(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl.[6]
C09C 3/10

(45) 공고일자 2005년08월10일
(11) 등록번호 10-0433138
(24) 등록일자 2004년05월17일

(21) 출원번호 10-1996-0021435
(22) 출원일자 1996년06월14일

(65) 공개번호 10-1997-0001478
(43) 공개일자 1997년01월24일

(30) 우선권주장 1771/95 1995년06월15일 스위스(CH)
677/96 1996년03월14일 스위스(CH)

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

(72) 발명자 올로프 발크비스트
스위스연방 1723 말리 에르테에 두 콘핀 31

잉고 쉴뢰더
스위스연방 1753 마트란 케민 데스 글라이시네스 6

게리 우든
스위스연방 1716 오베르슈로트 간스마트 351

(74) 대리인 장수길
장수길

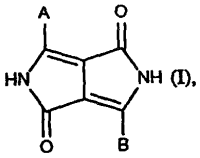
심사관 : 이동욱

# (54) 디케토피롤로피롤의안료조성물

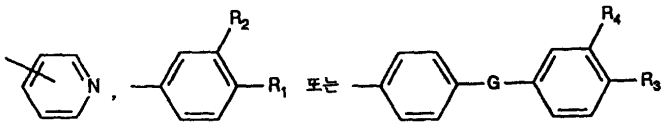
요약

본 발명은

a) 하기 일반식( Ⅰ )의 디케토피롤로피롤 80-99.8 몰%:

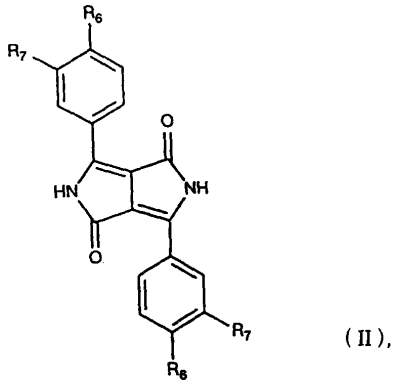



식 중에서, A 및 B는 각각 독립적으로 다른 하기의 기이고,



이때, $R_1$ 및 $R_2$는 각각 독립적으로 다른 수소, 클로로, 브로모, $C_1$-$C_6$ 알킬, $C_1$-$C_{18}$ 알콕시, $C_2$-$C_{19}$ 알콕시카르보닐, $C_2$-$C_{19}$ 알킬카르바모일, $C_1$-$C_{18}$ 알킨메르캅토, $C_1$-$C_{18}$ 알킬아미로, $C_5$-$C_6$ 시클로알킬이고, G는 직접 결합 또는 -O-, -S-, -SO-, -$SO_2$- 또는 -$NR_5$-이며, $R_3$ 및 $R_4$는 각각 독립적으로 다른 수소, 클로로, 브로모, $C_1$-$C_6$ 알킬, $C_1$-$C_{18}$ 알콕시 또는 $C_1$-$C_{18}$ 알킬아미노이고, $R_5$는 수소 또는 $C_1$-$C_6$ 알킬이며,

b) 하기 일반식(Ⅱ)의 디케토피롤로피롤 20-0.2 몰%:



(Ⅱ),

(식 중에서, $R_6$ 또는 $R_7$중 하나는 수소이고, 다른 하나는 -CN이다)

을 함유하는 안료 조성물에 관한 것이다. 이와 같은 안료 조성물은 재결정 및 열에 대한 우수한 내성의 특징이 있다.

## 명세서

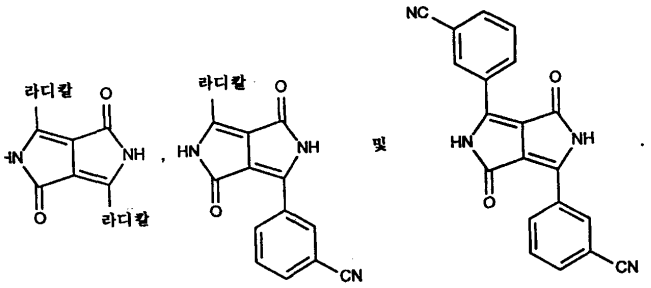
## 발명의 상세한 설명

### 발명의 목적

#### 발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 하나가 시아노기에 의해 치환된 두 개의 디케토피롤로피롤을 함유하는 결정 성장 저해 안료 조성물 및 이 안료 조성물의 제조방법 및 용도에 관한 것이다.

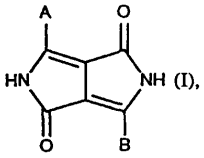
미합중국 특허 제4 720 305호는 특히 높은 색채 강도 및 투명성에 의해 구별되는 디케토피롤로피롤 혼합물을 제조하기 위한 혼합 합성법을 개시하고 있다. 실시예에서는 특히 출발 니트릴중 하나가 이소프탈로니트릴임을 기재하고 있다. 상기 혼합 합성법에 의하면, 서로 다른 3개의 디케토피롤로피롤의 혼합물이 항상 반드시 수득되며, 만약 니트릴중 하나가 이소프탈로니트릴인 경우에는 하기 식의 3개의 디케토피롤로피롤이 수득된다.




시아노-치환 디케토피롤로피롤 소량을 시아노에 의해 치환되지 않은 피롤로피롤을 합성하기 전 또는 하는 동안 첨가할 때, 결정 성장 저해는 매우 놀라울 정도로 향상됨을 발견하였다. 따라서, 프로토리시스(protolysis)의 조건에 따라 특히 재결정 및 열에 대한 내성을 가지며, 또한 폴리올레핀을 와프(warp) 없이 착색시키기에 매우 적절한 우수한 색 강도를 갖는 불투명한 안료 형태뿐만 아니라 고도로 투명한 안료를 제조할 수 있다.

