(19)日本国特許庁(JP)　(12)公表特許公報(A)　(11)特許出願公表番号
特表2007-505897
(P2007-505897A)
(43)公表日　平成19年3月15日(2007.3.15)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
C07C 51/00	(2006.01)	C07C	51/00	CSP	2H005
C07C 59/54	(2006.01)	C07C	59/54		2H048
C09B 57/00	(2006.01)	C09B	57/00	Z	4C037
D06P 3/52	(2006.01)	D06P	3/52	Z	4C062
C07D 493/04	(2006.01)	C07D	493/04	101A	4C071

審査請求 未請求　予備審査請求 未請求　（全 48 頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2006-526835 (P2006-526835)
(86)(22)出願日　平成16年9月17日 (2004.9.17)
(85)翻訳文提出日　平成18年3月8日 (2006.3.8)
(86)国際出願番号　PCT/KR2004/002395
(87)国際公開番号　WO2005/028409
(87)国際公開日　平成17年3月31日 (2005.3.31)
(31)優先権主張番号　10-2003-0065029
(32)優先日　平成15年9月19日 (2003.9.19)
(33)優先権主張国　韓国 (KR)
(31)優先権主張番号　10-2004-0001842
(32)優先日　平成16年1月10日 (2004.1.10)
(33)優先権主張国　韓国 (KR)

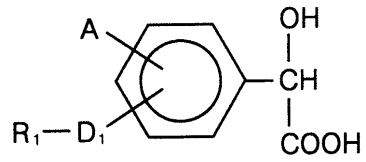
(71)出願人　506080843
ギョンイン　シンセティック　コーポレイション
大韓民国、ソウル　１５７－８６０、カンソ－グ、ヨムチャン－ドン、１１２－３１
(74)代理人　100106596
弁理士　河備　健二
(72)発明者　ハン，マン－ジュン
大韓民国，ソウル　１５８－７７５，ヤンチョン－グ，シンジョン　７－ドン，ヤンチョン　アパート，１０３－１４０５

最終頁に続く

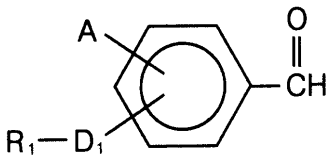
(54)【発明の名称】（α－ヒドロキシ）フェニル酢酸誘導体、それを元にした、中心シクロヘキサ－１，４－ジエン核と縮合した２つの５員環ラクトン環を有する化合物およびその用途

(57)【要約】
本発明は、中心シクロヘキサ－１，４－ジエン核と縮合した２つの５員環ラクトン環を有する化合物の合成に不可欠な前駆体である、明細書中に定義される式で表される（α－ヒドロキシ）フェニル酢酸誘導体、およびそれを容易に調製する方法を提供する。本発明の調製方法によれば、（α－ヒドロキシ）フェニル酢酸誘導体を、高純度・高収率で、毒性物質を使用したり、有毒な副生物を生成したりすることなく、容易に調製することができる。
そのような（α－ヒドロキシ）フェニル酢酸誘導体を前駆体として用いて合成したいくつかの新規化合物は、一般的な合成繊維物質（ポリエステル繊維およびそれと他の繊維の混合物など）、特にマイクロファイバーに対して優れた堅牢性、染料固着速度およびレベリング性を有し、また可塑性樹脂、カラートナー、カラーフィルター等の着色剤として用いることもできる。
【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
（α－ヒドロキシ）フェニル酢酸誘導体の調製方法であって、
互いに混合しない有機反応剤溶媒および塩基性水性溶媒からなり、前記有機反応剤溶媒は、アルカリ塩処理によりカルベンを放出しうる二相溶媒系中で、下記式（ＩＩ）で表されるベンズアルデヒド誘導体を、相間移動触媒を用いて反応させて、下記式（Ｉ）で表される（α－ヒドロキシ）フェニル酢酸誘導体を合成する工程
【化１】

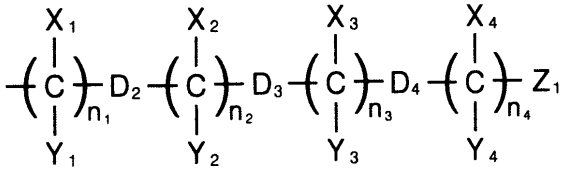


（Ｉ）



（ＩＩ）

（式中、
Ａは、水素原子、ハロゲン原子、炭素数１～６の非置換または置換アルキル基或いは炭素数１～６の非置換または置換アルコキシ基であり；
D_1は、－Ｏ－、－Ｓ－、－SO_2－または－Ｎ（－R_2）－（式中、R_2は、水素原子或いは炭素数１～６の非置換または置換アルキル基である）であり；
R_1は、水素原子、炭素数１～６の非置換または置換アルキル基、炭素数４～７の非置換または置換環状またはヘテロ環状基、非置換または置換芳香族基或いは下記式：
【化２】



（式中、
D_2、D_3およびD_4は、各々独立に、直接結合、－Ｏ－、－Ｓ－または－Ｎ（－R_2）－（式中、R_2は、上記に定義したものと同じ意味を有する）であり；
X_1、X_2、X_3、X_4、Y_1、Y_2、Y_3およびY_4は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子或いは炭素数１～６の非置換または置換アルキル基であり；
Z_1は、水素原子、炭素数１～６の非置換または置換アルキル基、炭素数４～７の非置換または置換環状またはヘテロ環状基或いは非置換または置換芳香族基であり；
n_1は、１～６の整数であり；
n_2～n_4は、各々独立に、０または１～６の整数であり、
ただし、
n_2が０であるとき、D_2およびD_3の少なくとも一方が直接結合であり；
n_3が０であるとき、D_3およびD_4の少なくとも一方が直接結合であり；
n_2およびn_3が同時に０であるとき、D_3が直接結合であり、且つD_2およびD_4の少なくとも一方が直接結合である）
で表される基である）
を含むことを特徴とする調製方法。
【請求項２】

前記有機反応剤溶媒は、クロロホルム（$CHCl_3$）またはジクロロメタン（CH_2Cl_2）であり；

前記塩基性水性溶媒に含まれるアルカリ塩は、強アルカリ塩または弱アルカリ塩であり；

前記相間移動触媒は、塩化ベンジルトリエチルアンモニウム、塩化テトラブチルアンモニウムまたは塩化ベンジルトリブチルアンモニウムである

ことを特徴とする請求項１に記載の調製方法。

【請求項３】

前記相間移動触媒の後に、反応物に悪影響を及ぼさず、前記両溶媒の層の分離を改善する非極性化合物（溶媒）を、反応系に更に添加することを特徴とする請求項１に記載の調製方法。

【請求項４】

前記非極性化合物は、ｏ－ジクロロベンゼン、モノクロロベンゼン、クロロホルム、ジクロロメタン、ジクロロエタン、ベンゼン、ブロモベンゼン、ニトロベンゼン、トルエン、キシレン、トリクロロエチレン、エチルイソブチルケトンおよび酢酸よりなる群から選ばれる非水性有機溶媒であることを特徴とする請求項３に記載の調製方法。

【請求項５】

プロセスの効率を高めるため、前記両層の分割直前に、ベンゾイル化、シアノ化、アセチル化、プロピル化、マレイル化、ベンゼンスルホニル化、アルキルベンゼンスルホニル化およびアルキルカルボニル化よりなる群から選ばれる１種以上の工程を更に実施することを特徴とする請求項３に記載の調製方法。

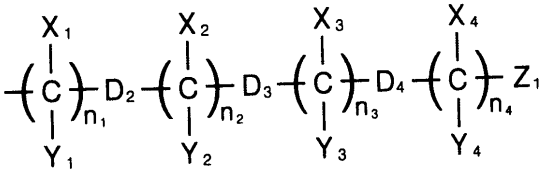
【請求項６】

請求項１に記載の調製方法により得られる、前記式（Ｉ）で表される（α－ヒドロキシ）フェニル酢酸誘導体。

【請求項７】

前記式（Ｉ）中のR_1が、下記式：

【化３】

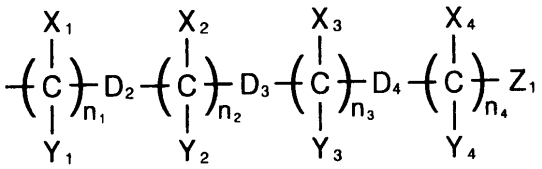


（式中、Z_1は、環状またはヘテロ環状基或いは芳香族基である）

で表される化合物（ａ）；または

前記式（Ｉ）中のR_1が、下記式：

【化４】



（式中、n_2、n_3およびn_4はいずれも０でない）

で表される化合物（ｂ）

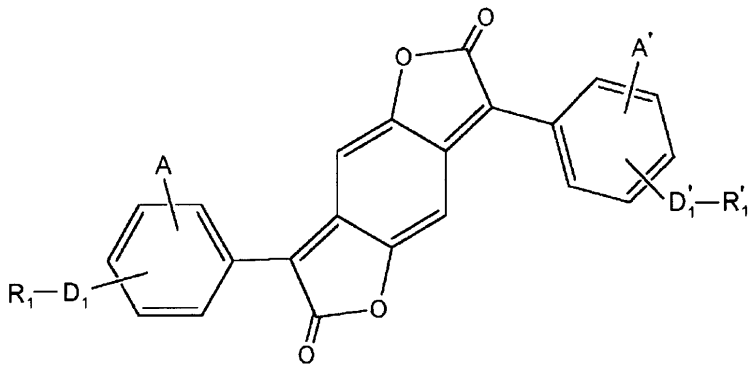
であることを特徴とする請求項６に記載の（α－ヒドロキシ）フェニル酢酸誘導体。

【請求項８】

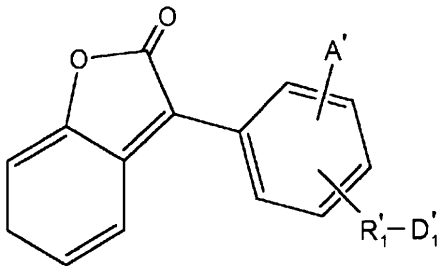
ベンゾジフラノン系染料化合物の調製方法であって、

請求項６に記載の、前記式（Ｉ）で表される（α－ヒドロキシ）フェニル酢酸誘導体を

、下記式（Ｖ）で表される化合物と、有機溶媒中、酸触媒により縮合させる工程；および
酸化により下記式（ＩＶ）で表されるベンゾジフラノン系染料化合物を調製する工程
【化５】

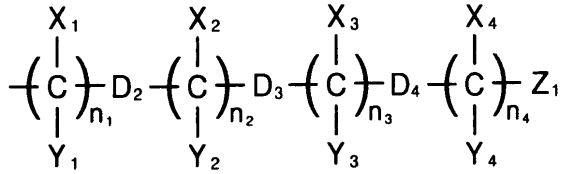


（ＩＶ）



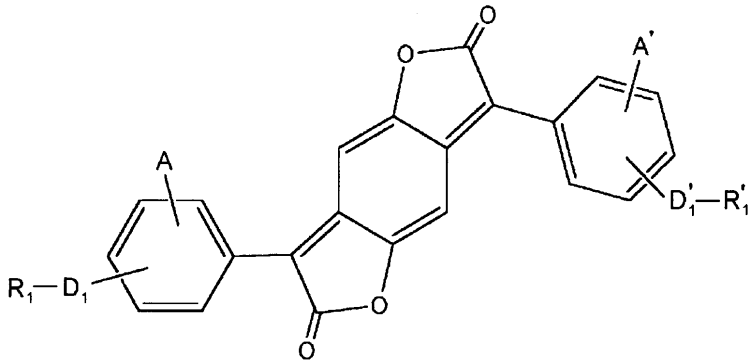
（Ｖ）

（式中、
Ａ、D_1およびR_1は各々、前記式（Ｉ）において定義したものと同じ意味を有し；
Ａ’は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数１～６の非置換または置換アルキル基或いは炭素数１～６の非置換または置換アルコキシ基であり；
D_1’は、直接結合、－Ｏ－、－Ｓ－、－SO_2－または－Ｎ（－R_2）－（式中、R_2は、水素原子或いは炭素数１～６の非置換または置換アルキル基である）であり；
R_1’は、水素原子、炭素数１～６の非置換または置換アルキル基、炭素数４～７の非置換または置換環状またはヘテロ環状基、非置換または置換芳香族基或いは下記式：
【化６】



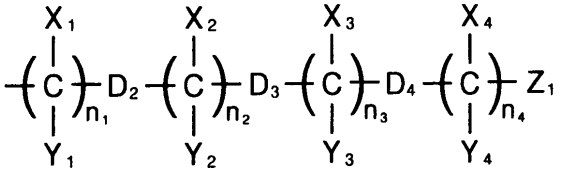
（式中、
D_2、D_3およびD_4は、各々独立に、直接結合、－Ｏ－、－Ｓ－または－Ｎ（－R_2）－（式中、R_2は、上記に定義したものと同じ意味を有する）であり；
X_1、X_2、X_3、X_4、Y_1、Y_2、Y_3およびY_4は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子或いは炭素数１～６の非置換または置換アルキル基であり；
Z_1は、水素原子、炭素数１～６の非置換または置換アルキル基、炭素数４～７の非置換または置換環状またはヘテロ環状基或いは非置換または置換芳香族基であり；
n_1は、１～６の整数であり；
n_2～n_4は、各々独立に、０または１～６の整数であり、
ただし、
n_2が０であるとき、D_2およびD_3の少なくとも一方が直接結合であり；
n_3が０であるとき、D_3およびD_4の少なくとも一方が直接結合であり；
n_2およびn_3が同時に０であるとき、D_3が直接結合であり、且つD_2およびD_4の

少なくとも一方が直接結合である）
で表される基である）
を含むことを特徴とする調製方法。
【請求項９】
下記式（ＩＶ）：
【化７】



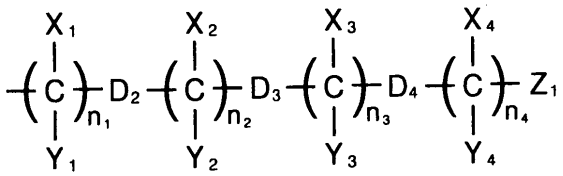
（ＩＶ）

（式中、
Ａは、水素原子、ハロゲン原子、炭素数１～６の非置換または置換アルキル基或いは炭素数１～６の非置換または置換アルコキシ基であり；
D_1は、－Ｏ－、－Ｓ－、－SO_2－または－Ｎ（－R_2）－（式中、R_2は、水素原子或いは炭素数１～６の非置換または置換アルキル基である）であり；
R_1は、下記式：
【化８】



（式中、
D_2およびD_3は、各々独立に、－Ｏ－、－Ｓ－または－Ｎ（－R_2）－（式中、R_2は、上記に定義したものと同じ意味を有する）であり；
D_4は、直接結合、－Ｏ－、－Ｓ－または－Ｎ（－R_2）－（式中、R_2は、上記に定義したものと同じ意味を有する）であり；
X_1、X_2、X_3、X_4、Y_1、Y_2、Y_3およびY_4は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子或いは炭素数１～６の非置換または置換アルキル基であり；
Z_1は、炭素数３～６の非置換または置換アルキル基、炭素数４～７の非置換または置換環状またはヘテロ環状基或いは非置換または置換芳香族基であり；
n_1～n_3は、各々独立に、１～６の整数であり；
n_4は、０または１～６の整数である）
で表される基であり；
Ａ’は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数１～６の非置換または置換アルキル基或いは炭素数１～６の非置換または置換アルコキシ基であり；
D_1’は、直接結合、－Ｏ－、－Ｓ－、－SO_2－または－Ｎ（－R_2）－（式中、R_2は、水素原子或いは炭素数１～６の非置換または置換アルキル基である）であり；
R_1’は、水素原子、炭素数１～６の非置換または置換アルキル基、炭素数４～７の非置換または置換環状またはヘテロ環状基、非置換または置換芳香族基或いは下記式：

【化９】



（式中、
D_2、D_3およびD_4は、各々独立に、直接結合、－Ｏ－、－Ｓ－または－Ｎ（－R_2）－（式中、R_2は、上記に定義したものと同じ意味を有する）であり；
X_1、X_2、X_3、X_4、Y_1、Y_2、Y_3およびY_4は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子或いは炭素数１～６の非置換または置換アルキル基であり；
Z_1は、水素原子、炭素数１～６の非置換または置換アルキル基、炭素数４～７の非置換または置換環状またはヘテロ環状基或いは非置換または置換芳香族基であり；
n_1は、１～６の整数であり；
n_2～n_4は、各々独立に、０または１～６の整数であり、
ただし、
n_2が０であるとき、D_2およびD_3の少なくとも一方が直接結合であり；
n_3が０であるとき、D_3およびD_4の少なくとも一方が直接結合であり；
n_2およびn_3が同時に０であるとき、D_3が直接結合であり、且つD_2およびD_4の少なくとも一方が直接結合である）
で表される基である）
で表される化合物。

【請求項１０】
D_1、D_2およびD_3はいずれも－Ｏ－であることを特徴とする請求項９に記載の化合物。

【請求項１１】
D_4は直接結合であり、n_4は０であり、Z_1は炭素数３～６のアルキル基であることを特徴とする請求項９に記載の化合物。

【請求項１２】
n_1およびn_2は各々２であることを特徴とする請求項９に記載の化合物。

【請求項１３】
n_3は１であり、D_4は直接結合であり、n_4は０であり、Z_1はｎ－プロピル基であることを特徴とする請求項９に記載の化合物。

【請求項１４】
Ａ’は水素原子であり、D_1’は直接結合であり、R_1’は水素原子であることを特徴とする請求項９～１３のいずれかに記載の化合物。

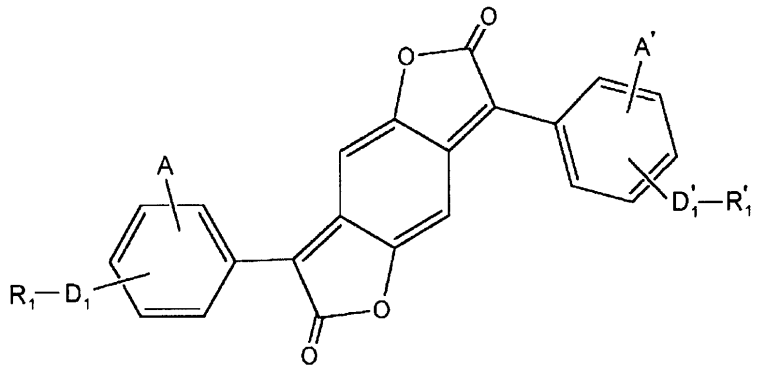
【請求項１５】
請求項９に記載の化合物を用いることを特徴とする疎水性繊維物質の染色方法。

