(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3862772号
(P3862772)
(45)発行日　平成18年12月27日(2006.12.27)　(24)登録日　平成18年10月6日(2006.10.6)

(51)Int.Cl.		F I		
C09B 67/22	(2006.01)	C09B	67/22	F
C07D 487/04	(2006.01)	C07D	487/04	137
C08K 5/3415	(2006.01)	C08K	5/3415	
C09B 57/00	(2006.01)	C09B	57/00	Z
C09D 7/12	(2006.01)	C09D	7/12	

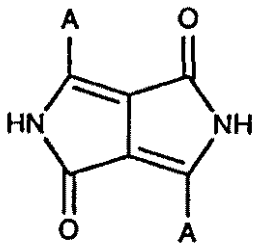
請求項の数 5　(全 29 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願平7-250465
(22)出願日　平成7年9月28日(1995.9.28)
(65)公開番号　特開平8-199085
(43)公開日　平成8年8月6日(1996.8.6)
審査請求日　平成14年9月20日(2002.9.20)
(31)優先権主張番号　02936/94-3
(32)優先日　平成6年9月28日(1994.9.28)
(33)優先権主張国　スイス(CH)

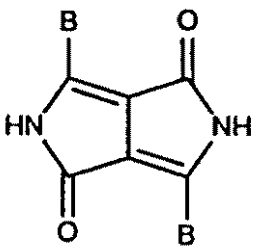
(73)特許権者　396023948
チバ　スペシャルティ　ケミカルズ　ホールディング　インコーポレーテッド
Ｃｉｂａ　Ｓｐｅｃｉａｌｔｙ　Ｃｈｅｍｉｃａｌｓ　Ｈｏｌｄｉｎｇ　Ｉｎｃ．
スイス国，４０５７　バーゼル，クリベツクシュトラーセ　１４１
(74)代理人　100064447
弁理士　岡部　正夫
(74)代理人　100085176
弁理士　加藤　伸晃
(74)代理人　100106703
弁理士　産形　和央
(74)代理人　100096943
弁理士　臼井　伸一
最終頁に続く

(54)【発明の名称】１、４－ジケトピロロピロールの混晶および固溶体

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
下記式（Ｉ）と（II）との２つの異なる化合物の１：１のモル比からなる１、４－ジケトピロロ［３，４－ｃ］ピロールの混晶
【化１】



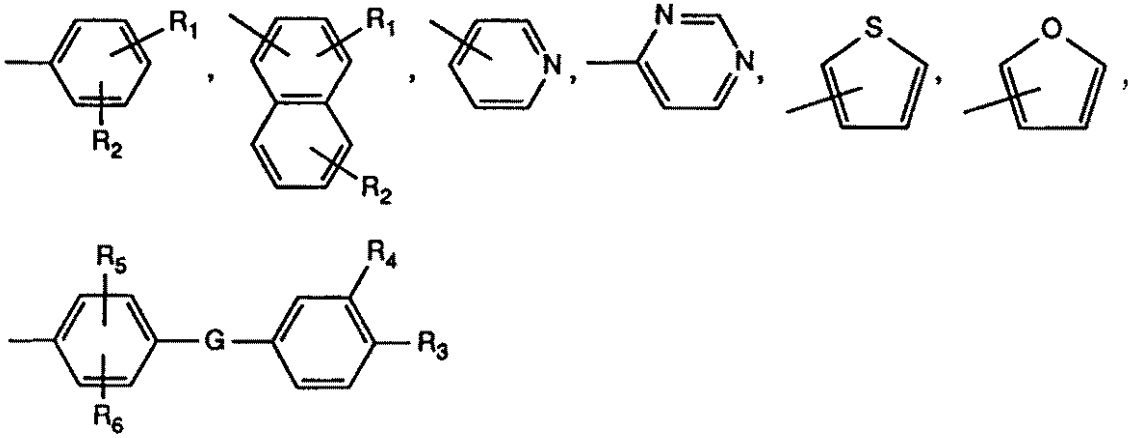
(I)



(II)

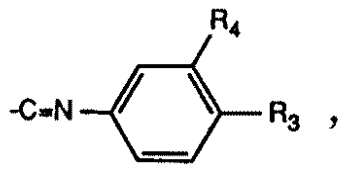
［式中、
ＡとＢとは互いに異なるべきものであって、下記式のいずれかの基である

【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，C_1-C_{18}アルコキシカルボニル、C_1-C_{18}アルキルアミノカルボニル、 -CN， $-NO_2$ 、トリフロオロメチル、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、モルホリニル、ピペリジニルまたはピロリジニルであり、
Gは $-CH_2-$、 -CH（CH_3）- 、 -C（CH_3）$_2$ - 、 -CH＝N- 、 -N＝N- 、 -O- 、 -S- 、 -SO- 、 $-SO_2-$、 -CONH- または $-NR_7-$ 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、
R_7は水素またはC_1-C_6 アルキルである）］。

【請求項２】

請求項１記載の混晶の製造方法において、
式ＩおよびIIの化合物を、それ自体公知の方法によって、下記式のジカーボネート

$$D-O-D \qquad (III)$$

または下記式のトリハロアセテート

$$(R_8)_3C-D \qquad (IV)$$

または下記式のアジド

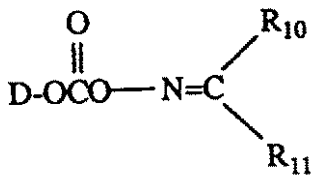
$$DN_3 \qquad (V)$$

または下記式のカーボネート

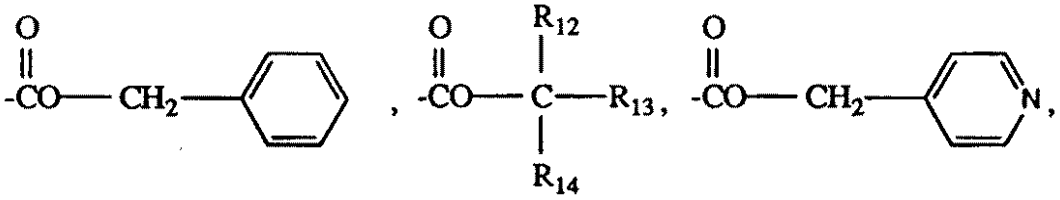
$$D-OR_9 \qquad (VI)$$

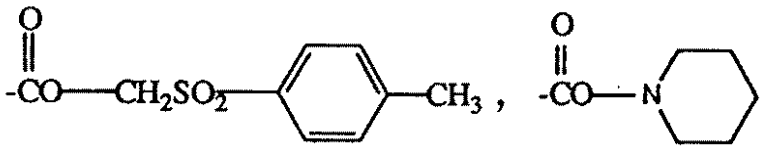
または下記式のアルキリデン－イミノオキシホルメート

【化６】

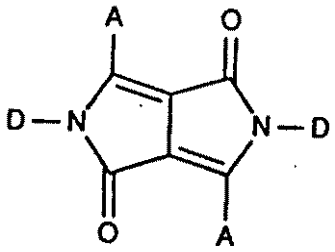


（上記各式において、
Ｄは下記式のいずれかの基
【化７】

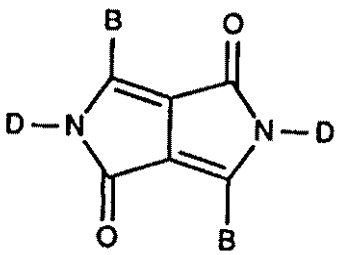




であり、
R_8は塩素、フッ素または臭素であり、
R_9はC_1-C_4 アルキル、または置換されていないか、あるいはハロゲン、C_1-C_4 アルキル、C_1-C_4 アルコキシまたは－ＣＮによって置換されたフェニルであり、
R_{10}は－ＣＮまたは－ＣＯＯR_9であり、
R_{11} は置換されていないか、あるいはハロゲン、C_1-C_4 アルキル、C_1-C_4 アルコキシまたは－ＣＮによって置換されたフェニルであり、
R_{12} 、R_{13} およびR_{14} は互いに独立的に水素、C_1-C_6 アルキルまたはC_2-C_5 アルケニルである、ただしR_{12} 、R_{13} およびR_{14} の中の少なくとも２つはアルキルまたはアルケニルでなければならない）と、１：２のモル比で、触媒としての塩基の存在下において非プロトン溶剤中で反応させて、下記式
【化８】



(VIII)



(IX),

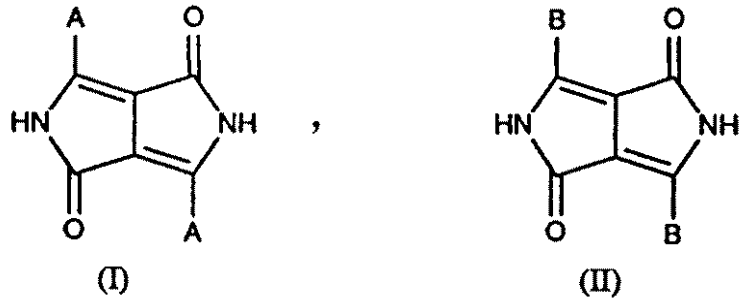
の２つの可溶性化合物を生成させ、これらの化合物を
（ａ）一般に公知の方法で粉末の形態において１：１のモル比で均質に混合するか、または
（ｂ）一般に公知の方法で粉末の形態において１：１のモル比で均質に混合し、
そしてこの混合物を溶剤に溶解するか、または
（ｃ）最初に溶解し、そして次に溶液の形態において１：１のモル比で混合し、
そしてこのあと、該乾燥混合物または溶解混合物から、熱処理、光分解処理または化学処