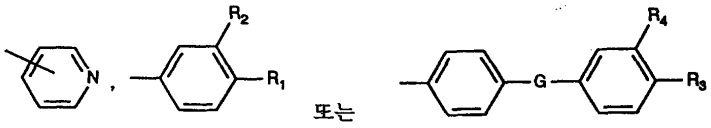
따라서, 본 발명은 하기를 함유하는 안료 조성물에 관한 것이다:

a) 하기 일반식(Ⅰ)의 디케토피롤로피롤 80-99.8 몰%:



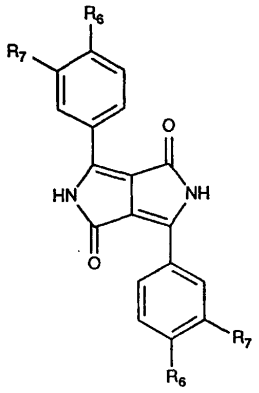
(I),

식 중에서, A 및 B는 각각 독립적으로 다른 하기의 기이고,




이때, $R_1$ 및 $R_2$는 각각 독립적으로 다른 수소, 클로로, 브로모, $C_1$-$C_6$ 알킬, $C_1$-$C_{18}$ 알콕시, $C_2$-$C_{19}$ 알콕시카르보닐, $C_2$-$C_{19}$ 알킬카르바모일, $C_1$-$C_{18}$ 알킬메르캅토, $C_1$-$C_{18}$ 알킬아미노, $C_5$-$C_6$ 시클로알킬이고, G는 직접 결합 또는 -O-, -S-, -SO-, $-SO_2-$ 또는 $-NR_5-$ 이며, $R_3$ 및 $R_4$는 각각 독립적으로 다른 수소, 클로로, 브로모, $C_1$-$C_6$ 알킬, $C_1$-$C_{18}$ 알콕시 또는 $C_1$-$C_{18}$ 알킬아미노이고, $R_5$는 수소 또는 $C_1$-$C_6$ 알킬이며,

b) 하기 일반식(Ⅱ)의 디케토피롤로피롤 20-0.2 몰%:



(Ⅱ),

식 중에서, $R_6$ 또는 $R_7$중 하나는 수소이고, 다른 하나는 -CN이다.

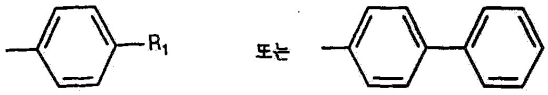
$C_1$-$C_6$ 알킬은 전형적으로 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, sec-부틸, tert-부틸, 아밀, 헥실이고, $C_1$-$C_{18}$ 알킬의 경우에는 부가적으로 헵틸, 옥틸, 2-에틸헥실, 노닐, 데실, 도데실, 테트라데실, 헥사데실 또는 옥타데실이다. $C_2$-$C_{19}$ 알킬카르바모일, $C_1$-$C_{18}$ 알킬메르캅토 및 $C_1$-$C_{18}$ 알킬아미노에서의 알킬도 동일한 의미를 가질 수 있다.

$C_1$-$C_{18}$ 알콕시 치환기는 전형적으로 메톡시, 에톡시, n-프로폭시, 이소프로폭시, n-부톡시, tert-부톡시, 아밀옥시, 헥실옥시, 데실옥시, 도데실옥시, 헥사데실옥시 또는 옥타데실옥시이다. $C_2$-$C_{19}$ 알콕시카르보닐에서 알콕시도 마찬가지로 동일한 의미를 가질 수 있다.

$C_5$-$C_6$ 시클로알킬은 전형적으로 시클로펜틸이고, 바람직하게는 시클로헥실이다.

특히 흥미있는 안료 조성물들은 일반식(Ⅰ)의 디케토피롤로피롤 90-99.7 몰% 및 일반식(Ⅱ)의 디케토피롤로피롤 10-0.3몰 몰%을 함유하는 것이다.

바람직한 신규 안료 조성물들은 일반식(Ⅰ)(식 중에서, A 및 B는 각각 독립적으로



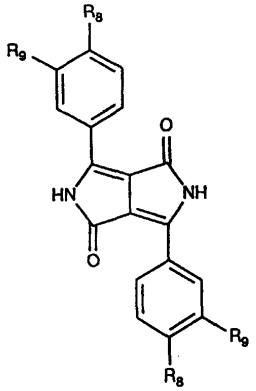

의 기이고, 이때, $R_1$은 수소, 클로로, 브로모, 메틸, tert-부틸, tert-아밀옥시카르보닐 또는 tert-부틸옥시카르보닐이고, 특히 A 및 B가 동일한 것이다)의 디케토피롤로피롤, 및 일반식(Ⅱ)(식 중에서, $R_6$은 수소이고, $R_7$은 -CN이다)의 디케토피롤로피롤을 함유하는 것들이다.

