

(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2009-544788

(P2009-544788A)

(43) 公表日 平成21年12月17日(2009.12.17)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 0 9 B 35/031 (2006.01)	C O 9 B 35/031 C S P	4 C O 5 5
C 0 9 D 11/00 (2006.01)	C O 9 D 11/00	4 J O 3 9
C O 7 D 213/77 (2006.01)	C O 7 D 213/77	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 49 頁)

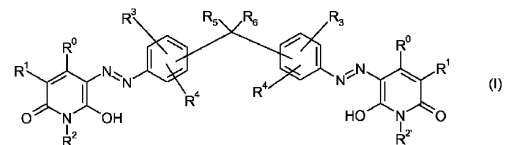
(21) 出願番号	特願2009-521254 (P2009-521254)	(71) 出願人	397054015
(86) (22) 出願日	平成19年7月25日 (2007.7.25)		クラリアント ファイナンス (ビービーアイ) リミティド
(85) 翻訳文提出日	平成21年3月27日 (2009.3.27)		イギリス領バージン諸島, トートラ, ロードタウン, ビー. オー. ボックス 662, ウィッカムズ ケイ, シトコ ビルディング
(86) 国際出願番号	PCT/EP2007/057652	(74) 代理人	100099759
(87) 国際公開番号	W02008/012322		弁理士 青木 篤
(87) 国際公開日	平成20年1月31日 (2008.1.31)	(74) 代理人	100077517
(31) 優先権主張番号	06118116.0		弁理士 石田 敬
(32) 優先日	平成18年7月28日 (2006.7.28)	(74) 代理人	100087413
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		弁理士 古賀 哲次
		(74) 代理人	100102990
			弁理士 小林 良博

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 塩基性ビスアゾ化合物

(57) 【要約】

本発明は、式 (I) に従う塩基性ビスアゾ化合物 (式中、全ての置換基が、請求項 1 におけるように規定される)、それらの製造、それらの染料としての使用、並びにこれらの染料を用いて染色された材料に関する。

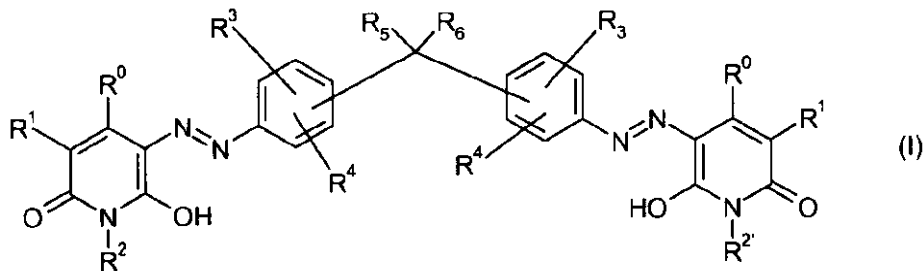


【特許請求の範囲】

【請求項 1】

次の式 (I) の化合物：

【化 1】



10

であって、

R^0 は、置換された $C_1 \sim C_4$ アルキル基又は置換されていない $C_1 \sim C_4$ アルキル基を表し、

R^1 は、 H 、 $N(R^{7'}R^{7''})$ 、置換された $C_1 \sim C_4$ アルキル基又は置換されていない $C_1 \sim C_4$ アルキル基又は CN を表し、

R^2 又は $R^{2'}$ は、 H 、置換された $C_1 \sim C_4$ アルキル基若しくは置換されていない $C_1 \sim C_4$ アルキル基、又は次の式：

$- [(CR^8R^{8'}) - (CR^9R^{9'})_m - (CR^{10}R^{10'})_n - (CR^{11}R^{11'})_o] - NR^{12}R^{12'}$

(式中、 m 、 n 及び o は、1 又は 0 の意味を有し、そして R^8 、 $R^{8'}$ 、 R^9 、 $R^{9'}$ 、 R^{10} 、 $R^{10'}$ 、 R^{11} 又は $R^{11'}$ は、独立して、 H 、置換された $C_1 \sim C_4$ アルキル基又は置換されていない $C_1 \sim C_4$ アルキル基を表し；そして R^{12} 又は $R^{12'}$ は、独立して、 H 、置換された $C_1 \sim C_4$ アルキル基又は置換されていない $C_1 \sim C_4$ アルキル基を表す)

を有する基を表し、

R^3 は、 H 、置換された $C_1 \sim C_4$ アルキル基又は置換されていない $C_1 \sim C_4$ アルキル基、置換された $C_1 \sim C_4$ アルコキシ基又は置換されていない $C_1 \sim C_4$ アルコキシ基を表し、

R^4 は、 H 、置換された $C_1 \sim C_4$ アルキル基又は置換されていない $C_1 \sim C_4$ アルキル基、置換された $C_1 \sim C_4$ アルコキシ基又は置換されていない $C_1 \sim C_4$ アルコキシ基を表し、

R^5 は、 H 、置換された $C_1 \sim C_9$ アルキル基又は置換されていない $C_1 \sim C_9$ アルキル基を表し、

R^6 は、置換された $C_1 \sim C_9$ アルキル基又は置換されていない $C_1 \sim C_9$ アルキル基、置換されていないアリール基又は置換されたアリール基を表し、

$R^{7'}$ 又は $R^{7''}$ は、独立して、置換された $C_1 \sim C_4$ アルキル基又は置換されていない $C_1 \sim C_4$ アルキル基を表すか、又は $R^{7'}$ 及び $R^{7''}$ は、窒素原子と一緒に、5 若しくは 6 員芳香環又は 5 若しくは 6 員脂環式環 (当該 5 若しくは 6 員環は、 $C_1 \sim C_4$ アルキル基により置換されているか、又は当該 5 若しくは 6 員環は、さらに置換されていない) を形成する、

ことを特徴とする化合物。

【請求項 2】

R^0 が、置換された $C_1 \sim C_4$ アルキル基又は置換されていない $C_1 \sim C_4$ アルキル基を表し、

R^1 が、 $N(R^{7'}R^{7''})$ 、置換された $C_1 \sim C_4$ アルキル基又は置換されていない $C_1 \sim C_4$ アルキル基を表し、

R^2 又は $R^{2'}$ が、次の式：

50



(式中、 m 、 n 及び o は、1又は0の意味を有し、そして R^8 、 $R^{8'}$ 、 R^9 、 $R^{9'}$ 、 R^{10} 、 $R^{10'}$ 、 R^{11} 又は $R^{11'}$ は、独立して、H、置換された $C_1 \sim C_4$ アルキル基又は置換されていない $C_1 \sim C_4$ アルキル基を表し；そして R^{12} 又は $R^{12'}$ は、独立して、H、置換された $C_1 \sim C_4$ アルキル基又は置換されていない $C_1 \sim C_4$ アルキル基を表す)

を有する基を表し、

R^3 が、H、置換された $C_1 \sim C_4$ アルキル基又は置換されていない $C_1 \sim C_4$ アルキル基、置換された $C_1 \sim C_4$ アルコキシ基又は置換されていない $C_1 \sim C_4$ アルコキシ基を表し、

R^4 が、H、 $C_1 \sim C_4$ アルキル基、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ基を表し、

R^5 が、H、置換された $C_1 \sim C_9$ アルキル基又は置換されていない $C_1 \sim C_9$ アルキル基を表し、

R^6 が、置換された $C_1 \sim C_9$ アルキル基又は置換されていない $C_1 \sim C_9$ アルキル基、置換されていないアリール基又は置換されたアリール基を表し、

$R^{7'}$ 及び $R^{7''}$ が、窒素原子と一緒にあって、5又は6員芳香環(当該5若しくは6員環は、 $C_1 \sim C_4$ アルキル基により置換されているか、又は当該5若しくは6員環は、さらに置換されていない)を形成する、

ことを特徴とする、請求項1に記載の化合物。

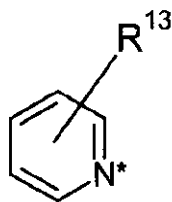
【請求項3】

R^5 及び R^6 を合わせた炭素原子の合計が、少なくとも4個の炭素原子であることを特徴とする、請求項2に記載の化合物。

【請求項4】

R^1 が、下記：

【化2】



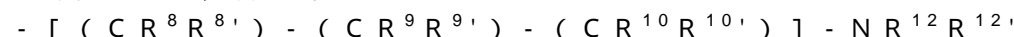
(式中、

*は、当該分子の残部への結合点を示し、そして

R^{13} は、H、置換された $C_1 \sim C_4$ アルキル基又は置換されていない $C_1 \sim C_4$ アルキル基、置換された $C_1 \sim C_4$ アルコキシ基又は置換されていない $C_1 \sim C_4$ アルコキシ基を表す)を表すことを特徴とする、請求項3に記載の化合物。

【請求項5】

R^2 又は R^2 が、次の式：



(式中、

R^8 、 $R^{8'}$ 、 R^9 、 $R^{9'}$ 、 R^{10} 又は $R^{10'}$ は、独立して、H、置換された $C_1 \sim C_4$ アルキル基又は置換されていない $C_1 \sim C_4$ アルキル基を表し；そして

R^{12} 又は $R^{12'}$ は、独立して、H、置換された $C_1 \sim C_4$ アルキル基又は置換されていない $C_1 \sim C_4$ アルキル基を表す)

