

Diketo-Pyrrolo-Pyrrole(DPP)계 고 내구성 안료의 합성 및 특성

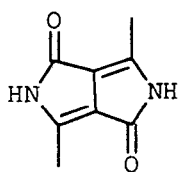
김 성훈 배 진석 황 석환

경북대학교 공과대학 염색공학과

Diketo-Pyrrolo-Pyrrole(DPP)는 Swiss의 Ciba-Geigy사가 독자적인 기술로 개발한 새로운 골격의 기능성 안료로서 1986년에 발표되어 자동차 도료를 중심으로 세계적인 사업전개를 서두르고 있다. 일본 Ciba-Geigy는 DPP계 안료의 일본시장 즉 플라스틱, 마킹필름, 인쇄잉크, 락커용으로서도 시장개척을 적극적으로 검토하고 있다. DPP는 금세기 최후의 신골격 기능성 안료로서 주목받고 있으며 황색-청색까지 전 가시부 영역에 흡수대를 갖고있다. 특히 내광성이 우수하며 색상이 선명한것이 최대의 특징이다.

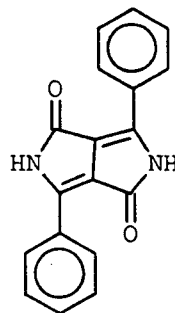
Quinacridone계 안료가 개발된후 뛰어난 내구성 때문에 각광을 받아왔으나 DPP의 개발은 Quinacridone계를 능가하는 장점을 끌고루 갖추고 있다.

1,4-diketo-pyrrolo(3,4-c)-pyrrole(DPP)의 구조는 아래와 같으며 이 연구의 목적은 최근에 알려진 신발색단인 Diketo-Pyrrolo-Pyrrole(DPP)계 안료의 신합성법 발굴에 있으며, 발굴된 합성법을 이용하여 여러가지 유도체를 합성하는데 있다.



DPP

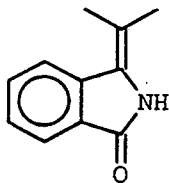
1



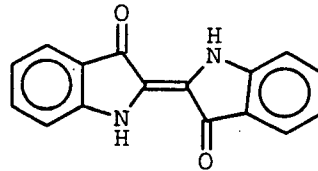
3,6-Diphenyl-1,4-diketopyrrolo(3,4-c)pyrrole

2

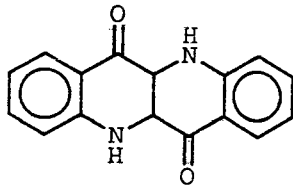
모체인 1,4-Diketo-Pyrrolo-(3,4-c)-Pyrrolo은 DPP라고 불리우는데 Phenyl기가 치환된 Diphenyl-DPP의 경우 물에는 전혀 용해되지 않으며 유기용매에도 미량 녹아, 안료로서 개발이 되고있다. DPP의 구조는 기존에 알려진 안료인 isoindoline(3), indigo(4), epiindolindione(5), quinacridone(6)등의 발색단과 유사한 구조를 가지고 있다.