상술한 바와 같이, 본 발명의 안료 조성물은 일반식(Ⅰ)의 디케토피롤로피롤을 합성하기 전 또는 하는 동안 시아노-치환된 디케토피롤로피롤의 필요량을 첨가함으로써 수득된다. 이 방법은 신규하므로 본 발명의 다른 목적, 즉 승온에서 강염기로서 알칼리 금속 또는 알칼리 금속 알콜레이트의 존재하에 불활성 유기 용매에서, 디알킬 숙시네이트 또는 디페닐 숙시네이트 (이때, 숙시네이트 라디칼 알킬은 $C_1$-$C_{18}$ 알킬이고, 페닐은 하나 또는 두 개의 할로겐 원자, 하나 또는 두 개의 $C_1$-$C_6$ 알킬기 또는 $C_1$-$C_6$ 알콕시기에 의해 치환되거나 치환되지 않은 페닐이다) 1 몰과 일반식 A-CN 및 B-CN (이때, A 및 B는 상기와 동일한 의미이다)의 니트릴의 각각 1몰을 반응시켜 안료 알칼리 금속염을 생성시키고, 후속적으로 상응하는 안료 알칼리 금속염 프로토리시스에 의해 일반석(Ⅰ)의 디케토피롤로피롤을 유리시키고, 이후에 통상적으로 공지된 방법에 따라 컨디셔닝시키는 것에 의해

a) 일반석(Ⅰ)의 디케토피롤로피롤 80-99.8 몰%, 및

b) 일반식(Ⅱ)의 디케토피롤로피롤 20-0.2 몰%

을 함유하는 상술한 신규 안료 조성물을 제조하는 방법을 구성하며, 이 방법은 상기 합성 전 또는 동안에 하기 일반식(Ⅲ):



(Ⅲ),

(식 중에서, $R_8$ 또는 $R_9$ 중 하나는 수소이고, 다른 하나는 -CN이다)의 디케토피롤로피롤 0.2-20 몰%을 첨가하는 것을 포함한다.

$R_6$ 및 $R_8$은 바람직하게는 수소이고, $R_7$ 및 $R_9$은 -CN이다.

숙시네이트 라디칼에서 $C_1$-$C_{18}$ 알킬은 전형적으로 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, tert-부틸, 아밀, 헥실, 옥틸, 2,2-디메틸리실, 데실, 도데실, 헥사데실 또는 옥타데실이다.

숙시네이트 라디칼에서 $C_1$-$C_6$ 알킬 및 $C_1$-$C_6$ 알콕시 페닐 치환기는 $R_1$ 및 $R_2$에 대하여 상기에서 인용한 것과 동일한 의미를 지닌다.

일반식(Ⅲ)의 디케토피롤로피롤의 첨가는 숙시네이트와 니트릴을 주어진 용매 및 염기에 첨가하기 전에 안료 알칼리 금속염을 프로토리시스 전 또는 바람직하게는 상기 합성 초기에 용이하게 실시된다. 일반식(Ⅲ)의 디케토피롤로피롤을 0.3-10 몰% 첨가하는 것이 바람직하다.

일반식(Ⅰ), (Ⅱ) 및 (Ⅲ)의 화합물을 인용하는 몰% 양은 사용한 니트릴 및 일반식(Ⅲ)의 화합물의 양을 기본으로 하여 계산된, 조성물의 이론적인 100% 수율에서의 화합물(Ⅰ), (Ⅱ) 및 (Ⅲ)에 관한 것이다.

일반식(Ⅲ)의 디케토피롤로피롤은 공지된 물질로서, 예컨대, 일반식(Ⅰ)의 디케토피롤로피롤을 제조하기 위해 상기에서 인용된 방법에 따라 제조될 수 있고, 특히 미합중국 특허 제4 579 949호에 개시되어 있다.

따라서, 고도로 투명하거나 불투명한 안료 형태들은 프로토리시스 및 컨디셔닝의 온도에 따라 간단한 방법으로 제조될 수 있다. 승온에서, 고도로 투명한 안료 형태는 산을 첨가하지 않고서도 수득될 수 있다.

결정 성장 저해제(Ⅲ)의 첨가는 상기 안료 조성물을 실질적으로 제조하기 위한 방법의 재현성을 용이하게 한다.

본 발명은 또한 통상적인 공지된 방법(참조. 특히 미합중국 특허 제4 783 540호)에 따라 80-99.8 : 20-0.2의 몰비로 일반식(Ⅰ)의 디케토피롤로피롤과 일반식(Ⅲ)의 디케토피롤로피롤의 혼합물의 산, 또는 바람직하게는 알칼리 침전에 의해 신규 안료 조성물을 제조하는 방법에 관한 것이다.

상술한 바대로, 본 발명의 안료 조성물은 또한 폴리올레핀을 와프 없이 착색시키기에 매우 적절하다. 따라서, 본 발명은 본 발명의 안료 조성물을 사용하여 폴리올레핀을 와프 없이 착색시키는 방법에 관한 것이다.

신규 안료 조성물은 또한 고분자량의 유기물질을 채색시키는데 사용될 수 있다.

신규 안료 조성물로 채색시키거나 착색시킬 수 있는 고분자량 유기물질의 예를들면, 셀룰로오스 에테르 및 에스테르, 전형적으로 에틸 셀룰로오스, 니트로 셀룰로오스, 셀룰로오스 아세테이트, 셀룰로오스 부티레이트, 천연 수지 또는 합성 수

지, 전형적으로는 중합 또는 축합 수지, 예를 들어, 아미노플라스트, 바람직하게는 우레아/포름알데히드 및 멜라민/포름알데히드 수지, 알키드 수지, 페놀계 플라스틱, 폴리카보네이트, 폴리올레핀, 폴리스티렌, 폴리비닐 염화물, 폴리아미드, 폴리우레탄, 플리에스테르, ABS, 폴리페닐렌 산화물, 고무, 카제인, 실리콘 및 실리콘 수지의 단독 또는 이들의 혼합물이다.

상기 고분자량 유기 화합물은 플라스틱, 용융물로서 또는 방사액, 페인트, 피복재 또는 인쇄 잉크의 형태로 단독으로 또는 혼합물로서 수록될 수 있다. 최종 용도 필요성에 따라, 본 발명의 안료 조성물을 토너로서 또는 제제의 형태로 사용하는 것이 유리하다.

