

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3923132号

(P3923132)

(45) 発行日 平成19年5月30日(2007.5.30)

(24) 登録日 平成19年3月2日(2007.3.2)

(51) Int. Cl.

F I

C O 9 B 67/52 (2006.01)

C O 9 B 67/52

B

C O 9 B 48/00 (2006.01)

C O 9 B 48/00

B

C O 9 B 67/20 (2006.01)

C O 9 B 67/20

C

請求項の数 13 (全 23 頁)

(21) 出願番号 特願平9-82862  
 (22) 出願日 平成9年4月1日(1997.4.1)  
 (65) 公開番号 特開平10-36699  
 (43) 公開日 平成10年2月10日(1998.2.10)  
 審査請求日 平成16年4月1日(2004.4.1)  
 (31) 優先権主張番号 196 13 186:3  
 (32) 優先日 平成8年4月2日(1996.4.2)  
 (33) 優先権主張国 ドイツ(DE)

(73) 特許権者 597109656  
 クラリアント・プロダクテ・(ドイチュ  
 ラント)・ゲゼルシャフト・ミト・ベシュ  
 レンクテル・ハフツング  
 ドイツ連邦共和国、65929フランクフ  
 ルト・アム・マイン、ブリューニングスト  
 ラーセ、50  
 (74) 代理人 100069556  
 弁理士 江崎 光史  
 (74) 代理人 100092244  
 弁理士 三原 恒男  
 (74) 代理人 100093919  
 弁理士 奥村 義道

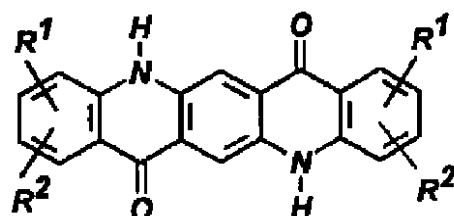
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 キナクリドン顔料の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

【化1】

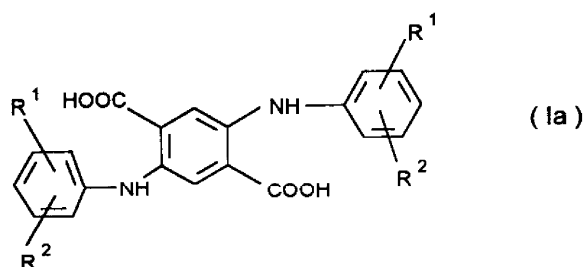


(I)

[式中、置換基 $R^1$ 及び $R^2$ は、同一かまたは異なっていて、水素、塩素、臭素またはフッ素原子であるか、あるいは $C_1$ - $C_4$ -アルキル、 $C_1$ - $C_4$ -アルコキシまたはカルボキサミド基(これらは $C_1$ - $C_6$ -アルキル基によって置換されていてもよい)であるか、あるいは芳香族、脂肪族または複素環式環が更に縮合していてもよいフェノキシまたは $C_6$ - $C_{10}$ -アリアル環である]

で表される置換されていないかまたは置換されている線状キナクリドンに基づく顔料、混晶顔料及び顔料調合物の製造方法であって、式(Ia)

## 【化 2】



で表されるジアニリノテレフタル酸をポリ燐酸またはポリホスフェートにより環化することにより生ずる反応混合物を、加圧下及び110 ~ 180 の温度において水または鉱酸水溶液で加水分解し、次いでこうして得られた顔料を直接単離するか；あるいは生じるプレ顔料を、必要に応じて有機溶剤を添加した後に、仕上げ処理に付しそして顔料を単離するか；あるいは生じる粗結晶質粗製顔料を微細分散プロセスに付し次いで顔料を単離するか；あるいは微細分散プロセスの後に得られたプレ顔料を、必要に応じて有機溶剤の添加後に、仕上げ処理に付しそして顔料を単離することを特徴とする上記方法。

## 【請求項 2】

ポリ燐酸またはポリホスフェートによるジアニリノテレフタル酸の環化を80 ~ 150 で行う請求項 1 の方法。

## 【請求項 3】

ジアニリノテレフタル酸の重量に対し、3 ~ 10倍量のポリ燐酸またはポリホスフェートを環化に使用する請求項 1 または 2 の方法。

## 【請求項 4】

環化により生ずる反応混合物を、水またはオルト燐酸水溶液で加水分解する請求項 1 ~ 3 のいずれか一つの方法。

## 【請求項 5】

環化により生ずる反応混合物をスタチックミキサー中で加水分解する請求項 1 ~ 4 のいずれか一つの方法。

## 【請求項 6】

有機溶剤、表面活性剤及び/ または顔料分散剤を、上記方法の望ましい段階において添加する請求項 1 ~ 5 のいずれか一つの方法。

## 【請求項 7】

加水分解の後に得られる粗結晶質粗製顔料を、乾式または湿式粉碎に付す請求項 1 ~ 6 のいずれか一つの方法。

## 【請求項 8】

粗結晶質粗製顔料を、粉碎空間1L当たり2.5kW より高いエネルギー密度及び12m/s より速い攪拌機の回転速度において攪拌ボールミル中で液状の水性媒体、水性 - 有機媒体または有機媒体中での湿式粉碎に付し、この際、所望の微細分散度に達するまで1mm より小さい直径を有する粉碎媒体に顔料を曝す請求項 7 の方法。

## 【請求項 9】

プレ顔料の仕上げ処理をアルカノール類またはカルボキサミド類を用いて行う請求項 1 ~ 8 のいずれか一つの方法。

## 【請求項 10】

プレ顔料の仕上げ処理を50 ~ 200 の温度において1 ~ 24時間行う請求項 1 ~ 9 のいずれか一つの方法。

## 【請求項 11】

式(II)



[式中、

P は、式(I) 中で、 $R^1$  及び $R^2$  が同一で水素原子またはメチル基である式(I) の線状キナク

10

20

30

40

50

リドンの $m$ -価の残基であり、

Xは、式(III)

$-\text{COOM}$  (III)

で表される基または式(IV)

$-\text{SO}_3\text{M}$  (IV)

で表される基：

{これらの式中、

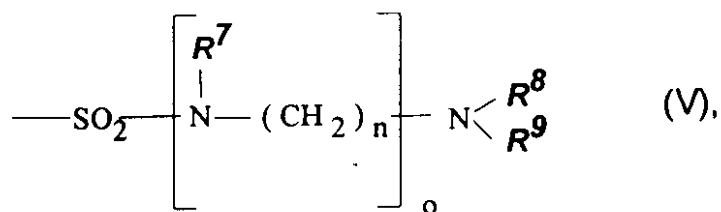
Mは、水素イオン $\text{H}^+$  または $r$ -価の金属カチオンの当量 $\text{M}^{r+}/r$  (ここで $r$ は各々の場合に一貫して1、2または3である)であるか；あるいは構造

$\text{N}^+ \text{R}^3 \text{R}^4 \text{R}^5 \text{R}^6$  (ここで、置換基 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 及び $\text{R}^6$ は、それぞれ互いに独立して、水素原子、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{30}$ -アルキル、 $\text{C}_2$ - $\text{C}_{30}$ -アルケニルまたは $\text{C}_5$ - $\text{C}_{30}$ -シクロアルキル基、これらはヒドロキシル、ジ( $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -アルキル)アミノ、カルボキシルまたはカルボキサミド基によって置換されていてもよい)を有するアンモニウムイオンである} 10

であるか；あるいは

Xは、式(V)

【化3】



20

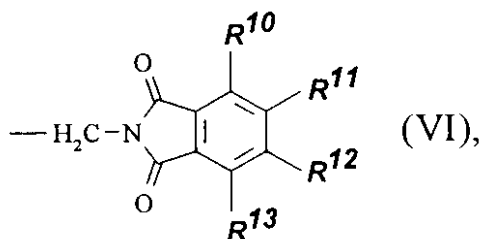
{式中、 $\text{R}^8$ 及び $\text{R}^9$ は、それぞれ互いに独立して、水素原子、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ -アルキル、 $\text{C}_2$ - $\text{C}_{20}$ -アルケニルまたは $\text{C}_5$ - $\text{C}_7$ -シクロアルキル基であるか、あるいは $\text{R}^8$ 及び $\text{R}^9$ は、隣接する窒素原子と一緒に、窒素、酸素及び硫黄からなる群から選択される1~3個の同一かまたは異なる複素原子を環中にそれぞれ有する脂肪族または芳香族の5または6員の複素環系を形成し、

$\text{R}^7$ は水素原子または $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -アルキル基であり、 $n$ は1~6の数でありそして $o$ は0または1である} 30

で表される基であるか；あるいは

Xは、式(VI)

【化4】



40

{式中、 $\text{R}^{10}$ 、 $\text{R}^{12}$ 及び $\text{R}^{13}$ はそれぞれ水素、フッ素、塩素または臭素原子であり、そして $\text{R}^{11}$ は水素、フッ素、塩素または臭素原子またはニトロ、

$\text{C}_1$ - $\text{C}_5$ -アルキル、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -アルコキシまたはベンゾイルアミノ基である}

で表される基であり、そして

$m$ は1~4の数である]

で表される一種またはそれ以上の顔料分散剤を、上記方法の望ましい時において添加する請求項1~10のいずれか一つの方法。

【請求項12】

粗製顔料、ブレ顔料または顔料の重量単位当たり、0.1重量%と20重量%の間の量の顔 50

料分散剤を添加する請求項11の方法。

【請求項13】

顔料の重量に対し、1～20重量%の量のパーオキシジスルフェートを、仕上げ処理の前または後に添加する請求項1～12のいずれか一つの方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】

本発明は、キナクリドン顔料の特に環境的に安全でしかも経済的な製造方法に関する。この顔料には、置換されていないかまたは置換されている線状キナクリドン顔料、並びにこの顔料を基材とする混合物、顔料調合物及び混晶が包含される。

10

【0002】

【従来の技術】

キナクリドン顔料はかなり前から知られている。実際の応用場面では、その堅牢性及び色特性は高い要求を満たさなければならない。従って、その製造方法及び微細分散方法は非常に重要である。キナクリドン顔料は二種の好ましい合成経路で製造することができる。工業規模のその製造方法は、溶剤の存在下でアルカリ性媒体中でジヒドロキナクリドンを経過し、次いで得られる粗結晶質粗製顔料を乾式または湿式粉碎することによってか、あるいはポリ燐酸またはポリホスフェート中で2,5-ジアニリノテレフタル酸を閉環し、次いで得られた微細粗製顔料を、有機溶剤を用いて相変化及び仕上げすることによって行われる。

20

【0003】

使用される合成経路に依存して、粗製顔料は、微細な形かまたは粗結晶質の形のどちらかで得られる。微細な形で得られた粗製顔料は、仕上げ処理の前に微細分散プロセスに付す必要はないが、粗結晶質の形で得られた粗製顔料は、仕上げ処理の前に微細分散プロセスに付す必要がある。このような微細分散方法の例は、酸ペースト化方法 (acid pasting method)、乾式粉碎方法及び湿式粉碎方法である。これらの方法の組み合わせも開示されている。