【請求項１６】
前記疎水性繊維物質は、ポリエステル繊維、ポリエステルマイクロファイバー、それらと他の繊維の混合物または疎水性繊維織布であることを特徴とする請求項１５に記載の染色方法。

【請求項１７】
請求項９に記載の化合物を着色剤として用いることを特徴とする可塑性樹脂、カラーフィルターまたはカラートナーの着色方法。

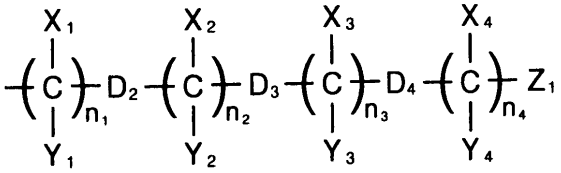
【請求項１８】
下記式（ＩＶ）：

【化１０】

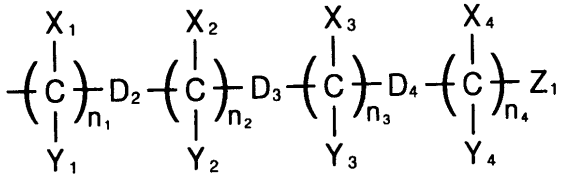


（ＩＶ）

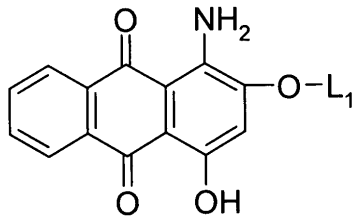
（式中、
Ａは、水素原子、ハロゲン原子、炭素数１～６の非置換または置換アルキル基或いは炭素数１～６の非置換または置換アルコキシ基であり；
D_1は、－Ｏ－、－Ｓ－、－SO_2－または－Ｎ（－R_2）－（式中、R_2は、水素原子或いは炭素数１～６の非置換または置換アルキル基である）であり；
R_1は、下記式：
【化１１】



（式中、
D_2およびD_3は、各々独立に、－Ｏ－、－Ｓ－または－Ｎ（－R_2）－（式中、R_2は、上記に定義したものと同じ意味を有する）であり；
D_4は、直接結合、－Ｏ－、－Ｓ－または－Ｎ（－R_2）－（式中、R_2は、上記に定義したものと同じ意味を有する）であり；
X_1、X_2、X_3、X_4、Y_1、Y_2、Y_3およびY_4は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子或いは炭素数１～６の非置換または置換アルキル基であり；
Z_1は、炭素数３～６の非置換または置換アルキル基、炭素数４～７の非置換または置換環状またはヘテロ環状基或いは非置換または置換芳香族基であり；
n_1～n_3は、各々独立に、１～６の整数であり；
n_4は、０または１～６の整数である）
で表される基であり；
Ａ’は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数１～６の非置換または置換アルキル基或いは炭素数１～６の非置換または置換アルコキシ基であり；
D_1’は、直接結合、－Ｏ－、－Ｓ－、－SO_2－または－Ｎ（－R_2）－（式中、R_2は、水素原子或いは炭素数１～６の非置換または置換アルキル基である）であり；
R_1’は、水素原子、炭素数１～６の非置換または置換アルキル基、炭素数４～７の非置換または置換環状またはヘテロ環状基、非置換または置換芳香族基或いは下記式：
【化１２】

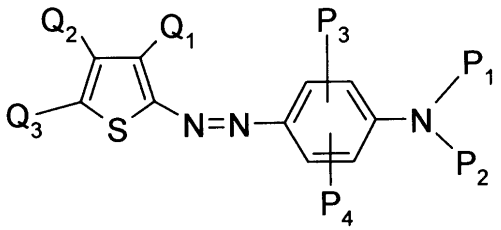


（式中、
D_2、D_3およびD_4は、各々独立に、直接結合、－Ｏ－、－Ｓ－または－Ｎ（－R_2）－（式中、R_2は、上記に定義したものと同じ意味を有する）であり；
X_1、X_2、X_3、X_4、Y_1、Y_2、Y_3およびY_4は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子或いは炭素数１～６の非置換または置換アルキル基であり；
Z_1は、水素原子、炭素数１～６の非置換または置換アルキル基、炭素数４～７の非置換または置換環状またはヘテロ環状基或いは非置換または置換芳香族基であり；
n_1は、１～６の整数であり；
n_2～n_4は、各々独立に、０または１～６の整数であり、
ただし、
n_2が０であるとき、D_2およびD_3の少なくとも一方が直接結合であり；
n_3が０であるとき、D_3およびD_4の少なくとも一方が直接結合であり；
n_2およびn_3が同時に０であるとき、D_3が直接結合であり、且つD_2およびD_4の少なくとも一方が直接結合である）
で表される基である）
で表される少なくとも１種の染料と、
下記式（ＶＩ）、（ＶＩＩ）、（ＶＩＩＩ）、（ＩＸ）、（Ｘ）、（ＸＩ）または（ＸＩＩ）で表される少なくとも１種の染料の混合物。
【化１３】



（ＶＩ）

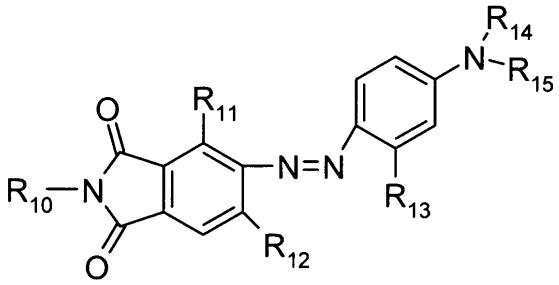
（式中、L_1は、炭素数１～６のアルキル基、フェニル基またはアルコキシ（炭素数１～４）フェニルスルホニル基である。）
【化１４】



（ＶＩＩ）

（式中、
P_1およびP_2は、各々独立に、炭素数１～６のアルキル基、フェニル基、アルコキシ（炭素数１～４）フェニルスルホニル基、シアノエチル基、シアノプロピル基、フェノキシエチル基、アルコキシ（炭素数１～６）エチルまたはプロピル基またはアルコキシ（炭素数１～６）カルビトキシ基であり；
P_3、P_4、Q_1、Q_2およびQ_3は、各々独立に、水素原子、炭素数１～４のアルキル基（特にメチル基）、水酸基、アセチルアミド基、プロピオニルアミド基、ブチルカルボニルアミド基、炭素数１～４のアルコキシ基、ニトロ基またはシアノ基である。）

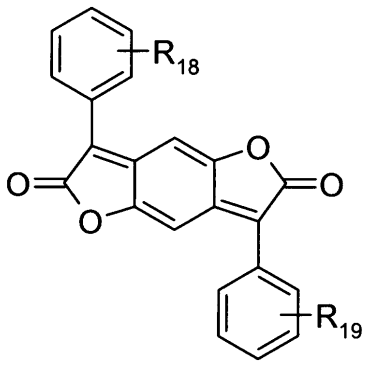
【化１５】



（ＶＩＩＩ）

（式中、
R_{10}は、炭素数１～６のアルキル基（特に炭素数１～４のアルキル基）であり；
R_{11}およびR_{12}は、各々独立に、水素原子、シアノ基またはハロゲン原子（特に塩素原子または臭素原子）であり；
R_{13}は、炭素数１～４のアルキル基（特にメチル基またはエチル基）、水酸基、ハロゲン原子（特に塩素原子または臭素原子）、－ＮＨ－SO_2－R_{16}基または－ＮＨ－ＣＯ－R_{17}基（式中、R_{16}は、炭素数１～４のアルキル基であり、R_{17}は、炭素数１～４のアルキル基またはアルコキシ（炭素数１～４）アルキル（炭素数１～４）基である）であり；
R_{14}およびR_{15}は、各々独立に、非置換または１個以上の水酸基で置換された炭素数１～６のアルキル基、ハロゲン原子、炭素数１～４のアルコキシ基、炭素数２～８のアルコキシアルキル基、アルキル（炭素数１～４）－ＣＯＯ－基またはアルキル（炭素数１～４）－ＯＣＯ－基である。）

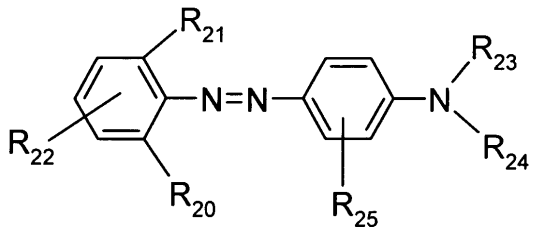
【化１６】



（ＩＸ）

（式中、R_{18}およびR_{19}は、各々独立に、水素原子、炭素数１～６のアルキル基（特にメチル基、エチル基またはブチル基）、炭素数１～６のアルコキシ基（特にメトキシ基、エトキシ基およびｎ－プロポキシ基）またはアルコキシ（炭素数１～４）－アルコキシ（炭素数１～４）カルボニル－アルコキシ（炭素数１～４）基であるか、共にヘテロシクリルアルコキシ（炭素数１～４）基（特にテトラヒドロフラニルアルコキシ（炭素数１～４）基）である。）

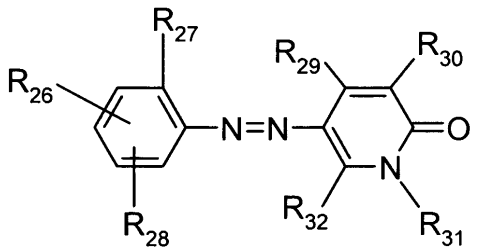
【化１７】



(X)

（式中、
R_{20}およびR_{21}は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子（特に塩素原子または臭素原子）またはシアノ基であり；
R_{22}は、炭素数１～６のアルキル基（特にメチル基）、ニトロ基または炭素数１～４のアルコキシ基であり；
R_{23}およびR_{24}は、各々独立に、炭素数１～６のアルキル基またはアルコキシ（炭素数１～４）アルキル（炭素数１～４）基であり；
R_{25}は、炭素数１～４のアルキル基（特にメチル基またはエチル基）、水酸基、ハロゲン原子（特に塩素原子または臭素原子）、－ＮＨ－SO_2－R_{16}基または－ＮＨ－ＣＯ－R_{17}基（式中、R_{16}およびR_{17}は、前記式（ＶＩＩＩ）のものと同じ意味を有する）である。）

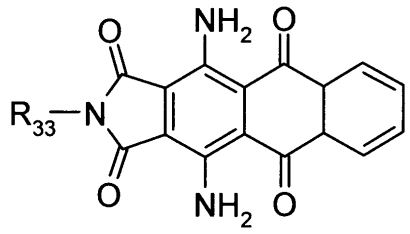
【化１８】



(ＸＩ)

（式中、
R_{26}は、炭素数１～６のアルキル基、ニトロ基または炭素数１～６のアルコキシ基であり；
R_{27}は、シアノ基、ニトロ基またはハロゲン原子（特に塩素原子または臭素原子）であり；
R_{28}は、水素原子、シアノ基、ニトロ基またはハロゲン原子（特に塩素原子または臭素原子）であり；
R_{29}は、炭素数１～６のアルキル基（特にメチル基）であり；
R_{30}は、シアノ基であり；
R_{31}は、炭素数１～６のアルキル基、アルコキシ（炭素数１～４）アルキル（炭素数１～４）基、フェニルアルキル（炭素数１～４）基またはフェノキシアルキル（炭素数１～４）基であり；
R_{32}は、水素原子である。）

【化１９】



（ＸＩＩ）

（式中、R_{33}は、非置換または炭素数１～４のアルコキシ基（特に炭素数１～２のアルコキシ基）で置換された炭素数１～６のアルキル基（特に炭素数２～４のアルキル基）、或いはアルコキシ（炭素数１～４）アルコキシ（炭素数１～４）基（特にアルコキシ（炭素数１～２）アルコキシ（炭素数２～３）基）である。）

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、新規な（α－ヒドロキシ）フェニル酢酸誘導体、それを元にした、中心シクロヘキサ－１，４－ジエン核と縮合した２つの５員環ラクトン環を有する化合物およびそれらの化合物の用途に関する。本発明によれば、毒性物質を使用したり生成したりすることなく、中心シクロヘキサ－１，４－ジエン核と縮合した２つの５員環ラクトン環を有する化合物を製造する方法も提供される。

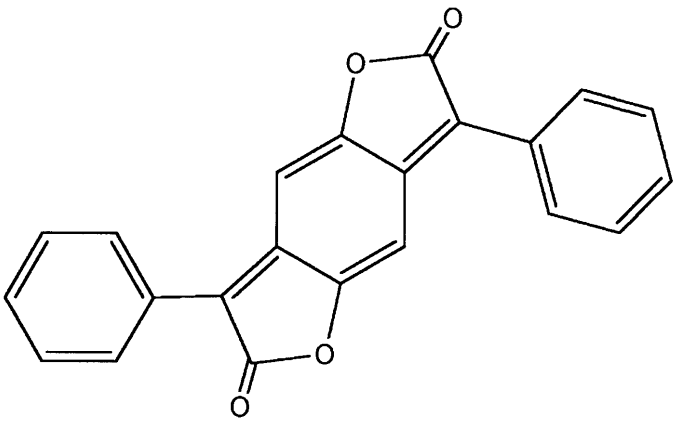
【背景技術】

【０００２】

下記式に示す染料化合物（以降、「ベンゾジフラノン系染料化合物」と称することがある）は、中心シクロヘキサ－１，４－ジエン核と縮合した２つの５員環ラクトン環を有しており、良好な堅牢性（洗濯堅牢性、昇華堅牢性等）を有するので、高機能繊維物質（レジャー・スポーツ用品等）に一般に用いられている。しかし、従来のベンゾジフラノン系化合物の多くは、ある種の合成繊維物質、特にマイクロファイバーに対する十分な染色性を提供するものではない。換言すれば、これらのベンゾジフラノン系化合物の、マイクロファイバーに対する染色性および堅牢性は低い。

【０００３】

【化１】

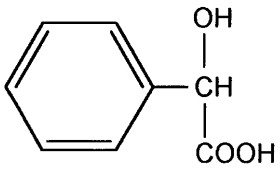


【０００４】

これらのベンゾジフラノン系化合物の例は、特許文献１、特許文献２等に開示されており、ベンゾジフラノン系化合物合成に不可欠な前駆体として、下記式に示す（α－ヒドロキシ）フェニル酢酸を用いている。

【０００５】

【化２】



【０００６】

この（α－ヒドロキシ）フェニル酢酸または（その対応ニトリル化合物）の調製方法に関しては、特許文献３、特許文献４、特許文献５、特許文献６等がある。これら従来技術の方法では、フェノールおよびグリオキシル酸を用いて（α－ヒドロキシ）フェニル酢酸を製造する。

【０００７】

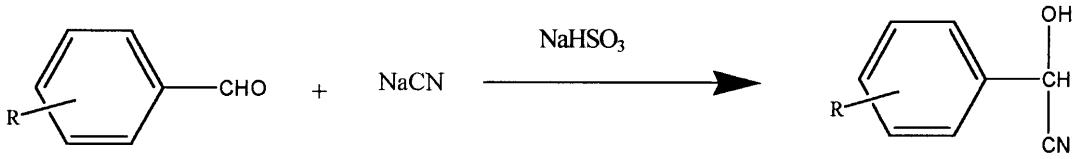
上記（α－ヒドロキシ）フェニル酢酸に短鎖アルキル基を導入する方法としては、特許文献７が、水酸化ナトリウムの作用により、マンデル酸と臭化プロピルを水中で縮合させる技術を示している。しかしこの方法によれば、臭化プロピルの沸点が低いため、縮合反応を低温で長時間かけて行わなければならない。また、臭化プロピルの消失を元に戻す（ｒｅｐｌａｃｅ）よう、反応工程に対して臭化プロピルを連続的に添加しなければならない。その上、合成した化合物は固まり（ｃａｋｅ）の形で生成するため、高い純度・収率を達成することが困難になる。高沸点の臭化アルキルを上記反応に用いると、許容しうる反応速度を維持するために反応温度を高温に調節しなければならず、その結果、酸または塩基性条件において（α－ヒドロキシ）フェニル酢酸が分解してしまう。

【０００８】

これらの問題を解決するため、非特許文献１、特許文献８および特許文献９に示されるような、他のアプローチが開発されてきた。これにより、下記の反応式に示すように、まずヒドロキシベンズアルデヒドに置換基を導入し、得られた化合物を亜硫酸水素ナトリウムおよびシアン化ナトリウムと反応させ、次いで加水分解して、ニトリル化合物を生成させる。

【０００９】

【化３】



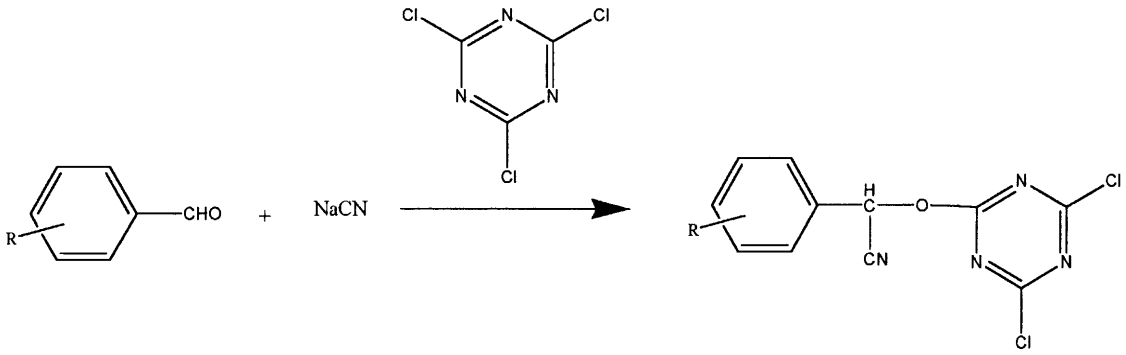
（式中、Ｒは特許文献８に定義する通りである。）

【００１０】

しかしこの方法には、収率が５０～８１％と極めて低く、反応により生じる有毒なシアン化水素を回収するための高価な装置を必要とし、また有毒なシアン化物に起因する水質汚染の恐れがあるという欠点がある。特許文献１０は、下記の反応式に示すように、亜硫酸水素ナトリウムに替えて塩化シアヌルを用いる方法を示唆している。