を有する基を表すことを特徴とする、請求項4に記載の化合物。

【請求項6】

請求項1～5のいずれか一項に記載の化合物の製造方法であって、

次の式：

10

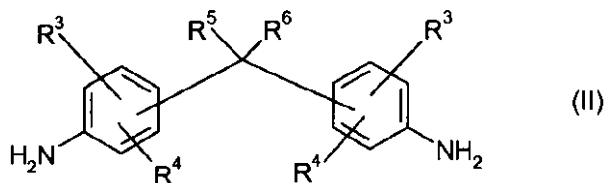
20

30

40

50

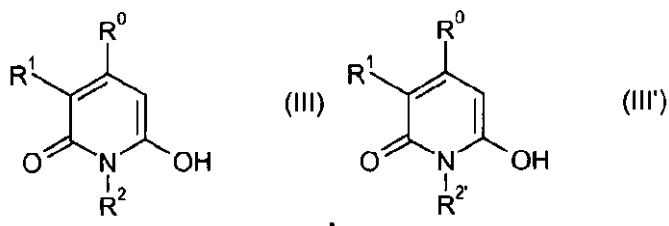
【化 3】



10

を有する式 (II) のジアミンのビス - ジアゾニウム塩を、1 当量の次の式 (III) の化合物及び 1 当量の次の式 (III') の化合物：

【化 4】



20

(式中、 R^0 , R^1 , R^2 , $R^{2'}$, R^3 , R^4 , R^5 及び R^6 は、上記規定の通りである) と反応させることを特徴とする方法。

【請求項 7】

カチオン染色可能な材料を染色若しくは印刷するために液体染色調製物を調製するため、又はインクジェット用インクを調製するための、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の式 (I) の化合物又はその混合物の使用。

30

【請求項 8】

請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の式 (I) の化合物又はその混合物を含む液体染色調製物又はインクジェット用インク。

【請求項 9】

請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の式 (I) の化合物又はその混合物を用いて染色又は印刷されたカチオン染色可能な材料。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、内部塩又は外部塩形態であることができる塩基性ビスアゾ化合物、その塩及びこれらの化合物の混合物に関する。それらは、染料として用いるために好適である。

40

【背景技術】

【0002】

英国特許第 1 2 9 6 8 5 7 号明細書又は同第 2 1 7 3 2 1 0 号明細書は、スルホン酸基を含まない、塩基性の、金属を含まない又は金属化されたジスアゾ (disazo) ピリドン染料が、染色紙、テキスタイル及び皮革に有用であることを開示している。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

しかし、改良された特性を有する染料を製造する必要性がまだある。驚くべきことに、

50

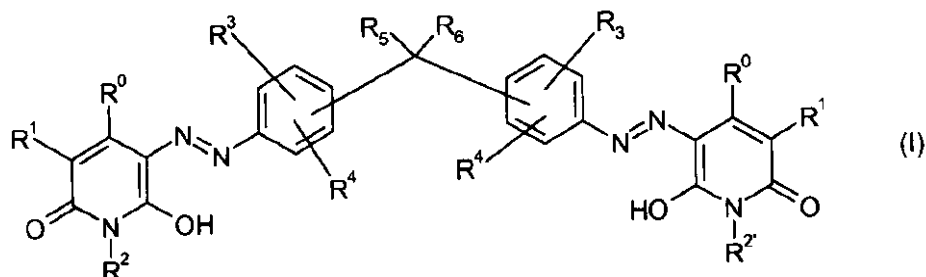
本出願の下記に示される式 (I) に従う染料が、所望の特性を有することを見いだした。

【課題を解決するための手段】

【0004】

本発明に従って、次の式 (I) の化合物を提供する：

【化1】



10

(式中、

R^0 は、置換された $C_1 \sim C_4$ アルキル基又は置換されていない $C_1 \sim C_4$ アルキル基を表し、

20

R^1 は、H、 $N(R^{7'}R^{7''})$ 、置換された $C_1 \sim C_4$ アルキル基若しくは置換されていない $C_1 \sim C_4$ アルキル基又はCNを表し、

R^2 又は $R^{2'}$ は、H、置換された $C_1 \sim C_4$ アルキル基若しくは置換されていない $C_1 \sim C_4$ アルキル基、又は次の式：

$-[(CR^8R^{8'}) - (CR^9R^{9'})_m - (CR^{10}R^{10'})_n - (CR^{11}R^{11'})_o] - NR^{12}R^{12'}$

(式中、 m 、 n 及び o は、1 又は 0 の意味を有し、そして R^8 、 $R^{8'}$ 、 R^9 、 $R^{9'}$ 、 R^{10} 、 $R^{10'}$ 、 R^{11} 又は $R^{11'}$ は、独立して、H、置換された $C_1 \sim C_4$ アルキル基又は置換されていない $C_1 \sim C_4$ アルキル基を表し；そして R^{12} 又は $R^{12'}$ は、独立して、H、置換された $C_1 \sim C_4$ アルキル基又は置換されていない $C_1 \sim C_4$ アルキル基を表す)

30

を有する基を表し、

R^3 は、H、置換された $C_1 \sim C_4$ アルキル基又は置換されていない $C_1 \sim C_4$ アルキル基、置換された $C_1 \sim C_4$ アルコキシ基又は置換されていない $C_1 \sim C_4$ アルコキシ基を表し、

R^4 は、H、置換された $C_1 \sim C_4$ アルキル基又は置換されていない $C_1 \sim C_4$ アルキル基、置換された $C_1 \sim C_4$ アルコキシ基又は置換されていない $C_1 \sim C_4$ アルコキシ基を表し、

R^5 は、H、置換された $C_1 \sim C_9$ アルキル基又は置換されていない $C_1 \sim C_9$ アルキル基を表し、

R^6 は、置換された $C_1 \sim C_9$ アルキル基又は置換されていない $C_1 \sim C_9$ アルキル基、置換されていないアリール基又は置換されたアリール基を表し、

$R^{7'}$ 又は $R^{7''}$ は、独立して、置換された $C_1 \sim C_4$ アルキル基又は置換されていない $C_1 \sim C_4$ アルキル基を表すか、又は $R^{7'}$ 及び $R^{7''}$ は、窒素原子と一緒にあって、5 若しくは 6 員の芳香環又は 5 若しくは 6 員の脂環式環 (当該 5 若しくは 6 員環は、 $C_1 \sim C_4$ アルキル基により置換されているか、又は当該 5 若しくは 6 員環は、さらに置換されていない) を形成する)。

40

【発明を実施するための形態】

【0005】

好ましくは、 R^5 及び R^6 を合わせた炭素原子の合計は、少なくとも 4 個の炭素原子であり、さらに好ましくは、 R^5 及び R^6 は、合わせて少なくとも 5 個の炭素原子を有する。さらに好ましくは、 R^5 及び R^6 を合わせた炭素原子の合計は、5 又は 6 又は 7 又は 8 又は 9 個の炭素原子数である。置換基 R^6 が H を表す場合には、置換基 R^6 は、好ましくは、H を

50

表す。

【 0 0 0 6 】

式 (I) の好ましい化合物において、

R^0 は、置換された $C_1 \sim C_4$ アルキル基又は置換されていない $C_1 \sim C_4$ アルキル基を表し、

R^1 は、 $N(R^{7'} R^{7''})$ 、置換された $C_1 \sim C_4$ アルキル基又は置換されていない $C_1 \sim C_4$ アルキル基を表し、

R^2 又は $R^{2'}$ は、次の式：

$$- [(C R^8 R^{8'}) - (C R^9 R^{9'})_m - (C R^{10} R^{10'})_n - (C R^{11} R^{11'})_o] - N R^{12} R^{12'} \quad 10$$

(式中、 m 、 n 及び o は、1 又は 0 の意味を有し、そして R^8 、 $R^{8'}$ 、 R^9 、 $R^{9'}$ 、 R^{10} 、 $R^{10'}$ 、 R^{11} 又は $R^{11'}$ は、独立して、H、置換された $C_1 \sim C_4$ アルキル基又は置換されていない $C_1 \sim C_4$ アルキル基を表し；そして R^{12} 又は $R^{12'}$ は、独立して、H、置換された $C_1 \sim C_4$ アルキル基又は置換されていない $C_1 \sim C_4$ アルキル基を表す)

を有する基を表し、

R^3 は、H、置換された $C_1 \sim C_4$ アルキル基又は置換されていない $C_1 \sim C_4$ アルキル基、置換された $C_1 \sim C_4$ アルコキシ基又は置換されていない $C_1 \sim C_4$ アルコキシ基を表し、

R^4 は、H、 $C_1 \sim C_4$ アルキル基、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ基を表し、

R^5 は、H、置換された $C_1 \sim C_9$ アルキル基又は置換されていない $C_1 \sim C_9$ アルキル基を表し、
20

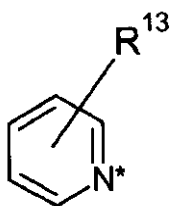
R^6 は、置換された $C_1 \sim C_9$ アルキル基又は置換されていない $C_1 \sim C_9$ アルキル基、置換されていないアリール基又は置換されたアリール基を表し、

$R^{7'}$ 及び $R^{7''}$ は、窒素原子と一緒にあって、5 又は 6 員の芳香環 (当該 5 若しくは 6 員環は、 $C_1 \sim C_4$ アルキル基により置換されているか、又は当該 5 若しくは 6 員環は、さらに置換されていない) を形成する。

【 0 0 0 7 】

好ましくは、 R^1 は、下記：

【 化 2 】



(式中、* は、当該分子の、残部への結合点であり、そして R^{13} は、H、置換された $C_1 \sim C_4$ アルキル基又は置換されていない $C_1 \sim C_4$ アルキル基、置換された $C_1 \sim C_4$ アルコキシ基又は置換されていない $C_1 \sim C_4$ アルコキシ基を表す) を表す。
40

好ましい基 R^{13} は、H 又はメチルを表す。好ましい基 R^{13} は、パラ位において窒素に結合されている。好ましくは、上記置換基は、パラ位において、窒素原子に結合されている。

【 0 0 0 8 】

好ましくは、 R^2 又は $R^{2'}$ は、次の式：

$$- [(C R^8 R^{8'}) - (C R^9 R^{9'})_m - (C R^{10} R^{10'})_n - (C R^{11} R^{11'})_o] - N R^{12} R^{12'} \quad 50$$