理によって所望の混晶を沈殿させることを特徴とする方法。

【請求項３】

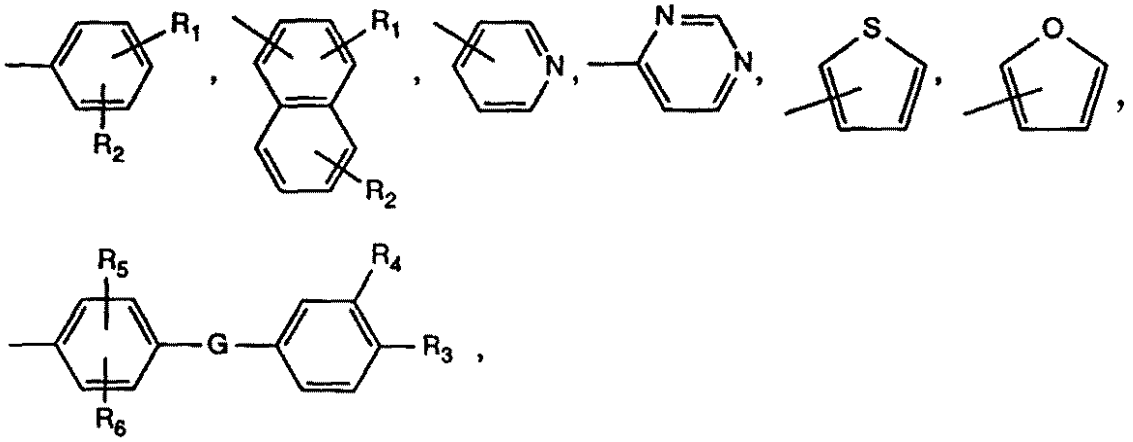
下記式（Ｉ）と（II）との２つの異なる化合物からなる１、４－ジケトピロロ［３，４－ｃ］ピロールの固溶体、ただしより小さい幾何的構造を有する１、４－ジケトピロロ［３，４－ｃ］ピロールが５５乃至６０モル％の量で存在する：

【化１０】



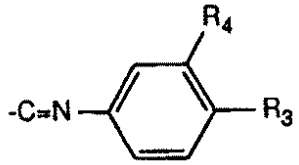
［式中、ＡとＢとは互いに異なるべきものであって、下記式のいずれかの基である

【化１１】



（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、$-NO_2$、トリフロオロメチル、C_5-C_6 シクロアルキル、-Ｃ＝Ｎ-(C_1-C_{18}アルキル）、

【化１２】



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、モルホリニル、ピペリジニルまたはピロリジニルであり、

Ｇは $-CH_2-$、-ＣＨ（CH_3）-、$-C(CH_3)_2-$、-ＣＨ＝Ｎ-、-Ｎ＝Ｎ-、-Ｏ-、-Ｓ-、-ＳＯ-、$-SO_2-$、または $-NR_7-$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、

R_7は水素またはC_1-C_6 アルキルである）］。

【請求項４】

請求項１記載の混晶を含有する高分子有機材料。

【請求項５】

請求項３記載の固溶体を含有する高分子有機材料。

【発明の詳細な説明】

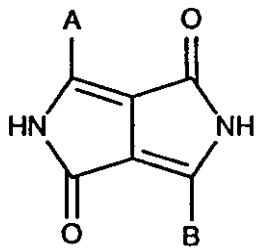
【０００１】

本発明は、２つの異なる対称形１、４－ジケトピロロピロールの新規な単相混晶および固溶体、ならびにこれらの顔料としての使用に関する。

【０００２】

下記の型

【化１５】



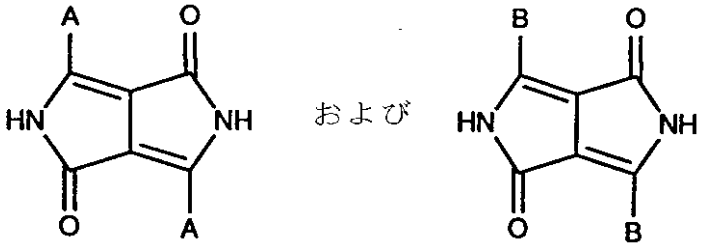
の非対称形１、４－ジケトピロロピロールを含めた１、４－ジケトピロロピロール、その製造方法ならびに顔料としてのそれらの使用は、たとえば米国特許第４５７９９４９号明細書に記載されている。また、米国特許第４７７８８９９号明細書は、純非対称形１、４－ジケトピロロピロールの製造方法を開示している。この方法は、特定のアミノエステルまたはピロリノンの段階を経由して実施される精巧な合成からなっている。

さらに、米国特許第４７８３５４０号明細書は、２つの異なる１、４－ジケトピロロピロールを、好ましくは、６５乃至９０重量％：１０乃至３５重量％の比で混合し、次に混練、摩砕または沈殿のごとき処理を施すことによって固溶体が得られることを開示している。これらの固溶体は、そのＸ線回折図によって特徴ずけられている。すなわち、この固溶体のＸ線回折図は、２つの単成分のＸ線回折図を合わせたものとは相違する。しかしながら、すべての実施例の生成物はもっぱら多相固溶体である、すなわち、対応するＸ線回折図は、該固溶体の新規な線を示すほかに、さらに２つの単成分の一方および／または他方の線を示すことが見いだされた。

【０００３】

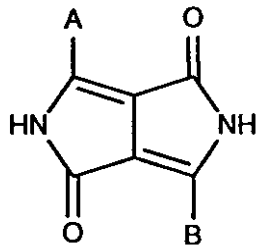
今回、本発明によって、下記の２つの型

【化１６】



の互いに異なる対称形１、４－ジケトピロロピロールの、上記のごとく処理された、１：１のモル比の混合物が新規な混晶を形成すること、そしてこの混晶が、誠に驚くべきことに、下記型

【化１７】



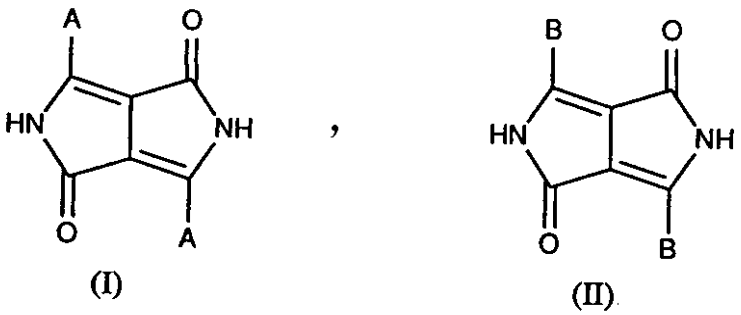
の対応する非対称形１、４－ジケトピロロピロールの結晶と同形であることが見いだされた。

この生成物は、そのＸ線回折スペクトルが該混晶の各単成分のＸ線回折スペクトルとも、またそれら２つの単成分の物理的混合物のＸ線回折スペクトルとも相違する。しかしながら、この混晶のＸ線回折スペクトルと上記非対称形単一成分のＸ線回折スペクトルとは同じである。

【０００４】

したがって、本発明は下記式（Ｉ）と（II）との２つの異なる化合物の１：１のモル比からなる１、４－ジケトピロロ［３，４－ｃ］ピロールの混晶に関する。

【化１８】

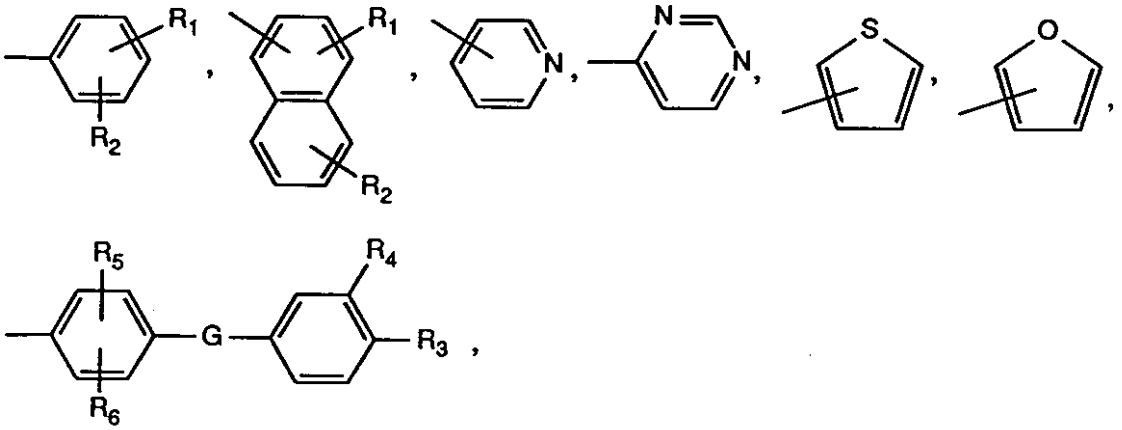


(I) (II)

式中、

ＡとＢとは互いに異なるべきものであって、下記式のいずれかの基である

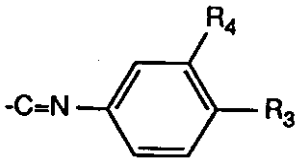
【化１９】



（ここにおいて、

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，C_1-C_{18}アルコキシカルボニル、C_1-C_{18}アルキルアミノカルボニル、 -ＣＮ， $-NO_2$ 、トリフロオロメチル、C_5-C_6シクロアルキル、 -Ｃ＝Ｎ-(C_1-C_{18}アルキル）、