본 발명의 안료 조성물은 착색될 고분자량 유기물질을 기본으로 하여 0.01 내지 30 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 10 중량%의 양을 사용할 수 있다.

컨디셔닝 공정 또는 사용 목적에 따라, 신규 안료 조성물(특히 폴리에틸렌에서)의 사용에 어떠한 부작용도 일으키지 않는다는 조건하에, 컨디셔닝 공정 전 또는 후에 안료에 조직 개량제의 특정량을 첨가하는 것이 유리하다. 적절한 조직 개량제는 바람직하게는 적어도 18개의 탄소원자를 가지는 지방산, 전형적으로, 스테아르산 또는 베헨산이나, 그의 아미드 또는 금속염, 바람직하게는 마그네슘염은 물론, 가소제, 왁스, 콜로폰산, 전형적으로는 아비에트산, 콜로포늄 비누, 알킬페놀이나 지방족 알콜, 전형적으로는 스테아르 알콜 또는 탄소원자 8 내지 22개를 포함하는 지방족 1,2-디히드록시 화합물, 전형적으로는 1,2-도데칸디올, 및 변형된 콜로포늄 말레산염 수지 또는 푸마르산 콜로포늄 수지가 있다. 조직 개량제는 최종 생성물에 대해 바람직하게는 1.0-50중량%, 보다 바람직하게는 5-40 중량%를 첨가한다. 상술한 1,2-디히드록시 화합물, 특히 1,2-도대칸디올은 현탁된 안료 조성물의 여과를 개량시키는데 사용되기도 한다.

본 발명의 안료 조성물을 사용한 고분자량 유기물질의 착색화는 를 밀, 혼합 또는 밀링 장치를 사용하여 기질에서 매스터 배치의 형태로 또는 그들 자체를 혼입시킴으로써 용이하게 실시된다. 착색재는 그후 그 자체가 공지된 방법, 용이하게는 캘린더링, 성형법, 압출법, 피복법, 캐스팅 또는 사출 성형법에 의해 목적하는 최종 형태로 제조된다. 부서지지 않는 주조물을 제조하거나 이들의 부서지기 쉬운 성질을 감소시키기 위해서는 공정하기 전에 고분자량 화합물에 가소제를 혼입시키는 것이 자주 바람직하다. 적절한 가소제는 전형적으로는 인산, 프탈산 또는 세박산의 에스테르이다. 가소제는 중합체에 안료를 작업하기 전 또는 후에 신규 안료 조성물에 혼입시킬 수 있다. 다른 색조를 수득하기 위해서는, 신규 안료 조성물 이외에 고분자량 유기물질 충전물 또는 기타 색채 성분들, 즉 백색, 채색 또는 흑색 안료 등을 임의의 양으로 첨가할 수 있다.

페인트, 피복재 및 인쇄 잉크를 착색시키기 위해서는, 본 발명의 안료 조성물 및 고분자량 유기물질들을 충전제, 다른 안료, 건조제 또는 가소제 등의 임의의 첨가물과 함께, 일반적인 유기용매 또는 용매 혼합물에서 미세하게 분산시키거나 용해시킨다. 이 방법은 각 성분들이 그들 자신에 의해 또는 일부 결합하여 용매에 분산되거나 용해된 후, 모든 성분들이 혼합되도록 할 수 있다.

신규 안료 조성물은 특히 플라스틱, 보다 특히 폴리비닐 염화물 및 폴리올레핀, 및 페인트, 바람직하게는 자동차용 또는 공업용 페인트를 착색시키는데 특히 적절하다.

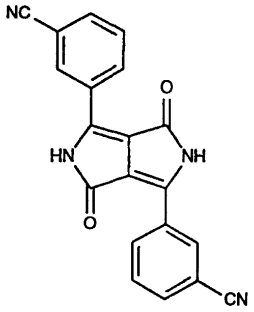
신규 안료 조성물을 예컨대, 페인트 또는 폴리올레핀을 착색시키는데 사용할 때, 이들은 다방면에 걸쳐 우수한 안료 특성, 예컨대, 우수한 분산성, 우수한 색채 강도 및 순도, 이동, 빛 및 풍화작용에 대한 우수한 견뢰성, 우수한 광택성 및 레올로지 특성은 물론 미립자에서는 우수한 투명성을 갖는다.

승온에서 가공되는 플라스틱, 특히 폴리올레핀 및 공업용 페인트인 경우에, 신규 안료 조성물들은 열 및 프로세싱에 대한 높은 안정성에 의해 구별된다. 향상된 재현성은 또한 본 발명의 안료 조성물의 채색적 재현성을 용이하게 한다.

본 발명을 하기 실시예에 의해 예시한다.

**실시예 1**

술폰화 플라스크를 질소하에 tert-아밀 알콜 170 ㎖로 충전시킨다. 나트륨 11.04 g을 첨가한 후, 이 혼합물을 92-102℃로 가열한다. 격렬하게 교반하면서, 융합된 나트륨을 100-107℃로 하룻밤 유지한다. 생성된 용액에 100℃에서 하기 일반식(Ⅳ)의 화합물 2.3 g (0.0068 몰, 즉 100% 수율로 최종 생성물(안료 조성물)을 기준으로 4.0 몰%)을 첨가한다.