(式中、 R^8 、 $R^{8'}$ 、 R^9 、 $R^{9'}$ 、 R^{10} 又は $R^{10'}$ は、独立して、H、置換された $C_1 \sim C_4$ アルキル基又は置換されていない $C_1 \sim C_4$ アルキル基を意味し；そして R^{12} 又は $R^{12'}$ は、独立して、H、置換された $C_1 \sim C_4$ アルキル基又は置換されていない $C_1 \sim C_4$ アルキル

基を意味し、そしてさらに好ましい R^8 、 $R^{8'}$ 、 R^9 、 $R^{9'}$ 、 R^{10} 又は $R^{10'}$ は、独立して、Hを意味し、そして R^{12} 又は $R^{12'}$ は、お互いに独立して、H、メチル又はエチルを表し、メチルがさらに好ましい)

を有する基を表す。

非常に好ましい化合物では、 R^2 及び $R^{2'}$ は、同一の意味を有する。

【0009】

アリールは、フェニル又はナフチル、好ましくは、フェニルを意味し、置換されたアリールは、 $-COOH$ 、 $-OH$ 、 $C_1 \sim 4$ アルキル基又は $C_1 \sim 4$ アルコキシ基により置換されたアリール基を意味する。

【0010】

概して、アルキル又はアルコキシ基は、好ましくは、 $C_1 \sim 4$ アルキル基又は $C_1 \sim 4$ アルコキシ基； $C_1 \sim 4$ アルキル、 $-COOH$ 、 $-OH$ によりさらに置換されていてもよい $C_1 \sim 4$ アルキル基又は $C_1 \sim 4$ アルコキシを意味する。好ましいアルキル基は、メチル又はエチルである。アルキル基又はアルコキシ基の好ましい置換基は、 $-OH$ である。 $R^{8'}$ 、 $R^{8''}$ 、 $R^{9'}$ 、 $R^{9''}$ がアルキル基で置換されている場合には、好ましい置換基は $-OH$ である。好ましいアルコキシ基は、メトキシ又はエトキシである。上記アルキル基及びアルコキシ基は、分岐鎖又は直鎖である。

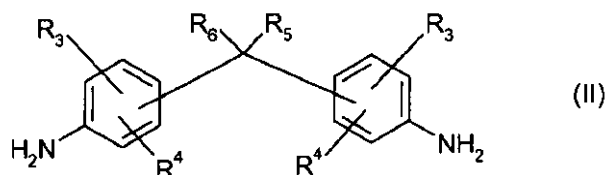
【0011】

しかし、 R^5 及び R^6 に関するさらに好ましいアルキル又はアルコキシ基は、置換された $C_1 \sim C_9$ アルキル基又は置換されていない $C_1 \sim C_9$ アルキル基を表し、そして分岐鎖又は直鎖であり、そして置換基は、 $-COOH$ 、 $-OH$ の基から選択されうる。最も好ましいアルキル基は、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル又はノニルである。

【0012】

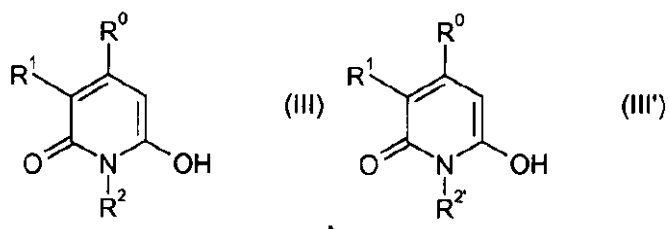
本発明は、次の式(II)：

【化3】



のジアミンのビス - ジアゾニウム塩を、1当量の次の式(III)の化合物及び1当量の次の式(III')の化合物：

【化4】



(式中、 R^0 、 R^1 、 R^2 、 $R^{2'}$ 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 は、上記規定の通りである)と反応させることを含む、式(I)の化合物の調製方法を提供する。

【 0 0 1 3 】

ジアゾ化及びカップリングを、従来法に従って実施することができる。上記カップリング反応を、 $0 \sim 60$ 、好ましくは $0 \sim 40$ 、さらに好ましくは $0 \sim 10$ 、さらに好ましくは $0 \sim 5$ の温度範囲において、そして $2 \sim 9$ 、好ましくは $\text{pH } 3 \sim 6$ の pH 範囲において、水性反応媒体中で実施することが有利である。全ての温度は、摂氏温度で与えられる。

【 0 0 1 4 】

そのようにして得られた式 (I) の化合物を含む反応混合物を、限外ろ過により脱塩することにより、改良された長期安定性を有する安定な液体配合物に転換することができる。

10

そのようにして得られた式 (I) の化合物を、公知の方法に従って分離することができる。

【 0 0 1 5 】

遊離の塩基性基を含む式 (I) の化合物を、任意の無機酸又は有機酸、例えば、乳酸、又は酢酸、又は蟻酸、又は塩酸、又は硫酸と反応させることにより、全体的に又は部分的に水溶性塩に転化することができる。

【 0 0 1 6 】

さらに、種々の塩の遊離の塩基性基を含む式 (I) の化合物を、無機酸又は有機酸の混合物、例えば、乳酸、酢酸、蟻酸、塩酸及び硫酸から選択される2種又は3種以上の酸の混合物を適用することにより転化させることがまた可能である。そのようにして、遊離の塩基性基を含む式 (I) の化合物は、乳酸及び塩酸を用いて処理した後、クロリド及びラクテートアニオンを有する混合された塩から成ることができ、又は遊離の塩基性基を含む式 (I) の化合物は、酢酸及び塩酸を用いた処理の後、クロリド及びアセテートアニオンを有する混合された塩から成ることができる。

20

【 0 0 1 7 】

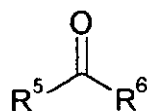
始動化合物、式 (II) のアミン及び式 (III) の化合物のアミンは、両方とも公知であり、又は入手可能な出発原料から公知の方法に従って調製することができる。好適な方法は、例えば、ドイツ国特許第399149号明細書；同第505475号明細書；同第1220863号明細書；同第1793020号明細書（英国特許第1129306号明細書）、同第3226889号明細書、同第4014847号明細書に記載されている。

30

【 0 0 1 8 】

しかし、式 (II) に従う新規なアミンを、ドイツ国特許第399149号明細書；同第505475号明細書；同第1220863号明細書；同第1793020号明細書（英国特許第1129306号明細書）、同第3226889号明細書、同第4014847号明細書に開示される方法に従って調製することができ、正確には、次の式：

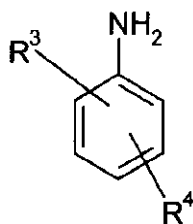
【 化 5 】



40

のアルデヒド (R^5 が H であり、そして R^6 が H と異なる) 又はケトン (R^5 及び R^6 の両方が、H と異なる) のどちらかを、2当量の次の式：

【化 6】

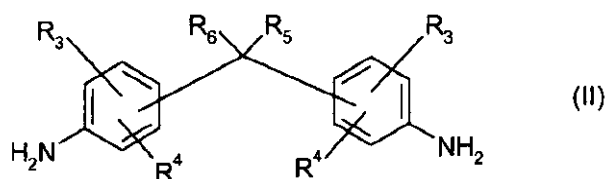


10

の芳香族アミンと、高温及び高圧において、酸性条件下で反応させ、次の式 (I I I)

:

【化 7】



(II)

20

のジアミンを生成させることによりスタートする。

【 0 0 1 9】

反応混合物を、120 ~ 250、好ましくは140 ~ 200、さらに好ましくは140 ~ 150において閉鎖されたオートクレーブ内で加熱し、そして反応混合物を、3 ~ 8時間、好ましくは4 ~ 5時間、この温度において保持する。高温により、この閉鎖されたオートクレーブ内で、高圧がもたらされる。あるいは、合成を、高温200 ~ 250において、アミノ化合物 - 塩酸塩の溶融体内で、ケト化合物を添加することにより実施し、そして圧力は大気圧である。

30

【 0 0 2 0】

酸付加塩形態又は第4級アンモニウム塩形態における本発明に従う化合物は、カチオン染色可能な材料、例えば、アクリロニトリルのホモポリマー又は混合ポリマー、酸変性ポリエステル又はポリアミド；羊毛；皮革、例えば、低親和性植物なめし皮革；綿；靱皮繊維、例えば、麻、亜麻、サイザル麻、ジュート、コイア及びわら；再生セルロース繊維、ガラス又はガラス製品、例えば、ガラス繊維；並びにセルロース、例えば、紙及び綿含有基材を染色するために用いられうる。それらはまた、公知の方法に従う任意の上記材料を含む繊維、フィラメント及びテキスタイルを印刷するために用いられうる。印刷はまた、印刷すべき材料を、本発明の1種又は2種以上を含む好適な印刷ペーストで含浸させることにより実施されうる。用いられる印刷ペーストの種類は、印刷すべき材料によって変わりうる。好適な市販の印刷ペーストの選択又は好適なペーストの製造は、当業者の慣例である。あるいは、本発明の化合物を、従来法に従って、例えば、ジェット印刷のために好適なインクを調製する際に用いることができる。

40

【 0 0 2 1】

上記染料を、紙、例えば、サイズ紙、アンサイズペーパー、上質紙若しくは中質紙又は紙系製品、例えば、厚紙を染色又は印刷するために用いることがもっとも好ましい。それらを、ストックにおける連続染色、サイズプレスにおける染色、一般的なディッピング又は表面カラープロセスにおいて用いることができる。紙の染色及び印刷は、公知の方法に