【００１１】

【化４】



（式中、Ｒは特許文献１０に定義する通りである。）

【００１２】

しかしこの方法には、上記と同じ欠点がある。従って、ベンゾジフラノン系化合物の重要な前駆体としての（α－ヒドロキシ）フェニル酢酸（その誘導体を含む）を効率的に合成するための新規な方法が強く求められている。

【００１３】

【特許文献１】米国特許第５，２８６，８８１号
【特許文献２】韓国特許第１３８，２５５号
【特許文献３】米国特許第４，３６８，３３４号
【特許文献４】米国特許第６，３５９，１７２号
【特許文献５】英国特許第１，５７６，３３１号
【特許文献６】特開昭５６－６８６４１号公報
【特許文献７】英国特許公開第２，１０１，９９８Ａ号公報
【特許文献８】特開昭６４－１２００５８号公報
【特許文献９】韓国特許公開第１９９５－１８３１０号公報
【特許文献１０】韓国特許公開第１９９６－１４０４４号公報
【特許文献１１】韓国特許公開第２０００－５６６２２号公報
【特許文献１２】米国特許第５，６４５，９７０号
【特許文献１３】韓国特許公開第２００１－２０４３９号公報
【非特許文献１】Ｂｅｉｌｓｔｅｉｎ Ｈａｎｄｂｕｃｈ ｄｅｒ Ｏｒｇａｎｉｓｃｈｅｎ Ｃｈｅｍｉｅ，ｅｎｌａｒｇｅｄ ｅｄｉｔｉｏｎ Ｖｏｌ．Ｓｙｓｔｅｍ Ｎｏ．１１０６／Ｈ４１０－４１１

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【００１４】

本発明の第１の目的は、ベンゾジフラノン系染料化合物合成に不可欠な前駆体としての（α－ヒドロキシ）フェニル酢酸誘導体を、高純度・高収率で、毒性物質を使用したり、反応工程における副生物として毒性物質を生成したりすることなく、容易に調製する方法を提供することにある。

【００１５】

本発明の第２の目的は、既知の方法または上記の方法により調製しうる（α－ヒドロキシ）フェニル酢酸誘導体を提供することにある。そのようにして調製される（α－ヒドロキシ）フェニル酢酸誘導体は、これまでに知られていない新規な化合物である。

【００１６】

本発明の第３の目的は、上記（α－ヒドロキシ）フェニル酢酸誘導体を用いてベンゾジフラノン系染料化合物を合成する方法を提供することにある。

【００１７】

本発明の第４の目的は、既知の方法または上記の方法により調製しうるベンゾジフラノ

ン系染料化合物を提供することにある。そのようにして調製されるベンゾジフラノン系染料は、これまでに知られていない新規な化合物である。

【００１８】

本発明の第５の目的は、疎水性繊維物質、例えばポリエステル繊維、ポリエステルマイクロファイバー、それらと他の繊維の混合物または疎水性繊維織布等を、上記の新規なベンゾジフラノン系染料化合物またはその組成物を用いて染色し、それらの繊維物質に対する優れた染色性、堅牢性およびレベリング製を提供する方法を提供することにある。

【００１９】

本発明の第６の目的は、上記の新規なベンゾジフラノン系染料化合物またはその組成物を、高い堅牢性を有する着色染料化合物（ｃｏｌｏｒ　ｄｙｅ　ｃｏｍｐｏｕｎｄｓ）と組み合わせて用いて繊維物質を染色し、それらの繊維物質に対する優れた染色性、堅牢性およびレベリング製を提供する方法を提供することにある。第５および第６の目的における方法によれば、高い堅牢性を要する高級衣類（特にスポーツ用品、新規マイクロファイバー等）において、良質な染色生成物を、環境に優しい工程で得ることができる。本発明の第６の目的は、上記の新規なベンゾジフラノン系染料化合物と他の染料（特に分散染料）からなる新規な混合物を含む。

【００２０】

本発明の第７の目的は、上記の新規なベンゾジフラノン系染料化合物およびその組成物の、高分子樹脂、カラートナーまたはカラーフィルターの着色剤としての用途を提供することにある。

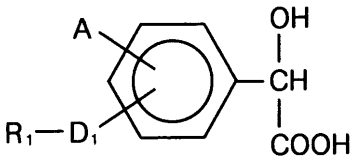
【発明を実施するための最良の形態】

【００２１】

上記の目的および利点を達成するため、本発明は、下記式（Ｉ）で表される（α－ヒドロキシ）フェニル酢酸誘導体を提供する。

【００２２】

【化５】



（Ｉ）

【００２３】

（式中、

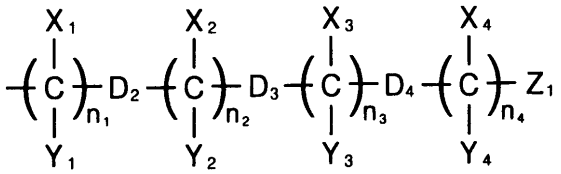
Ａは、水素原子、ハロゲン原子、炭素数１～６の非置換または置換アルキル基或いは炭素数１～６の非置換または置換アルコキシ基であり；

D_1は、－Ｏ－、－Ｓ－、－SO_2－または－Ｎ（－R_2）－（式中、R_2は、水素原子或いは炭素数１～６の非置換または置換アルキル基である）であり；

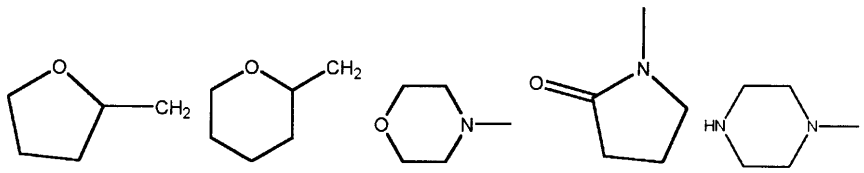
R_1は、水素原子、炭素数１～６の非置換または置換アルキル基、炭素数４～７の非置換または置換環状またはヘテロ環状基、非置換または置換芳香族基或いは下記式：

【００２４】

【化６】



【００２５】
（式中、
D_2、D_3およびD_4は、各々独立に、直接結合、－Ｏ－、－Ｓ－または－Ｎ（－R_2）－（式中、R_2は、上記に定義したものと同じ意味を有する）であり；
X_1、X_2、X_3、X_4、Y_1、Y_2、Y_3およびY_4は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子或いは炭素数１～６の非置換または置換アルキル基であり；
Z_1は、水素原子、炭素数１～６の非置換または置換アルキル基、炭素数４～７の非置換または置換環状またはヘテロ環状基或いは非置換または置換芳香族基であり；
n_1は、１～６の整数であり；
n_2～n_4は、各々独立に、０または１～６の整数であり、
ただし、
n_2が０であるとき、D_2およびD_3の少なくとも一方が直接結合であり；
n_3が０であるとき、D_3およびD_4の少なくとも一方が直接結合であり；
n_2およびn_3が同時に０であるとき、D_3が直接結合であり、且つD_2およびD_4の少なくとも一方が直接結合である）
で表される基である。）
【００２６】
本開示中で用いる用語のうちいくつかにつき、以下に簡単に説明する。
本開示中、用語「置換」を別のまたは付加的な記載なしに用いた場合、これは主たる分子に置換基が共有結合していてもよいことを意味する。置換基は各々独立に、ハロゲン原子、水酸基、カルボキシル基、アミノ基、スルホニル基、ニトロ基、炭素数１～６のアルキル基、アルキル（炭素数１～６）カルボニルオキシ基、アルコキシ（炭素数１～６）カルボニル基、ベンゾイル基、ビニル基等よりなる群から選ばれる。
【００２７】
用語「ハロゲン」は、フッ化物、塩化物、臭化物等を表す。
用語「炭素数１～６のアルキル基」は、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソプロピル基、ペンチル基、イソブチル基、ヘキシル基、イソペンチル基、イソヘキシル基等を表す。
用語「炭素数１～６のアルコキシ基」は、メトキシ基、エトキシ基、ｎ－プロポキシ基、イソプロポキシ基、ｎ－ブトキシ基、イソブトキシ基、ｔ－ブトキシ基、ｎ－ペンチルオキシ基、ｎ－ヘキシルオキシ基等を表す。
用語「炭素数４～７の環状基」は、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等を表す。
用語「ヘテロ環状基」には、例えば下記式：
【００２８】
【化７】



で表される基の他、チエニル基、ピロリル基、ピラニル基、チアゾリル基、オキサゾリル基、ピラゾリル基、イミダゾリル基、チアジアゾリル基、チアジアゾリル基、ｓ－トリアジニル基、ベンゾフラニル基、ベンゾチエニル基、インドリル基、ベンズオキサゾリル基、ベンズイミダゾリル基、ベンゾチアゾリル基等が含まれるが、これらに限定されない。
【００２９】
用語「芳香族基」は、フェニル基、ナフチル基等を表す。
用語「アルキル（炭素数１～６）カルボニルオキシ基」は、アセトキシ基、プロピオニルオキシ基、ｎ－ブチリルオキシ基等を表す。

用語「アルコキシ（炭素数１～６）カルボニル基」は、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、ｎ－プロポキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基等を表す。

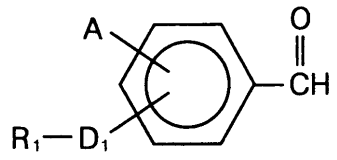
本発明が関連する分野における当業者であれば、本開示中で用いる他の用語の意味を理解することは容易である。

【００３０】

本発明による（α－ヒドロキシ）フェニル酢酸誘導体の調製方法は、互いに混合しない有機反応剤溶媒および塩基性水性溶媒からなり、前記有機反応剤溶媒は、アルカリ塩処理によりカルベンを放出しうる二相溶媒系中で、下記式（ＩＩ）で表されるベンズアルデヒド誘導体を、相間移動触媒を用いて反応させて、前記式（Ｉ）で表される（α－ヒドロキシ）フェニル酢酸誘導体を合成する工程を含む。

【００３１】

【化８】



（ＩＩ）

（式中、Ａ、D_1およびR_1は、各々前記式（Ｉ）中のものと同じ意味を有する。）

【００３２】

互いに混合しない有機反応剤溶媒および塩基性水性溶媒からなる二相溶媒系は、有機溶媒からなる有機層および水性溶媒からなる水層からなる。従って、前記式（ＩＩ）で表されるベンズアルデヒド誘導体は、前記有機層と水層の間で交換されつつ、相間移動触媒の機能により反応して、前記式（Ｉ）で表される（α－ヒドロキシ）フェニル酢酸誘導体に変換される。

【００３３】

有機反応剤溶媒には、例えばクロロホルム（$CHCl_3$）、ジクロロメタン（CH_2Cl_2）等が含まれるが、これらに限定されない。これらのうち、クロロホルムが特に好ましい。

塩基性水性溶媒に含まれるアルカリ塩には、例えばＫＯＨ、ＮａＯＨ、ＬｉＯＨ等の強アルカリ塩や、Na_2CO_3、$NaHCO_3$等の弱アルカリ塩が含まれるが、これらに限定されない。これらのうち、強アルカリ塩がより好ましい。アルカリ塩の濃度は、反応剤としての前記式（ＩＩ）で表されるベンズアルデヒド誘導体の量、両溶媒の比率等を考慮して決定することができ、好ましくは１～２０Ｍ（モル濃度）である。

相間移動触媒反応を適切に行うためには、両溶媒層の比率（体積比）を１：１０～１０：１とすることが好ましい。

【００３４】

前記相間移動触媒には、例えば塩化ベンジルトリエチルアンモニウム、塩化テトラブチルアンモニウム、塩化ベンジルトリブチルアンモニウム等が含まれるが、これらに限定されない。相間移動触媒の添加量は、いくつかの反応パラメータ（反応剤としてのベンズアルデヒド誘導体の濃度、両溶媒層の量等）に依存するので、反応を誘発する範囲である限り、特に限定されない。

好ましくは、反応を３０～８０℃において１～４時間行う。

【００３５】

好ましい実施形態においては、相間移動触媒反応の後、反応系を酸性にして、生成物の芳香環に結合した－ＣＯＯＮａを－ＣＯＯＨに変換する。更に、反応系を酸性にすることにより、有機層と水層が明確に分離し、有機層（前記式（Ｉ）で表される（α－ヒドロキシ）フェニル酢酸誘導体の大半はこちらに含まれる）をより容易に分割する（ｐａｒｔｉｔｉｏｎｅｄ）ことができる。反応系は、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸等の酸性化合物を添加することによって酸性にすることができる。反応系の好ましい酸性度はｐＨ２以下、よ

り好ましくはｐＨ１以下である。

【００３６】

より好ましい実施形態においては、両溶媒の層の分離を改善するため、反応物や反応に悪影響を及ぼさない非極性化合物（溶媒）を、相間移動触媒の後に、反応系に更に添加することができる。この非極性化合物には、例えばｏ－ジクロロベンゼン、モノクロロベンゼン、クロロホルム、ジクロロメタン、ジクロロエタン、ベンゼン、ブロモベンゼン、ニトロベンゼン、トルエン、キシレン、トリクロロエチレン、エチルイソブチルケトン、酢酸等が含まれるが、これらに限定されない。非極性化合物を反応系に添加すると、上記のように層の分離が促進され、また水層に含まれている生成物（（α－ヒドロキシ）フェニル酢酸誘導体）の一部が有機層に移行して、生成物の収率が向上する。非極性化合物の添加量は、上記の効果が得られる限り、特に限定されないが、二相溶媒系における両溶媒の合計体積に対して５～２００％である。

【００３７】

上記方法の出発物質である、式（ＩＩ）で表されるベンズアルデヒド誘導体は、公知の方法で合成することができる。例えば、アルキル（またはヘテロ環状アルキル）カルビトールクロライドをヒドロキシベンズアルデヒドに添加し、次いでそこに、最終濃度１～４Ｍで反応触媒（臭化カリウム、臭化ナトリウム、ヨウ化カリウム、ヨウ化ナトリウム等）を添加し、９０～１６０℃で２～１８時間インキュベートして、式（ＩＩ）で表される誘導体を合成する。

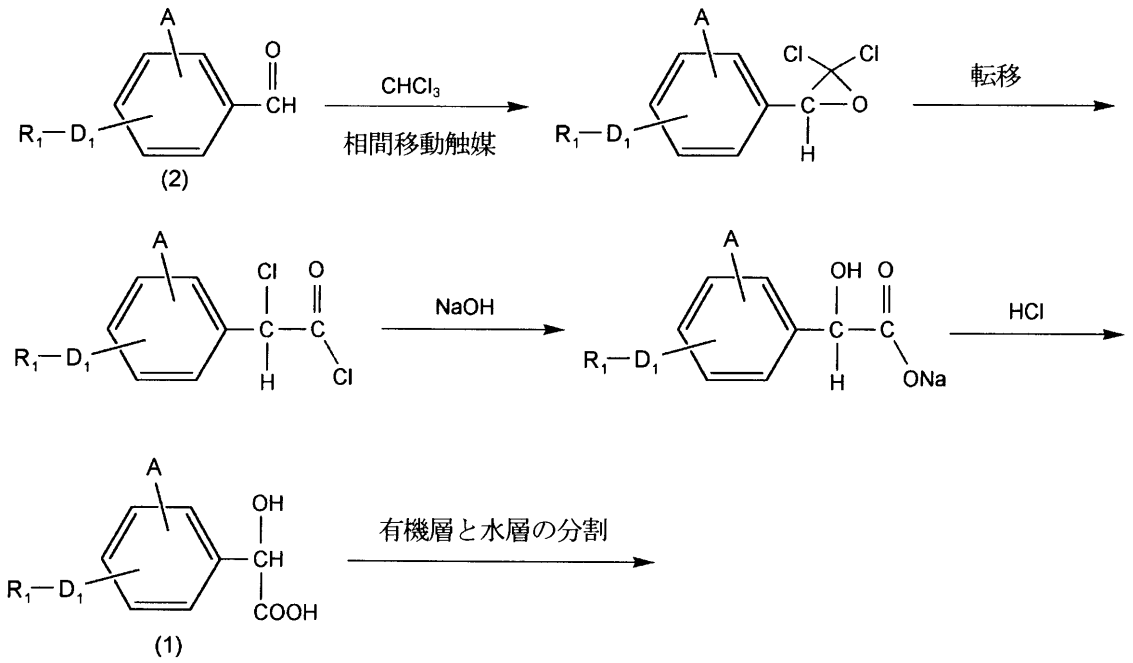
【００３８】

上記相間移動触媒反応の理解の一助とすべく、水層として水酸化ナトリウムを含む水、有機層としてクロロホルムを用い、前記式（Ｉ）で表される（α－ヒドロキシ）フェニル酢酸誘導体が生成する機構を示した反応式（１）を以下に示す。ただし、この機構は予期される（ａｎｔｉｃｉｐａｔｅｄ）ものに過ぎず、本発明の精神および範囲を制限することを意図するものではない。

【００３９】

【化９】

反応式（１）



【００４０】

好ましい実施形態においては、プロセスの効率を高めるため、前記両層の分割直前に、

ベンゾイル化、シアノ化、アセチル化、プロピル化、マレイル化、ベンゼンスルホニル化、アルキルベンゼンスルホニル化およびアルキルカルボニル化よりなる群から選ばれる１種以上の工程を更に実施してもよい。