【化２０】



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、モルホリニル、ピペリジニルまたはピロリジニルであり、
Gは -CH_2-、 -CH（CH_3）- 、 -C（CH_3）$_2$- ，-CH＝N- 、 -N＝N- ， -O- 、 -S- 、 -SO- 、 -SO_2-、 -CONH- または -NR_7- 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、
R_7は水素またはC_1-C_6 アルキルである）。

【０００５】

置換基の定義におけるハロゲンの例はヨウ素、フッ素、好ましくは臭素、最も好ましくは塩素である。
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。

【０００６】

C_1-C_{18}アルコキシの例は、C_1-C_{18}アルコキシカルボニルの中のものも含めて、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、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。

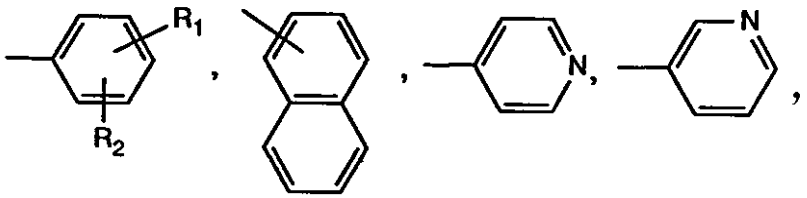
【０００７】

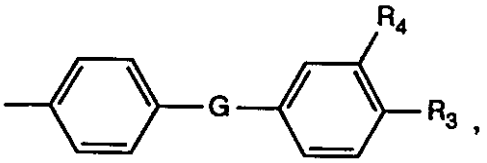
C_1-C_{18}アルキルメルカプトの例は、メチルメルカプト、エチルメルカプト、プロピルメルカプト、ブチルメルカプト、オクチルメルカプト、デシルメルカプト、ヘキサデシルメルカプト、オクタデシルメルカプトである。
C_1-C_{18}アルキルアミノの例は、C_1-C_{18}アルキルアミノカルボニルの中のものも含めて、メチルアミノ、エチルアミノ、プロピルアミノ、ヘキシルアミノ、デシルアミノ、ヘキサデシルアミノ、オクタデシルアミノなどである。
C_5-C_6 シクロアルキルの例はシクロペンチルおよび好ましくはシクロヘキシルである。

【０００８】

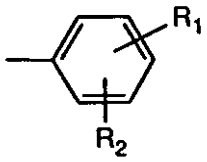
本発明の新規な混晶の中において特に重要なものは、式（Ｉ）および（II）の中のＡとＢとがそれぞれ下記式のいずれかの基であるものである

【化２１】





（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 アルキルアミノまたはＣＮであり、
Ｇは -Ｏ- 、 -NR_7- 、 -Ｎ＝Ｎ- または -SO_2-であり、
R_3とR_4とは水素であり、そして
R_7は水素、メチルまたはエチルである）。
格別に重要なものは式（Ｉ）および（II）の中のＡとＢとがそれぞれ下記式の基である混晶である
【化２２】



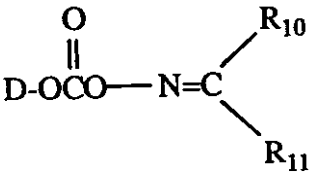
（式中、R_1とR_2とは互いに独立的に水素、メチル、ｔｅｒｔ－ブチル、塩素、臭素またはＣＮである）。R_2は好ましくは水素である。
【０００９】
本新規な混晶は、上記に定義した式ＩとIIとの２つの成分の物理的混合物から出発して、一般にそれ自体公知の下記の方法にしたがって製造することができる。
－　好ましくは該成分混合物を還流温度において撹拌しながら、極性有機溶剤中において接触させる；
－　該成分混合物を極性有機溶剤中においてアルカリ性沈殿させるか、または、該成分混合物を極性有機溶剤中において、アルカリ金属アルコラート、アルカリ金属水酸化物または第四アンモニウム化合物の存在下において撹拌する；
－　酸性沈殿させる、すなわち、該成分混合物を酸に溶解しそして水で希釈して固溶体を沈殿させる。
これらの方法は、たとえば米国特許第４７８３５４０号明細書に開示されている方法にしたがって一般に実施することができる。
【００１０】
本発明による新規な製造方法は、式ＩまたはIIの化合物を、それ自体公知の方法によって、下記式のジカーボネート
Ｄ－Ｏ－Ｄ　　（III）
または下記式のトリハロアセテート
$(R_8)_3$Ｃ－Ｄ　　（ＩＶ）
または下記式のアジド
DN_3　　（Ｖ）

または下記式のカーボネート

D－OR_9 （ＶＩ）

または下記式のアルキリデン－イミノオキシホルメート

【化２３】

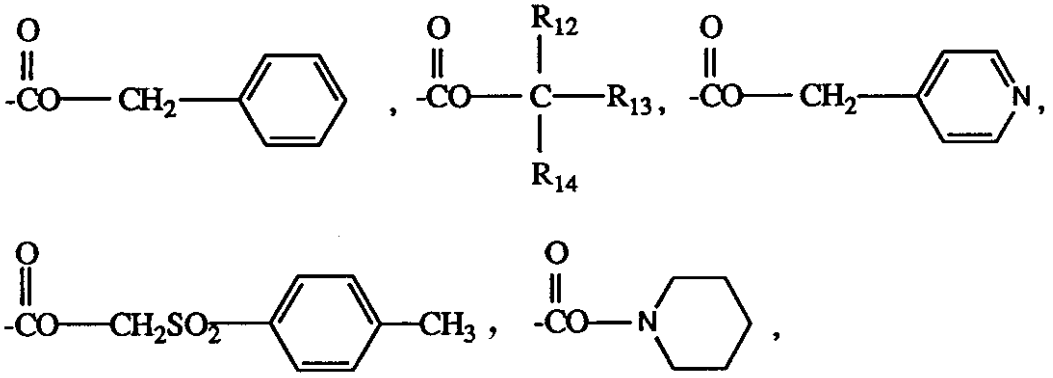


(VII)

（上記各式において、

Ｄは下記式のいずれかの基

【化２４】



であり、

R_8は塩素、フッ素または臭素であり、

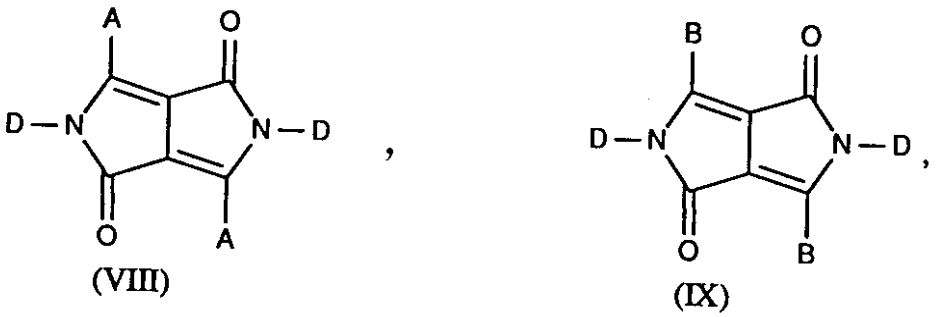
R_9はC_1-C_4 アルキル、または置換されていないか、あるいはハロゲン、C_1-C_4 アルキル、C_1-C_4 アルコキシまたは－ＣＮによって置換されたフェニルであり、

R_{10} は－ＣＮまたは－ＣＯＯR_9であり、

R_{11} は置換されていないか、あるいはハロゲン、C_1-C_4 アルキル、C_1-C_4 アルコキシまたは－ＣＮによって置換されたフェニルであり、

R_{12} 、R_{13} およびR_{14} は互いに独立的に水素、C_1-C_6 アルキルまたはC_2-C_5 アルケニルである、R_{12} 、R_{13} およびR_{14} の中の少なくとも２つはアルキルまたはアルケニルでなければならない）と、１：２のモル比で、触媒としての塩基の存在下において、非プロトン溶剤中で反応させて、下記式

【化２５】

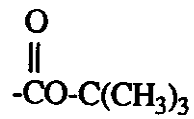


(VIII) (IX)

の２つの可溶性化合物を生成させ、これらの化合物を

（ａ）一般に公知の方法で粉末の形態において１：１のモル比で均質に混合するか、また

は
（ｂ）一般に公知の方法で粉末の形態において１：１のモル比で均質に混合し、そしてこの混合物を溶剤に溶解するか、または
（ｃ）最初に溶解し、そして次に溶液の形態において１：１の混合ル比で混合し、
そしてこのあと、該乾燥混合物または溶解混合物から、熱処理、光分解処理または化学処理によって所望の混晶を沈殿させることを特徴とする。
【００１１】
R_{12} 、R_{13} およびR_{14} が意味するC_2-C_5 の例はビニル、アリル、メタリル、ｎ－ブテ－２－イル、２－メチル－プロプ－２－イルまたはｎ－ペンテ－２－イルである。
R_{12} およびR_{14} は好ましくはメチルであり、そしてR_{13} はC_1-C_6 アルキル、好ましくはメチルである。
Ｄは下記式の基であるのが好ましい。
【化２６】