【0004】

キナクリドン顔料、顔料調合物及び混晶顔料の製造方法は以下の文献に記載されている：イギリス特許出願公開第951,451号には、ポリ燐酸またはポリホスフェート中で2,5-ジアニリノテレフタル酸を閉環し、次いで氷水中で加水分解した後に得られた微細な含湿粗製相顔料を処理することによって置換されていない線状相キナクリドン顔料を製造する方法が記載されている。相変化は、粗製顔料に対して少なくとも8倍量の少なくとも5%のアルカリ性溶液で行う。微細な粗製相キナクリドン顔料は次いで溶剤処理に付すことによって顔料形態に転換される。この方法には、排水を汚染しそしてこの方法を非経済的なものとする多量のアルカリの形成が伴う。

30

【0005】

米国特許第3,257,405号には、ポリ燐酸中で2,5-ジアニリノテレフタル酸を閉環し、次いでその反応混合物を加溶媒分解することによって置換されていない線状相キナクリドン顔料を製造する方法が記載されている。この方法によって相の顔料が直接得られる。この方法は、多量の有機溶剤を使用し、これは燐酸/水/溶剤混合物から分離・再生しなければならない。従って、この方法には費用がかかりしかもエコロジ的に安全なものではない。

40

【0006】

米国特許第5,491,235号には、ポリ燐酸またはポリホスフェート中で2,5-ジアニリノテレフタル酸を閉環し、次いでその閉環混合物を加溶媒分解することによって置換されていない線状相キナクリドン顔料を製造する方法が記載されている。これによって相顔料が直接得られる。この閉環処理は、鉄塩を添加して行われる。これによって特に深い青い純色を持つ顔料が得られる。この方法も多量の有機溶剤を使用し、これは燐酸/水/溶剤混合物から分離・再生しなければならない。従って、この方法も費用がかかりしかもエコロ

50

ジ-的に安全なものではない。

【0007】

米国特許第5,591,258号には、ポリ燐酸またはポリホスフェート中で2,5-ジアニリノテレフタル酸を閉環し、次いで氷水中で加水分解した後に得られた微細な含湿粗製相顔料を少量のアルカリ及び溶剤で処理して、相そして顔料形態に変換することによって置換されていない線状相キナクリドン顔料を製造する方法が記載されている。有利には、その微細な粗製相顔料は、相変化処理の前に分散処理に付される。その相変化処理は、アルカリ性媒体中で多量の溶剤を用いて付加的なプロセス段階において行う必要がある。更に、その溶剤は再生しなければならない。従ってこの方法には費用がかかる。更にまた、この顔料の色特性は全ての要求を満たすものではない。

10

【0008】

イギリス特許出願公開第1,002,641号には、ポリ燐酸中で2,5-ジアニリノテレフタル酸を閉環し、次いで氷水中で加水分解することによって置換されていない線状相キナクリドン顔料を製造する方法が記載されている。このようにして得られた粗製キナクリドン顔料を、次いで水性アルカリで処理し、中性水性ペーストの形で分離しそして加圧下に120~200で加熱する。この方法は、仕上げ処理が二つの段階で行われるため費用がかかる。また、その堅牢性は、現在の要求、特に透明顔料の場合の要求を満たさない。

【0009】

米国特許第3,256,285号には、ポリ燐酸中で置換されたジアニリノテレフタル酸を閉環し、次いで加水分解した後に得られた微細な含湿粗製顔料を加圧下に高められた温度において溶剤仕上げることによって置換された線状キナクリドンの顔料特性を改善する方法が記載されている。この方法は多量の溶剤を使用し、これは再生しなければならないため、この方法の運転には費用がかかる。

20

【0010】

米国特許第3,160,510号には、粗製顔料混合物を塩と共に乾式粉碎し、次いで取出したミルベースを溶剤処理するか、または顔料混合物を硫酸を用いて再析出させ、次いで微細な乾燥粗製顔料を溶剤処理することによってキナクリドン混晶顔料を製造する方法が記載されている。この方法は、多量の塩または希硫酸を使用し、これは再生しなければならないのでこの方法は非経済的である。

【0011】

米国特許第4,310,359号には、スルホンアミド-及びカルボキサミド-含有キナクリドン化合物を基材とする顔料調合物の製造方法が記載されている。

30

米国特許第4,455,173号には、少量の無機塩の存在下での粗製顔料の乾式粉碎及び顔料分散体の乾式粉碎、次いで有機溶剤中でのロール間粉碎によってキナクリドン顔料調合物を製造する方法が記載されている。この方法は、二段階の粉碎プロセスを含むために運転に非常に費用がかかる。溶剤粉碎プロセスは多量の溶剤を使用し、これは再生する必要がある。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、従来技術の欠点を克服し、環境的に安全でしかも安価に行えるキナクリドン顔料の製造方法を提供することである。

40

【0013】

【課題を解決するための手段】

驚くべきことに、ポリ燐酸またはポリホスフェート中でのジアニリノテレフタル酸の環化プロセスにより得られる閉環混合物を高温で加水分解することによって高収率及び高純度で、優れた色特性及びレオロジー特性を有するキナクリドン顔料が製造できることがこの度見出された。

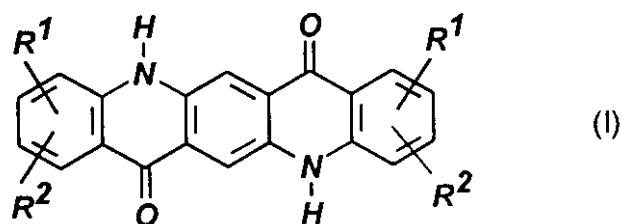
【0014】

本発明は、式(1)

【0015】

50

## 【化5】



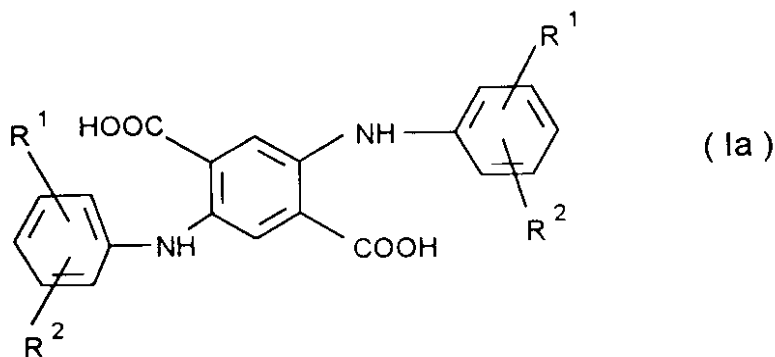
## 【0016】

10

[式中、置換基 $R^1$ 及び $R^2$ は、同一かまたは異なっていて、水素、塩素、臭素またはフッ素原子であるか、あるいは $C_1$ - $C_4$ -アルキル、 $C_1$ - $C_4$ -アルコキシまたはカルボキサミド基（これらは $C_1$ - $C_6$ -アルキル基によって置換されていてもよい）であるか、あるいはフェノキシまたは $C_6$ - $C_{10}$ -アリール環（これらには、更に別の芳香族、脂肪族または複素環式環が縮合していてもよい）である]で表される、置換されていないかまたは置換されている線状キナクリドンに基づく顔料、混晶顔料及び顔料調合物を製造する方法であって、式(1a)

## 【0017】

## 【化6】



20

## 【0018】

30

で表されるジアニリノテレフタル酸をポリ燐酸またはポリホスフェートで環化することにより得られる反応混合物を、110 以上の温度において水または水性鉱酸溶液で加水分解し、次いでこうして得られた顔料を直接単離するか；あるいは得られるプレ顔料を、必要に応じて有機溶剤を添加した後に、仕上げ処理に付しそして顔料を単離するか；あるいは得られる粗結晶質粗製顔料を微細分散プロセスに付し次いで顔料を単離するか；あるいは微細分散プロセスの後に得られるプレ顔料を、必要に応じて有機溶剤を添加した後に、仕上げ処理に付しそして顔料を単離することを特徴とする上記方法を提供する。

## 【0019】

基 $R^1$ 及び $R^2$ は、好ましくは水素、メチル、塩素、カルボキサミドまたはこれらの組み合わせである。

40

環化反応に典型的に使用する閉環剤は、ジアニリノテレフタル酸の重量に対し、3～10倍量、好ましくは3～5倍量のポリ燐酸またはポリホスフェートである。ポリ燐酸またはポリホスフェートの $P_2O_5$ 含有量は80～85重量%であり、これは110～120%の燐酸当量に相当する。閉環剤をもっと多量に使用することもできるが、通常はそんな必要はない。閉環温度は80～150、好ましくは120～140である。環化反応時間は通常0.5～24時間、好ましくは1～2時間である。

## 【0020】

環化の後に得られる反応混合物を、110 以上、好ましくは110～180、特に好ましくは135～165の温度において、加圧下に水または希燐酸を用いて加水分解する。これに

50

よって、加水分解生成物が、顔料として直接、またはプレ顔料（微細な粗製顔料）として、または粗結晶質粗製顔料として得られる。加水分解の後、顔料は通常の方法で単離される。プレ顔料及び粗製顔料は、追加の後処理に付さなければならない。プレ顔料は、必要に応じて中間単離後に、溶剤を添加してまたは添加しないで50～200 の温度での熱的な後処理に付し、次いで溶剤の除去後に単離される。粗結晶質粗製顔料は、機械的手段による微細分散プロセスに付し、そしてこのようにして得られた顔料を通常の方法で単離するか、あるいは得られたプレ顔料を、必要に応じて中間単離の後に、有機溶剤を添加してまたは添加しないで50～200 の温度での仕上げ処理に付し、次いで溶剤の除去後に単離する。

#### 【0021】

微細分散プロセスは、乾式または湿式粉碎によって行うことができる。高いエネルギー入力での湿式粉碎が好ましく、なぜならばこの方法では粗製顔料を乾燥する必要がないからである。

本発明方法は、加水分解（及び場合によっては相変化）と仕上げ処理とを優れて組み合わせ持つ。多くの相状態で存在し得る顔料、例えば置換されていない線状キナクリドン、追加的な相変化段階を経ずに直接、色特性的に価値の高い 相に変換することができる。

#### 【0022】

ジアニリノテレフタル酸、閉環の条件、高温加水分解の条件及び仕上げ処理の条件の適当な選択は、高温加水分解の後に直接有用な顔料を与えるか、あるいは高められた温度での仕上げ処理に付す必要のあるプレ顔料を先ず与えるか、あるいは機械的手段による微細分散プロセスに付す必要があり、次いで直接または仕上げ処理の後に有用な顔料形態に転換される粗結晶質粗製顔料を先ず与える。