【００４１】

上記本発明の（α－ヒドロキシ）フェニル酢酸誘導体の調製方法は、シアン化物のような毒性物質を使用せず、シアン化水素のような有毒な副生物を生成することもなく、所望の生成物を高純度・高収率で生成しうることを特徴とする。その上、従来技術の調製方法では、（α－ヒドロキシ）フェニル酢酸誘導体が結晶として得られるので、反応物からこの誘導体を回収することが必要であり、これは更に困難な工程である。従来技術の方法に対して、本発明の調製方法では、（α－ヒドロキシ）フェニル酢酸誘導体が水溶液として得られるので、回収工程の必要なしに、引き続いてベンゾジフラノン系染料化合物の合成に用いることができ、最終生成物の収率向上をもたらす。

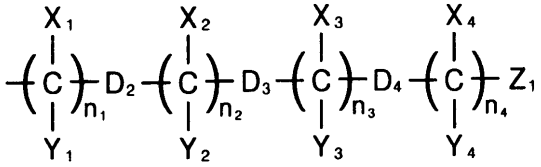
【００４２】

本発明はまた、既知の方法または上記の方法により調製しうる（α－ヒドロキシ）フェニル酢酸誘導体を提供する。上記したように、（α－ヒドロキシ）フェニル酢酸誘導体は、ベンゾジフラノン系染料化合物の調製方法における不可欠な前駆体として用いられる。

【００４３】

特に、前記式（Ｉ）中のR_1が、下記式：

【化１０】

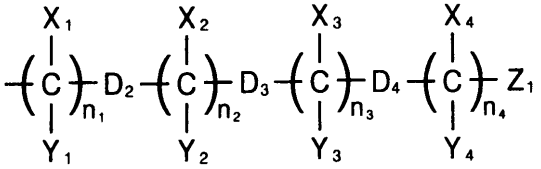


（式中、Z_1は、環状またはヘテロ環状基或いは芳香族基である）

で表される化合物（ａ）；および

前記式（Ｉ）中のR_1が、下記式：

【化１１】



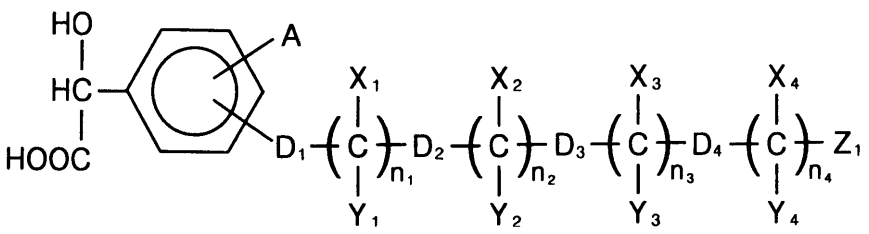
（式中、n_2、n_3およびn_4はいずれも０でない）

で表される化合物（ｂ）

はいずれも、これまでに知られていない新規な化合物である。これらの新規化合物は、本発明の対象である。これらは下記式（ＩＩＩ）により表される。

【００４４】

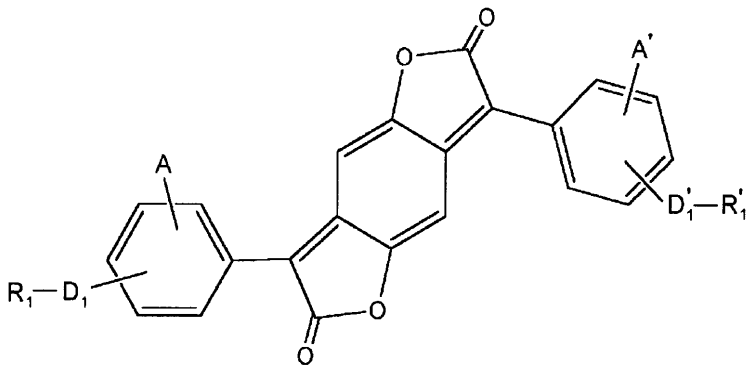
【化１２】



（ＩＩＩ）

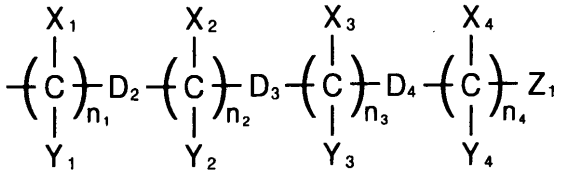
【００４５】

（式中、
Ａ、D_1、D_2、D_3、D_4、X_1、X_2、X_3、X_4、Y_1、Y_2、Y_3、Y_4およびn_1は、各々前記式（Ｉ）中のものと同じ意味を有し；
n_2～n_4は、各々独立に、０または１～６の整数であり、Z_1は、炭素数４～７の非置換または置換環状またはヘテロ環状基或いは非置換または置換芳香族基であるか、
n_2～n_4は、各々独立に、１～６の整数であり、Z_1は、水素原子、炭素数１～６の非置換または置換アルキル基、炭素数４～７の非置換または置換環状またはヘテロ環状基或いは非置換または置換芳香族基である。）
【００４６】
本発明はまた、式（Ｉ）で表される（α－ヒドロキシ）フェニル酢酸誘導体を用いて、下記式（ＩＶ）で表されるベンゾジフラノン系染料化合物を調製する方法を提供する。
【００４７】
【化１３】



（ＩＶ）

【００４８】
（式中、
Ａ、D_1およびR_1は各々、前記式（Ｉ）において定義したものと同じ意味を有し；
Ａ’は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数１～６の非置換または置換アルキル基或いは炭素数１～６の非置換または置換アルコキシ基であり；
D_1’は、直接結合、－Ｏ－、－Ｓ－、－SO_2－または－Ｎ（－R_2）－（式中、R_2は、水素原子或いは炭素数１～６の非置換または置換アルキル基である）であり；
R_1’は、水素原子、炭素数１～６の非置換または置換アルキル基、炭素数４～７の非置換または置換環状またはヘテロ環状基、非置換または置換芳香族基或いは下記式：
【００４９】
【化１４】



（式中、
D_2、D_3およびD_4は、各々独立に、直接結合、－Ｏ－、－Ｓ－または－Ｎ（－R_2）－（式中、R_2は、上記に定義したものと同じ意味を有する）であり；
X_1、X_2、X_3、X_4、Y_1、Y_2、Y_3およびY_4は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子或いは炭素数１～６の非置換または置換アルキル基であり；
Z_1は、水素原子、炭素数１～６の非置換または置換アルキル基、炭素数４～７の非置換または置換環状またはヘテロ環状基或いは非置換または置換芳香族基であり；
n_1は、１～６の整数であり；

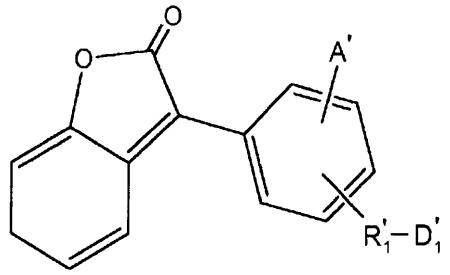
n_2～n_4は、各々独立に、０または１～６の整数であり、
ただし、
n_2が０であるとき、D_2およびD_3の少なくとも一方が直接結合であり；
n_3が０であるとき、D_3およびD_4の少なくとも一方が直接結合であり；
n_2およびn_3が同時に０であるとき、D_3が直接結合であり、且つD_2およびD_4の少なくとも一方が直接結合である）
で表される基である。）

【００５０】

より具体的には、式（Ｉ）で表される（α－ヒドロキシ）フェニル酢酸誘導体を、下記式（Ｖ）で表される化合物と、有機溶媒中、酸触媒により縮合させ、次いで酸化する工程を含む方法により、式（ＩＶ）で表されるベンゾジフラノン系染料化合物を生成することができる。

【００５１】

【化１５】



(V)

（式中、Ａ’、R_1’およびD_1’は各々、前記式（ＩＶ）において定義したものと同じ意味を有する。）

【００５２】

上記方法において定義される有機溶媒には、例えばベンゼン、トルエン、ｏ－キシレン、ｐ－キシレン、ジクロロベンゼン、ブロモベンゼン、クロロナフタレン、１，２－ジクロロエタン、１，１，１－トリクロロエタン、１，１，２，２－テトラクロロエタン、トリクロロエチレン、ジクロロメタン、クロロホルム、ニトロベンゼン、メチルイソブチルケトン、酢酸等が含まれるが、これらに限定されない。ある実施形態においては、上記の有機溶媒よりなる群から選ばれる２種以上の溶媒からなる混合溶媒を用いてもよい。他の実施形態においては、混合溶媒を用いて、混合溶媒の全体積に対して０．５～５０％の硫酸またはベンゼン系有機溶媒を、上記有機溶媒に添加してもよい。

【００５３】

上記方法において定義される縮合反応用酸触媒には、例えば硫酸、ベンゼンスルホン酸、ベンゼンメタンジスルホン酸、メタンスルホン酸、トリフルオロ酢酸、四塩化チタン、塩化アンモニウム、塩化鉄（ＩＩＩ）、塩化ホウ素、塩化水素等が含まれるが、これらに限定されない。触媒の添加量は特に限定されないが、生成物に悪影響を及ぼすことなく縮合反応を促進しうる範囲で決定することができる。

【００５４】

縮合のための反応温度は、好ましくは約５０～１５０℃、より好ましくは７０～１１５℃であり、反応時間は約５～２０時間である。

上記反応温度からわかるように、縮合反応を比較的低温で速やかに進行させて、副反応や生成物の分解を抑制し、式（ＩＶ）で表されるベンゾジフラノン系染料化合物が高純度・高収率で生成するようにする。

【００５５】

上記方法において定義される酸化反応は、好ましくは、酸化剤を用いて短時間行うことができる。そのような酸化剤の例には、チオ硫酸ナトリウム、亜硝酸ナトリウム、１０％次亜塩素酸（ｈｙｐｏｃｈｌｏｒｉｄｅ）ナトリウム、１０％次亜塩素酸カリウム、亜塩

素酸ナトリウム、過塩素酸ナトリウム、過マンガン酸カリウム、ニトロベンゼン、ジシアノジクロロベンゾキノン、３０％過酸化水素、クロラニル等が含まれるが、これらに限定されない。酸化剤の添加量は、生成物に悪影響を及ぼすことなく酸化反応が促進される範囲で決定することができる。

【００５６】

酸化が完結した後、合成した生成物を溶媒（水、メタノール等）に添加するか、逆に合成した生成物を含む反応物に溶媒を注ぎ込むことにより、合成した生成物としてのベンゾジフラノン系染料化合物が結晶相で得られる。

式（Ｉ）で表される（α－ヒドロキシ）フェニル酢酸誘導体と、式（Ｖ）で表される化合物の混合比は、好ましくは当量数で１：１０～１０：１である。

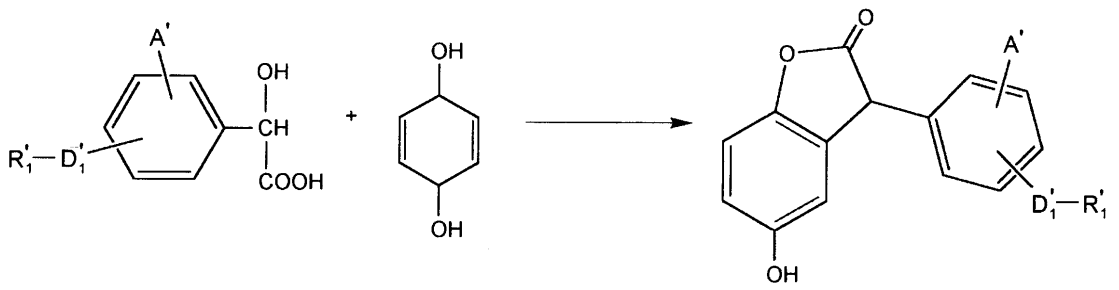
【００５７】

式（Ｖ）で表される化合物は、式（Ｉ）で表される（α－ヒドロキシ）フェニル酢酸誘導体のＡ、D_1およびR_1を、各々Ａ’、D_1’およびR_1’で置換した化合物を、硫酸または硫酸－酢酸混合溶媒中で、ヒドロキノンと縮合させ、次いで酸化する工程を含む、下記反応式（２）に示す方法により製造することができる。

【００５８】

【化１６】

反応式（2）



【００５９】

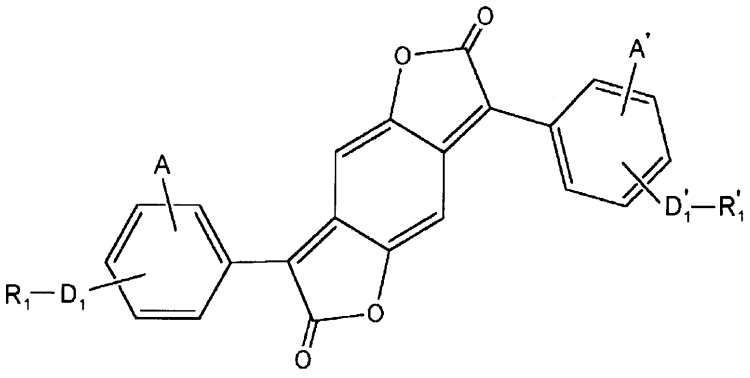
上記方法に記載した縮合反応は、本発明が関連する分野において公知の方法で、例えば、５０～８０％硫酸水溶液中、７０～１１０℃で実施することができる。

【００６０】

本発明はまた、上記の方法により調製しうる、下記式（ＩＶ）で表される新規なベンゾジフラノン系染料化合物を提供する。特に、式（ＩＶ）で表される化合物は、これまでに知られていない新規な化合物である。

【００６１】

【化１７】

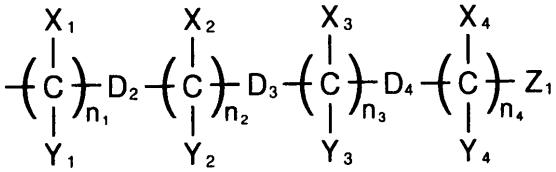


（Ｉｖ）

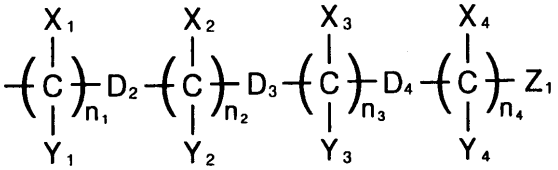
（式中、

Ａは、水素原子、ハロゲン原子、炭素数１～６の非置換または置換アルキル基或いは炭

素数１～６の非置換または置換アルコキシ基であり；
D_1は、－Ｏ－、－Ｓ－、－SO_2－または－Ｎ（－R_2）－（式中、R_2は、水素原子或いは炭素数１～６の非置換または置換アルキル基である）であり；
R_1は、下記式：
【００６２】
【化１８】



（式中、
D_2およびD_3は、各々独立に、－Ｏ－、－Ｓ－または－Ｎ（－R_2）－（式中、R_2は、上記に定義したものと同じ意味を有する）であり；
D_4は、直接結合、－Ｏ－、－Ｓ－または－Ｎ（－R_2）－（式中、R_2は、上記に定義したものと同じ意味を有する）であり；
X_1、X_2、X_3、X_4、Y_1、Y_2、Y_3およびY_4は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子或いは炭素数１～６の非置換または置換アルキル基であり；
Z_1は、炭素数３～６の非置換または置換アルキル基、炭素数４～７の非置換または置換環状またはヘテロ環状基或いは非置換または置換芳香族基であり；
n_1～n_3は、各々独立に、１～６の整数であり；
n_4は、０または１～６の整数である）
で表される基であり；
Ａ’は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数１～６の非置換または置換アルキル基或いは炭素数１～６の非置換または置換アルコキシ基であり；
D_1’は、直接結合、－Ｏ－、－Ｓ－、－SO_2－または－Ｎ（－R_2）－（式中、R_2は、水素原子或いは炭素数１～６の非置換または置換アルキル基である）であり；
R_1’は、水素原子、炭素数１～６の非置換または置換アルキル基、炭素数４～７の非置換または置換環状またはヘテロ環状基、非置換または置換芳香族基或いは下記式：
【００６３】
【化１９】