式ＩおよびIIの化合物を式III のジカーボネートと反応させるのが好ましい。
式III のジカーボネート、式IVのトリハロアセテート、式Ｖのアジド、式VIのカーボネート、式VII のアルキリデン－イミノオキシホルメートは公知物質である。しかしながら、もし新規のものがあった場合には、それらは一般に公知の方法によって製造することができる。
【００１２】
適当な非プロトン溶剤の例は、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、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、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、さらには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－置換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などである。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およびＮ－メチルピロリドンである。上記に例示した溶剤は混合物の形で使用することもできる。反応体１重量部に対して溶剤５乃至２０重量部を使用するのが適当である。
【００１３】
触媒として使用するのに適当な塩基の例は、アルカリ金属それ自体たとえばリチウム、ナトリウムまたはカリウム、およびこれらの水酸化物または炭酸塩、あるいはアルカリ金属アミドたとえばリチウムアミド、ナトリウムアミドまたはカリウムアミド、あるいはアルカリ金属水素化物たとえばリチウム、ナトリウムまたはカリウムの水素化物、さらにはアルカリ土類金属のアルコラートまたはアルカリ金属のアルコラート、すなわち１乃至１０個の炭素原子を有する第一、第二または第三アルコールから誘導されたアルコラートたとえばリチウム、ナトリウムまたはカリウムのメチラート、エチラート、ｎ－プロピラート、イソプロピラート、ｎ－ブチラート、ｓｅｃ－ブチラート、ｔｅｒｔ－ブチラート、２－メチル－２－ブチラート、２－メチル－２－ペンチラート、３－メチル－３－ペンチラート、３－エチル－３－ペンチラート、さらには有機脂肪族、芳香族または複素環式Ｎ－塩基類たとえばジアザビシクロオクテン、ジアザビシクロウンデセンおよび４－ジメチルアミノピリジン、トリアルキルアミン類たとえばトリメチルアミンまたはトリエチルアミンなどである。これらの塩基の混合物も使用できる。

好ましいのは有機Ｎ－塩基は、たとえばジアザビシクロオクテン、ジアザビシクロウンデセン、４－ジメチルアミノピリジンであり、４－ジメチルアミノピリジンが特に好ましい。

【００１４】

反応は、１０乃至１００℃、最も好ましくは１４乃至４０℃かつ大気圧下において実施で都合よく実施される。

式ＩまたはIIの化合物を、公知の標準的方法によって、所望の比率で粉末の形で混合し、そしてその混合物を溶剤に溶解してもよいし、あるいはまた、最初に化合物を個々に溶解し、そして次にそれらの溶液を所望の比率で混合してもよい。

【００１５】

次の溶剤が都合よく使用できる。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、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、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ポリアルコール類たとえばポリエチレングリコール、ケトン類たとえばアセトン、エチルメチルケトン、イソブチルメチルケトンまたはシクロヘキサノン、さらには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、ヂメチルスルホキシド、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、ジクロロメタン、クロロホルム、ベンゼンまたはアルキル－、アルコキシ－またはハロゲン－置換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、あるいは高沸点溶剤たとえばデカリン、ｎ－ドデカンまたはケロシン、あるいはこれらの混合物。好ましい溶剤は、たとえばトルエン、ジフェニルエーテル、Ｎ－メチルピロリドン、Ｎ、Ｎ－ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、キノリンなどである。

溶剤または溶剤系内の式ＩまたはIIの化合物の濃度は、溶剤の種類により広い範囲で変わり得る。溶液全体を基準にして、式ＩまたはIIの化合物を０．１乃至２０重量％、好ましくは０．２乃至５重量％使用するのが適当である。

【００１６】

式ＩおよびIIの化合物からなる混晶は、乾燥混合物から出発しても溶解混合物から出発しても非常に簡単に得ることができる。すなわち、式VIIIとIXとの化合物の乾燥混合物または溶解混合物を下記のいずれかの処理にかけ、そして得られた生成物を常法によって単離することによって得ることができる：

（ａ）熱処理、たとえば５０乃至４００℃、好ましくは１００乃至２００℃の温度範囲に加熱するか、またはレーザー照射する；

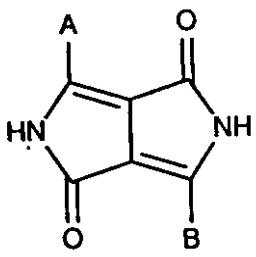
（ｂ）光分解処理、たとえば３７５ｎｍ以下の波長で照射する；

（ｃ）化学処理、たとえば酢酸、トルエンスルホン酸、トリフルオロ酢酸、塩酸または硫酸のごとき有機酸または無機酸で処理する。

【００１７】

前記したように、本新規混晶のＸ線回折図は、対応する物理的混合物および対応する各単一成分のＸ線回折図の線とは異なるが、しかし下記型

【化２７】



の非対称形ジケトピロロピロールのＸ線回折図とは実質的に一致する線によって特徴づけ

られる。

【００１８】

小さい幾何学構造を有する１、４－ジケトピロロピロールの小過剰が使用された場合には、通常、その小さい成分をゲストとして受け入れる結晶格子（ホスト格子）を大きい成分が形成するであろうことが予想される。しかしながら誠に驚くべきことに、この予想に反して、上記した１：１モル混晶が最初に形成され、そしてこの格子の中に過剰分が受け入れられて固溶体を形成することが今回見い出されたのである。したがって、このようにして得られた単相固溶体は１：１モル混晶と同じ結晶格子を有し、そして対応するＸ線回折図は実質的に同じである。

小さい幾何学的構造のジケトピロロピロールとは、より小さい分子ディメンション（より小さい立体障害）、すなわち、より少ない空間を必要とする化合物を意味するものと理解されたい。ＡおよびＢの意味に基づけば、

非置換フェニル ＜ 置換フェニル、

ｐ－メチルフェニル ＜ ｐ－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル、

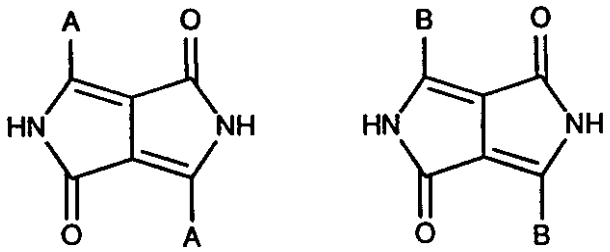
シアノフェニル ＜ クロロフェニル　　などである。

このような固溶体の形成は、良好な顔料特性に影響を及ぼすことなく、非常に興味ある有用な色の変化を達成することを可能にする。

【００１９】

したがって、本発明は、下記式の２つの異なる化合物からなる１、４－ジケトピロロ［３，４－ｃ］ピロールの単相固溶体にも関する。

【化２８】



(I)　　(II)

上記式中の符号は前記と同じ意味を有する、ただし本固溶体には小さい幾何学的構造を有する１、４－ジケトピロロ［３，４－ｃ］ピロールが５０乃至７０モル％、好ましくは５５乃至６０モル％の量で含有されていることを条件とする。

この場合の置換基ＡおよびＢも、１：１モル混晶について記載した好ましい意味を有する。

本新規固溶体も、新規１：１モル混晶を得るために使用される方法と、２つの成分の必要量を除いて、まったく同じ方法で製造することができる。

【００２０】

再結晶または熱処理は、顔料に対する常用方法で実施される。通常行われる方法は、水中または有機溶剤中において、そして所望の場合には加圧下における熱後処理である。次のような有機溶剤を使用するのが好ましい。ハロゲン原子、アルキル基またはニトロ基によって置換されたベンゼン、たとえばキシレン、クロロベンゼン、ｏ－ジクロロベンゼン、ニトロベンゼン、ならびにピリジン塩基類たとえばピリジン、ピコリン、キノリン、ケトン類たとえばシクロヘキサノン、アルコール類たとえばイソプロパノール、ブタノール、ペンタノール、エーテル類たとえばエチレングリコールモノメチルエーテルまたはエチレングリコール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、さらにはジメチルスルホキシドまたはスルホランなど。後処理は、有機溶剤の存在下および／または界面活性剤の添加のもと、常圧または高められた圧力下、水中において実施することもできる。

【００２１】

本新規混晶ならびに新規固溶体は、高分子有機材料の着色ための顔料として使用することができる。

本新規混晶または固溶体によって着色されうる高分子有機材料の代表例には以下のものがある。セルロースエーテル類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、酢酸セルロースまたは酪酸セルロース、天然または合成樹脂たとえば重合樹脂および縮合樹脂たとえばアミノプラスチック、特に尿素／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、フェノールプラスチック、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，ポリフェニレンオキシド、ゴム、カゼイン、シリコーンおよびシリコーン樹脂など。これらは単体または混合物の形で使用されうる。

上記に例示した高分子有機材料は単独または混合物として、プラスチック、溶融物、紡糸液、ペイント、コーティング材料または印刷インクなどでありうる。最終用途によっては、本発明の混晶または固溶体をトナーとして、または調合物の形で使用するのが有利である。

本発明の混晶または固溶体は、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、好ましくは０．１乃至１０重量％の量で使用される。

【００２２】

本発明の混晶または固溶体を使用する高分子有機材料の着色は、たとえば混晶または固溶体をそのままで、またはマスターバッチの形で、ロールミル、ミキサーまたは摩砕器を使用して基質材料に配合することによって都合よく実施される。次に、着色された材料をそれ自体公知の方法、たとえばカレンダー加工、モールディング、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成形加工される。多くの場合、非脆性成形品を製造するために、あるいは成形品の脆性を低減するために、加工前に高分子有機材料に可塑剤を配合するのが望ましい。適当な可塑剤の例はリン酸エステル、フタル酸エステル、セバシン酸エステルである。可塑剤は、顔料をポリマーに配合する前にまたは後に、本新規混晶または固溶体中に混合することができる。各種の色を得るために、本発明による新規混晶または固溶体に加えて、付加的にフィラーまたは他の色原体成分たとえば白色顔料、着色顔料または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。