#### 【0023】

色特性を改善しそして特定の色効果を得るために、溶剤、顔料分散剤、表面活性剤、消泡剤、増量剤または他の添加物を、本発明方法の段階のどこでも望ましい時に添加することができる。また、これらの添加物の混合物を使用することもできる。これらの添加物は一度に全部または幾つかに分けて添加することができる。この添加は、閉環プロセスの前、その最中またはその後、あるいは高温加水分解、粉碎または仕上げ処理の間に、あるいは単離プロセスの間にまたはその後に行うことができる。最適な添加時期は、予備実験によって前もって決めるべきである。

#### 【0024】

加水分解に使用する剤は水または希鉱酸、好ましくは希オルト燐酸である。加水分解のためには、閉環混合物を、110 以上の温度を有する水または希鉱酸溶液に加圧下に配量供給する。またこの際、これと逆に水または希鉱酸溶液を閉環混合物に加えることもできる。高温加水分解は連続式にまたはバッチ式に行うことができる。有利には、これはスタチックミキサー（static mixer）中で連続的に行われる。ポリ燐酸またはポリホスフェートに対して2～10倍量の水または希燐酸が通常使用される。この相対量は広い範囲内で変えることができる。加水分解時間は、閉環溶融物の配量供給速度に依存する。

#### 【0025】

閉環及び加水分解プロセスは、溶剤、表面活性剤及び顔料分散剤を添加して行うことができる。これらの添加物は反応条件下に安定である必要がある。加水分解した閉環混合物を、高められた温度、好ましくは 120～150 に、0.5～24時間、好ましくは 0.5～5時間追加的に付すことが有利である。

微細分散プロセスは乾式または湿式粉碎によって行うことができる。乾式粉碎には全てのバッチ式及び連続式の振動またはロールミルが適しており、そして湿式粉碎には全てのバッチ式及び連続式の攪拌ボールミル、ロールミル、振動ミル及び混練機が適している。湿式粉碎のためには、直接得られた粗製顔料懸濁物、または中間単離の後に得られた含湿プレスケーキ、または乾燥した粗結晶質粗製顔料を、粉碎に適したコンシステンシーまで水で希釈する。使用する粉碎媒体は、例えば酸化ジルコニウム、ジルコニウム混合酸化物

10

20

30

40

50

、アルミナ、スチールまたは石英から作られる直径 0.2～20mmのボールである。攪拌ボールミルが特に適している。湿式粉碎のためには、高い粉碎効率が有利である。所望の効率に適した攪拌ボールミルの例としては、バッチ式または連続式運転モード用に設計され、そしてシリンダーまたは中空シリンダーの形の水平または垂直設計中に粉碎空間を有し、更に粉碎空間 1 L 当たり 2.5kW より高い比エネルギー密度で操作することができ、そして 1 mm未満直径の粉碎媒体を含み、またその攪拌機の回転速度が 12m/s よりも速いミルが挙げられ得る。この構造設計によって、高い粉碎エネルギーがミルベースに伝わることを保証される。適当な粉碎条件は予備実験によって決定すべきである。粉碎は好ましくは水性媒体中でアルカリ性 pH 範囲内で行われる。これは、少量の有機溶剤、好ましくは全ミルベースに対して 10 重量 % までの量の有機溶剤を添加して水性媒体中で均一混合物として行うこともできる。また、粉碎は有機媒体中で行うこともできる。

10

#### 【 0 0 2 6 】

ミルベースの顔料濃度は懸濁物のレオロジーに依存し、ミルベース懸濁物に対して有利には 30 重量 % 以下、好ましくは 5～30 重量 %、特に 5～20 重量 % である。適当な無機塩基は、例えば、水酸化ナトリウム溶液、水酸化カリウム溶液、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、水酸化カルシウム及びアンモニアである、これらの塩基の混合物も使用できる。

#### 【 0 0 2 7 】

液相及び粗製顔料の他に、ミルベースは、顔料分散剤、陽イオン性界面活性剤、陰イオン性界面活性剤または非イオン性界面活性剤、消泡剤及び添加物を含んでもよい。

粉碎は 0～100 の温度、有利には 10 と 60 の間の温度、好ましくは 20～50 の温度で行われる。

20

#### 【 0 0 2 8 】

粉碎時間は、各々の用途分野、例えばコーティング、印刷またはプラスチック分野で要求される微細度に依存する。攪拌ボールミル中でのミルベースの滞留時間は要求される微細度に依存し、通常 5 分と 150 分の間である。5～45 分、好ましくは 10～30 分の粉碎時間が有利であることがわかった。粉碎の間は、使用された粗製顔料の相に変化はない。粉碎後、粗製顔料は、顔料またはプレ顔料として懸濁物中に存在する。

#### 【 0 0 2 9 】

高温加水分解または微細分散プロセスの後に得られるプレ顔料は、必要に応じて有機溶剤を添加した後に、水性懸濁物中で仕上げ処理に付される。仕上げ処理の間に維持すべき条件は、顔料の所望の特性に非常に依存し、そして各々の場合にこれらの特性に適合させる。通常、プレ顔料の懸濁物は、適当な媒体中で、必要に応じて高められた圧力下に、50 と 200 の間の範囲の温度に 1～24 時間付す。一般的に、この処理に使用される懸濁物は、ミルベースの中間単離なしに湿式粉碎の後に得られたものである。添加される溶剤の量は広い範囲内で変えることができる。好ましくは、溶剤は、プレ顔料の重量と同じ量かまたはプレ顔料の重量の 5 倍までの量で使用される。水性、水性 - 有機または有機媒体中での熱処理は、50～150 の温度において好ましくは 1～6 時間にわたって行われる。仕上げ処理が完了した後、この処理に使用した溶剤は蒸留することにより回収し再利用できる。このように可能な様々な態様を利用することにより、本発明方法によって得られたプレ顔料を、意図する目的に依存してより隠蔽的なまたはより透明な形にあるいは異なる相に変換することが可能であり、これは選択した溶剤の種類、その濃度、選択した温度及び仕上げ処理時間によって調節することができる。

30

40

#### 【 0 0 3 0 】

特定の色効果を得るためには、パーオキシジスルフェートによる処理を、仕上げ処理の前または後に、有利には溶剤の除去後に、好ましくは 60～100 の温度において行うことができる。この処理は、顔料に対して 1～20 重量 % の量のパーオキシジスルフェートを添加して行う。パーオキシジスルフェートは固体形でまたは水性 - アルカリ性溶液として添加することができる。パーオキシジスルフェートでの酸化により消費されるアルカリの量は、酸化の前またはその最中にアルカリを添加することによって補われる。

#### 【 0 0 3 1 】

50

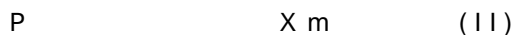


この酸化処理に適した化合物は、例えば、パーオキシ二硫酸ナトリウム、パーオキシ二硫酸カリウム及びパーオキシ二硫酸アンモニウムである。

本発明方法で使用できる表面活性剤の例としては、陽イオン性、陰イオン性及び非イオン性界面活性剤、好ましくは脂肪酸タウリド、脂肪酸サルコシド、脂肪アルコールポリグリコールエーテル、脂肪アルコールポリグリコールエステル、アルキルポリグリコールエーテルスルフェート、アルキルフェノールポリグリコールエーテル、アルカンスルホン酸及びこれの塩、アルキルフェニルスルホン酸及びこれの塩、及びアルキルフェノールポリグリコールエーテルスルフェートを挙げることができる。

#### 【0032】

本発明方法において好ましく使用される顔料分散剤は、式(II)



10

[式中、

Pは、式(I)の線状キナクリドンのm-価の残基(ここで、式I中 $R^1$ 及び $R^2$ は同一であり、水素原子またはメチル基である)であり、

Xは、式(III)



で表される基であるか、または式(IV)



で表される基であるか：

{これらの式中、Mは水素イオン $H^+$ またはr-価の金属カチオンの当量 $M^{r+}/r$ (ここでrはそれぞれの場合に一貫して1、2または3である)、例えば $Li^{1+}$ 、 $Na^{1+}$ 、 $K^{1+}$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Sr^{2+}$ 、 $Ba^{2+}$ 、 $Mn^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$ 、 $Ni^{2+}$ 、 $Cd^{2+}$ 、 $Co^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ 、 $Fe^{2+}$ 、 $Al^{3+}$ 、 $Cr^{3+}$ または $Fe^{3+}$ であるか、または構造 $N^+R^3R^4R^5R^6$ (ここで、置換基 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 及び $R^6$ は、互いに独立してそれぞれ、水素原子、 $C_1-C_{30}$ -アルキル、 $C_2-C_{30}$ -アルケニルまたは $C_5-C_{30}$ -シクロアルキル基、これらはヒドロキシル、ジ( $C_1-C_4$ -アルキル)アミノ、カルボキシルまたはカルボキサミド基によって置換されていてもよい)を有するアンモニウムイオンである}

20

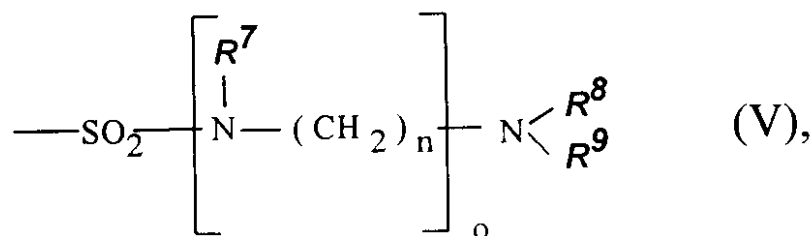
あるいは、

Xは、式(V)

#### 【0033】

30

#### 【化7】



#### 【0034】

40

{式中、 $R^8$ 及び $R^9$ は、互いに独立してそれぞれ、水素原子、 $C_1-C_{20}$ -アルキル、 $C_2-C_{20}$ -アルケニルまたは $C_5-C_7$ -シクロアルキル基であるか、または $R^8$ と $R^9$ は、隣接の窒素原子と一緒に、窒素、酸素及び硫黄からなる群から選択される1~3個の同一かまたは異なる複素原子を環中にそれぞれ含む脂肪族または芳香族の5または6員の複素環系を形成し； $R^7$ は水素原子または $C_1-C_4$ -アルキル基であり、nは1~6の数であり、oは0または1である}

で表される基であるか、

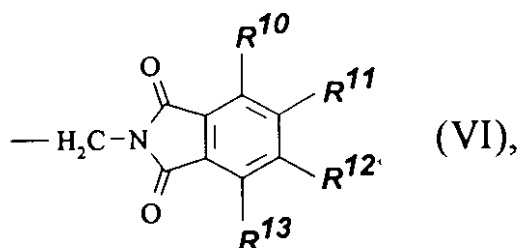
あるいは

Xは、式(VI)

#### 【0035】

50

## 【化 8】



## 【 0 0 3 6 】

{ 式中、 $R^{10}$ 、 $R^{12}$  及び  $R^{13}$  はそれぞれ水素、フッ素、塩素または臭素原子であり、そして  $R^{11}$  は、水素、フッ素、塩素または臭素原子あるいはニトロ、 $C_1$ - $C_5$ -アルキル、 $C_1$ - $C_6$ -アルコキシまたはベンゾイルアミノ基である }