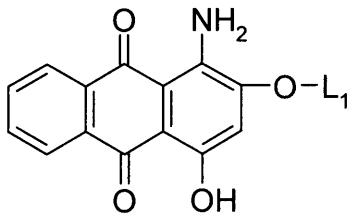
（式中、
D_2、D_3およびD_4は、各々独立に、直接結合、－Ｏ－、－Ｓ－または－Ｎ（－R_2）－（式中、R_2は、上記に定義したものと同じ意味を有する）であり；
X_1、X_2、X_3、X_4、Y_1、Y_2、Y_3およびY_4は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子或いは炭素数１～６の非置換または置換アルキル基であり；
Z_1は、水素原子、炭素数１～６の非置換または置換アルキル基、炭素数４～７の非置換または置換環状またはヘテロ環状基或いは非置換または置換芳香族基であり；
n_1は、１～６の整数であり；
n_2～n_4は、各々独立に、０または１～６の整数であり、
ただし、
n_2が０であるとき、D_2およびD_3の少なくとも一方が直接結合であり；
n_3が０であるとき、D_3およびD_4の少なくとも一方が直接結合であり；

n_2およびn_3が同時に０であるとき、D_3が直接結合であり、且つD_2およびD_4の少なくとも一方が直接結合である）
で表される基である。）
【００６４】
これらの新規なベンゾジフラノン系化合物を、合成繊維（特にポリエステル繊維やこれと他の繊維の混合物、特にマイクロファイバー）用の染料として用いると、優れた堅牢性、染色性およびレベリング性を提供する。
更に、この新規なベンゾジフラノン系化合物は、極めて良好な付着能および接触着色（汚染）の程度の低さを特徴とする。
【００６５】
更に好ましいことには、式（ＩＶ）で表される新規化合物のうち、D_1、D_2およびD_3がいずれも－Ｏ－であるものは、卓越した染色特性（染料固着速度（ｄｙｅ　ｆｉｘｉｎｇ　ｒａｔｅ）、レベリング性）、特に、従来技術では予期し難い堅牢性を示すことが、本発明者らの行った実験により確認された。
【００６６】
式（ＩＶ）で表される化合物の好ましいものは、Ａ’が水素原子であり、D_1’が直接結合であり、R_1’が水素原子であり、Ａ、D_1およびR_1が各々、前記式（ＩＶ）において定義した通りであるものである。
【００６７】
式（ＩＶ）で表されるベンゾジフラノン系化合物の更なる好ましいものは、D_4が直接結合であり、n_4が０であり、Z_1が炭素数３～６のアルキル基であるものである。式（ＩＶ）で表されるベンゾジフラノン系化合物のうち特に好ましいものは、Ａが水素原子であり、D_1、D_2およびD_3がいずれも－Ｏ－であり、D_4が直接結合であり、n_4が０であり、Z_1が炭素数３～６のアルキル基であり、Ａ’が水素原子であり、D_1’が直接結合であり、R_1’が水素原子であるものである。
【００６８】
式（ＩＶ）で表されるベンゾジフラノン系化合物の更なる好ましいものは、n_1およびn_2が各々２であるものである。式（ＩＶ）で表されるベンゾジフラノン系化合物のうち特に好ましいものは、Ａが水素原子であり、D_1、D_2およびD_3がいずれも－Ｏ－であり、D_4が直接結合であり、n_4が０であり、Z_1が炭素数３～６のアルキル基であり、n_1およびn_2が各々２であり、X_1、X_2、X_3、Y_1、Y_2およびY_3がいずれも水素原子であり、Ａ’が水素原子であり、D_1’が直接結合であり、R_1’が水素原子であるものである。
【００６９】
式（ＩＶ）で表されるベンゾジフラノン系化合物のうち、n_3が１であり、D_4が直接結合であり、n_4が０であり、Z_1がｎ－プロピル基であるものが特に好ましく、中でもn_1およびn_2が各々２であり、n_3が１であり、D_1、D_2およびD_3がいずれも－Ｏ－であり、D_4が直接結合であり、n_4が０であり、Z_1がｎ－プロピル基であり、Ａおよびａ’がいずれも水素原子であり、D_1’が直接結合であり、R_1’が水素原子であるものが好ましい。
【００７０】
一般に、マイクロファイバーは単位重量あたりの表面積が大きいので、少量を用いて所望の濃度まで染色を行うことが困難である。例えば、３～５倍量の染料化合物を用いても、染色した製品における染色濃度が約１／２にしかならないことがある。これに対し、上記のような鎖の構造を有するベンゾジフラノン系染料化合物（ａ）、（ｂ）および（ｃ）は、疎水性繊維、特にマイクロファイバーやそれと他の繊維の混合物、ポリエステル混合繊維の染色において優れた効果を示すことが確認された。このことにより、染料化合物を少量しか用いなくても高濃度の染色を達成でき、よってこれらは、染色において生じる排水を有意に削減することにより、環境に優しい染料として使用することができる。
【００７１】

本発明の他の目的は、本発明のベンゾジフラノン系化合物と、疎水性繊維の染色に有用な他の染料の混合物を提供することにある。疎水性繊維の染色に有用であり、良好な洗濯堅牢性を提供するこれら他の染料化合物には、例えばアントラキノン系化合物、アゾ系化合物、下記式（ＶＩ）～（ＸＩＩ）で表される化合物が含まれるが、これらに限定されない。これらの染料化合物は、２種以上を組み合わせて用いてもよい。これらの染料化合物の使用量は、本発明のベンゾジフラノン系化合物との混合物の総重量に対して１～９９％とすることができる。式（ＩＶ）で表されるベンゾジフラノン系化合物、特に式（ＩＶ）で表されるベンゾジフラノン系化合物のうちの新規なものと組み合わせて、下記式（ＶＩ）～（ＸＩＩ）で表される染料を用いることができる。

【００７２】

【化２０】

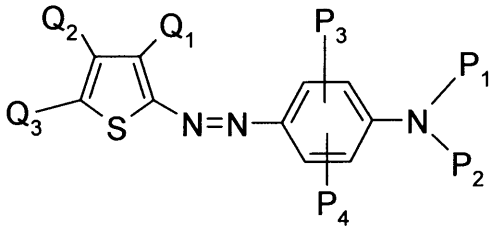


（ＶＩ）

（式中、L_1は、炭素数１～６のアルキル基、フェニル基またはアルコキシ（炭素数１～４）フェニルスルホニル基である。）

【００７３】

【化２１】



（ＶＩＩ）

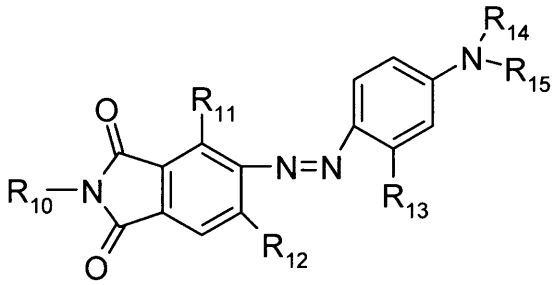
（式中、

P_1およびP_2は、各々独立に、炭素数１～６のアルキル基、フェニル基、アルコキシ（炭素数１～４）フェニルスルホニル基、シアノエチル基、シアノプロピル基、フェノキシエチル基、アルコキシ（炭素数１～６）エチルまたはプロピル基またはアルコキシ（炭素数１～６）カルビトキシ基であり；

P_3、P_4、Q_1、Q_2およびQ_3は、各々独立に、水素原子、炭素数１～４のアルキル基（特にメチル基）、水酸基、アセチルアミド基、プロピオニルアミド基、ブチルカルボニルアミド基、炭素数１～４のアルコキシ基、ニトロ基またはシアノ基である。）

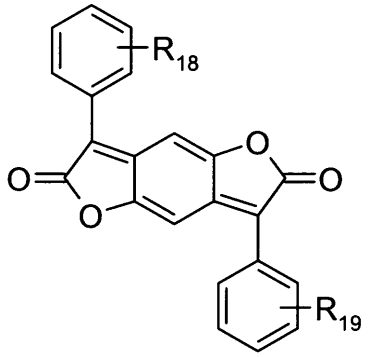
【００７４】

【化２２】



（ＶＩＩＩ）

【００７５】
（式中、
R_{10}は、炭素数１～６のアルキル基（特に炭素数１～４のアルキル基）であり；
R_{11}およびR_{12}は、各々独立に、水素原子、シアノ基またはハロゲン原子（特に塩素原子または臭素原子）であり；
R_{13}は、炭素数１～４のアルキル基（特にメチル基またはエチル基）、水酸基、ハロゲン原子（特に塩素原子または臭素原子）、－ＮＨ－SO_2－R_{16}基または－ＮＨ－ＣＯ－R_{17}基（式中、R_{16}は、炭素数１～４のアルキル基であり、R_{17}は、炭素数１～４のアルキル基またはアルコキシ（炭素数１～４）アルキル（炭素数１～４）基である）であり；
R_{14}およびR_{15}は、各々独立に、非置換または１個以上の水酸基で置換された炭素数１～６のアルキル基、ハロゲン原子、炭素数１～４のアルコキシ基、炭素数２～８のアルコキシアルキル基、アルキル（炭素数１～４）－ＣＯＯ－基またはアルキル（炭素数１～４）－ＯＣＯ－基である。）
【００７６】
好ましい混合物においては、R_{10}が炭素数１～４のアルキル基（特にメチル基、エチル基またはｎ－プロピル基）であり、R_{11}およびR_{12}が、各々独立に、水素原子、臭素原子またはシアノ基であり、R_{13}が－ＮＨ－ＣＯ－R_{17}基（式中、R_{17}はメチル基またはエチル基である）であり、R_{14}およびR_{15}が、各々独立に、エチル基またはメトキシエチル基である式（ＶＩＩＩ）で表される染料を用いる。
【００７７】
極めて好ましい式（ＶＩＩＩ）で表される染料においては、R_{10}がメチル基、エチル基またはブチル基であり、R_{11}が水素原子、シアノ基または臭素原子であり、R_{12}が臭素原子またはシアノ基であり、R_{13}がアセチルアミノ基であり、R_{14}およびR_{15}が、各々独立に、炭素数１～３のアルキル基またはメトキシエチル基である。
【００７８】
【化２３】



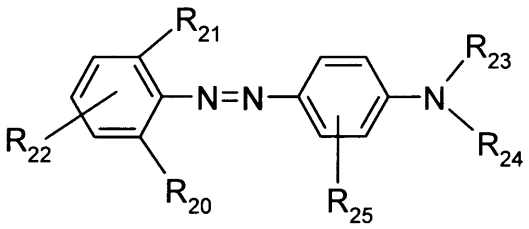
（ＩＸ）

（式中、R_{18}およびR_{19}は、各々独立に、水素原子、炭素数１～６のアルキル基（特にメチル基、エチル基またはブチル基）、炭素数１～６のアルコキシ基（特にメトキシ基、エトキシ基およびｎ－プロポキシ基）またはアルコキシ（炭素数１～４）－アルコキシ（炭素数１～４）カルボニル－アルコキシ（炭素数１～４）基であるか、共にヘテロシクリルアルコキシ（炭素数１～４）基（特にテトラヒドロフラニルアルコキシ（炭素数１～４）基）である。）
【００７９】
好ましい式（ＩＸ）で表される染料においては、R_{18}およびR_{19}のいずれかが水素原子でない。
極めて好ましい式（ＩＸ）で表される染料においては、R_{18}およびR_{19}のいずれかが水素原子であり、他方の置換基が炭素数１～３のアルコキシ基またはアルコキシ（炭素数１～３）－アルコキシ（炭素数１～３）カルボニル－アルコキシ（炭素数１～２）基で

ある。

【００８０】

【化２４】



(X)

【００８１】

（式中、

R_{20}およびR_{21}は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子（特に塩素原子または臭素原子）またはシアノ基であり；

R_{22}は、炭素数１～６のアルキル基（特にメチル基）、ニトロ基または炭素数１～４のアルコキシ基であり；

R_{23}およびR_{24}は、各々独立に、炭素数１～６のアルキル基またはアルコキシ（炭素数１～４）アルキル（炭素数１～４）基であり；

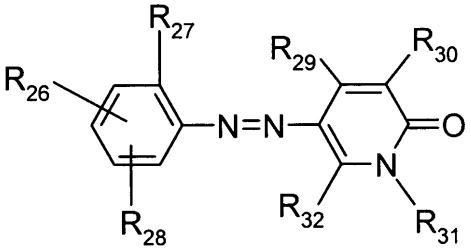
R_{25}は、炭素数１～４のアルキル基（特にメチル基またはエチル基）、水酸基、ハロゲン原子（特に塩素原子または臭素原子）、－ＮＨ－SO_2－R_{16}基または－ＮＨ－ＣＯ－R_{17}基（式中、R_{16}およびR_{17}は、前記式（ＶＩＩＩ）のものと同じ意味を有する）である。）

【００８２】

好ましい式（Ｘ）で表される染料においては、R_{20}およびR_{21}がシアノ基であり、R_{22}が炭素数１～３のアルキル基であり、R_{23}およびR_{24}が、各々独立に、炭素数２～４のアルキル基であり、R_{25}がアゾ基に対してオルト位にあって、－ＮＨ－SO_2－R_{16}基（式中、R_{16}は、炭素数１～３のアルキル基である）である。

【００８３】

【化２５】



(ＸＩ)

【００８４】

（式中、

R_{26}は、炭素数１～６のアルキル基、ニトロ基または炭素数１～６のアルコキシ基であり；

R_{27}は、シアノ基、ニトロ基またはハロゲン原子（特に塩素原子または臭素原子）であり；

R_{28}は、水素原子、シアノ基、ニトロ基またはハロゲン原子（特に塩素原子または臭素原子）であり；

R_{29}は、炭素数１～６のアルキル基（特にメチル基）であり；

R_{30}は、シアノ基であり；

R_{31}は、炭素数１～６のアルキル基、アルコキシ（炭素数１～４）アルキル（炭素数

１～４）基、フェニルアルキル（炭素数１～４）基またはフェノキシアルキル（炭素数１～４）基であり；

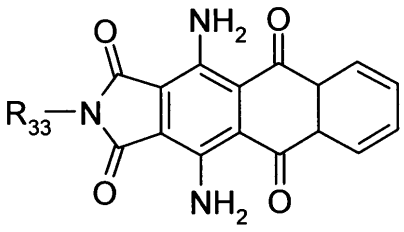
R_{32}は、水素原子である。）

【００８５】

好ましい式（ＸＩ）で表される染料においては、R_{26}が炭素数１～４のアルコキシ基（特にメトキシ基）であり、R_{27}がニトロ基であり、R_{28}が水素原子であり、R_{29}がメチル基であり、R_{30}がシアノ基であり、R_{31}が炭素数１～４のアルキル基またはアルコキシ（炭素数１～４）アルキル（炭素数１～４）基であり、R_{32}が水酸基である。

【００８６】

【化２６】



（ＸＩＩ）

【００８７】

（式中、R_{33}は、非置換または炭素数１～４のアルコキシ基（特に炭素数１～２のアルコキシ基）で置換された炭素数１～６のアルキル基（特に炭素数２～４のアルキル基）、或いはアルコキシ（炭素数１～４）アルコキシ（炭素数１～４）基（特にアルコキシ（炭素数１～２）アルコキシ（炭素数２～３）基）である。）

【００８８】

式（ＸＩＩ）で表される染料を含む混合物のうち好ましいものは、式（ＸＩＩ）で表される、異なる２種の染料を含むもの、特に、一方の染料におけるR_{33}がアルコキシ（炭素数１～２）アルキル（炭素数２～３）基）であり、他方の染料におけるR_{33}がアルコキシ（炭素数１～２）アルコキシ（炭素数２～３）アルキル（炭素数２～３）基）であるものである。

【００８９】

本発明の好ましい一実施形態は、式（ＩＶ）で表される染料と、式（ＶＩ）、（ＶＩＩ）、（ＶＩＩＩ）、（ＩＸ）、（Ｘ）、（ＸＩ）または（ＸＩＩ）で表される少なくとも１種の染料の混合物であって、

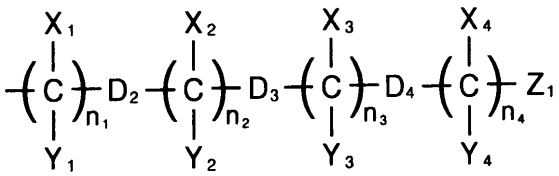
Ａは、水素原子、ハロゲン原子、炭素数１～６の非置換または置換アルキル基或いは炭素数１～６の非置換または置換アルコキシ基であり；

D_1は、－Ｏ－、－Ｓ－、－SO_2－または－Ｎ（－R_2）－（式中、R_2は、水素原子或いは炭素数１～６の非置換または置換アルキル基である）であり；

R_1は、下記式：

【００９０】

【化２７】



（式中、

D_2およびD_3は、各々独立に、－Ｏ－、－Ｓ－または－Ｎ（－R_2）－（式中、R_2は、上記に定義したものと同じ意味を有する）であり；

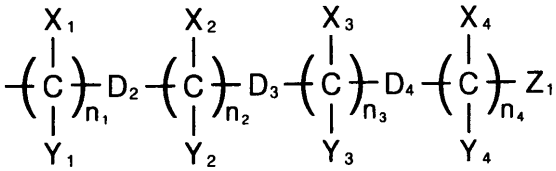
D_4は、直接結合、－Ｏ－、－Ｓ－または－Ｎ（－R_2）－（式中、R_2は、上記に定義したものと同じ意味を有する）であり；
X_1、X_2、X_3、X_4、Y_1、Y_2、Y_3およびY_4は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子或いは炭素数１～６の非置換または置換アルキル基であり；
Z_1は、炭素数３～６の非置換または置換アルキル基、炭素数４～７の非置換または置換環状またはヘテロ環状基或いは非置換または置換芳香族基であり；
n_1～n_3は、各々独立に、１～６の整数であり；
n_4は、０または１～６の整数である）
で表される基であり；

【００９１】

Ａ’は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数１～６の非置換または置換アルキル基或いは炭素数１～６の非置換または置換アルコキシ基であり；
D_1’は、直接結合、－Ｏ－、－Ｓ－、－SO_2－または－Ｎ（－R_2）－（式中、R_2は、水素原子或いは炭素数１～６の非置換または置換アルキル基である）であり；
R_1’は、水素原子、炭素数１～６の非置換または置換アルキル基、炭素数４～７の非置換または置換環状またはヘテロ環状基、非置換または置換芳香族基或いは下記式：

【００９２】

【化２８】



（式中、
D_2、D_3およびD_4は、各々独立に、直接結合、－Ｏ－、－Ｓ－または－Ｎ（－R_2）－（式中、R_2は、上記に定義したものと同じ意味を有する）であり；
X_1、X_2、X_3、X_4、Y_1、Y_2、Y_3およびY_4は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子或いは炭素数１～６の非置換または置換アルキル基であり；
Z_1は、水素原子、炭素数１～６の非置換または置換アルキル基、炭素数４～７の非置換または置換環状またはヘテロ環状基或いは非置換または置換芳香族基であり；
n_1は、１～６の整数であり；
n_2～n_4は、各々独立に、０または１～６の整数であり、
ただし、
n_2が０であるとき、D_2およびD_3の少なくとも一方が直接結合であり；
n_3が０であるとき、D_3およびD_4の少なくとも一方が直接結合であり；
n_2およびn_3が同時に０であるとき、D_3が直接結合であり、且つD_2およびD_4の少なくとも一方が直接結合である）
で表される基である。

【００９３】

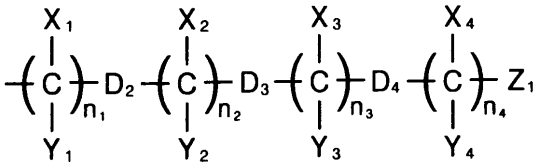
本発明のより好ましい実施形態は、式（ＩＶ）で表される染料と、式（ＶＩ）、（ＶＩＩ）、（ＶＩＩＩ）、（ＩＸ）、（Ｘ）、（ＸＩ）または（ＸＩＩ）で表される少なくとも１種の染料、特に、式（ＶＩ）、（ＶＩＩ）、（ＶＩＩＩ）、（ＩＸ）、（Ｘ）、（ＸＩ）または（ＸＩＩ）で表される少なくとも１種の好ましい染料の混合物であって、
D_1、D_2およびD_3がいずれも－Ｏ－である混合物である。