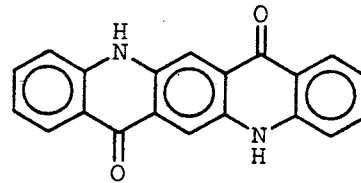
3



4



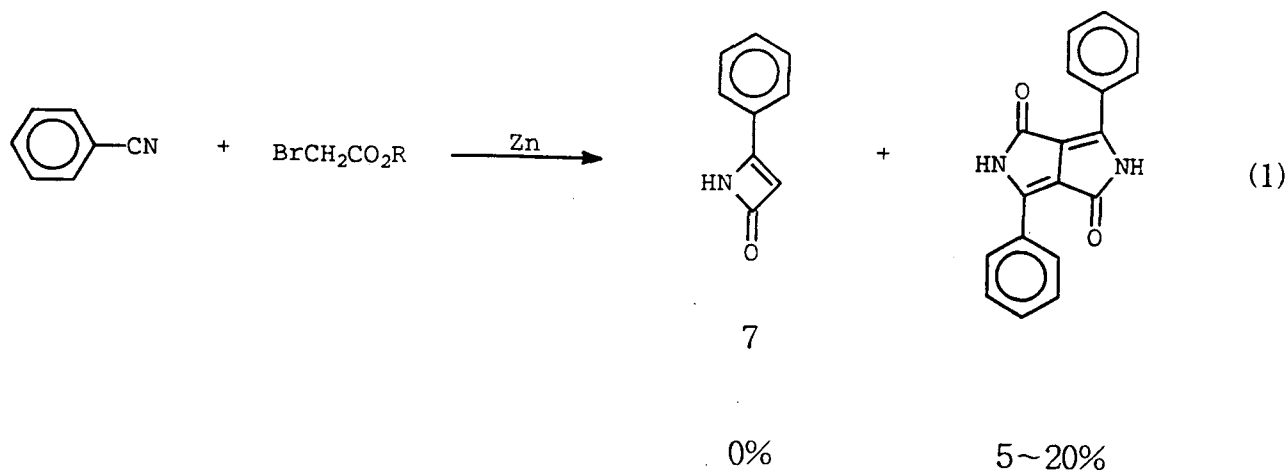
5



6

본 과제에서는 기본적으로 Diphenyl-DPP와 같이 치환체가 동일한 대칭형 DPP유도체의 합성법을 확립하고 계산(PPP-MO)을 이용하여 여러가지 치환체가 색상에 미치는 영향을 알아본 뒤 대칭형 또는 비대칭형 DPP유도체를 합성하여 이론과 실측치의 일치 여부를 연구하는데 그 두번째 목적이 있다.

DPP 화합물은 1974년도에 D.G.Farnum에 의해 처음 합성되었다. 그 당시 Farnum이 시도했던 것은 2-Azetinone을 합성하기 위하여 Benzonitril과 Bromoacetate를 Reformatsky조건하에서 반응하는 것이었는데 반응식(1)과 같이 원하던 2-Azetinone(7)은 합성되지 않고 5-20%의 Diphenyl-DPP 2와 함께 여러 가지 부산물을 얻게 되었다.



약 6년 뒤인 1980년도부터 Ciba-Geigy의 A, Iqbal등에 의해 반응식(1)의 반응들이 재조명이 되어 이후 이와 관련한 많은 보고서와 특허들이 제출되어 왔다. 이들 대부분의 보고서는 DPP유도체에 대한 안료로서의 특성, 즉 PVC용색소, 잉크용 색소, Coating용 안료등에 관한것이며 합성 역시 안료용으로 쓰일 수 있는 유도체에 대한 것이 대부분이다.

합성에 관한 보고서와 특허의 내용은 중간체인 Phenyl Pyrrolinone의 합성, 출발 물질인 Aryl Nitrile의 합성, Diaryl-DPP의 합성, 그리고 DPP의 Halogenation과 Sulfonation, N-alkylation등이 있으며 대부분의 Process는 특허로써 보호되어 있다. 중간체인 Aryl Pyrrolinone 합성의 경우 반응온도와 반응조건이 상용화하기에는 부적절하며, Diaryl-DPP의 경우에도 상용화하기에는 부적합한 조건을 쓰고 있다. 유기중간체의 새로운 합성법 연구 및 신발색단을 응용한 신규구조의 염.안료 연구는 국내 염.안료 산업의 선진화를 유도할 수 있을 것으로 생각된다.

DPP계의 화합물은 유기 안료로서는 드물게 일광에 대한 내구성이 아주 좋은 것으로 알려져 있다.

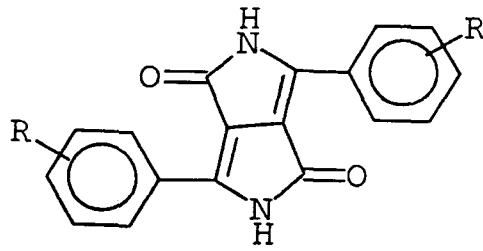


표 1. DPP유도체의 내구성

R	Lightfastness of pigmented PVC (Gray Scale)	Weatherfastness of pigmented Alkyd-Melamine enamel (delta E)	Migration Fastness of Pigmented PVC (Gray Scale)
H	5	1.6	5
m-CF ₃	5	2.2	5
m-Cl	5	1.6	5
p-Br	5	0.5	5