で表される基であり、そして

$m$  は 1 ~ 4 の数である ]

で表される化合物である。

## 【 0 0 3 7 】

式 (II) 中、 $P$  が置換されていない線状キナクリドンの残基であり、そして  $X$  がフタルイミドメチレン基あるいはスルホンアミド基である顔料分散剤が好ましい。

顔料、プレ顔料または粗製顔料の重量単位当たり、0.1 ~ 20 重量 %、好ましくは 3 ~ 10 重量 % の量の顔料分散剤を添加することが有利である。

## 【 0 0 3 8 】

適当な有機溶剤の例には、非環式炭化水素、例えばシクロヘキサン； $C_1$ - $C_{18}$ - アルカノール及び非環式アルコール、例えばメタノール、エタノール、 $n$ -またはイソプロパノール、 $n$ -またはイソブタノール、 $tert$ -ブタノール、ペンタノール類、ヘキサノール類、シクロヘキサノール； $C_1$ - $C_5$ -ジアルキルケトンまたは環状ケトン、例えばアセトン、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトンまたはシクロヘキサノン；エーテル及びグリコールエーテル、例えばエチレングリコール及びプロピレングリコールのモノメチルエーテルまたはモノエチルエーテル、ブチルグリコール、エチルジグリコールまたはメトキシブタノール；芳香族炭化水素、例えばトルエン、キシレン類またはエチルベンゼン、環状エーテル、例えばテトラヒドロフラン、芳香族塩素化炭化水素、例えばクロロベンゼン、 $o$ -ジクロロベンゼン、1,2,4-トリクロロベンゼンまたはプロモベンゼン；置換された芳香族化合物、例えば安息香酸、ニトロベンゼンまたはフェノール；脂肪族カルボキサミド、例えばホルムアミドまたはジメチルホルムアミド；環状カルボキサミド、例えば  $N$ -メチルピロリドン； $C_1$ - $C_4$ -アルキルカルボキシレート、例えば蟻酸ブチル、酢酸エチルまたはプロピオン酸プロピル、 $C_1$ - $C_4$ -グリコールカルボキシレート、 $C_1$ - $C_4$ -アルキルフタレート及びベンゾエート、例えば安息香酸エチル；複素環式塩基、例えばピリジン、キノリン、モルホリンまたはピコリン；及びジメチルスルホキシド及びスルホランを挙げることができる。

## 【 0 0 3 9 】

好ましい有機溶剤は、アルカノール、特にエタノール、プロパノール類、ブタノール類及びペンタノール類；脂肪族カルボキサミド、例えばホルムアミドまたはジメチルホルムアミド；環状カルボキサミド、特に  $N$ -メチルピロリドン；芳香族炭化水素、例えばトルエン、キシレン類またはエチルベンゼン；芳香族塩素化炭化水素、例えばクロロベンゼンまたは  $o$ -ジクロロベンゼンである。

## 【 0 0 4 0 】

高温加水分解プロセスが、顔料として直接加水分解生成物を与えるか、または機械的な微細分割プロセスによって溶剤の不存在下に顔料形態に変換することのできる粗結晶質粗製顔料を与えるため、本発明方法による顔料の製造方法は、特に経済的でありそして環境的に安全であることがわかった。例えば、置換されていない線状 相キナクリドン顔料の場合

10

20

30

40

50

合には、多量のアルカリ及び溶剤の存在下における相変化のための追加的な段階は省略することができる。

#### 【0041】

本発明方法は、ごく少量の化学物質及び溶剤しか使用せず、これは次いで更に加工処理されるか、または完全に再生できるので、廃棄処理に係る問題は避けられる。また、粗製顔料の湿式粉碎は、ダストを生じないので空気汚染に係る問題も避けられる。

米国特許第5,491,235号に記載のデータによると、場合によっては少量の水を添加して、水希釈性溶剤を使用しない限りは顔料は相では得られないことを鑑みると、置換されていない線状キナクリドン顔料の場合において、閉環混合物の高温加水分解プロセスが相を直接与えるということは驚くべきかつ予期し得ないことであった。そこに記載のデータによると、溶剤の水含有量が50%と低い場合でさえ純粋な相ではなくて相混合物が得られる。高温加水分解の後に得られる顔料、顔料調合物及び混晶顔料は、低い加水分解温度で得られた顔料では達成し得ない色特性及びレオロジー特性を示す。

10

#### 【0042】

本発明によって得ることのできる顔料は、それらの優れた色特性及びレオロジー特性、特に高い凝集安定性、易分散性、良好な光沢性及び高い色の濃さにおいて優れている。

本発明に従い製造される顔料は、天然または合成の高分子量有機材料の顔料着色に使用することができる。当該顔料で顔料着色することのできる高分子量有機材料の例としては、セルロースエーテル及びセルロースエステル、例えばエチルセルロース、ニトロセルロース、セルロースアセテートまたはセルロースブチレート、天然樹脂または合成樹脂、例えば連鎖成長重合樹脂または段階成長重合樹脂、例えばアミノ樹脂、特に尿素樹脂及びメラミン/ホルムアルデヒド樹脂、アルキド樹脂、アクリル樹脂、フェノール樹脂、ポリカーボネート、ポリオレフィン、例えばポリスチレン、ポリビニルクロライド、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアクリロニトリル、ポリアクリレート、ポリアミド、ポリウレタンまたはポリエステル、ゴム、カゼイン、シリコン及びシリコン樹脂の各々単独またはこれらの混合物を挙げることができる。

20

#### 【0043】

上記の高分子量有機化合物が、プラスチック配合物、熔融物としてまたは紡糸溶液、塗料、ブレンド、ペイントまたは印刷インキの形で存在するかは重要なことではない。意図する目的に依存して、本発明に従い得られる顔料を、ブレンドとしてまたは調合物または分散体の形で使用することが有利であり得る。本発明の顔料は、顔料着色する高分子量有機材料に対して、好ましくは0.1~10%の量で使用される。

30

#### 【0044】

塗料部門においては、中油アルキド樹脂及びブタノール-エーテル化メラミン樹脂を基体とする芳香族アルキドメラミン樹脂塗料(AM)、セルロースアセトブチレート及びメラミン樹脂を基体とするポリエステル塗料(PE)、及びポリウレタン(PUR)を基体とする水性塗料を、本発明によって製造される顔料の特性を評価するために多数の公知の塗料の中から選択した。

#### 【0045】

プラスチック部門においては、可塑化したポリビニルクロライド(PVC)及びポリオレフィン(PO)を、本発明によって製造される顔料の特性の評価のために多数の公知のプラスチックの中から選択した。

40

印刷部門においては、ニトロセルロースを基体とするグラビア印刷系(NC印刷)を、本発明によって製造される顔料の特性の評価のために多数の公知の印刷系の中から選択した。

#### 【0046】

色の濃さと色相をDIN 55986に従い測定した。分散後のミルベースのレオロジー(ミルベースレオロジー)は、以下の5点の等級に従い評価した。

- 5 薄い液体
- 4 液体
- 3 粘性液体

50

2 僅かに固化

1 固化

ミルベースを最終の顔料濃度に希釈した後のその粘度は Erichsen 製の Rossman ビスコスパチュラ、301 型を用いて評価した。

【0047】

光沢測定は、Byk-Mallinckrodt製の“multigloss”光沢計を用いて、DIN 67530 (ASTMD 523) に従い20°の角度からキャストフィルムについて行った。

本発明に従い製造した顔料は、電子写真用トナー及び現像剤、例えばワンパックまたはツウパック粉末トナー（ワンパックまたはツウパック現像剤ともいう）、磁気トナー、液体トナー、重合トナー及び他の特殊なトナー（L.B.Schein, “Electrophotography and Development Physics”, Springer Series in Electrophysics 14, Springer Verlag, 2nd edition, 1992）中の着色剤として使用するのに適している。典型的なトナーバインダーは、連鎖成長重付加及び段階成長重合樹脂、例えばスチレン樹脂、スチレン/アクリレート樹脂、スチレン/ブタジエン樹脂、アクリレート樹脂、ポリエステル樹脂及びフェノール/エポキシ樹脂、ポリスルホン類、ポリウレタン類のそれぞれ単独または組み合わせ、並びにポリエチレン及びポリプロピレンであり、これらの樹脂は更に別の成分、例えば荷電制御剤、ワックスまたは流動制御剤を追加的に含んでいてもよい、あるいはこれらの成分と後で混合されてもよい。

【0048】

更に、本発明に従い製造される顔料は、粉末または粉末塗料、特に摩擦電氣的(triboelectric) または電気運動的(electrokinetic) な噴霧操作によって塗布され、そして例えば金属、木材、プラスチック、ガラス、セラミック、コンクリート、繊維材料、紙またはゴムから作られた物品の表面コーティングに使用される粉末塗料中の着色剤としての使用に適している（J.F. Hughes, “Electrostatics Powder Coating” Research Study Press, John Wiley & Sons, 1984）。

【0049】

通常使用される粉末塗料樹脂は、エポキシ樹脂、カルボキシル-及びヒドロキシル含有ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂及びアクリル樹脂であり、慣用の硬化剤と併用される。樹脂の組み合わせも使用される。例えば、エポキシ樹脂は、しばしば、カルボキシル-及びヒドロキシル含有ポリエステル樹脂と共に使用される。典型的な硬化剤成分の例は、樹脂系に依存して、酸無水物、イミダゾール類及びジシアンジアミド並びにこれの誘導体、キャップドイソシアネート類、ビスアシルウレタン類、フェノール樹脂及びメラミン樹脂、トリグリシジルイソシアヌレート類、オキサゾリン類及びジカルボン酸類である。

【0050】

本発明に従い製造される顔料は、水性及び非水性ベースのインクジェットインキ、及びホットメルト法により機能するインキ中の着色剤としての使用にも適している。

粗製顔料、プレ顔料、顔料、混晶顔料及び顔料調合物の結晶相は、X-線分光分析（CuK輻射）によって測定した。

【0051】

上の記載及び下記の実施例において、部及び％はそれぞれ重量部及び重量％である。

相キナクリドン顔料は、6.12、12.36、13.94、25.59及び27.94（2シート）の回折角を有する顔料である。相キナクリドン顔料は、5.65、11.64、15.89及び26.99（2シート）の回折角を有する顔料である。これらのX-線回折図の図面はヨーロッパ特許出願公開第0,655,485号に示されている。相キナクリドン顔料は、6.35、13.62、23.69及び26.25（2シート）の回折角を有する顔料である。

【0052】

【実施例】

実施例 1

P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 84.3 % 含むポリリン酸 705.9部をオートクレーブ中に配量供給する。これに次いで、2,5-ジアニリノテレフタル酸 141.2部を80~90 で攪拌しながら導入し、そして得られる