50

より実施される。

【0022】

染色物及び印刷物、並びに特に紙の上で得られるものは、良好な堅牢特性を示す。

特に、染色された若しくは印刷された紙、又は紙系製品が、媒体内で又は深いシェードで製造された場合に、排水の値が非常に良好である。

【0023】

式(I)の化合物を、染色調製物に転化させることができる。安定な液体、好ましくは水性液体又は固体(粒状化又は粉末形態)染色調製物を、一般的な公知の様式において得ることができる。有利には、好適な液体染色調製を、好適な溶媒、例えば、鉱酸又は有機酸、例えば、塩酸、硫酸、リン酸、蟻酸、酢酸、乳酸、グリコール酸、クエン酸及びメタンスルホン酸、又はそれら好適な溶媒の混合物内に上記染料を溶解させることにより行うことができる。さらに、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ウレア、グリコール及びそれらのエーテル、デキストリン又はホウ酸のソルビット(sorbit)との付加生成物を、所望により助剤、例えば、安定化剤を添加して、水と共に用いることができる。上記調製物を、例えば、フランス国特許第1572030号明細書(米国特許第4023924号明細書)に記載されるように得ることができる。

10

【0024】

式(I)の化合物(対応する塩形態)は、特に冷水への良好な溶解性を有する。それらの高い直接性のために、本発明の化合物は、実際には定量的に消費され、そして良好な付着力を示す。乾燥粉末又は粒状物のどちらかとしてあらかじめ溶解させることなく、明度又はカラーの収量を下げることなく、式(I)の化合物(対応する塩形態)を、直接ストックに添加することができる。式(I)の化合物(対応する塩形態)をまた、収率の損失なく、軟水内で用いることができる。式(I)の化合物(対応する塩形態)は、紙に適用された場合に斑点を付けず、紙に両面染色を与えるように傾斜せず、そして実際には、充填剤又はpH変動に敏感ではない。式(I)の化合物(対応する塩形態)は、pH3~10の範囲内における広いpH範囲にわたり作動する。サイズ紙又はアンサイズペーパーを製造する場合、排水は、本質的に無色である。環境の視点からきわめて重要であるこの特徴は、同様の公知の染料と比較して、顕著な改良を示す。サイズ紙の染色は、相当するアンサイズペーパー染色と比較して、強度を減少させない。

20

【0025】

本発明に従う化合物を用いて製造した紙染色物又は印刷物は、くっきり且つ鮮明であり、そして良好な耐光性を有する。長期間光に暴露すると、染色物のシェードが、トーン・イン・トーン(tone in tone)で薄れる。それらは、非常に良好な湿潤堅牢特性：水、ミルク、果汁、甘みがあるミネラルウォーター、トニックウォーター、石けん及び塩化ナトリウム溶液、小便等に対する堅牢度を有する。さらに、それらは、良好なアルコール堅牢特性を有する。湿潤堅牢特性は、同様の特性を示す公知の染料と比較して改良されている。それらは、両面性に対する傾向を示さない。

30

【0026】

本発明の化合物で染色された又は印刷された紙を、酸化的に又は還元的にのどちらでも漂白することができ、本特色は、古紙及び古紙製品のリサイクルに重要である。

40

【0027】

良好な堅牢特性を有する染色物が得られる本発明の化合物をまた、木材パルプを含む紙を染色するために用いることができる。さらに、それらを、公知の方法に従って、コート紙を製造するために用いることができる。好ましくは、コーティングの際に、ワンサイドコート紙を得るために、好適な充填剤、例えば、カオリンを用いる。

【0028】

本発明の化合物はまた、他の染料、例えば、他のカチオン性又はアニオン性染料と組み合わせる場合に好適である。他の市販の染料との混合物内の染料として用いる場合に、本発明の化合物の相溶性を、従来法に従って測定することができる。そのようにして得られた染色物は、良好な堅牢特性を有する。

50

【 0 0 2 9 】

本発明は、上記基材を染色又は印刷するための、本発明の化合物の使用をさらに提供する。

本発明は、本発明の化合物で染色又は印刷された基材をさらに提供する。上記基材を、上述の基材から選択することができる。好ましい基材は、セルロース含有基材、例えば、綿又は紙又は紙系製品である。

【 0 0 3 0 】

本発明の染料調製物をまた、木材を染色又は色合いづけるために用いることができる。上記木材は、例えば、パウル、皿、玩具、また固体スラット及びビームの形態並びにシェーピング、チップ又はチップボードの形態の製品であることができる。家具であるような、建築物の一部を、同様に、本発明の染料調製物を用いて処理することができる。本発明の液体染料調製物の適用を、木材又はベニヤ内の色差を等しくするためではなく、木材又はベニヤのカラーを完全に変えるために利用することができる。本発明の液体染料調製物を、水性染色液（この場合には、水が主要な溶媒である）として、アルコール性水性染色液（すなわち、溶媒は、アルコール - 水混合物である）として、又は有機溶媒含有染色液（約 30 ~ 95 % の有機溶媒；上記染色液はまた、水希釈性であってもよい）として利用することができる。

10

【 実施例 】

【 0 0 3 1 】

次の例は、本発明を具体的に説明するようにはたらく。下記例において、別途示されない限り、全ての部及び全ての % は、重量又は体積により、そして与えられる温度は、摂氏温度である。

20

ここで、本発明を、次の例により具体的に説明し、そこでは、全ての部は重量部であり、そして全ての温度は、摂氏温度である。

【 0 0 3 2 】

[例 1 : (方法 A)]

106 g のベンズアルデヒド、400 g の o - アニシジン、450 g の塩酸（約 30 % ）及び 800 mL の水を、140 °C で 6 時間、オートクレーブ内で加熱した。

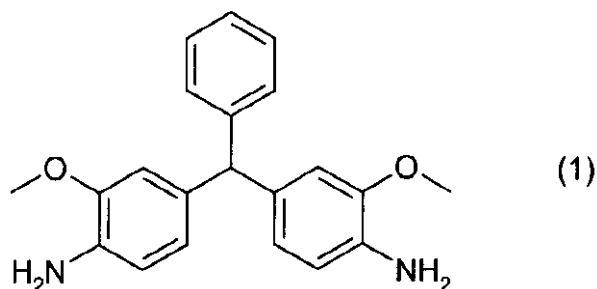
【 0 0 3 3 】

反応混合物を、1 kg の氷及び 500 g 水酸化ナトリウム溶液（30 % ）上に注いだ。有機層を分離し、そして過剰量の o - アニシジンを、トルエンを用いて分離した。残差を、トルエンから再結晶化させ、そしてプレスケーキを、冷アルコールで洗浄した。式（1）の化合物を得た；収率：41 % 。

30

【 0 0 3 4 】

【 化 8 】



40

ビス-(3-メトキシ-4-アミノフェニル)-フェニルメタン

50

【 0 0 3 5 】

[例 2 : (方法 B)]

780 g (6 モル) のアニリン塩酸塩を、220 において、窒素下で、1, 5 - 1 反応容器内で溶解させ、そして100 g (1 モル) の2 - エチルブチルアルデヒドをそこにゆっくり添加し、4時間の一定時間にわたり撹拌した。

還流のために、初めに約200 ~ 185 から溶融物の温度が下がった。温度を、185 で1時間保ち、そして熱溶融液を、1, 6 kg の氷及び1, 05 kg の水酸化ナトリウム溶液 (30 %) の混合物上に注いだ。

【 0 0 3 6 】

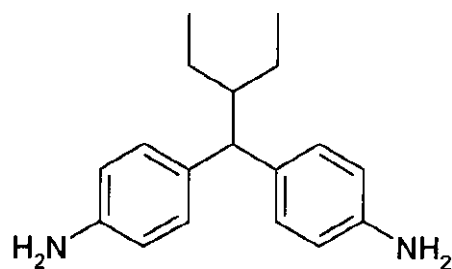
有機層を分離し、そして脱塩水で洗浄した (無塩) 。過剰量のアニリンを、水蒸気蒸留法により抽出した。

10

残差、約180 g を、トルエンから再結晶化させ、そしてプレスケーキを冷エタノールで洗浄した。式 (2) の化合物を得た ; 収率 : 48 %

【 0 0 3 7 】

【 化 9 】



(2)

20

1, 1-ビス-(4-アミノフェニル)-2-エチル-ブタン

30

【 0 0 3 8 】

【表 1】

〔表 1 : アルデヒドを用いてスタートするアミンの合成〕














番号		R ⁵	R ⁶
3		H	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃

20

【 0 0 3 9 】

【表 2】

4		H	$\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
5		H	$\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$
6		H	$\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
7		H	$(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$
8		H	$(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$
9		H	$\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$
10		H	$(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$
11		H	$(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$
12		H	$(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$
13		H	$\text{CH}_2\text{-Ph}$
14		H	Ph











10

20

30

40

【表 3】

15		H	4- Ph-CH ₃
16		H	4- Ph-CH(CH ₃) ₂
17		H	4- Ph-t-Bu
18		H	4- Ph-OCH ₃
19		H	4- Ph-OCH ₂ CH ₃
20		H	CH ₂ CH(CH ₃) ₂
21		H	CH(CH ₂ CH ₃) ₂
22		H	フェニル
23		H	4- Ph-CH ₃
24		H	4- Ph-OCH ₃

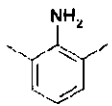
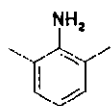
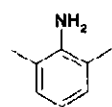
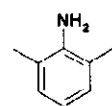
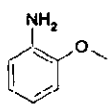
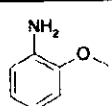
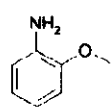
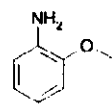
10

20

30

40

【表 4】

25		H	$\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$
26		H	フェニル
27		H	4- Ph-CH ₃
28		H	4- Ph-OCH ₃
29		H	$\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$
30		H	$\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$
31		H	4- Ph-CH ₃
32		H	4- Ph-OCH ₃