(Ⅳ),

그후, tert-아밀 알콜 50 ㎖에 용해된 4-클로로벤조니트릴 44.02 g(0.32 몰) 및 디이소프로필 숙시네이트 37.2 g을 80-98℃에서 2 시간에 걸쳐 가한다. 반응 혼합물을 80℃에서 추가로 3 시간동안 교반하고, 부가적인 디이소프로필 숙시네이트 4.88 g을 동시에 가한다. 그후 반응 혼합물을 실온으로 냉각하고, 20℃에서 메탄올 270㎖, 물 200㎖ 및 진한 황산 48.1 g의 혼합물에 주입한 후, 20℃에서 6 시간동안 교반한다. 적색 혼합물을 여과하고, 여과 생성물을 메탄올 및 물로 세정한다. 안료를 진공 건조 오븐에서 80℃에서 건조하여 적색 분말 46.5 g을 수득한다.

| 분석: | C | H | N | Cl |
|---|---|---|---|---|
| 이론치: | 61.03% | 2.83% | 8.26% | 18.90% |
| 실측치: | 60.67% | 3.05% | 8.33% | 18.54% |

## 실시예 2

나트륨 12.0 g을 무수 tert-아밀 알콜 130 ㎖에 가하고, 이 혼합물을 100℃로 가열하고, 나트륨이 완전 반응할 때까지 교반한다. 용액을 100℃로 냉각한 후, 우선 일반식(Ⅳ)의 디케토피롤로피롤 0.44 g (1.31 밀리몰, 1 몰%)을 가한 후, p-톨루니트릴 31.3 g (261.6 밀리몰)을 가하고, 계속해서 디이소프로필 숙시네이트 34.5 g을 105-110℃에서 교반하면서 천천히 가한다(5시간). 이렇게 첨가한 후 2 시간동안 계속 교반한 후, 이 혼합물을 tert-아밀 알콜 50㎖로 희석하고, 실온으로 냉각한 후, 14℃의 출발 온도에서 물 141 ㎖ 및 메탄올 141 ㎖의 혼합물에 첨가한다. 잔사물을 tert-아밀 알콜 20 ㎖로 세정하고, 이 혼합물을 68℃에서 4 시간동안 교반하고, 실온으로 냉각하고 여과한다. 잔사물을 여액이 무색일 때까지 메탄올 및 물로 세정하고, 80℃에서 진공 건조 오븐에서 건조시켜 적색 불투명 색조로 PVC를 채색시키는 생성물 30.9 g을 수득한다.

| 분석: | C | H | N |
|---|---|---|---|
| 이론치: | 75.9 | 5.1 | 8.9% |
| 실측치: | 75.1 | 5.2 | 8.9% |

## 실시예 3

나트륨 13.8 g을 무수 tert-아밀 알콜 150 ㎖에 가하고, 이 혼합물을 100℃로 가열하고, 나트륨이 완전 반응할 때까지 교반한다. 용액을 100℃로 냉각한 후, 우선 일반식(Ⅳ)의 디케토피롤로피롤 1,57 g (4.6 밀리몰, 3 몰%)을 가한 후, 4-tert-부틸벤조니트릴 47.8 g (300 밀리몰)을 가하고, 계속해서 디이소프로필 숙시네이트 39.7 g을 105-110℃에서 교반하면서 천천히 가한다(3시간). 103℃에서 이렇게 첨가한 후 2 시간동안 계속 교반하고, 이 혼합물을 tert-아밀 알콜 60㎖로 희석하고, 실온으로 냉각한 후, 20℃의 출발 온도에서 물 250 ㎖ 및 메탄올 250 ㎖의 혼합물에 첨가한다. 잔사물을 tert-아밀 알콜 20 ㎖로 세정하고, 이 혼합물을 90℃(초압력 = 1 바)에서 4 시간동안 교반하고, 실온으로 냉각하고 여과한다. 잔사물을 여액이 무색일 때까지 메탄올 및 물로 세정하고, 80℃에서 진공 건조 오븐에서 건조시켜 오렌지 색조로 PVC를 채색시키는 생성물 40.0 g을 수득한다.

| 분석: | C | H | N |
|---|---|---|---|
| 이론치: | 78.0 | 7.0 | 7.0% |
| 실측치: | 77.7 | 7.2 | 7.0% |

실시예 4

나트륨 13.8 g을 무수 tert-아밀 알콜 150 ㎖에 가하고, 이 혼합물을 100℃로 가열하고, 나트륨이 완전 반응할 때까지 교반한다. 용액을 100℃로 냉각한 후, 우선 일반식(Ⅳ)의 디케토피롤로피롤 2.4 g (7.1 밀리몰, 4.5몰%)을 가한 후, 4-tert-부틸벤조니트릴 47.8 g (300 밀리몰)을 가하고, 계속해서 디이소프로필 숙시네이트 39.4 g을 105-110℃에서 교반하면서 천천히 가한다(5시간). 103℃에서 2 시간동안 계속 교반한 후, 이 혼합물을 tert-아밀 알콜 80㎖로 희석하고, 실온으로 냉각한 후, 15℃의 출발 온도에서 물 160 ㎖ 및 메탄올 160 ㎖의 혼합물에 첨가한다. 첨가가 종결된 후, 이 혼합물을 물/메탄올 1:1 (용량) 150 ㎖로 희석시키고, 30℃에서 3 시간동안 교반한 후, 실온으로 냉각하고 여과한다. 잔사물을 여액이 무색일 때까지 메탄올 및 물로 세정하고, 80℃에서 진공 건조 오븐에서 건조시켜 오렌지색 투명한 색조로 PVC를 채색시키는 암적색 생성물 40.0 g을 수득한다.

| 분석: | C | H | N |
|---|---|---|---|
| 이론치: | 78.0 | 7.0 | 7.0% |
| 실측치: | 76.8 | 7.1 | 7.3% |