10

20

30

40

50

混合物を 125 に 1 時間加熱し、この間に閉環反応が起こりキナクリドンが生ずる。次いで、この反応混合物を第二のオートクレーブ中に配量供給し、そしてこの密閉容器中に生ずる圧力下に、13.9%のオルト燐酸 1700 部を用いて 140 で攪拌しながら水中で加水分解する。この際、温度が 170 に上昇する。この混合物を 170 で 0.5時間攪拌する。次いでこれを 60 に冷却し、生ずる顔料を吸引濾過し、水で洗浄して中性にし、そして 80 で乾燥する。これによって、顔料 (C.I.ピグメントバイオレット 19, 相, 痕跡量の 相を含む) 126.5部が得られる。上記反応混合物を 110 よりも低い温度で加水分解すると、得られるプレ顔料は、主として 相で存在する。

#### 【0053】

この顔料は PVC及びポリオレフィン中で濃い着色を与える。その分散性は非常に良好であり、そしてそのブリード堅牢性は優れている。AM塗料中においては、この顔料は非常に濃い色の隠蔽コーティングを与える。そのレオロジー評価は 5 であり、そして粘度は 4.0s である。

#### 実施例 2

P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 83.5 % 含むポリ燐酸 708.1部をオートクレーブ中に配量供給する。これに次いで、2,5-ジアニリノテレフタル酸 141.6部を 80~90 で攪拌しながら導入し、そして得られる混合物を 125 で 1 時間加熱し、この間に閉環反応が起こりキナクリドンが生ずる。次いでこの反応混合物を第二のオートクレーブ中に配量供給し、そして 13.9%のオルト燐酸 1700 部を用いて加圧下に攪拌しながら 140 で加水分解する。この間に温度は 170 に上昇する。この混合物を 155 に冷却し、そして 155 で 0.5時間攪拌する。次いでこれを 60 に冷却し、顔料を吸引濾過し、水で洗浄して中性にしそして 80 で乾燥する。

#### 【0054】

これによって、顔料 (C.I.ピグメントバイオレット 19, 相, 痕跡量の 相を含有) 126.9 部が得られる。AM塗料においてこの顔料は非常に濃い色の隠蔽コーティングを与える。そのレオロジー評価は 4~5 であり、そして粘度は 3.9s である。

#### 実施例 3

P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 84.0 % 含むメチルポリホスフェート 375部をオートクレーブ中に配量供給する。これに次いで、2,5-ジアニリノテレフタル酸 75 部を攪拌しながら 80~90 で導入し、そして得られる混合物を 125 に 1 時間加熱し、この間に、閉環反応が起こりキナクリドンが生ずる。次いでこの反応混合物を第二のオートクレーブ中に配量供給し、そしてこの密閉容器中に生ずる圧力下に、30%燐酸 2250 部を用いて 140 で攪拌しながら加水分解する。この間に温度は 155 に上昇する。この混合物を 155 に 0.5時間攪拌する。これを次いで 60 に冷却し、顔料を吸引濾過し、水で洗浄して中性にしそして 80 で乾燥する。

#### 【0055】

これによって顔料 (C.I.ピグメントバイオレット 19, 相, 痕跡量の 相を含む) 67.2部が得られ、これはAM塗料において非常に濃い色の透明コーティングを与える。そのレオロジー評価は 3 であり、そして粘度は 4.2s である。

#### 実施例 4

P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 85.0 % 含むポリ燐酸 375部をオートクレーブ中に配量供給する。これに次いで、2,5-ジアニリノテレフタル酸 75.0 部及び式(II)の顔料分散剤 4.2部を攪拌しながら 80~90 で導入し、そして得られる混合物を 125 に 1 時間加熱し、この間に、閉環反応が起こりキナクリドンが生ずる。式(II)中、P は、置換されていない線状キナクリドンの残基であり、そして X は式(VI) [ここで、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup> 及び R<sup>13</sup> はそれぞれ水素原子である] で表されるフタルイミドメチレン基でありそして m は 1.7 である。次いでこの反応混合物を第二のオートクレーブ中に配量供給し、そしてこの密閉容器中で生ずる圧力下に、30%燐酸 2250 部を用いて 140 で攪拌しながら加水分解する。この間に、温度は 155 に上昇する。この混合物を 155 で 0.5時間攪拌する。これを次いで 60 に冷却し、顔料調合物を吸引濾過し、水で洗浄して中性にし、そして 80 で乾燥する。

#### 【0056】

これによって、顔料調合物 (C.I.ピグメントバイオレット 19, 相, 痕跡量の 相を含む)

10

20

30

40

50

) 71.4部が得られ、これはAM塗料において非常に濃い色の透明コーティングを与える。そのレオロジー評価は5であり、そして粘度は 3.9s である。

#### 実施例 5

$P_2O_5$  85.0 % 含むポリリン酸 375部をオートクレーブ中に配量供給する。これに次いで、2, 5-ジアニリノテレフタル酸 75.0 部及び式(II)の顔料分散剤 4.2部を80~90 で攪拌しながら導入し、そして得られる混合物を 125 に1時間加熱し、この間に、閉環反応が起こりキナクリドンが生ずる。式(II)中、Pは、置換されていない線状キナクリドンの残基であり、そしてXはフタルイミドメチレン基(VI) [ここで、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$  及び $R^{13}$  はそれぞれ水素原子である] であり、そしてmは 1.7である。次いでこの反応混合物を第二のオートクレーブ中に配量供給し、そしてこの密閉容器中で生ずる圧力下に、30% 10  
リン酸 225 0 部を用いて 140 で攪拌しながら加水分解する。この間に温度は 155 に上昇する。この混合物を 155 で 0.5時間攪拌する。これを次いで60 に冷却し、顔料調合物を吸引濾過し、水で洗浄して中性にし、そして80 で乾燥する。

#### 【0057】

これによって、顔料調合物 (C.I.ピグメントバイオレット 19, 相, 痕跡量の 相を含む) 71.4部が得られる。

この顔料調合物 28.5 部を、機械的手段によって式(II)の顔料分散剤 1.5部と混合する。この式(II)中、Pは、置換されていない線状キナクリドンの残基であり、そしてXはスルホンアミド基(V) [ここで、 $R^7$  は水素原子であり、 $R^8$  及び $R^9$  はそれぞれエチル基であり、n  
20  
は3.0 でありそしてoは 1.0である] であり、そしてmは2.0である。

#### 【0058】

これによって、AM塗料において非常に濃い色の透明コーティングを与える顔料調合物が得られる。そのレオロジー評価は5であり、粘度は 3.9s であり、そして光沢測定は79の値を与える。

#### 実施例 6

$P_2O_5$  85.0 % を含むポリリン酸 250部をオートクレーブ中に配量供給する。これに次いで、2, 5-ジアニリノテレフタル酸 50 部を80~90 で攪拌しながら導入し、そして得られる混合物を 125 に1時間加熱し、この間に、閉環反応が起こりキナクリドンが生ずる。次いでこの反応混合物を、スタチックミキサー [model Kenics KMR, 直径 14.6mm (供給元: H. Ott, Neckargmuend, ドイツ)] 中で一時間当たり 120容量部の処理量において20% 30  
リン酸を用いて加圧下に 140 で加水分解し、この際、このリン酸は一時間当たり 480容量部の流量で配量供給される。この手順の間に、温度は 166 に上昇する。この加水分解混合物を別のオートクレーブ中で 100 に冷却しそしてこの温度で1時間攪拌する。次いでこれを60 に冷却し、顔料を吸引濾過し、水で洗浄して中性にし、そして80 で乾燥する。これによって、顔料 (C.I.ピグメントバイオレット 19, 相, 痕跡量の 相を含む) 44.3部が得られる。AM塗料において、これは非常に色の濃い透明なコーティングを与える。そのレオロジー評価は5であり、そして粘度は 3.9s である。

#### 実施例 7

$P_2O_5$  85.0 % を含むポリリン酸 375部をオートクレーブ中に配量供給する。これに次いで、2, 5-ジアニリノテレフタル酸 75 部を80~90 で攪拌しながら導入し、そして得られる混合物を 125 に1時間加熱し、この際、閉環反応が起こりキナクリドンが生ずる。次いでこの反応混合物を第二のオートクレーブ中に配量供給し、そして加圧下及び 140 の温度において攪拌しながら水 2250 部で加水分解する。この間に温度は 155 に上昇する。この混合物を 155 で1時間攪拌する。次いでこれを60 に冷却し、粗製顔料を吸引濾過し、水で洗浄して中性にし、そして80 で乾燥する。

#### 【0059】

これによって粗結晶質顔料 (粗製ピグメントバイオレット 19, 相) 67.2部が得られる。1 % 水酸化ナトリウム溶液77部、粗結晶質粗製顔料 (相) 6.3部及び式(II)の顔料分散剤 0.32 部からなる懸濁物を、粉碎媒体として直径 0.3~0.4mm のジルコニウム混合酸化物ビーズ 336部を装入した攪拌ボールミル (製造元: Draiswerke GmbH, マンハイム, ド  
50

イツ)に配量供給する。この式(II)中、Pは、置換されていない線状キナクリドンの残基であり、そしてXはスルホンアミド基(V)[ここで、 $R^7$ は水素原子であり、 $R^8$ 及び $R^9$ はそれぞれエチル基であり、nは3.0でありそしてoは1.0である]でありそしてmは2.0である。粉碎は、15.6m/sの攪拌機の回転速度及び粉碎空間1L当たり3.1kWの比エネルギー密度において、25で15分間行われる。ついで、このミルベース懸濁物を篩い分けによって粉碎媒体から取出し、この粉碎媒体を水で濯ぎ、そして一緒に合わせたミルベース懸濁物を吸引濾過し、水で洗浄しそして80で乾燥する。

#### 【0060】

これによって顔料調合物(C.I.ピグメントバイオレット 19, 相)6.3部が得られ、これはAM塗料において非常に色の濃い透明なコーティングを与える。そのレオロジー評価は5であり、粘度は3.8sであり、そして光沢測定は79の値を与える。

10

#### 実施例 8

P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 85.0 %含むポリ燐酸 772.3部をオートクレーブ中に配量供給する。これに次いで、2,5-ジアニリノテレフタル酸 154.5部を80~90で攪拌しながら導入し、そして得られる混合物を125に1時間加熱し、この間に、閉環反応が起こりキナクリドンが生ずる。次いでこの反応混合物を第二のオートクレーブ中に配量供給し、そして加圧下及び140の温度において攪拌しながら13.9%燐酸2120部で加水分解する。この間に、温度は172に上昇する。この混合物を155に冷却しそしてこの温度で0.5時間攪拌する。これを次いで60に冷却し、粗製顔料を吸引濾過し、水で洗浄して中性にし、そして80で乾燥する。