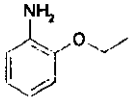
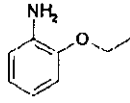
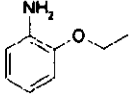
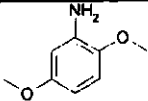
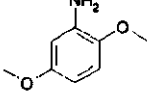
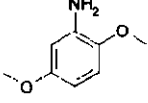
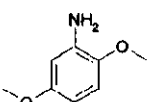
10

20

30

40

【表 5】

33		H	$\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$
34		H	$\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$
35		H	フェニル
36		H	$\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$
37		H	$\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$
38		H	フェニル
39		H	4- Ph-OCH ₃

10

20

30

40

【0043】

[例40：(方法A)]

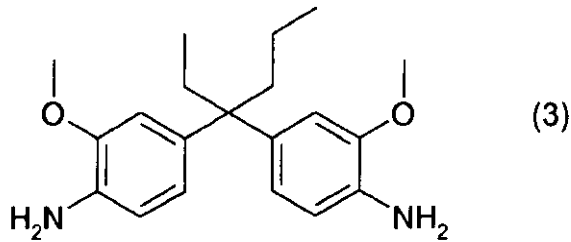
101 gのエチル - プロピルケトン、500 gのo - アニシジン、500 gの塩酸(約30%)及び1000 mLの水を、140 で6時間、オートクレーブ内で加熱した。

【0044】

反応混合物を、1 kgの氷及び500 g水酸化ナトリウム溶液(30%)上に注いだ。有機層を分離し、そして過剰量のo - アニシジンを、トルエンを用いて分離した。残差を、トルエンから再結晶化させ、そしてプレスケーキを、冷アルコールで洗浄した。式(3)の化合物を得た；収率：33%。

【0045】

【化 1 0】



10

3,3-ビス-(3-メトキシ-4-アミノフェニル)-ヘキサン

【0046】

[例41：(方法B)]

780 g (6 モル) のアニリン塩酸塩を、220 において、窒素下で、1 - 1 反応容器内で溶解させ、そして86 g (1 モル) の3 - ペンタノンをそこにゆっくり添加し、3 ~ 4 時間の一定時間にわたり攪拌した。

20

【0047】

還流のために、初めに約200 ~ 185 から溶融物の温度が下がった。温度を、185 で1時間保ち、そして熱溶融液を、1,6 kg の氷及び1,05 kg の水酸化ナトリウム溶液(30%)の混合物上に注いだ。

【0048】

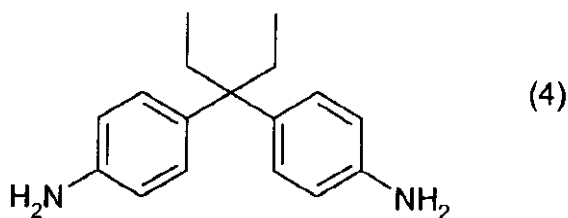
有機層を分離し、そして脱塩水で洗浄した(無塩)。過剰量のアニリンを、水蒸気蒸留法により抽出した。

残差、約160 g を、トルエンから再結晶化させ、そしてプレスケーキを冷エタノールで洗浄した。式(4)の化合物を得た；収率：52%

【0049】

30

【化 1 1】



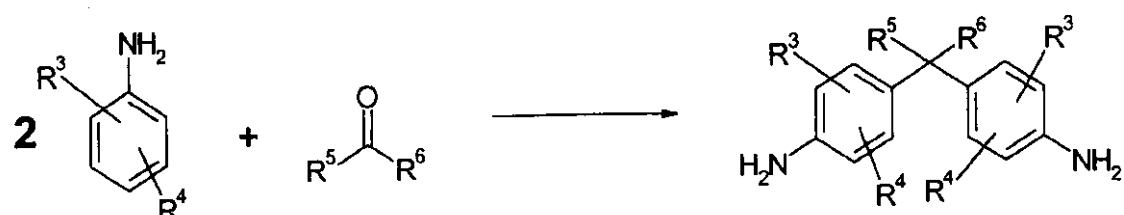
40

3,3-ビス-(4-アミノフェニル)-ペンタン

【0050】

【表 6】

〔表 2 : ケトンを用いてスタートするジアミンの合成〕



10

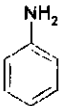
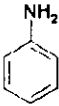
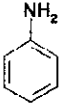
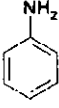
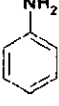
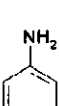
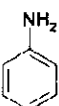
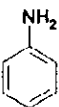
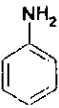
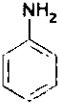
番号		R ⁵	R ⁶
42		CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₃
43		CH ₃	CH(CH ₃) ₂
44		CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃
45		CH ₃	CH ₂ CH(CH ₃) ₂
46		CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃
47		CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH(CH ₃) ₂

20

30

40

【表 7】

48		CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃
49		CH ₃	CH ₂ Ph
50		CH ₃	CH ₂ CH ₂ Ph
51		CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₃
52		CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃
53		CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃
54		CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃
55		CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH(CH ₃) ₂
56		CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ CH ₃
57		CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₃

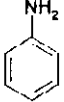
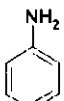
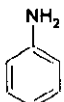
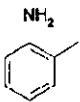
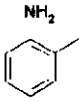
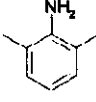
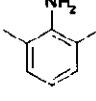
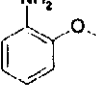
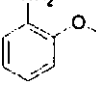
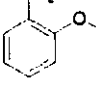
10

20

30

40

【表 8】

58		$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
59		$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
60		$\text{CHCH}_2(\text{CH}_3)_2$	$\text{CHCH}_2(\text{CH}_3)_2$
61		CH_2CH_3	CH_2CH_3
62		CH_2CH_3	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
63		CH_2CH_3	CH_2CH_3
64		CH_2CH_3	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
65		CH_3	$\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
66		CH_2CH_3	CH_2CH_3
67		CH_2CH_3	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$

【0053】

[例68]

公知の方法に従って、0～5 において、200部の水及び60部の塩酸（約30%）内で、26.8部（0.1モル）の1,1-ビス-（4-アミノフェニル）-2-エチル-ブタン（ブリッジ例2）を、13.8部（0.2モル）の亜硝酸ナトリウムを用いてテトラアゾ化した（tetrazotise）。

10

20

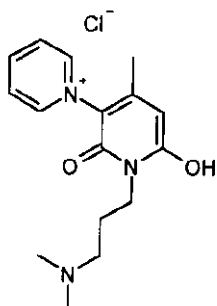
30

40

50

水 2 5 0 部に溶解した次の式：

【化 1 2】



10

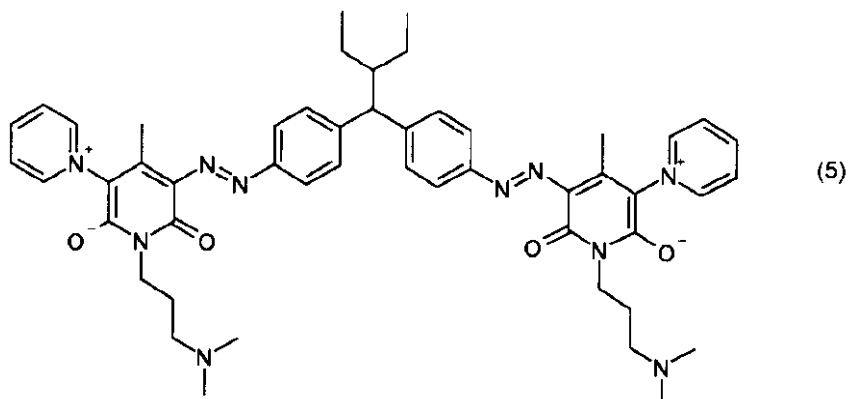
の化合物 6 4 . 4 部 (0 . 2 モル) を、氷冷したテトラアゾ化溶液に 3 0 分にわたり添加した。

3 0 % N a O H 溶液の添加により、p H が 3 ~ 4 . 5 になり、式 (5) の染料が生じ、そして当該染料は、溶液内にあった。max = 4 5 9 n m .

【 0 0 5 4 】

20

【化 1 3】



30

【 0 0 5 5 】

上記染料を、減圧下で濃縮するか、又はアセトン / アルコール内で沈殿させることにより単離することができる。しかし、反応混合物を、上記生成物を単離することなく染色のために直接用いることができる。驚くべきことに、式 (5) の染料は、水への非常に高い溶解性を有し、そして非常に良好な堅牢特性を有するイエローの染色を与える。

40

【 0 0 5 6 】

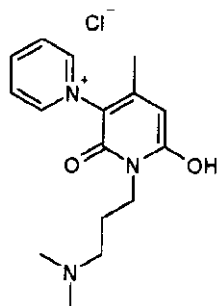
[例 6 9]

公知の方法に従って、0 ~ 5 において、2 0 0 部の水及び 6 0 部の塩酸 (約 3 0 %) 内で、3 3 , 4 部 (0 , 1 モル) のビス - (3 - メトキシ - 4 - アミノフェニル) - フェニルメタン (ブリッジ例 1) を、1 3 . 8 部 (0 , 2 モル) の亜硝酸ナトリウムを用いてテトラアゾ化した。

【 0 0 5 7 】

水 2 5 0 部に溶解した次の式：

【化 1 4】



10

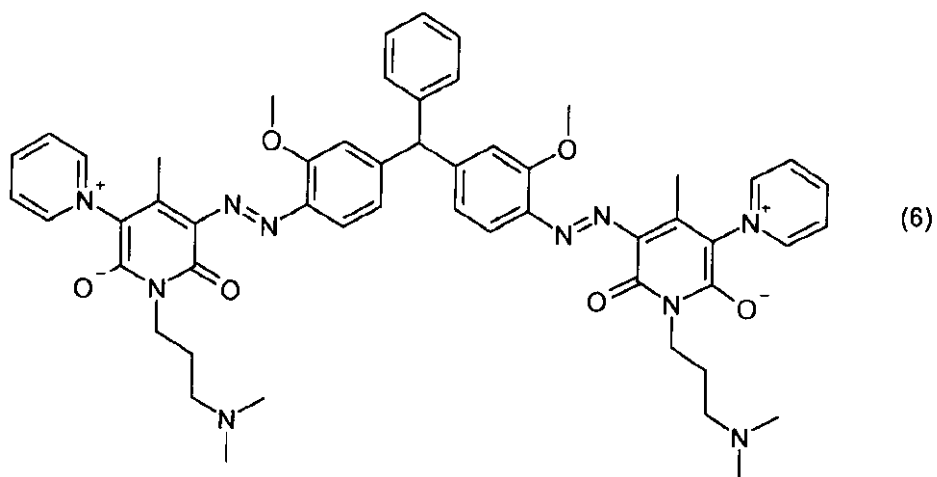
の化合物 64 . 4 部 (0 . 2 モル) を、氷冷したテトラアゾ化溶液に、30 分にわたり添加した。

30 % NaOH 溶液の添加により、pH が 3 ~ 4 . 5 になり、式 (6) の染料が生じ、そして当該染料は、溶液内にあった。 $\text{max} = 475 \text{ nm}$.