ペイント、コーティング材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発明の混晶または固溶体とを、所望によりフィラー、他の顔料、乾燥剤、可塑剤などの任意添加物と共に、共通の有機溶剤または溶剤混合物の中に微分散させるかあるいは溶解する。この操作は、まず各成分を個々に分散または溶解するか、あるいはいくつかの成分を一緒に分散または溶解し、しかるのちにすべての成分を一つに合同するようにしてできる。

本新規混晶および固溶体は、プラスチック、より特定的にはポリ塩化ビニルおよびオレフィン類、およびペイント、好ましくは自動車用ラッカーの着色のために特に好適である。ポリ塩化ビニルまたはポリオレフィン類の着色のために使用された場合には、本発明の新規混晶ならびに新規固溶体は、あらゆる優れた顔料特性を示す。すなわち、良好な分散性、卓越した着色力および色純度、良好な耐マイグレーション性、耐熱性、耐光性および耐候性ならびに高い隠蔽力を示す。

以下の実施例によって本発明を説明する。

【００２３】

実施例１

（ａ）

テトラヒドロフランの５００ml（分子ふるい上で乾燥）中の１、４－ジケト－３、６－ジフェニルピロロ－［３，４－ｃ］－ピロールの１４．７５ｇ（０．０５１２モル）と４－

ジメチルアミノピリジンの３．２３ｇ（０．０２６４モル）との混合物に、ジ－ｔｅｒｔ－ブチルジカーボネートの２７．９４ｇ（０．１２８モル）を、１時間かけて３回に分けて添加する。得られた赤色懸濁物を、大気湿度を遮断して、室温において２時間撹拌する。暗緑色溶液を得る。減圧蒸留して溶剤を留去する。黄色残留物を炭酸水素ナトリウムの５％水溶液で洗い、水ですすぎ、室温において真空乾燥して、Ｎ、Ｎ－ジ－ｔｅｒｔ－ブトキシカルボニル－１、４－ジケト－３、６－ジフェニルピロロ［３，４－ｃ］ピロール２４．５ｇ（理論値の９８％）を得た。

分析：

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_{3}$）：7.75(d.4H); 7.48-7.50(m,6H); 1.40(s, 18H)。

（ｂ）

Ｎ、Ｎ－ジメチルホルムアミドの１００ｍｌ（分子ふるい上で乾燥）中の１、４－ジケト－３、６－ジ－（４－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）－ピロロ［３，４－ｃ］ピロールの８．４４ｇ（０．０２１モル）と４－ジメチルアミノピリジンの１．４９ｇ（０．０１２モル）との混合物に、ジ－ｔｅｒｔ－ブチルジカーボネートの２４．２９ｇ（０．１１１モル）を添加する。得られた赤色懸濁物を、大気湿度を遮断して、室温において３時間撹拌する。色がオレンジ色に変わる。沈殿物を濾過単離し、残留物を冷蒸留水でくり返し洗い、室温において真空乾燥して、Ｎ、Ｎ－ジ－ｔｅｒｔ－ブトキシカルボニル－１、４－ジケト－３、６－ジ－（４－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）ピロロ［３，４－ｃ］ピロールの１１．４０ｇ（理論値の９０％）を得た。

分析：

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_{3}$）：7.69(d.4H);7.48(d,4H); 1.43(s,18H); 1.34(s.18H)

（ｃ）

Ｎ，Ｎ’－ジ－ｔｅｒｔ－ブトキシカルボニル－１、４－ジケト－３、６－ジフェニルピロロ［３，４－ｃ］ピロール（ａ）の１．５０ｇ（３．０７ミリモル）とＮ，Ｎ’－ジ－ｔｅｒｔ－ブトキシカルボニル－１、４－ジケト－３、６－ジ（４－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）ピロロ［３，４－ｃ］ピロール（ｂ）の１．８４ｇ（３．０７ミリモル）との混合物を、室温においてトルエンの１００ｍｌ中に溶解する。その黄色溶液を撹拌しながら７０℃に加熱し、そして次にトルエン－４－スルホン酸一水和物２．９０ｇを添加する。この混合物を１００℃に加熱し、そしてこの温度で１６時間撹拌する。このあと室温まで放冷する。得られた紫色固体物質を濾過単離し、最初にメタノールで、次に蒸留水で洗い、真空乾燥炉中において６０℃で乾燥して、紫赤色の粉末１．８６ｇ（理論値の８７．９％）を得た。

分析：	Ｃ	Ｈ	Ｎ
計算値	76.73%	5.85%	8.13%
測定値	76.80%	5.82%	8.05%

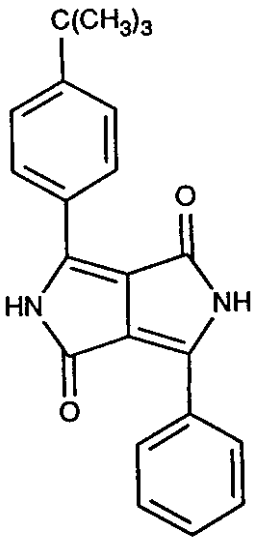
完全Ｘ線回折図を、SimensD 500（商標）Ｘ線回折計（ CuKα照射線）を使用して常用方法で測定した。

得られたＸ線回折図は下記の回折線によって特徴づけられる：

格子間隔（d値、Å）	2倍照角（2θ）	相対濃度
１８．９１１３	４．６６９	１００
６．１９１５	１４．２９４	７
４．９４９１	１７．９０８	４３
３．３５３５	２６．５５９	４８
３．２９９７	２６．５５９	２２

これと比較して、下記式

【化２９】



(X)

の公知の非対称形ジケトピロロピロールのＸ線回折図は、下記の回折線によって特徴ずけれる：

格子間隔（ｄ値、Å）	２倍照角（２θ）	相対濃度
１８．５５９８	４．７５７	１００
６．１７６１	１４．３２９	８
４．９２６２	１７．９９２	２７
３．３４４６	２６．６３１	３２
３．２９０１	２７．０８０	１５

ＰＶＣの着色ならびに塗料の着色において、この混合錯塩は、対応する式（Ｘ）の非対称形ジケトピロロピロールと同じふるまいを示した。

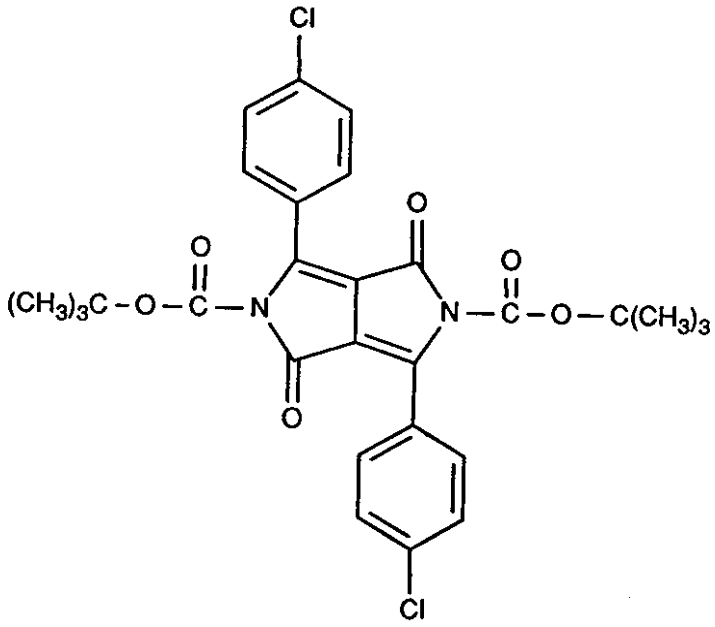
【００２４】

実施例２

（ａ）

Ｎ、Ｎ’－ジメチルホルムアミドの５００ml中の１、４－ジケト－３、６－ジ（４－クロロフェニル）ピロロ［３，４－ｃ］ピロールの２０ｇの懸濁物に、４－ジメチルアミノピリジンの１．７８ｇを添加し、次いでジ－ｔｅｒｔ－ブチルジカーボネートの２６．８ｇを添加する。この反応混合物を、大気湿度を遮断して、室温において撹拌する。１５時間後に、さらにジ－ｔｅｒｔ－ブチルジカーボネートの２６．８ｇを添加し、そして撹拌を３０時間続ける。沈殿した褐色がかったオレンジ色の生成物を濾過単離し、メタノールで洗い、室温において真空乾燥して、下記式の生成物２１．８ｇ（理論値の７０％）を得た。