20

#### 【0061】

これによって、粗結晶質顔料(粗製ピグメントバイオレット 19, 相)138.4部が得られる。

1%水酸化ナトリウム溶液77部及び粗結晶質粗製顔料(相)6.4部からなる懸濁物を、粉碎媒体として直径0.3~0.4mmのジルコニウム混合酸化物ビーズ336部を装入した攪拌ボールミル(製造元:Draiswerke GmbH,マンハイム,ドイツ)中に配量供給する。粉碎を、15.6 m/sの攪拌機の回転速度及び粉碎空間1L当たり3.1kWの比エネルギー密度において、25で15分間行う。次いでこのミルベース懸濁物を、篩い分けすることによって粉碎媒体から取出し、粉碎媒体を水で濯ぎそして一緒に合わせたミルベース懸濁物を吸引濾過しそして水で洗浄する。

30

#### 【0062】

これによって、プレ顔料プレスケーキ(顔料含有率:22.5%, 相)28.4部が得られる。仕上げ処理のために、このプレスケーキを水41.5部中に導入し、そしてイソブタノール3.3部及び98%水酸化ナトリウム0.65部を添加する。この混合物を沸騰するまで加熱し、この沸騰温度で3時間攪拌し、次いでイソブタノールを100に達するまで塔頂において留去する。60に冷却した後、顔料を吸引濾過し、水で洗浄して中性にし、そして80で乾燥する。これによって顔料(C.I.ピグメントバイオレット 19, 相)6.1部が得られる。

#### 【0063】

PVC及びポリオレフィン中で、この顔料は非常に濃い色の着色を与える。その分散性は非常に良好でありそしてそのブリード堅牢性は優れている。

40

#### 実施例 9

P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 85.0 %含むポリ燐酸 772.3部をオートクレーブ中に配量供給する。これに次いで、2,5-ジアニリノテレフタル酸 154.5部を80~90で攪拌しながら導入し、そして得られる混合物を125に1時間加熱し、この間に閉環反応が起こりキナクリドンが生ずる。次いでこの反応混合物を第二のオートクレーブ中に配量供給しそして加圧下及び140の温度において攪拌しながら13.9%燐酸2120部で加水分解する。この間に温度は172に上昇する。この混合物を150に冷却しそしてこの温度で0.5時間攪拌する。これを次いで60に冷却し、粗製顔料を吸引濾過し、水で洗浄して中性にし、そして80で乾燥する。

#### 【0064】

これによって、粗結晶質 相顔料 138.4部が得られる。

50

キナクリドン含有量の測定： 上述のように製造した粗製顔料10部を、10 未満の温度で濃硫酸 200部中に導入し溶解する。次いで水56部を1時間の期間にわたって滴下する。次いでこの混合物を80 に3時間加熱する。これを25 まで冷やし、そして析出物を吸引濾過し、流出液が透明になるまで75%硫酸で洗浄し、次いで洗浄して中性にしそして80 で乾燥する。

【0065】

これによって純粋なキナクリドン 9.75 部が得られる。それゆえ得られたキナクリドンは97.5%の純度である。

1%水酸化ナトリウム溶液77部、粗結晶質粗製顔料(相)6.4部及び式(II)の顔料分散剤0.32部からなる懸濁物を、粉碎媒体として直径 0.3~0.4mm のジルコニウム混合酸化物ビーズ 336部を装入した攪拌ボールミル(製造元: Draiswerke GmbH, マンハイム, ドイツ)中に配量供給する。この式(II)中、Pは置換されていない線状キナクリドンの残基であり、そしてXはスルホンアミド基(V)[ここで、R<sup>7</sup>は水素原子であり、R<sup>8</sup>及びR<sup>9</sup>はそれぞれエチル基であり、nは3.0でありそしてoは1.0である]であり、そしてmは2.0である。粉碎は、15.6m/sの攪拌機の回転速度及び粉碎空間1L当たり 3.1kWの比エネルギー密度において、25 で15分間行う。ついでこのミルベース懸濁物を篩い分けすることによって粉碎媒体から取出し、この粉碎媒体を水で濯ぎ、そして一緒に合わせたミルベース懸濁物を吸引濾過し、水で洗浄し、そして80 で乾燥する。

【0066】

これによって、顔料調合物(C.I.ピグメントバイオレット 19, 相)6.5部が得られ、これはAM塗料において非常に濃い色の透明コーティングを与える。そのレオロジー評価は5であり、粘度は3.0sでありそして光沢測定は79の値を与える。

PE塗料において、この顔料は非常に色の濃い透明なコーティングを与える。そのレオロジー評価は3であり、そして粘度は2.9sである。

【0067】

NC印刷においては、この顔料は非常に色の濃いかつ光沢のよい透明な印刷を与える。

実施例10

P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 85.0 %を含むポリリン酸 424部をオートクレーブ中に配量供給する。これに次いで、2,5-ジアニリノテレフタル酸 84.8部を80~90 で攪拌しながら導入し、そして得られる混合物を125 に1時間加熱し、この間に閉環反応が起こりキナクリドンが生ずる。次いでこの反応混合物を第二のオートクレーブ中に配量供給し、そして加圧下及び140 の温度において攪拌しながら30%リン酸2250部で加水分解する。この間に、温度は157 に上昇する。この混合物を145 に冷却し、そして145 で5時間攪拌する。これを次いで60 に冷却し、粗製顔料を吸引濾過し、水で洗浄して中性にし、そして80 で乾燥する。

【0068】

これによって、粗結晶質粗製 相顔料76.0部が得られる。1%水酸化ナトリウム溶液100部、粗結晶質粗製顔料(相)6.4部及び式(II)の顔料分散剤0.32部からなる懸濁物を、粉碎媒体として直径 0.3~0.4mm のジルコニウム混合酸化物ビーズ336部を装入した攪拌ボールミル(製造元: Draiswerke GmbH, マンハイム, ドイツ)中に配量供給する。この式(II)中、Pは置換されていない線状キナクリドンの残基であり、そしてXはスルホンアミド基(V)[ここで、R<sup>7</sup>は水素原子であり、R<sup>8</sup>及びR<sup>9</sup>はそれぞれエチル基であり、nは3.0でありそしてoは1.0である]であり、そしてmは2.0である。粉碎は、15.6m/sの攪拌機の回転速度及び粉碎空間1L当たり 3.1kWの比エネルギー密度において、25 で15分間行う。ついでこのミルベース懸濁物を篩い分けすることによって粉碎媒体から取出し、粉碎媒体を水で濯ぎ、そして一緒に合わせたミルベース懸濁物を吸引濾過し、水で洗浄し、そして80 で乾燥する。これによって、顔料調合物(C.I.ピグメントバイオレット 19, 相)6.0部が得られる。これは、AM塗料において非常に色の濃い透明なコーティングを与える。そのレオロジー評価は5であり、そして粘度は3.0sである。

実施例11

P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 85.0 %含むポリリン酸 392.8部をオートクレーブ中に配量供給する。これに次いで

10

20

30

40

50



、2,5-ジアニリノテレフタル酸78.6部及び式(II)の顔料分散剤 4.2部を80～90 で攪拌しながら導入し、そして生じる混合物を 125 に1時間加熱し、その間に閉環反応が起こりキナクリドンが生ずる。この式(II)中、Pは置換されていない線状キナクリドンの残基であり、そしてXはスルホン酸基(IV)[ここで、Mは水素イオンである]でありそしてmは1.7である。次いでこの反応混合物を第二のオートクレーブ中に配量供給し、そして加圧下及び 140 の温度において攪拌しながら30% 燐酸2250部で加水分解する。この間に温度は 155 に上昇する。この混合物を 155 で 0.5時間攪拌する。これを次いで60 に冷却し、プレ顔料調合物を吸引濾過しそして水で洗浄する。

#### 【0069】

これによってプレ顔料調合物(プレスケーキ, 顔料含有率: 20.1%, 相を痕跡量で含む 相) 351.2 部が得られる。 10

仕上げ処理のために、プレスケーキ 100部を水100 部に導入し、そして硫酸アルミニウム  $\times 18H_2O$  0.67部及び水10部からなる溶液及び85%イソブタノール60部を添加する。10% 硫酸1部を添加することによってそのpHを1～2に設定する。この混合物を沸騰するまで加熱し、この沸騰温度で3時間攪拌し、次いでイソブタノールを 100 に達するまで塔頂において留去する。60 に冷却した後、顔料調合物を吸引濾過し、水で洗浄して中性にし、そして80 で乾燥する。

#### 【0070】

これによって、顔料調合物(C.I.ピグメントバイオレット 19, 相) 20.7部が得られる。この顔料調合物は、式(II)中、Pが置換されていない線状キナクリドンの残基でありそしてXがスルホン酸基(IV)[ここでMはアルミニウムイオンである]であり、そしてmが1.7である顔料分散剤を含む。この顔料は、AM塗料において非常に色の濃いコーティングを与える。そのレオロジー評価は5であり、そして粘度は3.3"である。 20

#### 実施例12

$P_2O_5$  85.0 %含むポリ燐酸 392.8部をオートクレーブ中に配量供給する。これに次いで、2,5-ジアニリノテレフタル酸 78.6 部及び式(II)の顔料分散剤 4.2部を80～90 で攪拌しながら導入し、そして得られる混合物を 125 に1時間加熱し、この間に、閉環反応が起こりキナクリドンが生ずる。この式(II)中、Pは置換されていない線状キナクリドンの残基であり、Xはスルホン酸基(IV)[ここでMは水素イオンである]でありそしてmは1.7である。次いでこの反応混合物を第二のオートクレーブ中に配量供給しそして加圧下及び 140 の温度において攪拌しながら30% 燐酸2250部で加水分解する。この間に温度は 155 に上昇する。この混合物を 155 で 0.5時間攪拌する。これを次いで60 に冷却し、プレ顔料調合物を吸引濾過しそして水で洗浄して中性にする。 30

#### 【0071】

これによって、プレスケーキ(痕跡量の 相を含む 相)の形の20.1%プレ顔料調合物 351.2部が得られる。

仕上げ処理のために、このプレスケーキ 100部を水 100部中に導入し、そして主としてアビエチルアミンから構成される天然樹脂1.33部、98% 蟻酸1.33部及び水20部からなる溶液及び85%イソブタノール60部を添加する。この混合物を沸騰するまで加熱し、沸騰温度で3時間攪拌し、次いで100 に達するまで塔頂においてイソブタノールを留去する。60 に冷却した後、顔料調合物を吸引濾過し、水で洗浄して中性にし、そして80 で乾燥する。 40

#### 【0072】

これによって、顔料調合物(C.I.ピグメントバイオレット 19, 相) 21.5部が得られる。この顔料調合物は、式(II)中、Pが置換されていない線状キナクリドンの残基であり、Xがスルホン酸基(IV)[ここでMは主としてアビエチルアミンから構成される天然樹脂を基体とする脂環式的に置換されたアンモニウム基である]でありそしてmが1.7である顔料分散剤を含む。この顔料は、AM塗料において非常に色の濃いコーティングを与える。そのレオロジー評価は5でありそして粘度は 3.4" である。