【００９４】

本発明の最も好ましい実施形態は、式（ＩＶ）で表される染料と、式（ＶＩ）、（ＶＩＩ）、（ＶＩＩＩ）、（ＩＸ）、（Ｘ）または（ＸＩ）で表される少なくとも１種の好ましい染料の混合物であって、
ＡおよびＡ’がいずれも水素原子であり、D_1が－Ｏ－であり、D_1’が直接結合であ

り、R_1が下記式：

【化２９】



（式中、D_2およびD_3はいずれも－Ｏ－であり、n_1およびn_2はいずれも２であり、n_3およびn_4はいずれも０であり、D_4は直接結合であり、Z_1は炭素数３～６のアルキル基である）

で表される基であり、R_1’が水素原子である混合物である。

【００９５】

本発明の極めて好ましい更なる実施形態は、式（ＩＶ）で表される染料と、式（ＶＩ）、（ＶＩＩ）、（ＶＩＩＩ）、（ＩＸ）、（Ｘ）、（ＸＩ）または（ＸＩＩ）で表される少なくとも１種の染料、特に、式（ＶＩ）、（ＶＩＩ）、（ＶＩＩＩ）、（ＩＸ）、（Ｘ）、（ＸＩ）または（ＸＩＩ）で表される少なくとも１種の好ましい染料の混合物であって、

Ａ、Ａ’、R_1、R_1’、D_1およびD_1’が、各々上記の好ましい、より好ましいまたは更に好ましい式（ＩＶ）で表される染料において定義したものと同じ意味を有する混合物、特に、

Ａ’が水素原子であり、D_1’が直接結合であり、R_1’が水素原子であり、Ａ、D_1およびR_1が、各々上記の好ましい、更に好ましいまたは極めて好ましい化合物において定義したものと同じ意味を有する混合物である。

【００９６】

本発明の染料化合物は、カラーインデックス（ｃ．ｉ．）の黄色１８４－１（Ｙｅｌｌｏｗ　１８４－１）、黄色８２（Ｙｅｌｌｏｗ　８２）、橙色１１８（Ｏｒａｎｇｅ　１１８）、赤色３６２（Ｒｅｄ　３６２）、赤色３６４（Ｒｅｄ　３６４）、赤色２７７（Ｒｅｄ　２７７）等（いずれもアントラキノン系染料化合物）と共に用いると、極めて明るい色調を提供することができる。また、ポリエステル繊維に対し良好な洗濯堅牢性を有する、カラーインデックスの黄色１１４（Ｙｅｌｌｏｗ　１１４）、黄色１４９（Ｙｅｌｌｏｗ　１４９）、橙色１４８（Ｏｒａｎｇｅ　１４８）、赤色７４－１（Ｒｅｄ　７４－１）、赤色３６０（Ｒｅｄ　３６０）、青色２５７（Ｂｌｕｅ　２５７）、褐色１９（Ｂｒｏｗｎ　１９）、青色２８４（Ｂｌｕｅ　２８４）、赤色３１１（Ｒｅｄ　３１１）等と共に用いると、様々な色調と、ポリエステル繊維に対する優れた洗濯堅牢性を提供することができる。

【００９７】

また、本発明の染料化合物は、ディスパーゾル（Ｄｉｓｐｅｒｓｏｌ）範囲の化合物および／またはシノロン（Ｓｙｎｏｌｏｎ）範囲の化合物（いずれもアゾ系染料化合物）と共に用いると、ポリエステル繊維に対する良好な洗濯堅牢性および昇華堅牢性と共に、その織布に対する極めて良好な堅牢性を提供することができる。

【００９８】

また、本発明の染料化合物は、テラシル（Ｔｅｒａｓｉｌ）範囲、ディスパーゾル範囲および／またはシノロン範囲の洗濯堅牢分散染料（ｗａｓｈｆａｓｔ　ｄｉｓｐｅｒｓｅ　ｄｙｅｓ）（いずれもアゾ系染料化合物）と共に用いると、ポリエステル繊維に対する良好な洗濯堅牢性および昇華堅牢性と共に、その織布に対する極めて良好な堅牢性を提供することができる。

【００９９】

更にまた、式（ＩＶ）で表される本発明のベンゾジフラノン系化合物は、可塑性樹脂、カラーフィルター、カラートナー等の着色剤として用いることができる。本発明者らが行

った実験によれば、式（ＩＶ）で表される化合物は、良好な熱安定性、着色再現性等を有しているので、射出成型、紡績工程等に適用することができ、またカラーフィルターやカラートナー用の着色剤として優れた特性を有している。

【実施例】

【０１００】

以降、実施例および実験例により本発明をより詳細に記載するが、本発明の範囲はそれらに限定されない。以降、「部」は「重量部」を意味する。

【０１０１】

実施例１

２２．６部の４－プロポキシエトキシベンズアルデヒドを、１９．６部のクロロホルムおよび２．５部の塩化ベンジルトリエチルアンモニウムと混合し、得られた混合物を約５５℃に加熱して、これに１１部の水酸化ナトリウムを含む水を、３時間かけて添加した。得られた混合物を、５５～６５℃で２時間反応させた。次いで、反応混合物に１１部の塩酸と４０部のｏ－ジクロロベンゼンを添加して酸性にし、その後有機層（クロロホルムおよびｏ－ジクロロベンゼン）を分割して、２３．５ｇの４－プロポキシエトキシ（α－ヒドロキシ）フェニル酢酸を得た（収率９３％）。

【０１０２】

実施例２

２１．８部の４－ブトキシエトキシベンズアルデヒドを、１９．６部のクロロホルムおよび２．５部の塩化ベンジルトリエチルアンモニウムと混合し、得られた混合物を約５７℃に加熱して、これに１１部の水酸化ナトリウムを含む水を、４時間かけて添加した。得られた混合物を、５５～６０℃で２時間反応させた。次いで、反応混合物に１１部の塩酸と３０部のクロロホルムを添加して酸性にし、その後有機層（クロロホルム）を分割して、２１．１ｇの４－ブトキシエトキシ（α－ヒドロキシ）フェニル酢酸を得た（収率９５％）。

【０１０３】

実施例３

３５部の４－テトラヒドロキシパーフリルオキシカルビトールベンズアルデヒド（４－ｔｅｔｒａｈｙｄｒｏｘｙｐｅｒｆｕｒｙｌｏｘｙｃａｒｂｉｔｏｌ　ｂｅｎｚａｌｄｅｈｙｄｅ）を、１９．６部のクロロホルムおよび２．５部の塩化ベンジルトリエチルアンモニウムと混合し、得られた混合物を約５７℃に加熱して、これに１３部の水酸化ナトリウムを含む水を、３時間かけて添加した。得られた混合物を、５５～６０℃で２時間反応させた。次いで、反応混合物に１１部の塩酸と３０部のクロロホルムを添加して酸性にし、その後有機層（クロロホルム）を分割して、３５．６ｇの４－テトラヒドロキシパーフリルオキシカルビトール（α－ヒドロキシ）フェニル酢酸（４－ｔｅｔｒａｈｙｄｒｏｘｙｐｅｒｆｕｒｙｌｏｘｙｃａｒｂｉｔｏｌ－α－ｈｙｄｒｏｘｙｂｅｎｚｅｎｅａｃｅｔｉｃ　ａｃｉｄ）を得た（収率９３％）。

【０１０４】

実施例４

２２．４部の４－メトキシカルビトキシベンズアルデヒド（４－ｍｅｔｈｏｘｙｃａｒｂｉｔｏｘｙ　ｂｅｎｚａｌｄｅｈｙｄｅ）を、１９．６部のクロロホルムおよび２．５部の塩化ベンジルトリエチルアンモニウムと混合し、得られた混合物を約５８℃に加熱して、これに１３部の水酸化ナトリウムを含む水を、５時間かけて添加した。得られた混合物を、５５～６０℃で２時間反応させた。次いで、反応混合物に１１部の塩酸を添加して酸性にし、その後有機層（クロロホルム）を分割して、２５．１ｇの４－メトキシカルビトキシ（α－ヒドロキシ）フェニル酢酸（４－ｍｅｔｈｙｌｃａｒｂｉｔｏｘｙ－α－ｈｙｄｒｏｘｙｂｅｎｚｅｎｅａｃｅｔｉｃ　ａｃｉｄ）を得た（収率９２％）。

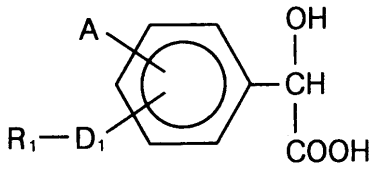
【０１０５】

実施例５～１７

４－プロポキシエトキシベンズアルデヒドに替えて、下記表１に列挙した化合物を用い

た以外は、実施例１と同様の方法で、種々の（α－ヒドロキシ）フェニル酢酸誘導体を合成した。

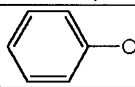
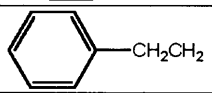
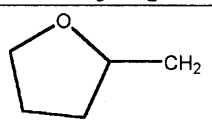
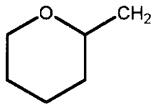
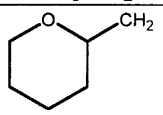
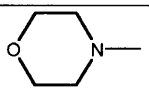
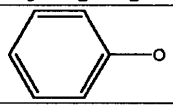
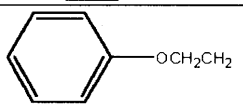
【化３０】



D_1＝O、R_1＝R_3－O－R_4（パラ位）

【０１０６】

【表１】

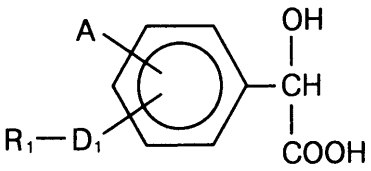
実施例	R_3	R_4	A	収率
5	$CH_2CH_2CH_2$		H	92%
6	CH_2CH_2		H	93%
7	$CH_2CH_2CH_2$	CH_3CH_2	H	92%
8	CH_2CH_2		H	93%
9	CH_2CH_2		H	92%
10	$CH_2CH_2CH_2$	$CH_3CH_2CH_2$	H	90%
11	CH_2CH_2	CH_3CH_2	H	90%
12	CH_2CH_2		H	92%
13	CH_2CH_2		H	93%
14	$CH_2CH_2CH_2$	$CH_3CH_2CH_2CH_2$	H	92%
15	CH_2CH_2		H	95%
16	CH_2CH_2		H	95%
17	$CH_2CH_2CH_2$	$CH_3(CH)CH_3CH_2$	H	92%

【０１０７】

実施例１８～３０

４－プロポキシエトキシベンズアルデヒドに替えて、下記表２に列挙した化合物を用いた以外は、実施例１と同様の方法で、種々の（α－ヒドロキシ）フェニル酢酸誘導体を合成した。

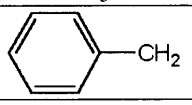
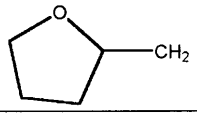
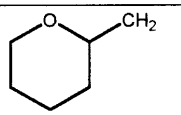
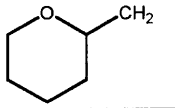
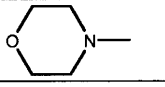
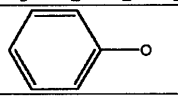
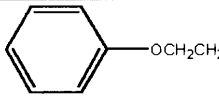
【化３１】



D_1＝O、R_1＝R_3－O－R_4－O－R_5（パラ位）

【０１０８】

【表２】

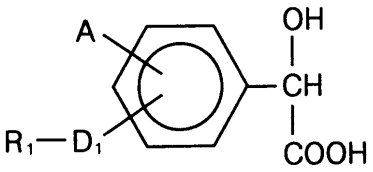
実施例	R_3	R_4	R_5	A	収率
18	CH_2CH_2	CH_2CH_2		H	96%
19	CH_2CH_2	CH_2CH_2	CH_3CH_2	H	94%
20	$CH_2CH_2CH_2$	$CH_2CH_2CH_2CH_2$	CH_3CH_2	H	95%
21	$CH_2CH_2CH_2$	CH_2CH_2		H	96%
22	CH_2CH_2	CH_2CH_2		H	96%
23	CH_2CH_2	CH_2CH_2	$CH_3CH_2CH_2$	H	93%
24	CH_2CH_2	CH_2CH_2	CH_3	H	90%
25	CH_2CH_2	CH_2CH_2		H	92%
26	CH_2CH_2	CH_2CH_2		H	93%
27	CH_2CH_2	CH_2CH_2	$CH_3CH_2CH_2CH_2$	H	95%
28	CH_2CH_2	CH_2CH_2		H	96%
29	CH_2CH_2	CH_2CH_2		H	95%
30	$CH_2CH_2CH_2$	$CH_2CH_2CH_2$	$CH_3(CH)CH_3CH_2$	H	91%

【０１０９】

実施例３１～４３

４－プロポキシエトキシベンズアルデヒドに替えて、下記表３に列挙した化合物を用いた以外は、実施例１と同様の方法で、種々の（α－ヒドロキシ）フェニル酢酸誘導体を合成した。

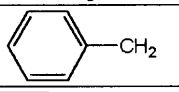
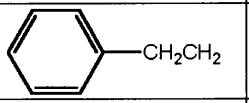
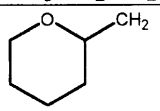
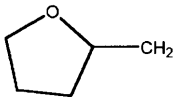
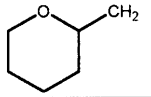
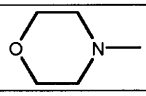
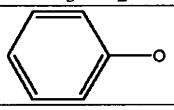
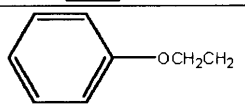
【化３２】



D_1＝O、R_1＝R_3（パラ位）

【０１１０】

【表３】

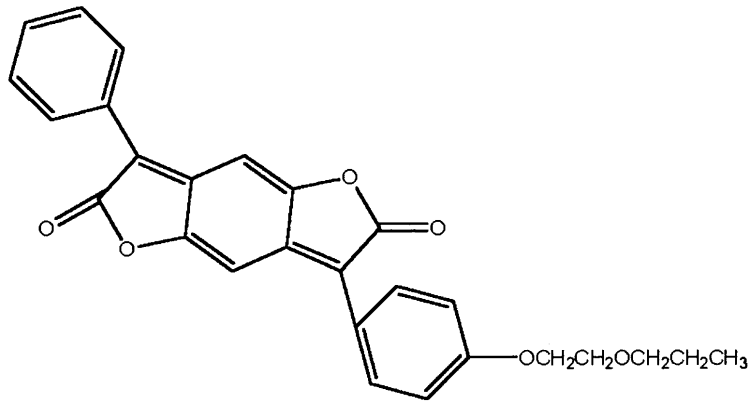
実施例	R_3	A	収率
31		H	95%
32		H	93%
33	CH_3CH_2	H	92%
34	$CH_3CH_2CH_2$	H	92%
35		H	93%
36		H	96%
37	CH_3	H	90%
38		H	92%
39		H	93%
40	CH_3CH_2O	H	92%
41		H	95%
42		H	95%
43	CH_3O	H	92%

【０１１１】

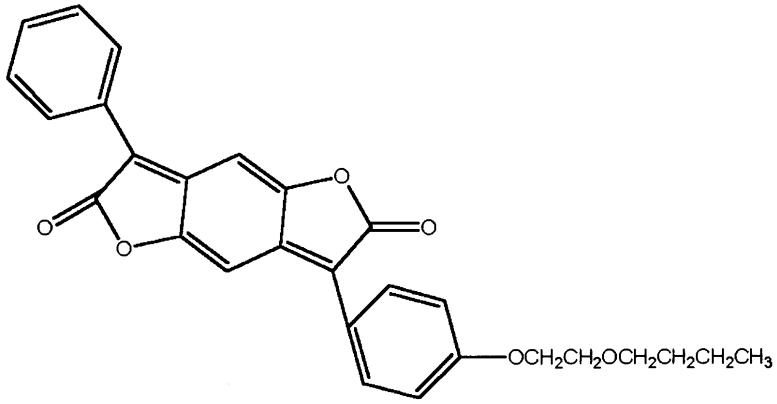
実施例４４

１１部の実施例１で得た（α－ヒドロキシ）フェニル酢酸誘導体と、６．８部の５－ヒドロキシ－２－オキソ－３－フェニル－２，３－ジヒドロベンゾフランを、１４８部の酢酸－硫酸混合溶媒（酢酸：硫酸＝９５：１０）に添加して、縮合反応を約７７℃で６時間行った。次いで、そこに７．４４部の過硫酸アンモニウムを添加して、酸化反応を撹拌下に１００℃で１時間超行った。反応混合物を室温まで冷却し、次いでこれに２８．６部のメタノールを添加して結晶化させた。結晶を濾取し、メタノールおよび水で数回洗浄して、１５．５ｇの下記式で表されるベンゾジフラノン系染料化合物（λ_{max}＝４９９ｎｍ／$CHCl_3$）を得た。

