濃度、高い彩度(saturation)、良好な分散性、耐上塗り性、耐マイグレーション性、耐熱性、耐光性、耐候性、かつまた良好な光沢および良好なＩＲ反射率を有する。すでに前記したように、式（Ｉ）のピロロ［３，４－ｃ］ピロールの注目すべき特性はその極めて高い固相蛍光である。
式（Ｉ）のピロロ［３，４－ｃ］ピロールは、また、エレクトログラフィーおよびマグネ

ットグラフィー用のトナーとしても使用することができる。さらにまた、これは印刷インク、特にインクジェット印刷およびセーフィティ印刷用の着色材としても有用である。

【００１８】

式（Ｉ）のピロロ［３，４－ｃ］ピロールが使用ポリマーに溶解された場合、それは純粋な色、優れた色濃度、良好な堅牢性、特に耐光堅牢性および耐昇華堅牢性の特徴を示し、かつまた高度の蛍光を示す。本化合物は太陽エネルギーコレクターとしての使用に、またレーザービームの誘導に好適である。さらに、本化合物は複写機およびレーザープリンター用の有機光導電体としての使用およびエレクトルルミネセンスエレメントの活性成分としての使用にきわめて適している。

以下、本発明を実施例によってさらに説明する。

【００１９】

実施例１

１、２－ジクロロベンゼンの３０ml中の$TiCl_4$７．０３ml（６４ミリモル）の溶液に、１、２－ジクロロベンゼンの３０ml中のビス（トリメチルシリル）カルボジイミドの１４．４８ml（６４ミリモル）の溶液を、アルゴン雰囲気下において添加する。３０分後、得られた赤色溶液に、１、２－ジクロロベンゼンの３０ml中のＮ，Ｎ’－ジメチル－１、４－ジケト－３、６－ジフェニルピロロ［３，４－ｃ］ピロールの１．５ｇ（３．２ミリモル）の懸濁物を添加する。この暗褐色懸濁物を、８０℃において８日間撹拌し、そのあと氷冷水４００ｇ中に注ぎ入れる。次に、沈殿を濾過単離し、最初に水で、そして次にアセトンで洗い、風乾する。得られた赤色粉末を、１５５℃においてベンゾニトリルの７００mlから再結晶する。その結晶生成物を濾過単離し、ベンゾニトリルで洗浄して、融点が３２８．６℃のボルドー赤色の蛍光粉末の形状のＮ、Ｎ’－ジメチル－１、４－ジシアンイミノ－３、６－ジフェニルピロロ［３，４－ｃ］ピロール１．１０５ｇ（６７％）を得る。

ＵＶ（ベンゾニトリル）：λmax ５３０ｎｍ。

分析：	C	H	N
計算値	79.05%	4.68%	16.27%
測定値	76.53%	4.77%	16.17%

【００２０】

実施例２－１４

実施例１に記載した方法に従って、対応する量の１、４－ジケト－ピロロ［３，４－ｃ］ピロールを、下記反応図式に従ってビス（トリメチルシリル）カルボジイミドの所望量と反応させて表１に記載した生成物を得た。

【表１】

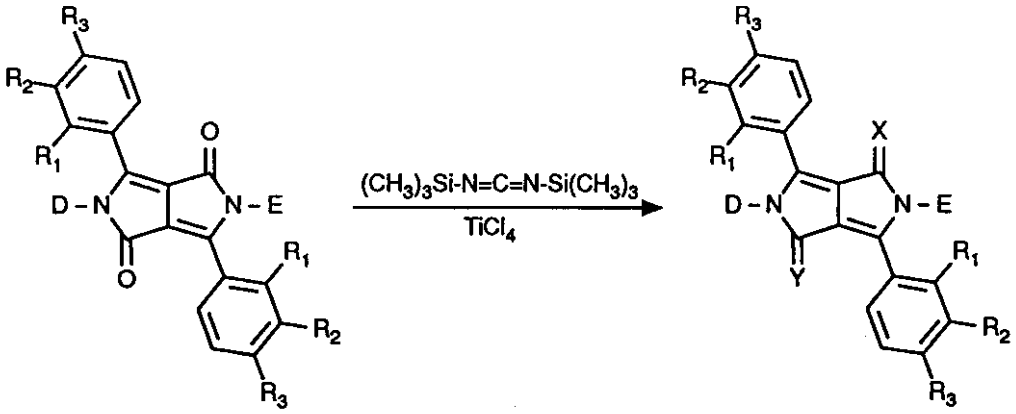


表 1:

実施例	R_1	R_2	R_3	D	E	X	Y
2	H	H	H	$-CH_3$	$-CH_3$	O	N-CN
3	H	H	H	$-CH_2CHCH_2$	$-CH_2CHCH_2$	O	N-CN
4	H	H	H	$-CH_2CHCH_2$	$-CH_2CHCH_2$	N-CN	N-CN
5	H	H	H	$-CH_2CH_3$	$-CH_2CH_3$	O	N-CN
6	H	H	H	$-CH_2CH_3$	$-CH_2CH_3$	N-CN	N-CN
7	H	H	t-ブチル	$-CH_3$	$-CH_3$	O	N-CN
8	H	H	t-ブチル	$-CH_3$	$-CH_3$	N-CN	N-CN
9	H	H	Cl	$-CH_3$	$-CH_3$	N-CN	N-CN
10	H	H	Br	$-CH_3$	$-CH_3$	N-CN	N-CN
11	OCH_3	H	H	$-CH_3$	$-CH_3$	O	N-CN
12	OCH_3	H	H	$-CH_3$	$-CH_3$	N-CN	N-CN
13	H	H	Cl	$-CH_2CHC(CH_3)_2$	$-CH_2CHC(CH_3)_2$	N-CN	N-CN
14	H	H	フェニル	$-CH_2CHC(CH_3)_2$	$-CH_2CHC(CH_3)_2$	N-CN	N-CN
15	H	H	H	-フェニル	-フェニル	N-CN	N-CN
16	H	H	H	$-CH_2$-フェニル	$-CH_2$-フェニル	N-CN	N-CN

出発物質の量、λmax および融点をそれぞれの実施例について下記表２に示す。

【表２】

表 2

	量		UV	
	1、4-ジケトピロロピロール	カルボジイミド	λmax/CH_2Cl_2	融点
2	12.64ミリモル	126.4ミリモル	491nm	205.6 ℃
3	1.36ミリモル	13.6ミリモル	488nm	169.3 ℃
4	1.36ミリモル	13.6ミリモル	513nm	227.6 ℃
5	16.06ミリモル	160.5ミリモル	488nm	259.4 ℃
6	16.06ミリモル	160.5ミリモル	514nm	326.8 ℃
7	1.16ミリモル	11.6ミリモル	495nm	305.8 ℃
8	1.16ミリモル	11.6ミリモル	520nm	分解387 ℃
9	3.9 ミリモル	78 ミリモル	524nm	分解361 ℃
10	2.2 ミリモル	42.2ミリモル	524nm	分解368 ℃
11	1.22ミリモル	13.3ミリモル	487nm	179.4 ℃
12	1.22ミリモル	13.3ミリモル	520nm	分解283 ℃
13	0.41ミリモル	4.1ミリモル	521nm	262.3 ℃
14	2.27ミリモル	9.08ミリモル	521nm	260.9 ℃
15	1.12ミリモル	11.2ミリモル	444nm	170 ℃
16	2.5 ミリモル	25 ミリモル	430nm	272 ℃

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 ジョン エス. ツァンボウニス
スイス国, ムルテン ３２８０, エンゲルハルトストラーセ ４１
(72)発明者 ツィミン ハオ
スイス国, マルリィ １７２３, ロウテ ドゥ セントレ １９
(72)発明者 アブール イクバル
スイス国, アルコンシール １７３２, ラ デイ ２０２

審査官 吉住 和之

(56)参考文献 特開昭５７－１７２９３７（ＪＰ, Ａ）
特開昭６０－３５０５６（ＪＰ, Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl., ＤＢ名)
CA(STN)
REGISTRY(STN)