#### 実施例13

P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 85.0 % 含むポリ燐酸 383部をオートクレーブ中に配量供給する。これに次いで、2, 5-ジアニリノテレフタル酸 76.6 部を80~90 で攪拌しながら導入し、そして得られる混合物を 125 に1時間加熱し、この間に閉環反応が起こりキナクリドンが生ずる。次いでこの反応混合物を第二のオートクレーブ中に配量供給しそして加圧下及び 155 の温度において攪拌しながら30% 燐酸2250部及びイソアミルアルコール80部で加水分解する。この間に温度は 170 に上昇する。この混合物を 155 に冷却しそしてこの温度で 0.5時間攪拌する。これを次いで90 に冷却し、そして100 に達するまで塔頂においてイソアミルアルコールを留去する。この混合物を60 に冷却し、粗製顔料を吸引濾過し、水で洗浄して中性にしそして80 で乾燥する。

#### 【0073】

これによって、粗結晶質粗製 相顔料 68.7 部が得られる。

水 100部、粗結晶質粗製顔料 ( 相 ) 6.4 部及び式(II)の顔料分散剤 0.32 部からなる懸濁物を、粉碎媒体として直径 0.3~0.4mm のジルコニウム混合酸化物ビーズ336 部を装入した攪拌ボールミル ( 製造元: Draiswerke GmbH, マンハイム, ドイツ ) 中に配量供給する。この式(II)中、Pは置換されていない線状キナクリドンの残基であり、Xはスルホンアミド基 (V) [ここでR<sup>7</sup>は水素原子であり、R<sup>8</sup>及びR<sup>9</sup>はそれぞれエチル基であり、nは 3.0 でありそしてoは 1.0である] でありそしてmは 2.0である。粉碎は、15.6 m/sの攪拌機の回転速度及び粉碎空間1L当たり 3.1kWの比エネルギー密度において、25 で15分間行う。ついでこのミルベース懸濁物を篩い分けすることによって粉碎媒体から取出し、この粉碎媒体を水で濯ぎ、そして一緒に合わせたミルベース懸濁物を吸引濾過し、水で洗浄しそして80 で乾燥する。

#### 【0074】

これによって顔料調合物 (C.I.ピグメントバイオレット 19, 相) 5.9 部が得られる。

これはAM塗料において非常に色の濃いコーティングを与える。そのレオロジー評価は5でありそして粘度は 2.8" である。

#### 実施例14

P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 85.0 % を含むポリ燐酸 385部をオートクレーブ中に配量供給する。これに次いで、2,5-ジアニリノテレフタル酸 77.0 部を80~90 で攪拌しながら導入しそして得られる混合物を 125 に1時間加熱し、この間に閉環反応が起こりキナクリドンが生ずる。次いでこの反応混合物を第二のオートクレーブ中に配量供給し、そして加圧下及び 140 の温度において攪拌しながら30% 燐酸2250部及び65% アルカンスルホネート 2.7部を用いて水中で加水分解する。この間に温度は155 に上昇する。この混合物を 155 で 0.5時間攪拌する。これを次いで60 に冷却し、粗製顔料を吸引濾過し、水で洗浄して中性にしそして80 で乾燥する。

#### 【0075】

これによって、表面処理された粗結晶質粗製 相顔料 69.0 部が得られる。

水95部、100 % イソブタノール5 部及び粗結晶質粗製顔料 ( 相 ) 6.4 部からなる懸濁物を、粉碎媒体として直径 0.3~0.4mm のジルコニウム混合酸化物ビーズ 336部を装入した攪拌ボールミル ( 製造元:Draiswerke GmbH, マンハイム, ドイツ ) 中に配量供給する。粉碎は、15.6 m/sの攪拌機の回転速度及び粉碎空間1L当たり 3.1kWの比エネルギー密度において、25 で15分間行う。ついでこのミルベース懸濁物を篩い分けすることによって粉碎媒体から取出し、そしてこの粉碎媒体を水で濯ぐ。一緒に合わせたミルベース懸濁物からイソブタノールを、100 に達するまで塔頂において留去する。この混合物を60 に冷却し、表面処理された顔料を吸引濾過し、水で洗浄しそして80 で乾燥する。

#### 【0076】

これによって、表面処理された顔料 (C.I.ピグメントバイオレット 19, 相) 6.3 部が得られる。AM塗料において、この顔料は非常に色の濃い透明なコーティングを与える。そのレオロジー評価は5でありそして粘度は 4.4" である。

#### 実施例15

P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 85.0 % 含むポリ燐酸 427.5部をオートクレーブ中に配量供給する。これに次いで、

10

20

30

40

50

2,5-ジアニリノテレフタル酸85.5部を80～90 で攪拌しながら導入し、そして得られる混合物を 125 に1時間加熱し、この間に閉環反応が起こりキナクリドンが生ずる。次いでこの反応混合物を第二のオートクレーブ中に配量供給し、そして加圧下及び 140 の温度において攪拌しながら30% 磷酸2250部で加水分解する。この間に温度は 155 に上昇する。この混合物をこの温度で 0.5時間攪拌する。これを次いで60 に冷却し、粗製顔料を吸引濾過し、水で洗浄して中性にしそして80 で乾燥する。

【0077】

これによって粗製顔料プレスケーキ（顔料含有率：19.2%， 相）398.2部が得られる。水65部、98%水酸化ナトリウム 0.9部及び粗結晶質粗製顔料プレスケーキ（顔料含有率：19.2%， 相）33.3部からなる懸濁物を、粉碎媒体として直径 0.3～0.4mm のジルコニウム混合酸化物ビーズ 336部を装入した攪拌ボールミル（製造元：Draiswerke GmbH, マンハイム、ドイツ）中に配量供給する。粉碎を、15.6m/s の攪拌機の回転速度及び粉碎空間1L当たり 3.1kWの比エネルギー密度において、25 で15分間行う。ついでこのミルベース懸濁物を篩い分けすることによって粉碎媒体から取出す。これによってミルベース懸濁物（顔料含有率：6.4 %， 相）の形のプレ顔料96部が得られる。

【0078】

仕上げ処理のために、このミルベース懸濁物にn-ブタノール 6.0部を添加する。この混合物を沸騰するまで加熱し、沸騰温度で3時間攪拌し、次いで100 に達するまで塔頂においてn-ブタノールを留去する。60 に冷却した後、顔料を吸引濾過し、水で洗浄して中性にし、そして80 で乾燥する。

これによって、顔料（C.I.ピグメントバイオレット 19， 相）5.2部が得られる。PUR 塗料において、この顔料は非常に色の濃い透明なコーティングを与える。

実施例16

P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 83.5 %含むポリ磷酸 772.3部をオートクレーブ中に配量供給する。これに次いで、2,5-ジアニリノテレフタル酸 154.5部を80～90 で攪拌しながら導入し、そして得られる混合物を 125 に1時間加熱し、この間に閉環反応が起こりキナクリドンが生ずる。次いでこの反応混合物を第二のオートクレーブ中に配量供給し、そして加圧下及び 140 の温度において攪拌しながら13.9% 磷酸2120部で加水分解する。この間に温度は 172 に上昇する。この混合物を 155 に冷却しそしてこの温度で 0.5時間攪拌する。これを次いで60 に冷却し、粗製顔料を吸引濾過し、水で洗浄して中性にしそして80 で乾燥する。

【0079】

これによって、粗結晶質粗製 相顔料 138.4部が得られる。

粗結晶質粗製顔料（ 相）25.0部及びキシレン0.75部からなる混合物を、粉碎媒体として直径10mmのスチール製ボール3370部が容量の55%まで装入されたスチール製容器中に注ぎ込む。粉碎は、ローラーギアテーブル上で限界回転速度の75%で行う。次いでこのミルベースを篩い分けすることによって粉碎媒体から分離する。このミルベースを水 220部中で攪拌し、そしてキシレンを 100 に達するまで塔頂において留去する。この混合物を60 に冷却し、顔料を吸引濾過し、水で洗浄しそして80 で乾燥する。

【0080】

これによって顔料（C.I.ピグメントバイオレット 19， 相）21.3部が得られる。AM塗料において、この顔料は隠蔽コーティングを与える。

実施例17

P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 81.3 %含むポリ磷酸 337.6部をオートクレーブ中に配量供給する。これに次いで、2,5-ジアニリノテレフタル酸 67.5部を80～90 で攪拌しながら導入し、そして得られる混合物を 125 に1時間加熱し、この間に閉環反応が起こりキナクリドンが生ずる。次いでこの反応混合物を第二のオートクレーブ中に配量供給し、そして加圧下及び 130 の温度において攪拌しながら30% 磷酸2250部で加水分解する。この間に温度は 145 に上昇する。この混合物を 145 で 0.5時間攪拌する。次いでこれを60 に冷却し、プレ顔料を吸引濾過し、水で洗浄して中性にしそして80 で乾燥する。

【0081】

10

20

30

40

50

これによって、プレ顔料プレスケーキ（顔料含有率：17.6%，相と相の混合物）343.8部が得られる。上の反応混合物をより低温で加水分解すると、相のプレ顔料が得られる。

仕上げ処理のために、プレ顔料プレスケーキ 170.5部を攪拌容器中に入れる。これに次いで、水 159.5部、98%水酸化ナトリウム 3.0部及びイソブタノール90部を添加する。この混合物を加圧下に 150 に加熱しそしてこの温度で5時間攪拌する。これを次いで90 に冷却し、そしてイソブタノールを 100 に達するまで塔頂において留去する。次いでこの混合物を90 に冷却し、そして水 8.0部及びパーオキシ二硫酸ナトリウム0.44部からなる溶液をこの温度で添加する。得られる懸濁物を90 で1時間攪拌する。次いでこれを60 に冷却し、顔料を吸引濾過し、水で洗浄して中性にしそして80 で乾燥する。

10

#### 【0082】

これによって顔料（C.I.ピグメントバイオレット 19，相）27.7部が得られる。AM塗料において、この顔料は非常に色の濃い透明なコーティングを与える。そのレオロジー評価は4～5であり、そして粘度は3.8"である。パーオキシ二硫酸ナトリウム溶液を添加した結果、この顔料は、パーオキシ二硫酸ナトリウム溶液を添加しないで製造した同じ顔料と比較して、その純色においてより濃いコーティングを与え、そしてその色相においてより青みがかった色を生じる。

#### 実施例18

P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 83.0 %含むポリリン酸 710部をオートクレーブ中に配量供給する。これに次いで、2,5-ジアニリノテレフタル酸 142部を80～90 で攪拌しながら導入し、そして得られる混合物を 125 に1時間加熱し、この間に閉環反応が起こりキナクリドンが生ずる。次いでこの反応混合物を第二のオートクレーブ中に配量供給し、そして加圧下及び 140 の温度において攪拌しながら13.9%リン酸1700部で加水分解する。この間に温度は 170 に上昇する。この混合物を 150 に冷却しそしてこの温度で 0.5時間攪拌する。これを次いで60 に冷却し、プレ顔料を吸引濾過しそして水で洗浄して中性にする。