【 0 0 5 8 】

【化 1 5】

20



30

【 0 0 5 9 】

上記染料を、減圧下で濃縮するか、又はアセトン / アルコール内で沈殿させることにより単離することができる。しかし、反応混合物を、上記生成物を単離することなく染色のために直接用いることができる。式 (6) の染料は、水への非常に高い溶解性を有し、そして驚くべきことに、非常に良好な堅牢特性を有するイエローの染色を与える。

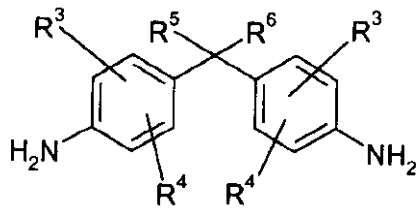
40

【 0 0 6 0 】

[表 3 : 表 1 からジアミンを用いた染料の合成]

表 3 に示される次の化合物を、次のジアミン :

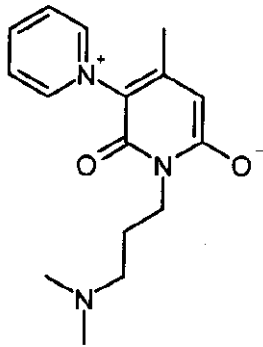
【化 1 6】



10

のジアゾ成分を用い、そして次のカップリング成分：

【化 1 7】



20

と反応させることにより、例 6 8 又は例 6 9 に従って合成した。

max (ラムダマックス) を nm (ナノメートル； 1 % 酢酸溶液内で測定) で示す。

【 0 0 6 1】

【表 9】

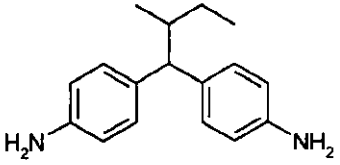
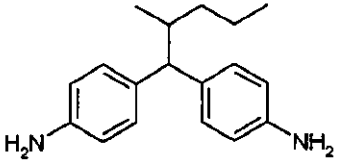
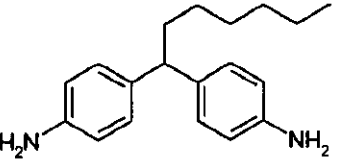
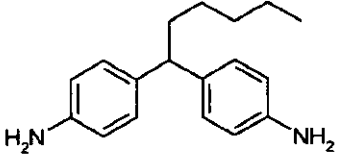
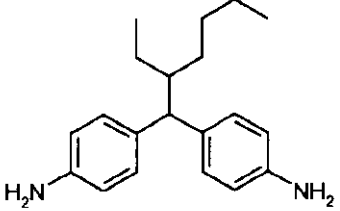
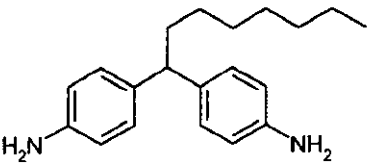
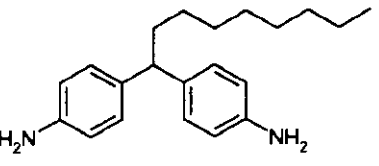
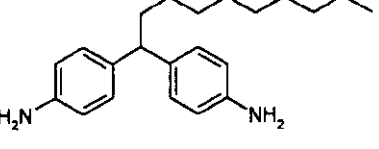
30

染料 番号	ジアミン	ブリッジ 番号	λ_{\max}
70		3	445
71		4	447

40

【 0 0 6 2】

【表 10】

72		5	450
73		6	448
74		7	449
75		8	446
76		9	452
77		10	449
78		11	449
79		12	451

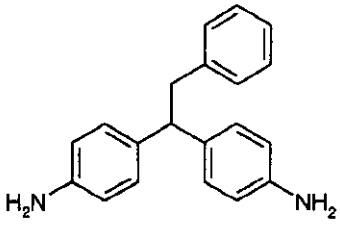
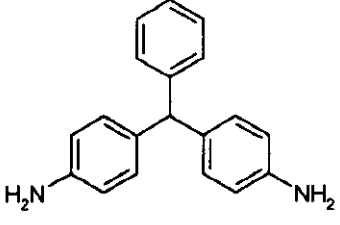
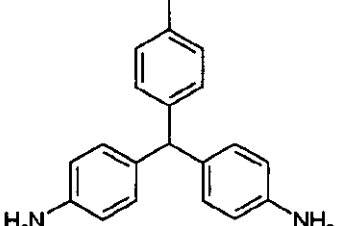
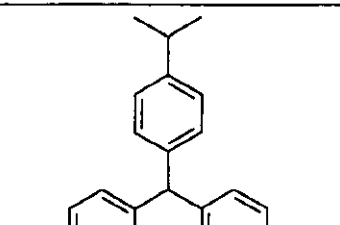
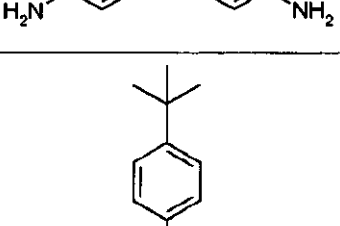
10

20

30

40

【表 1 1】

80		13	451
81		14	448
82		15	458
83		16	454
84		17	456

10

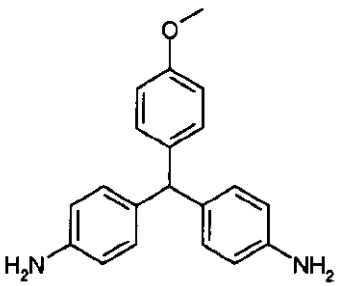
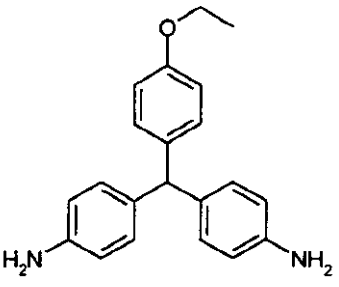
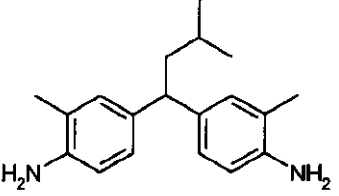
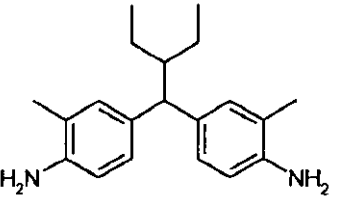
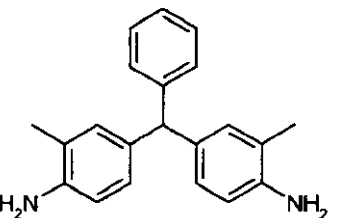
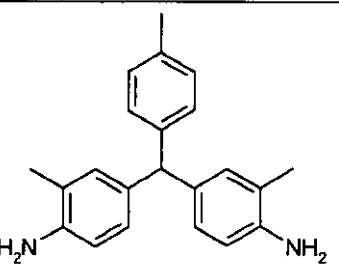
20

30

40

【 0 0 6 4 】

【表 1 2】

85		18	449
86		19	453
87		20	458
88		21	456
89		22	459
90		23	455

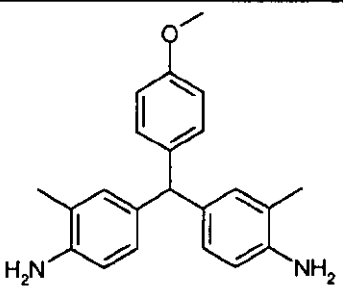
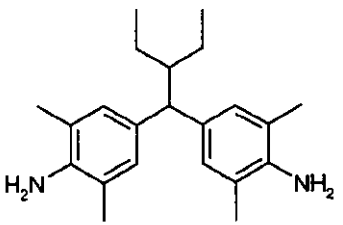
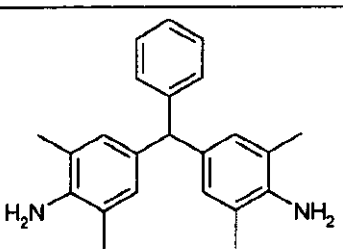
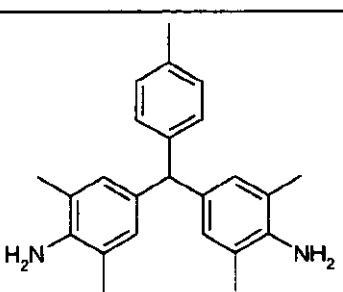
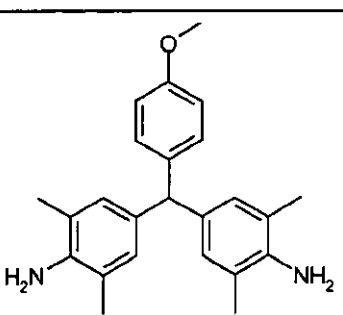
10