【化３０】

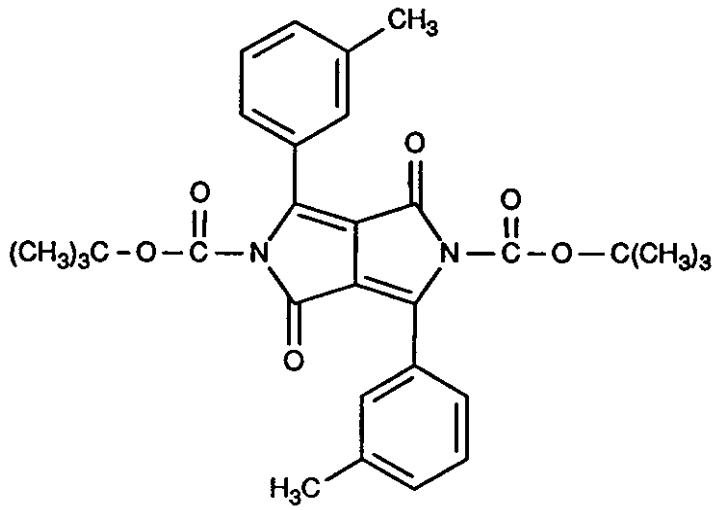


分析：	C	H	N	Cl
計算値	60.33%	4.70%	5.03%	12.72%
測定値	60.24%	4.79%	4.92%	12.50%

（ｂ）

テトラヒドロフランの３５０ml中の１、４－ジケト－３、６－ジ－（３－メチルフェニル）ピロロ［３，４－ｃ］ピロールの１０．０ｇと４－ジメチルアミノピリジンの１．０ｇとの混合物に、ジ－ｔｅｒｔ－ブチルジカーボネートの１５．２ｇを添加する。得られたオレンジ色懸濁物を、大気湿度を遮断して、室温において２０時間撹拌する。このあと減圧蒸留して溶剤を留去する。褐色沈殿を最初に水で、次にメタノールで洗い、そして室温において真空乾燥して、下記式の鮮明な黄色の生成物１４．１ｇ（理論値の８６．５％）を得た。

【化３１】



分析：	C	H	N
計算値	69.75%	6.24%	5.42%
測定値	69.82%	6.40%	5.47%

（ｃ）

トルエン４００ml中（ａ）の生成物６．９７ｇ（１２．５ミリモル）と（ｂ）の生成物６．４６ｇ（１２．５ミリモル）との混合物を、撹拌しながら６０℃に加熱し、そして次にトルエン－４－スルホン酸１１．８９ｇを添加する。この混合物を１００℃に加熱し、そしてこの温度において２時間撹拌し、このあと室温まで放冷する。沈殿した生成物を濾過単離し、メタノール３００ml中において６０℃に加熱し、そしてこの温度において３０分間撹拌する。ついで、生成物を濾過単離し、最初にメタノールで、次に蒸留水で洗い、そして６０℃において真空乾燥して赤色の粉末６．８ｇ（理論値の８１％）を得た。

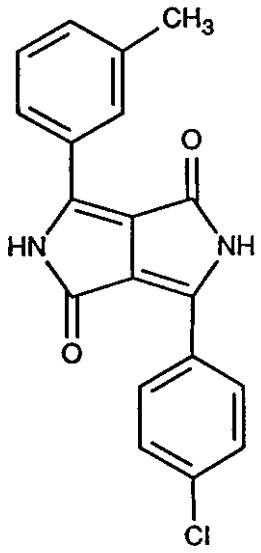
分析：	C	H	N	Cl
計算値	67.76%	3.89%	8.32%	10.53%
測定値	66.92%	3.89%	8.24%	11.13%

この生成物のＸ線回折図は下記の回折線によって特性化される：

格子間隔（d値、Å）	2倍照角（2θ）	相対濃度
15.3172	5.765	99
7.5658	11.687	14
6.8504	12.913	26
6.3196	14.003	34
6.1515	14.387	48
5.0223	17.645	22
3.6887	24.107	22
3.3206	26.827	100
3.1567	28.248	17

これと比較して、下記式

【化３２】



(XI)

の公知非対称形ジケトピロロピロールのＸ線回折図は、次の回折線によって特性化される：

格子間隔（d値、Å）	2倍照角（2θ）	相対濃度
15.3005	5.772	100
7.5601	11.696	13
6.8195	12.971	24
6.2099	14.251	54
5.0456	17.563	24
3.6945	24.069	22
3.3298	26.751	80
3.1446	28.359	17

ＰＶＣの着色ならびに塗料の着色において、この混合錯塩は、対応する式ＸＩの非対称形ジケトピロロピロールと同じふるまいを示した。

【００２５】

実施例３

（ａ）（混晶の製造）

トルエン３００ml中において、実施例１ｂ）の生成物７．２１ｇ（１２．０ミリモル）と実施例２ａ）の生成物６．６９ｇ（１２．０ミリモル）との混合物を、撹拌しながら６０℃に加熱する。次にトルエン－４－スルホン酸１１．４１ｇを添加する。この混合物を１００℃に加熱し、そしてこの温度において２時間撹拌する。このあと室温まで冷却する。沈殿した顔料を濾過単離し、最初にメタノールで、次に蒸留水で洗い、そして８０℃において真空乾燥して、赤色の粉末８．２７ｇ（理論値の９１％）を得た。

分析：

	C	H	N	Cl
計算値	69.25%	4.94%	7.42%	9.93%
測定値	69.67%	5.05%	7.40%	9.32%

この生成物のＸ線回折図は下記の回折線によって特性化される：

格子間隔（d値、Å）	2倍照角（2θ）	相対濃度
19.4208	4.55	59
6.3517	13.93	15
4.9880	17.77	83
3.7947	23.42	7
3.6444	24.40	7
3.3649	26.47	100
3.2301	27.59	31
3.1587	28.23	8
3.0305	29.45	9

（ｂ）（可溶性ジケトピロロピロールから固溶体の製造）

トルエン１５０ml中において、実施例１ｂ）の生成物２．４０ｇ（４．０ミリモル）と実施例２ａ）の生成物３．３４ｇ（６．０ミリモル）との混合物を、撹拌しながら６０℃に加熱する。得られた溶液に、トルエン－４－スルホン酸一水和物２．３８ｇを添加し、１００℃に加熱する。この混合物をこの温度において２時間撹拌し、このあと室温まで放冷する。得られた赤色固体物質を濾過単離し、最初にメタノールで、次に蒸留水で洗い、そ

して８０℃において真空乾燥して、赤色の粉末３．５ｇ（理論値の９３％）を得た。

分析：　C　H　N　Cl

計算値　67.99%　4.63%　7.48%　11.36%

測定値　67.93%　4.65%　7.52%　11.48%

この生成物のＸ線回折図は下記の回折線によって特性化される：

格子間隔（d値、Å）	2倍照角（2θ）	相対濃度
１９．３１５２	４．５７	７０
６．３４１０	１３．９６	１９
４．９８２０	１７．７９	８９
３．７８９９	２３．４５	９
３．６３７５	２４．４５	１１
３．３６１７	２６．４９	１００
３．２２７２	２７．６２	３３
３．１６６４	２８．１６	１６
３．０２６２	２９．４９	１１

上記のデータから、この固溶体の結晶構造が対応する混晶（ａ）と実質的に同じであることがわかる。

【００２６】

実施例４

（ａ）（可溶性ジケトピロロピロールの製造）

テトラヒドロフランの４００ml中の１、４－ジケト－３、６－ジ－（４－シアノフェニル）ピロロ［３，４－ｃ］ピロールの１０．１５ｇとジ－ｔｅｒｔ－ブチルジカーボネートの１９．６ｇとの混合物に、４－ジメチルアミノピリジンの０．９２ｇを添加する。得られた赤色懸濁物を、大気水分を遮断して、室温において２０時間撹拌する。溶剤を減圧蒸留により留去し、褐色残留物をメタノールで洗い、室温において真空乾燥して、Ｎ、Ｎ’－ジ－ｔｅｒｔ－ブトキシカルボニル－１、４－ジケト－３、６－ジ－（４－シアノフェニル）ピロロ［３，４－ｃ］ピロールの１０．６ｇ（理論値の６６％）を得た。

分析：　C　H　N

計算値　66.91%　4.87%　10.40%

測定値　66.84%　5.02%　10.32%

（ｂ）（混晶の製造）

トルエン３８０ml中において、実施例２ａ）の生成物６．６９ｇ（１２．０ミリモル）と上記（ａ）の生成物６．４６ｇ（１２．０ミリモル）との混合物を、撹拌しながら６０℃に加熱する。次に、トルエン－４－スルホン酸１１．４１ｇを添加し、この混合物を１００℃に加熱し、この温度において１時間半撹拌し、このあと室温に放冷して、紫色の粉末８．４０ｇを得た。

分析：　C　H　N　Cl

計算値　65.76%　2.90%　12.20%　9.92%

測定値　64.55%　3.12%　12.00%　9.62%

この生成物のＸ線回折図は下記の回折線によって特性化される：

格子間隔（ｄ値、Å）	２倍照角（２θ）	相対濃度
１５．５９７４	５．６６	５８
７．８６５８	１１．２４	２５
６．５２４８	１３．５６	３１
６．０６４９	１４．５９	３６
３．８１３７	２３．３１	２１
３．３０９３	２６．９２	１００
２．９９２３	２９．８４	２４

（ｃ）（アルカリ性沈殿による固溶体の製造）
ジメチルスルホキシドの７５ml中の１、４－ジケト－３、６－ジ（４－クロロフェニル）ピロロ［３，４－ｃ］ピロールの１．４３ｇ（４．０ミリモル）、１、４－ジケト－３、６－ジ（４－シアノフェニル）ピロロ［３，４－ｃ］ピロールの２．０３ｇ（６．０ミリモル）および水酸化カリウム１．２４ｇの懸濁物を５０℃に加熱し、そしてこの温度において２時間撹拌する。この反応混合物を室温に冷却したあと、水１５０mlと塩酸（発煙、３７％）２．２mlとの混合物中に投入して室温において４時間撹拌する。赤色混合物を濾過し、その濾過ケーキを最初にメタノールで、次に水で洗い、そして８０℃において真空乾燥して、赤色の粉末３．２ｇを得た。