실시예 5

나트륨 13.8 g을 무수 tert-아밀 알콜 146 ㎖에 가하고, 100℃로 가열하고, 나트륨이 완전 반응할 때까지 교반한다. 용액을 100℃로 냉각한 후, 우선 일반식(Ⅳ)의 디케토피롤로피롤 2.3 g (6.7 밀리몰, 4.3 몰%)을 가한 후, 벤조니트릴 31.2 g (99%, 300 밀리몰) 및 디이소프로필 숙시네이트 39.5 g을 6 시간에 걸쳐 가한다. 95℃에서 2 시간동안 계속 교반하고, 이 혼합물은 tert-아밀 알콜 90㎖로 희석하고, 실온으로 냉각한 후, 22℃의 출발 온도에서 물 140 ㎖ 및 메탄올 200 ㎖의 혼합물매 첨가한다. 잔사물을 tert-아밀 알콜 2×10 ㎖로 세정한다. 첨가가 종결된 후, 이 혼합물을 35℃에서 1 시간동안 교반하고 여과한다. 잔사물을 여액이 무색일 때까지 메탄올 및 물로 세정하고, 80℃에서 진공 건조 오븐에서 건조시켜 적색 투명한 색조로 PVC를 채색시키는 적색 생성물 34.1 g을 수득한다.

| 분석: | C | H | N |
|---|---|---|---|
| 이론치: | 75.0 | 4.2 | 9.7% |
| 실측치: | 73.8 | 4.2 | 10.1% |

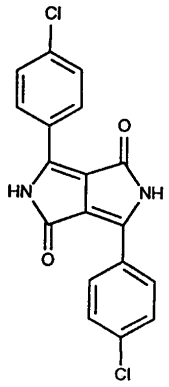
실시예 6

술폰화 플라스크를 질소하에 tert-아밀 알콜 210 ㎖로 충전시킨다. 나트륨 10.60 g을 첨가한 후, 이 혼합물을 92-102℃로 가열한다. 격렬하게 교반하면서, 융합된 나트륨을 100-107℃로 하룻밤 유지한다. 생성된 용액에 95℃에서 4-비페닐 니트릴 42.06 g 및 일반식(Ⅳ)의 디케토피롤로피롤 2.20 g을 가한다. 이 혼합물을 다시 105-110℃로 가열하고, 디이소프로필 숙시네이트 27.9 g을 6 시간에 걸쳐 가한다. 반응 혼합물을 100℃에서 추가로 3시간 교반하고, 실온으로 냉각한 후, 물 600 ㎖에 붓는다. 적색 현탁액을 그후 85-90℃로 가열하고, 1 시간 교반한다. tert-아밀 알콜을 제거하기 위하여, 수증기를 1 시간동안 도입한다. 적색 혼합물을 50℃에서 여과하고, 여과된 생성물을 물로 세정한 후, 메탄올 및 물로 세정한다. 안료를 진공 건조 오븐에서 80℃에서 건조하여 적색 분말 43.0 g을 가한다.

| 분석: | C | H | N |
|---|---|---|---|
| 이론치: | 81.8% | 4.6% | 6.4% |
| 실측치: | 80.8% | 4.6% | 6.5% |

실시예 7

술폰화 플라스크를 질소하에 tert-아밀 알콜 330 ㎖로 충전시킨다. 나트륨 7.20 g을 첨가한 후, 이 혼합물을 92-102℃로 가열한다. 격렬하게 교반하면서, 융합된 나트륨을 100-107℃로 하룻밤 유지한다. 생성된 용액에 80℃에서 하기 일반식:



의 디케토피롤로피롤 45.0 g 및 일반식(Ⅳ)의 디케토피롤로피롤 2.25 g을 첨가한다. 이 혼합물을 다시 100-105℃으로 가열하고 추가로 16 시간동안 교반한다. 반응 혼합물을 그후 실온으로 냉각하고, 0℃에서 얼음 240 g, 물 480㎖ 및 진한 황산 32.3 g의 혼합물에 주입한 후, 0℃에서 6 시간동안 교반한다. 적색 혼합물을 여과하고, 여과 생성물을 메탄올 및 물로 세정한다. 안료를 진공 건조 오븐에서 80℃에서 건조하여 적색 분말 45.7 g을 수득한다.

**실시예 8**

실시예 1의 안료 7.5 g,

부탄올/크실렌 2:1에서 20%의 셀룰로오스 아세토부티레이트 ®CAB 531.1, 41.0 g (Eastmann Chem.),

지르코늄 옥토에이트 1.5 g,

®SOLVESSO 150* (ESSO) 18.5 g,

부틸 아세테이트 21.5 g, 및 크실렌 17.5 g

을 함유하는 CAB 용액 98.9 g, 폴리에스테르 수지 ®DYNAPOL H700 (Dynamit Nobel) 36.5 g, 멜라민 수지 MAPRENAL MF650 (Hoechst) 4.6 g 및 분산매 ®DISPERBYK 160 (Byk Chemie) 2.5 g을 90분간 함께 분산매에서 분산시킨다 (전체 니스 150 g; 안료 5%).