20

30

40

【表 1 3】

91		24	458
92		25	444
93		26	445
94		27	446
95		28	445

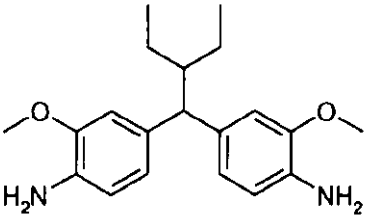
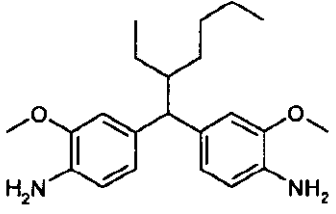
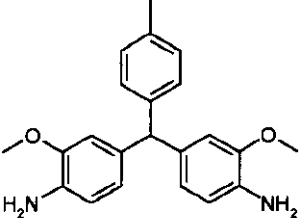
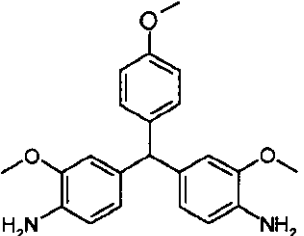
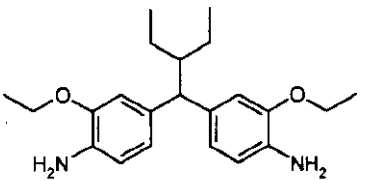
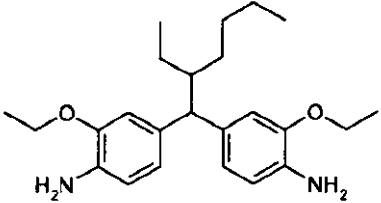
10

20

30

40

【表 1 4】

96		29	476
97		30	475
98		31	472
99		32	474
100		33	485
101		34	479

10

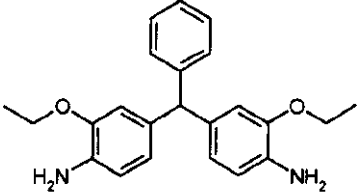
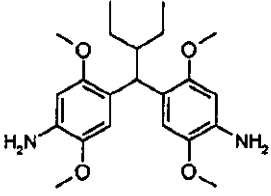
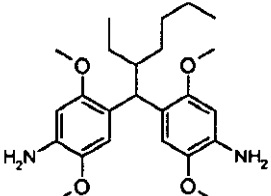
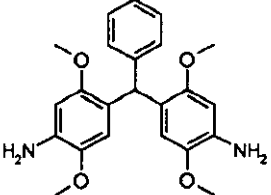
20

30

40

【 0 0 6 7 】

【表 1 5】

102		35	480
103		36	500
104		37	501
105		38	498

10

20

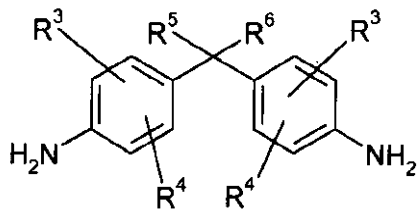
【 0 0 6 8 】

30

[表 4 : 表 1 からジアミンを用いた染料の合成]

表 4 に示される次の化合物を、次のジアミン：

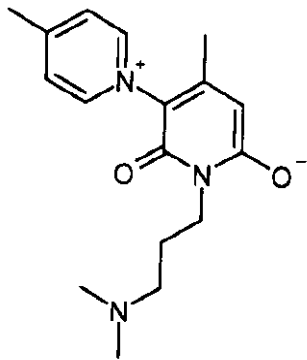
【化 1 8】



40

のジアゾ成分を用い、そして次のカップリング成分：

【化 1 9】



10

と反応させることにより、例 6 8 又は例 6 9 に従って合成した。

max (ラムダマックス) を nm (ナノメートル; 1 % 酢酸溶液内で測定) で示す。

【 0 0 6 9】

【表 1 6】

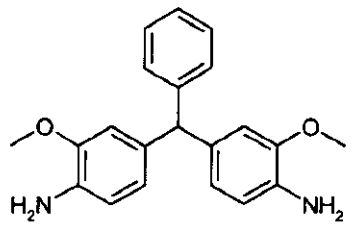
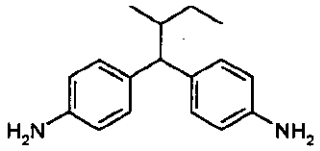
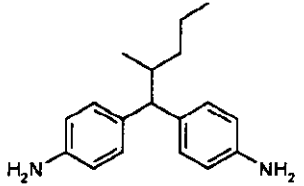
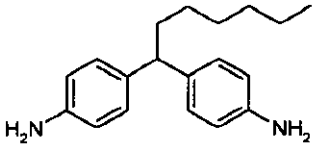
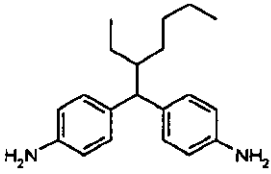
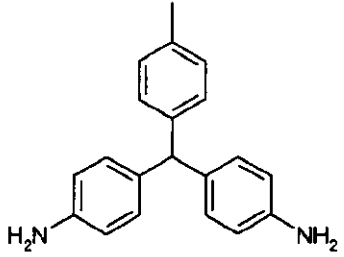
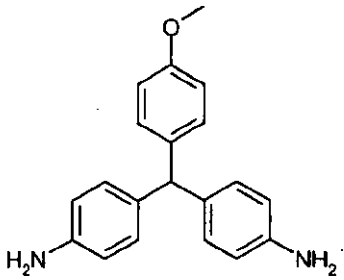
20

染料 番号	ジアミン	ブリッジ 番号	λ max
106		2	457

30

【 0 0 7 0】

【表 17】

107		1	472
108		5	446
109		6	447
110		7	446
111		9	449
112		15	452
113		18	450

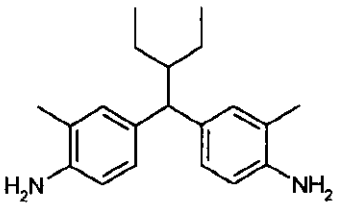
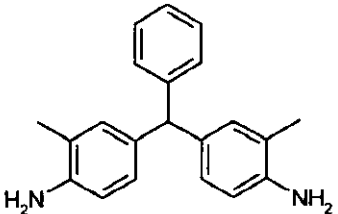
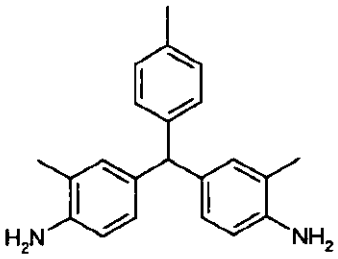
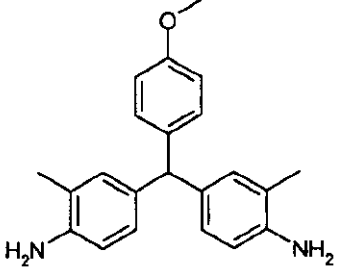
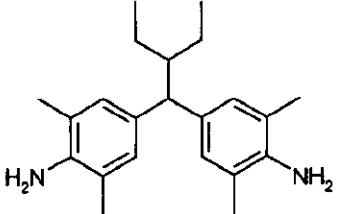
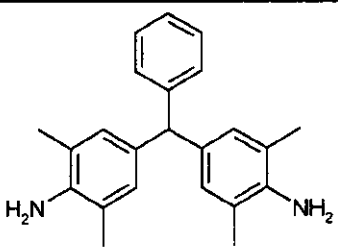
10

20

30

40

【表 1 8】

114		21	458
115		22	459
116		23	461
117		24	460
118		25	443
119		26	442

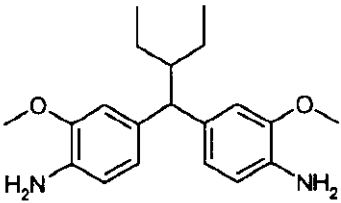
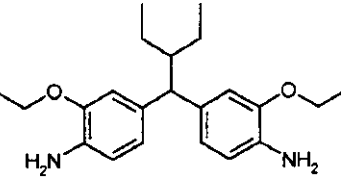
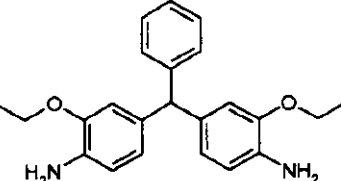
10

20

30

40

【表 19】

120		29	475
121		33	476
122		35	472

10

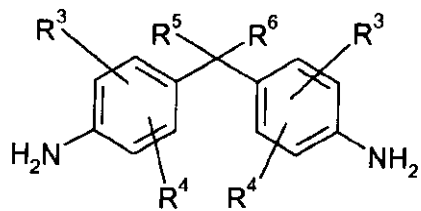
20

【0073】

[表5：表2からのジアミンを用いた染料の合成]