分析：	Ｃ	Ｈ	Ｎ	Ｃｌ
計算値	66.68%	2.91%	12.96%	8.20%
測定値	66.02%	3.01%	12.75%	8.02%

この生成物のＸ線回折図は下記の回折線によって特性化される：

格子間隔（ｄ値、Å）	２倍照角（２θ）	相対濃度
１６．０７４４	５．４９	１００
７．８７４９	１１．２３	３０
６．５４５６	１３．５２	３６
６．０８７５	１４．５４	４８
３．７９９６	２３．３９	２８
３．２８７２	２７．１１	１００
３．０００３	２９．７５	２６

上記のデータから、この固溶体の結晶構造が対応する混晶（ｂ）と実質的に同じであることがわかる。

【００２７】

実施例５

（ａ）（可溶性ジケトピロロピロールの製造）
テトラヒドロフランの５００ml中の１、４－ジケト－３、６－ジ－（３－クロロフェニル）ピロロ［３，４－ｃ］ピロールの１７．９ｇの懸濁物に、ジ－ｔｅｒｔ－ブチルジカーボネートの２７．３ｇを加え、次に４－ジメチルアミノピリジンの１．５３ｇを添加する。この反応混合物合物を、大気湿分を遮断して、室温において２４時間撹拌する。このあと、減圧蒸留して溶剤を留去する。残留物をメタノールで洗い、室温において真空乾燥して、Ｎ、Ｎ’－ジ－ｔｅｒｔ－ブトキシカルボニル－１、４－ジケト－３、６－ジ－（３－クロロフェニル）ピロロ［３，４－ｃ］ピロールの２４．８ｇ（理論値の８９％）鮮明な黄色の生成物として得た。

分析：	C	H	N	Cl
計算値	60.33%	4.70%	5.03%	12.72%
測定値	60.33%	4.79%	5.03%	12.72%

（ｂ）（可溶性ジケトピロロピロールから混晶の製造）
トルエン３５０ml中において実施例１ａ）の生成物４．８９ｇ（１０．０ミリモル）と上記（ａ））の生成物５．５７ｇ（１０．０ミリモル）との混合物を、撹拌しながら６０℃に加熱する。得られた溶液にトルエン－４－スルホン酸一水和物９．５１ｇを添加し、この混合物を１０５℃に加熱し、そのあと室温まで放冷する。得られた固体物質を濾過単離し、最初にメタノールで、次に水で洗い、そして８０℃において真空乾燥して、赤色の粉末６．１ｇを得た。

分析：	C	H	N	Cl
計算値	66.99%	3.44%	8.68%	10.98%
測定値	66.48%	3.42%	8.68%	11.25%

この生成物のＸ線回折図は下記の回折線によって特徴づけられる：

格子間隔（d値、Å）	2倍照角（2θ）	相対濃度
１４．３１１４	６．１７	９２
６．７５３２	１３．１０	５２
６．４３０４	１３．７６	２５
５．８６３８	１５．１０	２５
４．７１０２	１８．８３	３５
３．７２５０	２３．８７	３３
３．４７３０	２５．６３	４４
３．２６７１	２７．２７	１００
２．３３６６	３８．５０	１１

（ｃ）（アルカリ性沈殿による混晶の製造）
１－メチル－２－ピロリドンの１００ml中の１、４－ジケト－３、６－ジフェニルピロロ［３，４－ｃ］ピロールの２．０２ｇ（７．０ミリモル）、１、４－ジケト－３、６－ジ－（３－クロロフェニル）ピロロ［３，４－ｃ］ピロールの２．５０ｇ（７．０ミリモル）および水酸化ナトリウム１．２４ｇの混合物を、室温において２４時間撹拌する。次に、この反応混合物を、メタノール１００ml、水１００ml、濃硫酸１．６７mlの混合物に、７０分かけて添加し、そして室温において６時間撹拌する。この赤色混合物を濾過単離し、水洗し、６０℃において真空乾燥して、赤色の粉末４．１ｇ（理論値の８７％）を得た。

分析：	C	H	N	Cl
計算値	66.99%	3.44%	8.68%	10.98%
測定値	66.68%	3.47%	8.68%	10.84%

この生成物のＸ線回折図は下記の回折線によって特性化される：

格子間隔（ｄ値、Å）	２倍照角（２θ）	相対濃度
１４．２５９０	６．１９	１００
６．７６５０	１３．０８	４１
６．４３８０	１３．７４	２４
５．９０４５	１４．９９	２２
４．７０４３	１８．８５	３９
３．７１８６	２３．９１	３２
３．４６８８	２５．６６	４０
３．２７２５	２７．２３	８９
２．３３８０	３８．４７	１０

（ｄ）（アルカリ性沈殿による固溶体の製造）
１－メチル－２－ピロリドンの７５ml中の１、４－ジケト－３、６－ジフェニルピロロ［３，４－ｃ］ピロールの１．７３ｇ（６．０ミリモル）、１、４－ジケト－３、６－ジ－（３－クロロフェニル）ピロロ［３，４－ｃ］ピロールの１．４３ｇ（４．０ミリモル）および水酸化ナトリウム０．８８ｇの混合物を５０℃に加熱し、そしてこの温度において一晩撹拌する。次に、この反応混合物を室温に冷却し、メタノール７５ml、水７５mlおよび濃硫酸１．２７mlの混合物へ１０℃において７５分かけて添加し、そして室温において２０時間撹拌する。この赤色混合物を濾別し、メタノールで、次に水で洗い、６０℃において真空乾燥して、赤色の粉末２．７ｇ（理論値の８５％）を得た。

分析：	Ｃ	Ｈ	Ｎ	Ｃｌ
計算値	69.20%	3.65%	8.97%	7.94%
測定値	68.05%	3.64%	8.92%	8.60%

この生成物のＸ線回折図は下記の回折線によって特性化される：

格子間隔（ｄ値、Å）	２倍照角（２θ）	相対濃度
１４．４０３９	６．１３	１００
６．７８８１	１３．０３	３４
６．４２１１	１３．７８	２２
５．９３６１	１４．９１	２０
４．７０８７	１８．８３	３４
３．７４０２	２３．７７	３０
３．４７２０	２５．６４	３２
３．２８８６	２７．０９	８０
２．３３８１	３８．４７	１０

上記データから、この固溶体の結晶構造が対応する混晶（ｂとｃ）の結晶構造と実質的に同じであることがわかる。

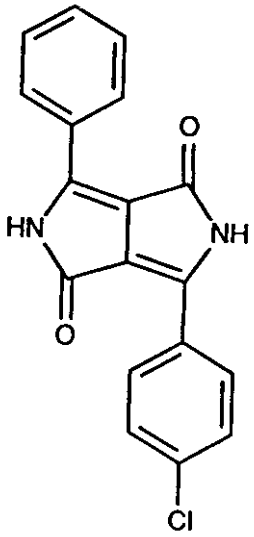
【００２８】

実施例６

実施例４を繰り返した。ただし１、４－ジケト－３、６－ジ－（４－シアノフェニル）ピロロ［３，４－ｃ］ピロールの代わりに１、４－ジケト－３、６－ジフェニルピロロ［３，４－ｃ］ピロールの等モル量を使用した。その結晶構造が対応する下記式の非対称形ジ

ケトピロロピロールの結晶構造と実質的に同じである混晶を得た。

【化３３】



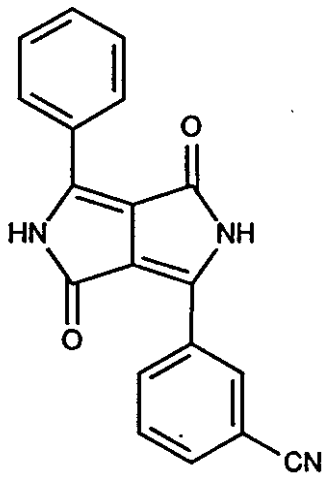
分析：	C	H	N	Cl
計算値	66.99%	3.44%	8.68%	10.98%
測定値	66.36%	3.50%	8.63%	11.02%

【００２９】

実施例７

実施例１を繰り返した。ただし１、４－ジケト－３、６－ジ－（４－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）ピロロ［３，４－ｃ］ピロールの代わりに１、４－ジケト－３、６－ジ－（３－シアノフェニル）ピロロ［３，４－ｃ］ピロールの等モル量を使用した。その結晶構造が対応する下記式の非対称形ジケトピロロピロールの結晶構造と実質的に同じである混晶を得た。

【化３４】



分析：	C	H	N
計算値	72.84%	3.54%	13.41%
測定値	72.07%	3.63%	13.15%

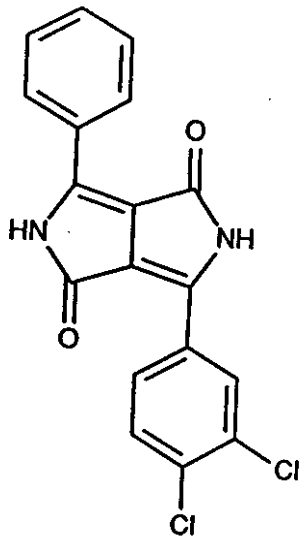
【００３０】

実施例８

実施例１を繰り返した。ただし１、４－ジケト－３、６－ジ－（４－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）ピロロ［３，４－ｃ］ピロールの代わりに１、４－ジケト－３、６－ジ－（３、

４－ジクロロフェニル）ピロロ［３，４－ｃ］ピロールの等モル量を使用した。その結晶構造が対応する下記式の非対称形ジケトピロロピロールの結晶構造と実質的に同じである混晶を得た。