* 방향족 탄화수소

상기에서 수득한 매스-톤(mass-tone) 니스 27.69 g을

®SILBERLINE SS 3334AR, 60% (Silberline Ltd.) 12.65 g,

CAB 용액 (상기의 조성물) 56.33 g,

폴리에스테르 수지 ®DYNAPOL H700 20.81 g,

멜라민 수지 ®MAPRENAL MF650 2.60 g,

®SOLVESSO 150 7.59 g

을 함유하는 A1 스톡 용액(8%) 17.31 g과 베이스 피복 니스용으로 혼합하고, 알루미늄 시트(다습 필름 약 20㎛)상에 스프레이 코팅한다. 이 니스를 실온에서 30분간 대기중에 건조시킨 후,

크실렌/부탄올중에서 50%의 아크릴 수지 ®URACRON 2263 XB (Chem. Fabrik Schweizerhalle) 29.60 g,

이소부탄올에서 90%의 멜라민 수지 ®CYMEL 327 5.80 g,

부틸 글리콜 아세테이트 2.75 g,

크실렌 5.70 g,

n-부탄올 1.65 g,

크실렌중 1%의 실리콘유 0.50 g,

크실렌에서 10%의 광 안정화제 ®TINUVIN 900(Ciba) 3.00 g,

크실렌에서 10%의 광 안정화제 ®TINUVIN 292(Ciba) 1.00 g

을 함유하는 TSA 니스를 최상부 피복 니스(다습 필름 약 50㎛)로서 스프레이 코팅한다. 이 니스를 실온에서 추가로 30분간 공기중에 건조시키고, 130℃에서 30분간 스토브로 건조시켜 우수한 안정성을 가지는 적색 투명한 니스를 수득한다.

**실시예 9**

실시예 1의 안료 0.6 g을 폴리비닐 염화물 67 g, 디옥틸 프탈레이트 33 g, 디부틸 주석 디라우레이트 2 g 및 이산화티탄 2 g과 혼합하고, 롤 밀상에서 160℃에서 15분간 처리하여 얇은 시트를 제조한다. 수득한 적색 투명한 PVC 시트는 우수한 색채 강도를 가지며, 이동 및 빛에 대해 우수한 안정성을 갖는다.

**실시예 10**

폴리프로필렌 입자 (®DAPLEN PT-55, Chemie LINZ) 1000 g, 및 실시예 1의 안료 10 g과 베헨산 마그네슘 10 g을 함유하는 50% 안료 제제 20 g을 혼합기 드럼에서 완전 혼합시킨다. 이렇게 처리한 입자들을 용융 방사법에 따라 260 내지 285℃에서 회전시켜 우수한 빛 및 조직 견뢰성을 가지는 적색의 강한 색채를 갖는 필라멘트를 수록한다.

**실시예 11**

실시예 2에서 얻은 안료 1.0 g, 항산화제 (IRGANOX® 1010, CIBA-GEIGY AG) 1.0 g 및 폴리에틸렌-HD 과립 (®VESTOLEN 60-16, HUELS) 1000 g의 혼합물은 롤러 기어 테이블상에서 유리 플라스크에서 15 분간 예비혼합한다. 그후 이 혼합물을 단축 압출기에서 두 개의 통로로 압출하고, 이렇게 하여 수득한 과립을 220℃에서 사출 성형기 (Allround Aarburg 200)에서 플레이트에 대해 성형하고, 180℃에서 5분간 후성형한다. 가압 플레이트는 우수한 색채 강도 및 우수한 안정성을 가지는 적색 색조를 갖는다.

**실시예 12**

실시예 1에서 수록한 안료 2 g을 편심 텀블 혼합기에서 10분간 폴리에틸렌 (®STAMILAN 9089U, DMS 네델란드) 1000 g과 건조 혼합한다. 이 혼합물을 그후 200℃에서 단축 압출기에서 일단 압출시킨다. 수득한 과립자를 174×49×2.5 mm 치수의 플레이트에 대해 240℃에서 사출 성형기에서 처리한다. 이 플레이트를 90℃ 수조에서 30분간 담금질하고, 공기중에 건조시킨다. 최초에 15 시간 후 이와 같은 플레이트의 치수는 물론 동일한 조건하에서 안료없이 제조된 플레이트의 치수들을 측정(길이, 두께)하고, 와핑 ΔL (길이) 및 ΔB (폭)을 다음 식에 따라 ‰로 측정한다:

$$\Delta L = \frac{L_{\text{비(非)안료 시료}} - L_{\text{안료 시료}}}{L_{\text{비안료 시료}}} \times 1000$$

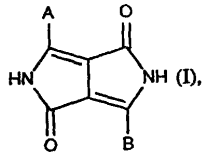
$$\Delta B = \frac{B\ 비안료\ 시료 - B\ 안료\ 시료}{B\ 비안료\ 시료} \times 1000$$

실제로 상기 안료들은 6 미만의 ΔL및 ΔB의 절대치를 가지는 와프 없는 안료임이 발견되었다. 이 값들은 3 미만이 바람직하다.

(57) 청구의 범위

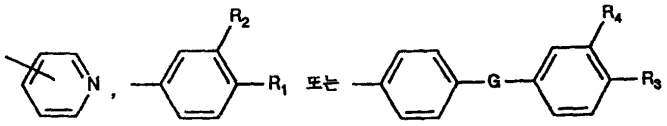
## 청구항 1.

a) 하기 일반식(Ⅰ)의 디케토피롤로피롤 80-99.8 몰%:



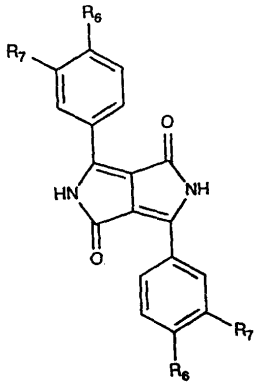
(I),

식 중에서, A 및 B는 각각 독립적으로 상이한 다음의 기이고,




이때, $R_1$ 및 $R_2$는 각각 독립적으로 다른 수소, 클로로, 브로모, $C_1$-$C_6$ 알킬, $C_1$-$C_{18}$ 알콕시, $C_2$-$C_{19}$ 알콕시카르보닐, $C_2$-$C_{19}$ 알킬카르바모일, $C_1$-$C_{18}$ 알킬메르캅토, $C_1$-$C_{18}$ 알킬아미노, $C_5$-$C_6$ 시클로알킬이고, G는 직접 결합 또는 -O-, -S-, -SO-, $-SO_2-$ 또는 $-NR_5-$이며, $R_3$ 및 $R_4$는 각각 독립적으로 다른 수소, 클로로, 브로모, $C_1$-$C_6$ 알킬, $C_1$-$C_{18}$ 알콕시 또는 $C_1$-$C_{18}$ 알킬아미노이고, $R_5$는 수소 또는 $C_1$-$C_6$ 알킬이며,

b) 하기 일반식(Ⅱ)의 디케토피롤로피롤 20-0.2 몰%:



(Ⅱ),

(식 중에서, $R_6$ 또는 $R_7$중 하나는 수소이고, 다른 하나는 -CN이다)

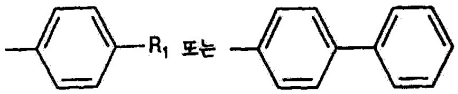
을 함유하는 안료 조성물.

## 청구항 2.

제1항에 있어서, 일반식(Ⅰ)의 디케토피롤로피롤 90-99.7 몰% 및 일반식(Ⅱ)의 디케토피롤로피롤 10-0.3 몰%을 함유하는 안료 조성물.

## 청구항 3.

제1항에 있어서, 일반식(Ⅰ)의 디케토피롤로피롤 (식 중에서, A 및 B는 각각 독립적으로 다른 다음의 기이고:



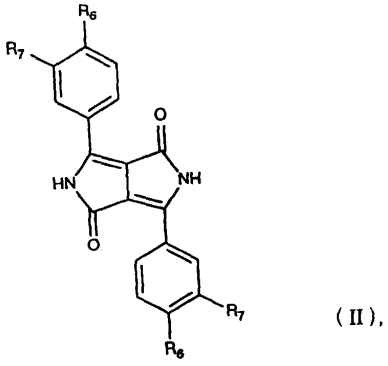

이때, $R_1$은 수소, 클로로, 브로모, 메틸, tert-부틸, tert-아밀옥시카르보닐 또는 tert-부틸옥시카르보닐이다) 및 일반식(Ⅱ)의 디케토피롤로피롤 (식 중에서, $R_6$은 수소이고, $R_7$은 -CN이다)를 함유하는 안료 조성물.

## 청구항 4.

제3항에 있어서, A 및 B가 동일한 일반식(Ⅰ)의 디케토피롤로피롤을 함유하는 안료 조성물.

## 청구항 5.

승온에서 강염기로서 알칼리 금속 또는 알칼리 금속 알콜레이트의 존재하에 불활성 유기 용매에서, 디알킬 숙시네이트 또는 디페닐 숙시네이트 (이때, 숙시네이트 라디칼 알킬은 $C_1$-$C_{18}$ 알킬이고, 페닐은 하나 또는 두 개의 할로겐 원자, 하나 또는 두 개의 $C_1$-$C_6$ 알킬기 또는 $C_1$-$C_6$ 알콕시기에 의해 치환되거나 치환되지 않은 페닐이다) 1 몰과 일반식 A-CN 및 B-CN (이때, A 및 B는 상기와 동일한 의미이다)의 각각의 니트릴 1몰을 반응시켜 안료 알칼리 금속염을 생성시키고, 후속적으로 상응하는 안료 알칼리 금속염의 프로토리시스(protolysis)에 의해 일반식(Ⅰ)의 디케토피롤로피롤을 유리시키고, 이후에 컨디셔닝시키는 것에 의해 제1항의 안료 조성물을 제조하는 방법으로서, 상기 합성 전 또는 동안에 하기 일반식(Ⅱ):




(Ⅱ),

(식 중에서, $R_6$ 또는 $R_7$중 하나는 수소이고, 다른 하나는 -CN이다)의 디케토피롤로피롤 0.2-20 몰%을 첨가하는 것을 포함하는 안료 조성물의 제조 방법.

## 청구항 6.

제5항에 있어서, 안료 알칼리 금속염을 프로토리시스하기 전에 일반식(Ⅱ)의 디케토피롤로피롤을 첨가하는 방법.

## 청구항 7.

제5항에 있어서, 주어진 용매 및 염기에 숙시네이트와 니트릴을 첨가하기 이전에, 상기의 합성 초기에 일반식(Ⅱ)의 디케토피롤로피롤을 첨가하는 방법.

## 청구항 8.

제5항에 있어서, 일반식(Ⅱ)의 디케토피롤로피롤 0.5-10 몰%을 첨가하는 방법.

## 청구항 9.

제5항에 있어서, 일반식(Ⅱ)에서 $R_6$이 수소이고, $R_7$이 -CN인 방법.

## 청구항 10.

80-99.8 : 20-0.2의 몰비로 일반식(Ⅰ)의 디케토피롤로피롤 및 일반식(Ⅱ)의 디케토피롤로피롤의 혼합물의 산, 또는 바람직하게는 알칼리 침전에 의해 제1항에 따르는 안료 조성물을 제조하는 방법.

## 청구항 11.

제1항의 안료 조성물을 사용하여 폴리올레핀을 와프 없이 착색시키는 방법.

## 청구항 12.

제1항의 안료 조성물을 사용하여 착색된 고분자량 유기 물질.