【０１１２】
【化３３】

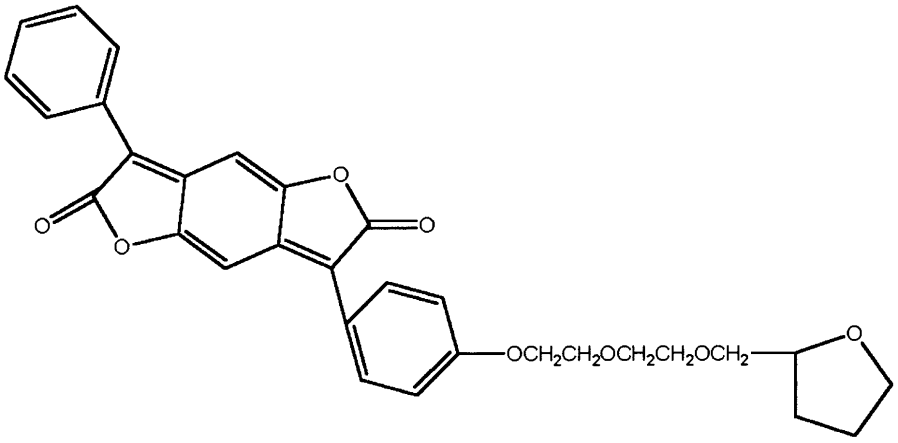


【０１１３】
実施例４５
７．０部の実施例２で得た（α－ヒドロキシ）フェニル酢酸誘導体と、６．８部の５－ヒドロキシ－２－オキソ－３－フェニル－２，３－ジヒドロベンゾフランを、クロロベンゼン－硫酸混合溶媒（クロロベンゼン：３０重量部、硫酸：１．５重量部）に添加して、縮合反応を約７７℃で７時間行った。次いで、そこに７．４４部の過硫酸アンモニウムを添加して、酸化反応を攪拌下に１００℃で１時間超行った。反応混合物を室温まで冷却し、次いでこれに２８．６部のメタノールを添加して結晶化させた。結晶を濾取し、メタノールおよび水で数回洗浄して、１０．２ｇの下記式で表されるベンゾジフラノン系染料化合物（λ_{max}＝５００ｎｍ／ＣＨＣｌ$_3$）を得た。
【０１１４】
【化３４】



【０１１５】
実施例４６
１２．２４部の実施例３で得た（α－ヒドロキシ）フェニル酢酸誘導体と、６．８部の５－ヒドロキシ－２－オキソ－３－フェニル－２，３－ジヒドロベンゾフランを、クロロベンゼン－硫酸混合溶媒（クロロベンゼン：３０重量部、硫酸：２重量部）に添加して、縮合反応を約７７℃で７時間行った。次いで、そこに７．４４部の過硫酸アンモニウムを添加して、酸化反応を攪拌下に１００℃で１時間超行った。反応混合物を室温まで冷却し、次いでこれに２８．６部のメタノールを添加して結晶化させた。結晶を濾取し、メタノールおよび水で数回洗浄して、１１．５ｇの下記式で表されるベンゾジフラノン系染料化合物（λ_{max}＝５００ｎｍ／ＣＨＣｌ$_3$）を得た。
【０１１６】

【化３５】



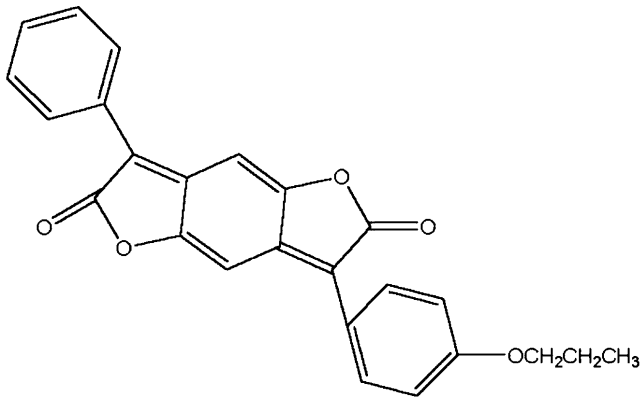
【０１１７】

実施例４７

６．７部の実施例３４で得た（α－ヒドロキシ）フェニル酢酸誘導体と、６．８部の５－ヒドロキシ－２－オキソ－３－フェニル－２，３－ジヒドロベンゾフランを、ｏ－ジクロロベンゼン－硫酸混合溶媒（ｏ－ジクロロベンゼン：２０重量部、硫酸：２重量部）に添加して、縮合反応を約７７℃で７時間行った。次いで、そこに７．８部のクロラニルを添加して、酸化反応を撹拌下に１００℃で１時間超行った。反応混合物を室温まで冷却し、次いでこれに２８．６部のメタノールを添加して結晶化させた。結晶を濾取し、メタノールおよび水で数回洗浄して、８．９ｇの下記式で表されるベンゾジフラノン系染料化合物（λ_{max}＝５００ｎｍ／ＣＨＣｌ$_3$）を得た。

【０１１８】

【化３６】



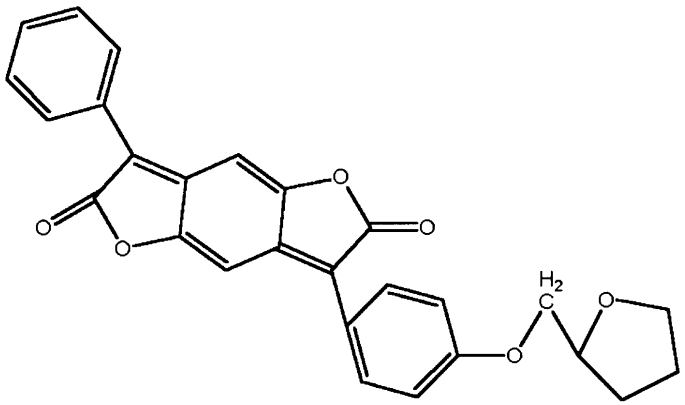
【０１１９】

実施例４８

７．６部の実施例３６で得た（α－ヒドロキシ）フェニル酢酸誘導体と、６．８部の５－ヒドロキシ－２－オキソ－３－フェニル－２，３－ジヒドロベンゾフランを、ｏ－ジクロロベンゼン－硫酸混合溶媒（ｏ－ジクロロベンゼン：２０重量部、硫酸：２重量部）に添加して、縮合反応を約７７℃で７時間行った。次いで、そこに７．８部のクロラニルを添加して、酸化反応を撹拌下に１００℃で１時間超行った。反応混合物を室温まで冷却し、次いでこれに２８．６部のメタノールを添加して結晶化させた。結晶を濾取し、メタノールおよび水で数回洗浄して、９．９ｇの下記式で表されるベンゾジフラノン系染料化合物（λ_{max}＝４９８ｎｍ／ＣＨＣｌ$_3$）を得た。

【０１２０】

【化３７】

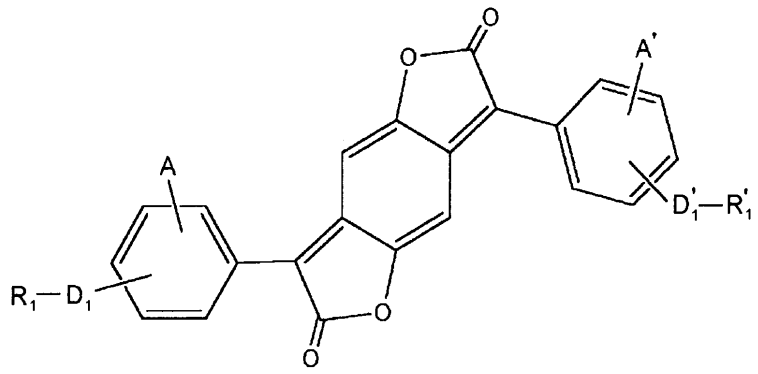


【０１２１】

実施例４９～１１７

実施例１と同様の方法で合成した（α－ヒドロキシ）フェニル酢酸誘導体を用いて、実施例４４と同様の方法で、下記表４に列挙した種々のベンゾジフラノン系染料化合物を合成し、その色調を確認した。

【化３８】



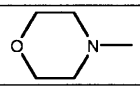
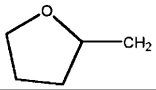
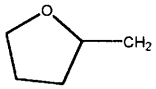
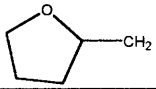
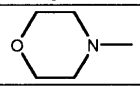
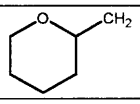
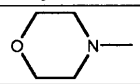
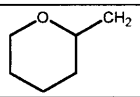
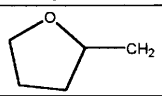
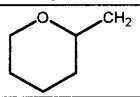
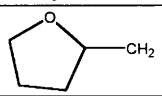
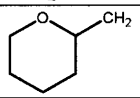
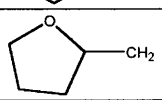
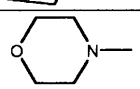
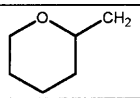
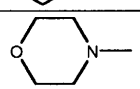
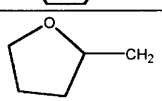
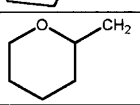
Ａ＝Ｈ；Ｒ$_1$＝Ｒ$_3$－Ｄ$_2$－Ｒ$_4$－Ｄ$_3$－Ｒ$_5$；Ｄ$_1$'＝直接結合

【０１２２】

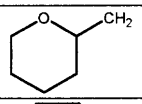
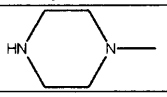
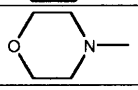
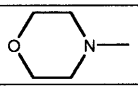
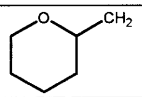
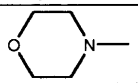
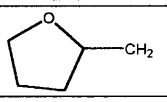
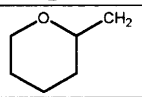
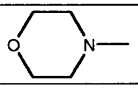
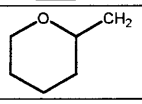
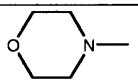
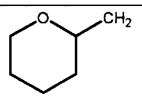
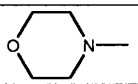
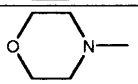
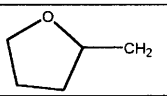
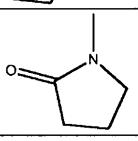
【表４－１】

実施例	R_1'	R_3	D_1	R_4	A'	D_2	R_5	D_3	色調 $CHCl_3$ λ_{max} (nm)
50	H	$(CH_2)_3$	O	$(CH_2)_3$	H	O	$(CH_2)_2CH_3$	O	赤 500
51	H	$(CH_2)_3$	O	$(CH_2)_2$	H	O	H	-	赤 500
52	H	$(CH_2)_4$	O	$(CH_2)_4$	H	O	$(CH_2)_4CH_3$	O	赤 500
53	H	$(CH_2)_3$	O	$(CH_2)_2$	H	O	$(CH_2)_3CH_3$	O	赤 500
54	H	$(CH_2)_3$	O	$(CH_2)_3$	H	O	H	-	赤 500
55	H	$(CH_2)_2$	O	$(CH_2)_2$	H	O	CH_2CH_3	O	赤 501
56	H	$(CH_2)_2$	O	$(CH_2)_4$	H	O	$(CH_2)_2CH_3$	O	赤 500
57	H	$(CH_2)_2$	O	$(CH_2)_2$	H	O	CH_3	O	赤 501
58	H	$(CH_2)_2$	O	$(CH_2)_4$	H	O	$(CH_2)_4CH_3$	O	赤 501
59	H	$(CH_2)_4$	O	$(CH_2)_2$	H	O	$(CH_2)_2CH_3$	O	赤 500
60	H	$(CH_2)_3$	N	$(CH_2)_4$	H	O	$(CH_2)_3CH_3$	O	青
61	H	$(CH_2)5$	O	-	H	-	H	-	赤 500
62	H	$(CH_2)_2$	O	$(CH_2)_2$	H	O	$(CH_2)_3CH_3$	O	赤 501
63	H	$(CH_2)_4$	O	$(CH_2)_4$	H	O	H	-	赤 500
64	H	$(CH_2)_3$	O	$(CH_2)_2$	H	O	$(CH_2)_4CH_3$	O	赤 500
65	H	$(CH_2)_2$	O	$(CH_2)_3$	H	O	$(CH_2)_2CH_3$	O	赤 500
66	H	$(CH_2)_4$	N	$(CH_2)_4$	H	S	CH_2CH_3	S	青
67	H	$(CH_2)_2$	O	$(CH_2)_2$	H	O	$(CH_2)_2CH_3$	O	赤 501
68	H	$(CH_2)_2$	O	$(CH_2)_2$	H	S	$(CH_2)_3CH_3$	N	赤 501

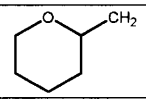
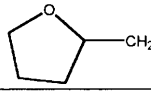
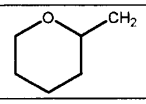
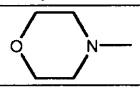
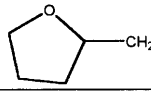
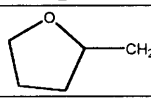
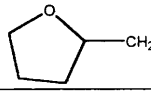
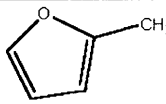
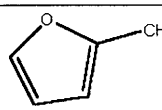
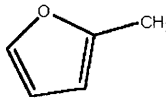
【表４－２】

69	H	$(CH_2)_2$	O	$(CH_2)_2$	H	N	$(CH_2)_2CH_3$	O	赤 501
70	H	$(CH_2)_3$	O	$(CH_2)_3$	H	O		-	赤 501
71	H	$(CH_2)_2$	O	$(CH_2)_2$	H	O		O	赤 500
72	H	$(CH_2)_3$	O	$(CH_2)_2$	H	O		O	赤 500
73	H	$(CH_2)_4$	O	-	H	O		-	赤 499
74	H	$(CH_2)_2$	O	-	H	-		-	赤 501
75	H	$(CH_2)_2$	O	$(CH_2)_3$	H	O		O	赤 499
76	H	$(CH_2)_2$	O	$(CH_2)_3$	H	O		-	赤 488
77	H	$(CH_2)_3$	O	$(CH_2)_2$	H	O		O	赤 500
78	H	$(CH_2)_3$	O	$(CH_2)_3$	H	O		O	赤 501
79	H	$(CH_2)_3$	O	$(CH_2)_3$	H	O		O	赤 500
80	H	$(CH_2)_2$	O	$(CH_2)_3$	H	O		O	赤 500
81	H	$(CH_2)_2$	O	$(CH_2)_2$	H	O		O	赤 500
82	H	$(CH_2)_3$	O	-	H	O		O	赤 500
83	H	$(CH_2)_2$	O	$(CH_2)_2$	H	O		-	赤 500
84	H	$(CH_2)_2$	S	$(CH_2)_4$	H	O		O	赤 500
85	H	$(CH_2)_2$	O	$(CH_2)_4$	H	O		-	赤 500
86	H	$(CH_2)_3$	O	$(CH_2)_4$	H	O		O	赤 499
87	H	$(CH_2)_3$	O	$(CH_2)_4$	H	O		O	赤 501

【表４－３】

88	H	$(CH_2)_4$	O	$(CH_2)_4$	H	N		O	赤 500
89	H	$(CH_2)_4$	O	$(CH_2)_4$	H	O		-	赤 500
90	H	$(CH_2)_3$	O	$(CH_2)_4$	H	O		-	赤 500
91	CH_3	$(CH_2)_2$	O	$(CH_2)_2$	H	O	CH_3	O	紫 506
92	CH_3	$(CH_2)_2$	O	$(CH_2)_2$	H	O	$(CH_2)_3CH_3$	O	紫 507
93	CH_3	$(CH_2)_2$	O	$(CH_2)_2$	H	S	$(CH_2)_2CH_3$	O	紫 507
94	CH_3	$(CH_2)_2$	O	$(CH_2)_2$	H	O	CH_2CH_3	O	紫 507
95	CH_3	$(CH_2)_2$	O	$(CH_2)_2$	H	O		-	紫 507
96	CH_3	$(CH_2)_2$	O	$(CH_2)_4$	H	O		O	紫 505
97	CH_3	$(CH_2)_2$	O	$(CH_2)_4$	H	O		-	紫 503
98	CH_3	$(CH_2)_3$	O	$(CH_2)_2$	H	O		O	紫 509
99	CH_3	$(CH_2)_3$	O	$(CH_2)_2$	H	O		O	紫 507
100	CH_3	$(CH_2)_3$	O	$(CH_2)_2$	H	O		-	紫 509
101	CH_3	$(CH_2)_2$	O	$(CH_2)_3$	H	O		O	紫 506
102	CH_3	$(CH_2)_2$	O	$(CH_2)_3$	H	S		-	紫 502
103	CH_3	$(CH_2)_4$	O	$(CH_2)_4$	H	O		O	紫 506
104	CH_3	$(CH_2)_4$	O	$(CH_2)_4$	H	O		-	紫 506
105	CH_3	$(CH_2)_3$	O	$(CH_2)_4$	H	O		-	紫 507
106	CH_3	$(CH_2)_3$	O	$(CH_2)_3$	H	O		O	紫 507
107	CH_3	$(CH_2)_3$	O	$(CH_2)_3$	H	O		-	紫 506

【表４－４】

108	CH_3	$(CH_2)_3$	O	$(CH_2)_3$	H	O		O	紫 506
109	CH_3	$(CH_2)_2$	O	$(CH_2)_2$	H	O		O	紫 504
110	CH_3	$(CH_2)_2$	O	$(CH_2)_2$	H	S		O	紫 508
111	CH_3	$(CH_2)_3$	O	$(CH_2)_3$	H	O		-	紫 504
112	CH_3	$(CH_2)_2$	O	$(CH_2)_4$	H	O		O	紫 504
113	CH_3	$(CH_2)_3$	O	$(CH_2)_4$	H	N		O	紫 511
114	CH_3	$(CH_2)_4$	O	$(CH_2)_4$	H	O		O	紫 507
115	H	$(CH_2)_2$	O	$(CH_2)_2$	H	O		O	紫 488
116	H	$(CH_2)_3$	O	$(CH_2)_2$	H	O		O	紫 487
117	H	$(CH_2)_2$	O	$(CH_2)_3$	H	O		O	紫 489

注：「－」は直接結合を意味する。

【０１２３】

これらの実施例は、単に本発明の例証的な化合物を示したに過ぎず、本発明の範囲に含まれる更なる化合物も種々調製することができる。

【０１２４】

実験例１

各２部の、いくつかの実施例において得られたベンゾジフラノン系染料化合物を、各々水性媒体中、６部のナフタレンスルホン酸－ホルムアルデヒド縮合物の作用により微細に粉砕し、そこに１００部の水を添加して液状染料分散液を調製し、次いでこれを噴霧乾燥して染料粉末を形成した。０．６部の前記染料粉末を含む染色槽にポリエステル布を浸漬し、高圧下、１３２℃で６０分間染色を行った。染色する布としては、ポリエステル繊維、ポリエステル／ナイロンマイクロファイバーおよびポリエステル／ウール混合物の布をそれぞれ用いた。染色した布を、３部の水酸化ナトリウム、３部の硫化水素および３部の両性界面活性剤を含む３０００部の水に浸漬し、８５℃で１０分間還元洗浄処理（ｒｅｄｕｃｔｉｏｎ－ｒｉｎｓｉｎｇ　ｔｒｅａｔｍｅｎｔ）に付し、次いで水洗・乾燥した。得られた染色布を、柔軟剤（１０ｇ／Ｌ、Ｅｄｕｎｉｎｅ　Ｖ　Ｆｌｕｉｄ（登録商標）　ＩＣＩ）および静電防止剤（５ｇ／Ｌ、Ｅｄｕｎｉｎｅ　ＡＴ－３０（登録商標）　ＩＣＩ）を含むパディング液（ｐａｄｄｉｎｇ　ｌｉｑｕｏｒ）に浸漬し、次いで含浸量（ｐｉｃｋ－ｕｐ　ｒａｔｅ）８０％で均一に圧搾した（ｓｑｕｅｅｚｅｄ）。以上の手順をもう一度繰り返した後、布を９０℃で２分間予備乾燥し、１７０℃で１分間ヒートセッティングを行い、次いで後処理を行った。