【化３５】



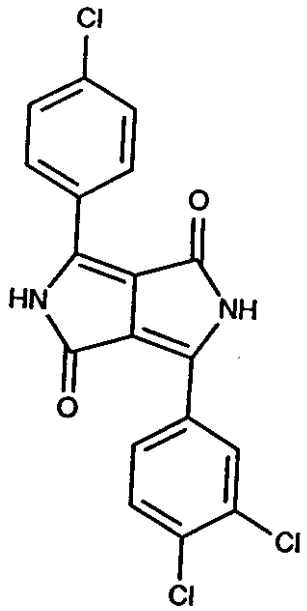
分析：	C	H	N	Cl
計算値	60.53%	2.82%	7.84%	19.85%
測定値	60.47%	2.95%	7.83%	19.55%

【００３１】

実施例９

実施例４ｃ）を繰り返した。ただし１、４－ジケト－３、６－ジ－（４－クロロフェニル）ピロロ［３，４－ｃ］ピロールの量を４．０ミリモルから５．５ミリモルへ、そして１、４－ジケト－３、６－ジ－（４－シアノフェニル）ピロロ［３，４－ｃ］ピロールの６．０ミリモルを１、４－ジケト－３、６－ジ（３、４－ジクロロフェニル）ピロロ［３，４－ｃ］ピロールの５．０ミリモルへ変更した。また、水酸化カリウムの量を１．２４ｇから１．６８ｇへ、そしてジメチルスルホキシドの量を７５mlから７０mlへ変更した。その結晶構造が対応する下記式の非対称形ジケトピロロピロールの結晶構造と実質的に同じである混晶を得た。

【化３６】



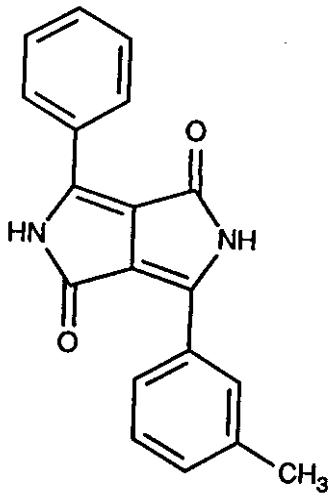
分析：	C	H	N	Cl
計算値	55.20%	2.32%	7.15%	27.16%
測定値	55.14%	2.47%	7.11%	26.53%

【００３２】

実施例１０

実施例１を繰り返した。ただし１、４－ジケト－３、６－ジ－（４－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）ピロロ［３，４－ｃ］ピロールの代わりに１、４－ジケト－３、６－ジ－（３－メチルフェニル）ピロロ［３，４－ｃ］ピロールの等モル量を使用した。その結晶構造が対応する下記式の非対称形ジケトピロロピロールの結晶構造と実質的に同じである混晶を得た。

【化３７】



分析：	C	H	N
計算値	75.48%	4.67%	9.27%
測定値	75.12%	4.75%	9.21%

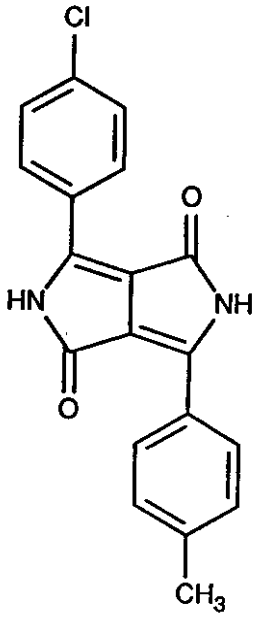
【００３３】

実施例１１

実施例１を繰り返した。ただし１、４－ジケト－３、６－ジフェニルピロロ［３，４－ｃ

］ピロールの代わり１、４－ジケト－３、６－ジ－（４－クロロフェニル）ピロロ［３，４－ｃ］ピロールの等モル量を使用し、そして１、４－ジケト－３、６－ジ－（４－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）ピロロ［３，４－ｃ］ピロールの代わりに１、４－ジケト－３、６－ジ－（４－メチルフェニル）ピロロ［３，４－ｃ］ピロールの等モル量を使用した。その結晶構造が対応する下記式の非対称形ジケトピロロピロールの結晶構造と実質的に同じである混晶を得た。

【化３８】



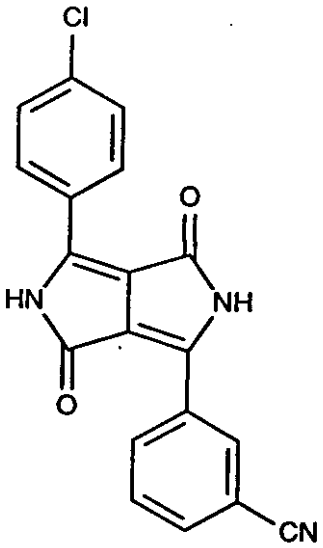
分析：	C	H	N	Cl
計算値	67.76%	3.89%	8.32%	10.53%
測定値	67.52%	4.00%	8.26%	10.68%

【００３４】

実施例１２

実施例１１を繰り返した。ただし１、４－ジケト－３、６－ジ－（４－メチルフェニル）ピロロ［３，４－ｃ］ピロールの代わり１、４－ジケト－３、６－ジ－（３－シアノフェニル）ピロロ［３，４－ｃ］ピロールの等モル量を使用した。その結晶構造が対応する下記式の非対称形ジケトピロロピロールの結晶構造と実質的に同じである混晶を得た。

【化３９】



分析：	C	H	N	Cl
計算値	65.76%	2.90%	12.20%	9.92%
測定値	65.16%	3.17%	11.88%	10.06%

【００３５】

実施例１３

実施例１の混晶　７．５ｇ
下記組成のＣＡＢ溶液　９８．９ｇ
セルロースアセトブチラートＣＡＢ（商標）531.1 ブタノール／ヘキシレン２：１中２０％(Eastman Chem.)　・・・・・・・・・・・・・・・・　４１．０ｇ
ジルコニウムオクトアート　・・・・・・・・・・・・・・・・　１．５ｇ
SOLVESSO（商標） 150(芳香族炭化水素; ESSO) ・・・・・　１８．５ｇ
酢酸ブチル　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・　２１．５ｇ
キシレン　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・　１７．５ｇ
ポリエステル樹脂 DYNAPOL（商標） H700(Dynamit Nobel)　３６．５ｇ
メラミン樹脂 MAPRENAL（商標） MF650(Hoechst)　４．６ｇ
分散剤DISPERBYK（商標） 160 (Byk Chemie)　２．５ｇ
を分散器中において９０分間分散させた（総ワニス量１５０ｇ；顔料５％）。
得られたマストーンワニス２７．６９ｇを、下塗り層のために、下記組成分からなるＡｌ原液（８％）１７．３１ｇと混合した。
SILBERLINE（商標） SS 3334AR、 60% (Silberline Ltd.)　１２．６５ｇ
ＣＡＢ溶液（組成は上記のとおり）　５６．３３ｇ
ポリエステル樹脂DYNAPOL（商標） H700　２０．８１ｇ
メラミン樹脂 MAPRENAL（商標） MF650　２．６０ｇ
SOLVESSO（商標） 150　７．５９ｇ。
この混合物をアルミシート上にスプレー塗布した（ウエット膜厚約２０μｍ）。室温において３０分間自然乾燥した後、その上に、上塗り仕上げとして下記組成分からなるＴＳＡワニスをスプレー塗布した（ウエット膜厚約５０μｍ）。
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)　２９．６０ｇ
メラミン樹脂CYMEL（商標）327,イソブタノール中９０％　５．８０ｇ
ブチルグリコールアセテート　２．７５ｇ
キシレン　５．７０ｇ
ｎ－ブタノール　１．６５ｇ
シリコーン油、キシレン中１％　０．５０ｇ
光安定化剤TINUVIN（商標） 900 、キシレン中１０％(Ciba)　３．００ｇ
光安定化剤TINUVIN（商標） 292 、キシレン中１０％(Ciba)　３．００ｇ。
室温において、さらに３０分間自然乾燥した後、このワニスを１３０℃の温度において３０分間焼付けた。

【００３６】

実施例１４

実施例５ｃの混晶０．６ｇを、ポリ塩化ビニル６７ｇ，ジオクチルフタレートの３３ｇ，ジブチルスズジラウレートの２ｇおよび二酸化チタン２ｇと混合し、そして１６０℃においてロールミルで１５分間加工して、薄いフィルムを作成した。得られたＰＶＣフィルムは優れた色濃度を有しており、そしてマイグレーションおよび光に対して堅牢であった。

【００３７】

実施例１５

ポリプロピレン顆粒１０００ｇ〔DAPLEN（商標）PT-55, Chemie LINZ〕と、実施例３ｂの固溶体１０ｇとベヘン酸マグネシウム１０ｇとからなる５０％顔料調合物２０ｇとを、混合ドラムの中においてよく混合した。このように処理された顆粒を、２６０乃至２８５℃の温度範囲において溶融紡糸法によって紡糸した。優れた耐光堅牢性ならびに織物堅牢性

を有する赤糸を得た。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.			FI	
C09D	***11/02***	***(2006.01)***	C09D	11/02
G03G	***9/08***	***(2006.01)***	G03G	9/08

(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 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
(72)発明者 ベルンハルト メディンガー
スイス国, ギファース １７３５, グロッテンヴェク（番地なし）
(72)発明者 オロフ ヴァルクイスト
スイス国, マルリィ １７２３, ロウテ ドゥ コンフィン ３１

審査官 櫛引 智子

(56)参考文献 特開昭６３－０４８２７９（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl., ＤＢ名)
C09B 57/00
C09B 67/22