20

#### 【0083】

これによって、プレ顔料プレスケーキ（顔料含有率：19.6%，少量の相を含む相）649.9部が得られる。

仕上げ処理のために、プレ顔料プレスケーキ 204.1部を攪拌容器中に入れる。これに次いで、水345.2部及び33%水酸化ナトリウム溶液41.5部を添加する。この混合物を加圧下に 150 に加熱しそしてこの温度で5時間攪拌する。次いでこれを90 に冷却し、96.5%エタノール36.5部を添加し、そして得られる混合物を沸騰温度で2時間加熱する。これを次いで60 に冷却し、そして10%アルキルフェノールポリグリコールエーテルスルフェート水溶液 8.2部を添加する。この混合物を60 で2時間攪拌する。次いで31%塩酸34.9部を添加することによってそのpHを2に調節し、得られる混合物を60 で1時間攪拌し、生ずる表面処理された顔料を吸引濾過し、水で洗浄して中性にしそして80 で乾燥する。

30

#### 【0084】

これによって、表面処理された顔料（C.I.ピグメントバイオレット 19，相）34.7部が得られる。AM塗料において、この顔料は非常に色の濃いコーティングを与える。そのレオロジー評価は4～5でありそして粘度は3.8"である。

40

#### 実施例19

P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 85.0 %含むポリリン酸 429部をオートクレーブ中に配量供給する。これに次いで、2,5-ジアニリノテレフタル酸76.9部を80～90 で攪拌しながら導入し、そして得られる混合物を 125 に1時間加熱し、この間に閉環反応が起こりキナクリドンが生ずる。次いでこの反応混合物を第二のオートクレーブ中に配量供給し、そして加圧下及び 110 の温度において攪拌しながら30%リン酸2250部で加水分解する。この間に温度は 125 に上昇する。この混合物を 125 に 0.5時間攪拌する。これを次いで60 に冷却し、プレ顔料を吸引濾過しそして水で洗浄して中性にする。

#### 【0085】

これによって、プレ顔料プレスケーキ（顔料含有率：19.4%，少量の相を含む相）39

50

5.8 部が得られる。

仕上げ処理するために、19.4% プレ顔料プレスケーキ51.5部を、N-メチルピロリドン 200 部中に導入しそして攪拌する。これに次いで、この混合物を 125 に加熱しそしてこれをこの温度で 2 時間攪拌しながら水を留去する。次いで、残った混合物を 25 に冷却し、顔料を吸引濾過し、N-メチルピロリドンがなくなるまで水で洗浄しそして 80 で乾燥する。

【0086】

これによって顔料 (C.I.ピグメントバイオレット 19, 相) 9.45部が得られる。AM塗料中において、この顔料は非常に色の濃いコーティングを与える。そのレオロジー評価は 3 ~ 4 でありそして粘度は 4.4"である。

実施例 20

P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 85.0 % 含むポリリン酸 367.3部をオートクレープ中に配量供給する。これに次いで 2, 5-ジ (4-トルイジノ) テレフタル酸 73.5部を 80 ~ 90 で攪拌しながら導入し、そして得られる混合物を 125 に 1 時間加熱し、その間に閉環反応が起こりキナクリドンが生ずる。次いでこの反応混合物を第二のオートクレープ中に配量供給し、そして加圧下及び 140 の温度において攪拌しながら 30% リン酸 2250部及びキシレン 100部の混合物で加水分解する。この間に温度は 155 に上昇する。この混合物をこの温度で 0.5時間攪拌する。これを次いで 90 に冷却し、そして 100 に達するまで塔頂においてキシレンを留去する。この混合物を 60 に冷却し、顔料を吸引濾過し、水で洗浄して中性にしそして 80 で乾燥する。

【0087】

これによって顔料 (C.I.ピグメントレッド 122) 66.4部が得られる。

顔料 28.5部を、機械的手段によって式 (II) の顔料分散剤 1.5部と混合する。この式 (II) 中において、P は置換されていない線状キナクリドンの残基であり、X はスルホンアミド基 (V) [ここで、R<sup>7</sup> は水素原子であり、R<sup>8</sup> 及び R<sup>9</sup> はそれぞれエチル基であり、n は 3.0 でありそして o は 1.0 である] でありそして m は 2.0 である。これによって、AM塗料において非常に色の濃い極めて透明なコーティングを与える顔料調合物が得られる。そのレオロジー評価は 5 であり、そして粘度は 3.8s である。

実施例 21

P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 85.0 % 含むポリリン酸 369.5部をオートクレープ中に配量供給する。これに次いで、2, 5-ジアニリノテレフタル酸 18.6 部及び 2, 5-ジ (4-トルイジノ) テレフタル酸 55.3部を 80 ~ 90 で攪拌しながら導入し、そして得られる混合物を 125 に 1 時間加熱し、この間に閉環反応が起こりキナクリドンが生ずる。次いでこの反応混合物を第二のオートクレープ中に配量供給し、そして加圧下及び 140 の温度において攪拌しながら 30% リン酸 2250部及びクロロベンゼン 100部の混合物で加水分解する。この間に温度は 155 に上昇する。この混合物を 155 で 0.5時間攪拌する。これを次いで 90 に冷却し、そして 100 に達するまで塔頂においてクロロベンゼンを留去する。この混合物を 60 に冷却し、混晶顔料を吸引濾過し、水で洗浄して中性にしそして 80 で乾燥する。

【0088】

これによって混晶顔料 66.7部が得られる。この混晶顔料のスペクトルをとることができる : 5.43, 10.96, 13.99 及び 27.16 [2 シータ]。置換されていないキナクリドンの典型的な反射は検出できない。この顔料は、AM塗料において非常に色の濃い透明なコーティングを与える。そのレオロジー評価は 1 ~ 2 であり、そして粘度は 4.3s である。

実施例 22

P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 85.0 % 含むポリリン酸 556部をオートクレープ中に配量供給する。これに次いで、2, 5-ジ (2-クロロアニリノ) テレフタル酸 79.4 部を 80 ~ 90 で攪拌しながら導入し、そして得られる混合物を 125 に 1 時間加熱し、この間に閉環反応が起こりキナクリドンが生ずる。次いでこの反応混合物を第二のオートクレープ中に配量供給し、そして加圧下及び 140 の温度において攪拌しながら 30% リン酸 2250部で加水分解する。この間に温度は 155 に上昇する。この混合物を 155 で 0.5時間攪拌する。これを次いで 60 に冷却し、顔料を吸引濾過し、水で洗浄して中性にし、そして 80 で乾燥する。

## 【0089】

これによって、式(I) 中、 $R^1$  が水素原子でありそして $R^2$  が塩素原子である顔料72.6部が得られる。この顔料は、AM塗料において非常に色の濃い透明なコーティングを与える。そのレオロジー評価は4であり、そして粘度は4.4sである。

## 実施例23

$P_2O_5$  85.0 %含むポリリン酸 365部をオートクレーブ中に配量供給する。これに次いで、2,5-ジ(3-クロロ-4-メチルアニリノ)テレフタル酸73.0部を80~90 で攪拌しながら導入し、そして得られる混合物を125 に1時間加熱し、この間に閉環反応が起こりキナクリドンが生ずる。次いでこの反応混合物を第二のオートクレーブ中に配量供給しそして加圧下及び140 の温度において攪拌しながら30%リン酸2250部で加水分解する。この間に温度は155 に上昇する。この混合物を155 で0.5時間攪拌する。これを次いで60 に冷却し、顔料を吸引濾過し、水で洗浄して中性にしそして80 で乾燥する。

10

## 【0090】

これによって、式(I) 中、 $R^1$  が塩素原子でありそして $R^2$  がメチル基である顔料67.1部が得られる。顔料28.5部を、機械的手段によって式(II)の顔料分散剤1.5部と混合する。この式(II)中、Pは置換されていない線状キナクリドンの残基であり、Xはスルホンアミド基(V)[ここで $R^7$  は水素原子であり、 $R^8$  及び $R^9$  はそれぞれエチル基であり、nは3.0でありそしてoは1.0である]であり、そしてmは2.0である。

## 【0091】

これによって、AM塗料において非常に色の濃い極めて透明なコーティングを与える顔料調合物が得られる。

20

## 実施例24

$P_2O_5$  85.0 %含むポリリン酸 367.6部をオートクレーブ中に配量供給する。これに次いで、2,5-ジ(3-クロロアニリノ)テレフタル酸73.5部を80~90 で攪拌しながら導入し、そして得られる混合物を125 に1時間加熱し、その間に閉環反応が起こりキナクリドンが生ずる。次いでこの反応混合物を第二のオートクレーブ中に配量供給し、そして加圧下及び140 の温度において攪拌しながら、30%リン酸2250部及びキシレン100部の混合物で加水分解する。この間に温度は155 に上昇する。この混合物を155 で0.5時間攪拌する。これを次いで90 に冷却し、そして100 に達するまで塔頂においてキシレンを留去する。次いで顔料を吸引濾過し、水で洗浄して中性にし、そして80 で乾燥する。

30

## 【0092】

これによって、顔料(C.I.ピグメントレッド209)67.2部が得られる。この顔料は、AM塗料において非常に色の濃い透明なコーティングを与える。そのレオロジー評価は5であり、そして粘度は4.2sである。

## 実施例25

$P_2O_5$  85.0 %含むポリリン酸 352部をオートクレーブ中に配量供給する。これに次いで、2,5-ジ(4-N-メチルカルボキサミドアニリノ)テレフタル酸70.4部を80~90 で攪拌しながら導入し、そして得られる混合物を125 に1時間加熱し、この間に閉環反応が起こりキナクリドンが生ずる。次いでこの反応混合物を第二のオートクレーブ中に配量供給し、そして加圧下及び140 の温度において攪拌しながら30%リン酸2250部で加水分解する。この間に温度は155 に上昇する。この混合物を155 で0.5時間攪拌する。これを次いで60 に冷却し、そして顔料を吸引濾過し、水で洗浄して中性にしそして80 で乾燥する。

40

## 【0093】

これによって、式(I) 中、 $R^1$  が水素原子でありそして $R^2$  がN-メチルカルボキサミド基である顔料66.8部が得られる。この顔料は、AM塗料において非常に色の濃いコーティングを与える。そのレオロジー評価は5であり、そして粘度は3.9sである。

---

フロントページの続き

- (72)発明者 マンフレート・ウルバン  
ドイツ連邦共和国、6 5 2 0 5 ウィースバーデン、シュタイゲルウアルトストラーゼ、2 アー  
(72)発明者 デイーター・シュナイトマン  
ドイツ連邦共和国、6 5 8 1 7 エップシュタイン、ツアイルリング、2 8 アー  
(72)発明者 マルティン・ベームル  
ドイツ連邦共和国、6 1 2 6 7 ノイ - アンシュパッハ、トリーシュウエーク、1 4

審査官 櫛引 智子

(56)参考文献 特開平09 - 110867 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09B 48/00

C09B 67/20

C09B 67/52