【０１２５】
後処理後の得られた染色布の染料固着速度を、コンピューター調色装置（ｃｏｍｐｕｔｅｒ　ｃｏｌｏｒ　ｍａｔｃｈｉｎｇ　ｍａｃｈｉｎｅ）（ＣＣＭ）を用いて測定し、また以下に記載する手順により、いくつかの堅牢性を測定した。結果を下記表５に示す。
【０１２６】
（１）洗濯堅牢性：
染色布および白布を、洗剤（５ｇ／Ｌ）およびソーダ灰（２ｇ／Ｌ）を含む溶液に浸漬し、１０個の鋼球を用いて６０℃で３０分間攪拌し、染色布における色調変化および白布における汚染を測定した。
【０１２７】
（２）光堅牢性：
退色試験装置（ｆａｄｉｎｇ　ｔｅｓｔｉｎｇ　ｄｅｖｉｃｅ）（キセノンランプ使用）を用いて、染色布を２０時間試験し、その色調変化を測定した。
【０１２８】
（３）昇華堅牢性：
染色布と白布を互いに重ね合わせ、
昇華試験装置（ｓｕｂｌｉｍａｔｉｏｎ　ｔｅｓｔｉｎｇ　ｄｅｖｉｃｅ）（加熱板）を用いて、圧縮下に１８０℃で３０分間試験し、染料の白布への移行度を測定した。
【０１２９】
【表５】

実施例	染料固着速度			堅牢性		
	ポリエステル繊維	ポリエステル／ナイロンマイクロファイバー	ポリエステル／ウール繊維混合物	光	昇華	洗濯
44	△	×	△	○	△	○
46	○	○	○	◎	○	◎
47	×	×	×	△	×	○
48	◎	△	◎	◎	△	◎
55	△	×	△	◎	△	◎
57	△	×	△	◎	△	◎
62	◎	◎	◎	◎	◎	◎

注：×＝悪、△＝不良、○＝良好、◎＝非常に良好

【０１３０】
試験結果からわかるように、ベンゾジフラノン系染料化合物を用いて染色した布の多くは、洗濯堅牢性が良好であったが、染料固着速度（レベリング性）および他の堅牢性には差が見られた。例えば、実施例４７のベンゾジフラノン系染料化合物（良好な洗濯堅牢性を必要とするスポーツ用品用の代表的な染料化合物である）は、他の実施例に比して、染料固着速度、光堅牢性および昇華堅牢性が良好でなかった。これに対し、実施例４６および６２の染料化合物は、全ての堅牢性に関して良好な効果を示し、またマイクロファイバー、繊維混合物等に対して優れた染料固着速度を示した。
【０１３１】
実験例２
２．６部の実施例１において得られたベンゾジフラノン系染料化合物を、水性媒体中、６．４部のリグニンスルホン酸の作用により微細に粉砕して染料粉末を形成した。これを、７０部の熱水と、６０部の下記表６に示す組成を有する乳濁ペーストからなる混合物に添加して、プリント用ペーストを調製した。
【０１３２】

【表６】

成分	含有量（重量部）
Lamitex M	524.6
Sorbitol C5	10.5
リン酸水素ナトリウム	5.0
Lyoprint A/R	5.0
水	950.9

【０１３３】
上記で得られたプリント用ペーストを用いて、ポリエステル布にプリントを施し、予備乾燥の後、１７０℃で７分間水蒸気処理した（ｓｔｅａｍｅｄ）。熱処理した染色布を、実験例１と同様に試験して、いくつかの堅牢性を測定した。結果は実験例１と非常に類似していた。

【０１３４】
実験例３
実験例１で用いた化合物のうち、実施例４６、４８および６２の化合物を用いて、以下の実験を行った。２０部の各化合物を含む分散液に、１．１部の酢酸および４．８部の酢酸ナトリウムを添加し、これに他の染料化合物を、下記表７に示す混合比で添加し、次いで３０００部の水を添加して、染色溶液を調製した。これらの染色溶液を用い、実験例１と同様にしてポリエステル布を染色し、染色溶液のｐＨ依存性および安定性、並びに染色布の堅牢性を測定した。結果を下記表７に示す。

【０１３５】
ｐＨ依存性は、染色溶液のｐＨを弱酸性からアルカリ性条件まで種々変更して染色を行うとき、染色布の色調および染料固着速度が安定であるか否かを確認することにより測定した。染色溶液の安定性は、長期間保存後の化合物を用いて染色を行うとき、染色布の色調および染料固着速度が変化するか否かを確認することにより測定した。堅牢性は、実験例１と同様にして測定した。

【０１３６】
【表７】

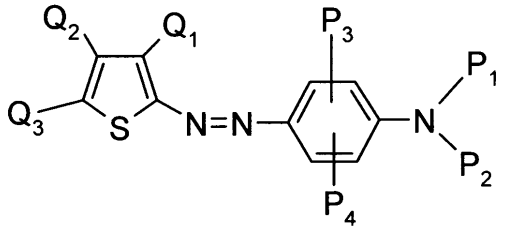
他の染料化合物	混合比	ｐＨ依存性	染料溶液の安定性	堅牢性	
				光	洗濯
赤色６０	0.9	○	○	○	◎
赤色１４６	0.2	○	○	○	◎
赤色１２７	0.3	○	○	◎	◎
赤色９２	0.6	◎	◎	◎	○

注：○＝良好、◎＝非常に良好
混合比：特定の染料化合物（他の染料化合物）の重量／組成物の重量

【０１３７】
表７からわかるように、本発明のベンゾジフラノン系染料化合物は、他の染料化合物と組み合わせて用いても優れた特性を示す。

【０１３８】
実験例４
実施例４６、４８および６２の化合物を、各々下記式で表される染料化合物と混合して染料組成物を調製し、それらにより染色した製品の堅牢性を、実験例１と同様にして測定した。両染料成分の混合比は１：１（重量）とした。結果を下記表８に開示する。

【化３９】



【０１３９】

【表８】

P_1	P_2	P_3	P_4	Q_1	Q_2	Q_3	堅牢性	
							光	洗濯
C_2H_5	C_2H_4CN	CH_3	H	CN	H	NO_2	◎	◎
C_2H_5	$C_2H_4OCH_3$	CH_3	H	CN	H	NO_2	◎	◎

【０１４０】

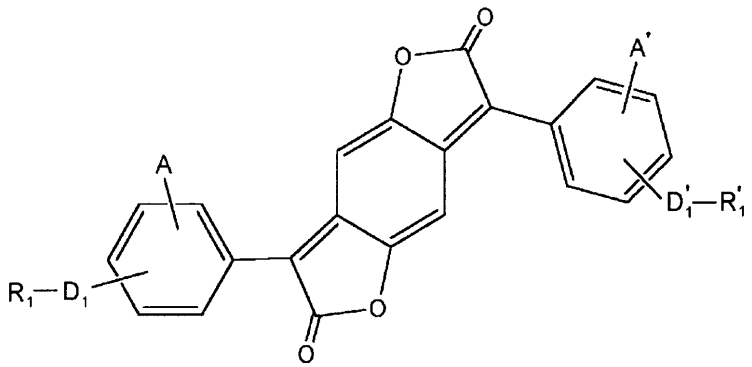
上記表８からわかるように、本発明のベンゾジフラノン系染料化合物は、上記の式で表される染料化合物と組み合わせて用いても優れた特性を示す。

【０１４１】

実験例５

本発明のベンゾジフラノン系染料化合物のカルビトキシ基中に存在する炭素原子数に依存する、マイクロファイバーに対する染色能を調べるため、下記表９に列挙した化合物を、上記実施例と同様にして合成し、マイクロファイバー（１％）に対する実験例１の実験を繰り返した。結果を下記表９に開示する。

【化４０】



A、A'、R_1'=H；D_1=O；D_1'=直接結合；R_1=$(CH_2)_2$−O−$(CH_2)_2$−O−R_5

【０１４２】

【表９】

R_5	染料固着速度	堅牢性		
		洗濯	昇華	光
CH_3	△	◎	◎	△
CH_2CH_3	△	◎	◎	△
$(CH_2)_2CH_3$	-	-	-	-
$(CH_2)_3CH_3$	◎	◎	◎	◎
$(CH_2)_4CH_3$	○	○	○	△

【０１４３】

上記表９からわかるように、意外にも、炭素数４のブトキシカルビトキシ基を有する化合物（以降「ブトキシカルビトール化合物」と称する）が、マイクロファイバーの染色において、他のカルビトキシ基を有する化合物に比して優れた特性を示すことが確認された。特に、染料固着速度に関しては、ブトキシカルビトール化合物は、メトキシおよびエトキシカルビトール化合物に対して２倍以上、またペントキシカルビトール化合物に対しても１／２以上の良好な効果を示した。このような結果はこれまでに知られていなかったことであり、本発明者らが初めて見出したものであることに留意すべきである。この結果、本発明者らは、当該技術において、ブトキシカルビトール化合物は、マイクロファイバーの染色に極めて有用な染料化合物であることを見出した。これに対し、ペントキシカルビトール化合物は、合成後に結晶化を達成することができないため、染料化合物として利用することができない。

【０１４４】

実験例６

本発明のベンゾジフラノン系化合物がカラーフィルター用着色剤として使用可能なことを確認するため、実施例４６、４８および６２の化合物を各々用いて、特許文献１１に記載の方法により、電気積層コーティング（ｅｌｅｃｔｒｉｃａｌ　ｌａｍｉｎａｔｅ　ｃｏａｔｉｎｇ）用ペーストを調製し、特許文献１２に記載の方法と同等の評価実験を行った。結果を下記表１０に開示する。

【０１４５】

【表１０】

成分	含有量（重量部）		
アニオン性ポリエステル樹脂	95.0	95.0	95.0
メラミン樹脂 （Ｎｉｋａｒａｋｋｕ　ＭＸ－４０）	8.0	8.0	8.0
２－エトキシブタノール エチルエーテル	25.0	25.0	25.0
２－エトキシエタノール エチルエーテル	5.0	5.0	5.0
ネオブタノール	18.0	18.0	18.0
トリエチルアミン	2.5	2.5	2.5
脱塩水	813.5	813.5	813.5
フタロシアニンブルー（ＳＲ　１５００）	5.0	-	-
フタロシアニングリーン（ＳＡＸ）	-	5.0	-
ベンゾジフラノン系染料化合物 （実施例４６等）	-	-	5.0
合計	1000	1000	1000

【０１４６】

実験結果から、カラーフィルターの調製（酸性度の低いアニオン性樹脂を含む電気積層カラーコーティングを使用）に本発明のベンゾジフラノン系化合物を用いると、パターン現象（ｐａｔｔｅｒｎ　ｐｈｅｎｏｍｅｎｏｎ）の自由度が高まり、プロセスウィンドウ（ｐｒｏｃｅｓｓ　ｗｉｎｄｏｗ）が広がると共に、広い表面を有するカラーフィルターを高収率で製造することができることが確認された。

【０１４７】

実験例７

本発明のベンゾジフラノン系化合物が成型樹脂用の着色剤としても使用可能なことを確認するため、以下の実験を行った。

【０１４８】

まず、５００ｇの一般的なポリエステル樹脂、０．１ｇの実施例４６、４８または６２の化合物および１．０ｇのTiO_2をポリエステル製の袋に入れて混合し、射出成型機により射出成型（段階的に約２３５、２２５および１９０℃に設定）して、複数のチップを製造した。

また、５００ｇのＡＢＳ樹脂、０．２ｇの実施例４６、４８または６２の化合物および２．０ｇのTiO_2をポリエチレン製の袋に入れて混合し、射出成型機により射出成型（段階的に約２４０、２３０および１９０℃に設定）して、複数のチップを製造した。

これらのチップの色調をＣＣＭにより測定した。その結果は、上記の化合物がこれらの樹脂の着色に適することを示していた。

【０１４９】

実験例８

本発明のベンゾジフラノン系化合物がカラートナー用の着色剤としても使用可能なことを確認するため、特許文献１３に記載の方法により、実施例４６、４８または６２の化合物を用いて微粒子を調製した。この微粒子を試験して、カラートナーとしての利用の可能性を調べたところ、優れた結果が得られた。

また、同じ化合物を用いてインク組成物を調製し、試験した。同様に、優れた結果が得られた。

【産業上の利用可能性】

【０１５０】

本発明の調製方法によれば、（α－ヒドロキシ）フェニル酢酸誘導体を、高純度・高収率で、毒性物質を使用したり、有毒な副生物を生成したりすることなく、容易に調製することができる。そのような（α－ヒドロキシ）フェニル酢酸誘導体を前駆体として用いて合成を行うと、いくつかの新規なベンゾジフラノン系染料化合物は、一般的な合成繊維物質（ポリエステル繊維およびそれと他の繊維の混合物など）、特にマイクロファイバーに対して優れた堅牢性、染料固着速度およびレベリング性を有し、また可塑性樹脂、カラートナー、カラーフィルター等の着色剤として用いることもできる。

【０１５１】

本発明は、その精神および必須の特徴から逸脱することなく、いくつかの実施形態となすことができるので、上記の実施例は、別途特定のない限り、先行する記載の詳細によって何ら限定されるものではないことも理解すべきであり、むしろ、添付の特許請求の範囲に定義されたその精神および範囲において、広く解釈すべきものである。従って、添付の特許請求の範囲に含まれるあらゆる変更および修飾、並びにそのような範囲の等価物は、特許請求の範囲に包含されるものとする。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2004/002395

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC7 C07C 51/235

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC7 C07C 51/235, C07C 59/50, C07D 57/00, C07D 307/28, C09B 67/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 2068402 A (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED) 12 AUGUST 1981 see the whole document	6-14
X A	US 5360919 A (ZENECA LIMITED) 01 NOVEMBER 1994 see page 1, line 6 - page 6, line 23 see the example 1 and claims	6-7 8-17 1-18
A	US 5428162 A (CIBA-GEIGY COR.) 27 JUNE 1995 see the whole document	
A	US 5286881 A(SUMITOMO CHEMICAL CO.) 15 FEBRUARY 1994 see the abstract and claims	8-17
A, D	US 4368334 A(BEECHAM GROUP LIMITED) 11 JANUARY 1983 see the whole document	1-18

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents,such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
06 JANUARY 2005 (06.01.2005)	**06 JANUARY 2005 (06.01.2005)**
Name and mailing address of the ISA/KR Korean Intellectual Property Office 920 Dunsan-dong, Seo-gu, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140	Authorized officer MOON, Sun Heup Telephone No. 82-42-481-5543

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2004)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2004/002395

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 2068402 A	12-08-81	EP 33583 A1	12-08-81
		BR 8100382 A	11-08-81
		ES 499060 A1	01-02-82
		JP 56122869 A2	26-09-81
US 5360919 A	01-11-94	EP 560499 A1	15-09-93
		AT 155135 E	15-07-97
		IN 186233 A	14-07-2001
		JP 06049376 A2	22-02-94
		JP 3359686 B2	24-12-2002
US 5428162 A	27-06-95	EP 591102 A1	06-04-94
		ES 2151900 T3	16-11-2001
		CA 2106607 AA	24-03-94
		JP 06207041 A2	26-07-94
US 4368334 A	11-01-83	DE 24181 R1	25-02-81
		EP 24181 A1	25-02-81
		FR 24181 R1	25-02-81
		GB 24181 R1	25-02-81
		JP 8100404 W1	19-02-81
US 5286881 A	15-02-94	NONE	

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (January 2004)

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		FI			テーマコード（参考）
G03G 9/09	***(2006.01)***	G03G	9/08	361	4H006
G02B 5/22	***(2006.01)***	G02B	5/22		4H039
C07B 61/00	*(2006.01)*	C07B	61/00	300	4H056
C07D 307/20	*(2006.01)*	C07D	307/20		4H057
C07D 307/12	*(2006.01)*	C07D	307/12		
C07D 309/06	*(2006.01)*	C07D	309/06		
C07D 295/22	*(2006.01)*	C07D	295/22	Z	

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HU,IE,IT,LU,MC,NL,PL,PT,RO,SE,SI,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NA,NI,NO,NZ,OM,PG,PH,PL,PT,RO,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 パク，スンーヒュン
大韓民国，キョンギード ４４０－８４２，スゥオンーシ，チャンアンーグ，ジョンジャ ２－ドン，８８６－１，ヒュンダイ アパート，３４５－２０６
(72)発明者 キム，ジュンーロク
大韓民国，キョンギード ４４２－８３６，スゥオンーシ，パルダルーグ，ジードン，１３５－１１
(72)発明者 ローク，ウル
スイス国，チューリッヒ シーエイチ－８０４７，アルフレッド ストレベルヴェーク １５

Fターム(参考) 2H005 AB02 CA21
2H048 CA04 CA14
4C037 CA08 DA06 DA20
4C062 AA06
4C071 AA01 AA08 BB01 BB05 CC12 DD40 EE05 FF15 GG01 GG03
GG04 GG05 HH09 JJ01 JJ06 JJ08 KK01 LL04
4H006 AA01 AA02 AC41 AC46 BA51 BA65 BB12 BE10 BJ50 BN10
BP10 BP30 BS10
4H039 CA60 CA65
4H056 DD15 EA16 FA01
4H057 AA02 BA01 DA01 DA29