表5に示される次の化合物を、次のジアミン：

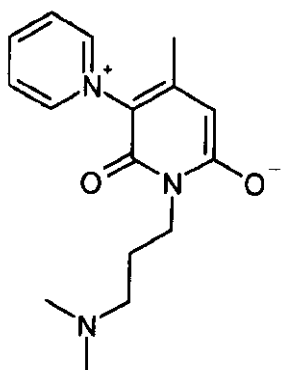
【化20】



30

のジアゾ成分を用い、そして次のカップリング成分：

【化 2 1】



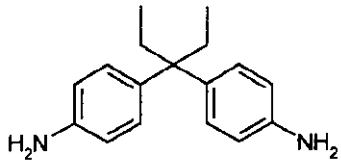
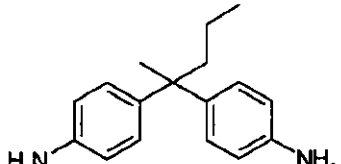
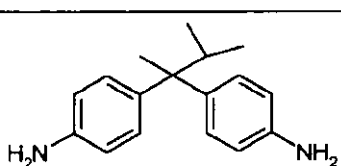
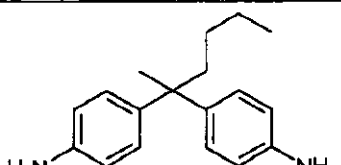
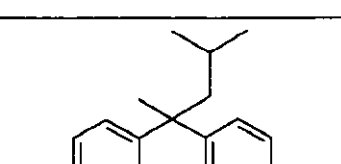
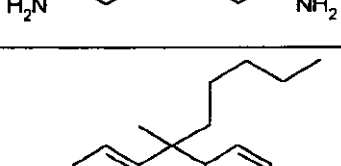
10

と反応させることにより、例 6 8 又は例 6 9 に従って合成した。

max (ラムダマックス) を nm (ナノメートル; 1 % 酢酸溶液内で測定) で示す。

【 0 0 7 4 】

【表 20】

染料 番号	ジアミン	ブリッジ 番号	λ_{\max}
123		41	459
124		42	450
125		43	448
126		44	441
127		45	443
128		46	447

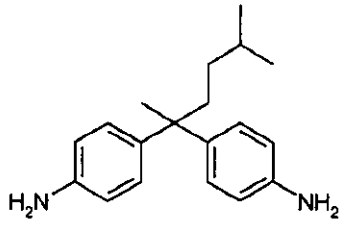
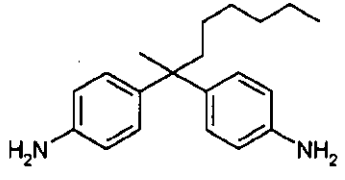
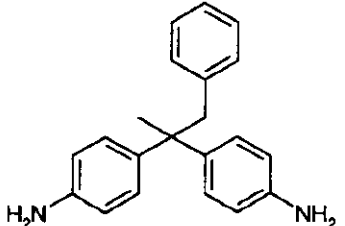
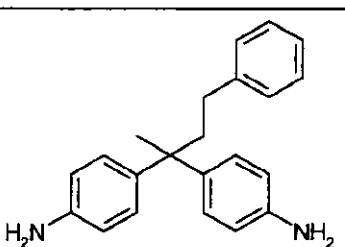
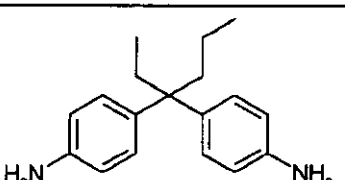
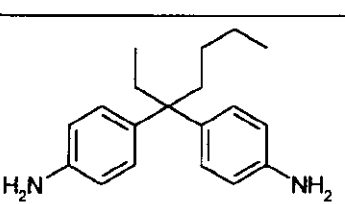
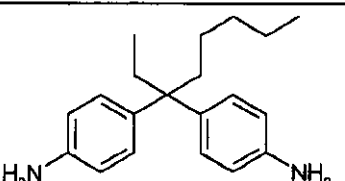
10

20

30

40

【表 2 1】

129		47	444
130		48	445
131		49	445
132		50	446
133		51	440
134		52	440
135		53	439

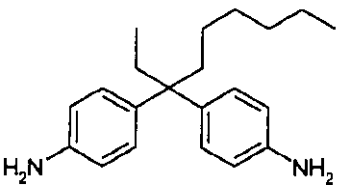
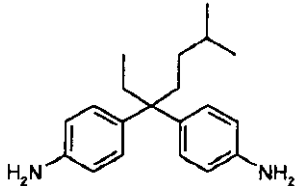
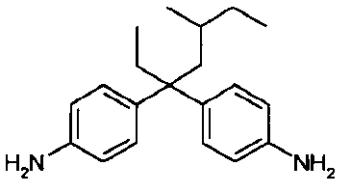
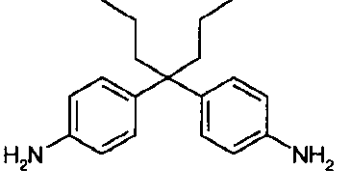
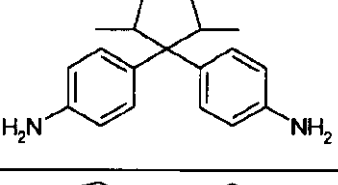
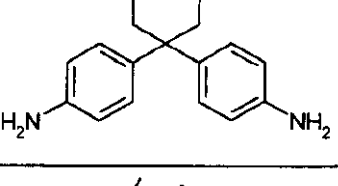
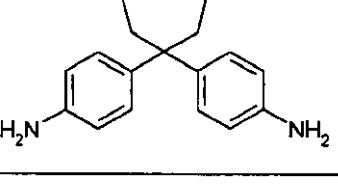
10

20

30

40

【表 2 2】

136		54	438
137		55	434
138		56	440
139		57	443
140		58	441
141		59	439
142		60	442

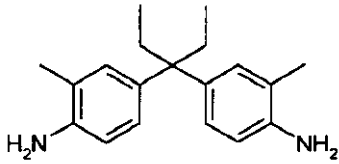
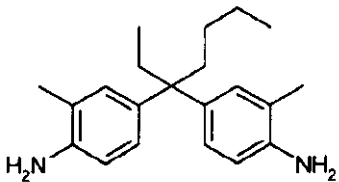
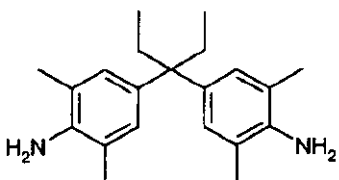
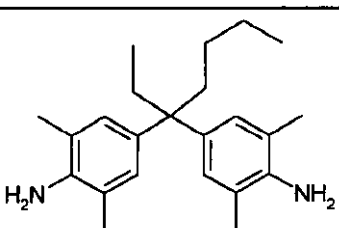
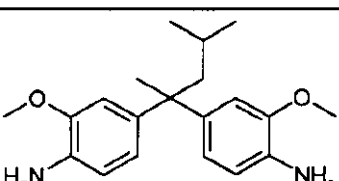
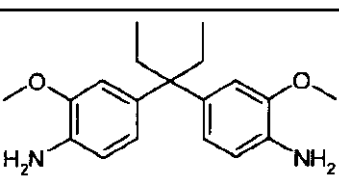
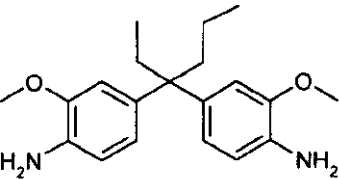
10

20

30

40

【表 2 3】

143		61	453
144		62	452
145		63	454
146		64	452
147		65	473
148		66	475
149		40	472

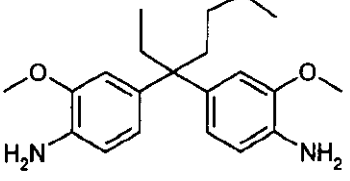
10

20

30

40

【表 2 4】

150		67	475
-----	---	----	-----

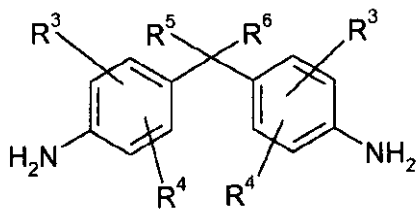
10

【0079】

[表6：表2からのジアミンを用いた染料の合成]

表6に示される次の化合物を、次のジアミン：

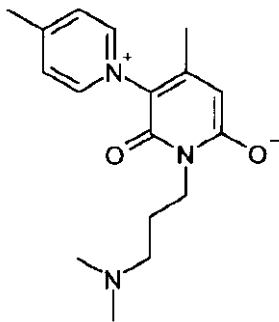
【化22】



20

のジアゾ成分を用い、そして次のカップリング成分：

【化23】



30

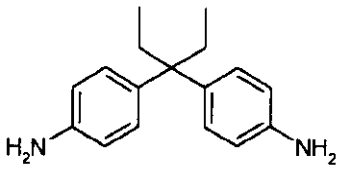
と反応させることにより、例68又は例69に従って合成した。

max (ラムダマックス) を nm (ナノメートル；1%酢酸溶液内で測定) で示す。

【0080】

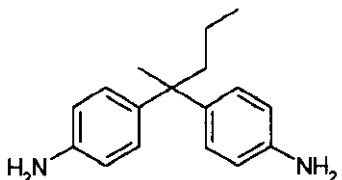
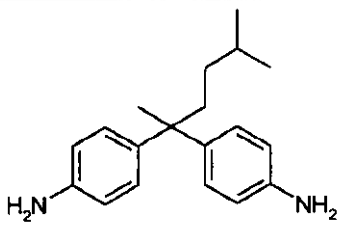
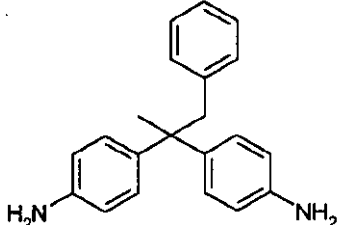
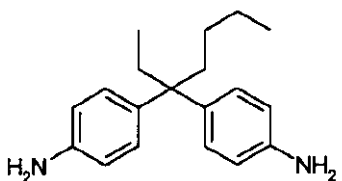
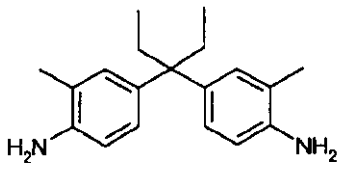
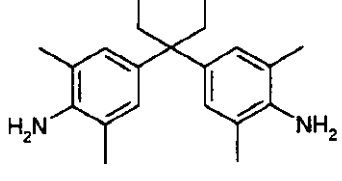
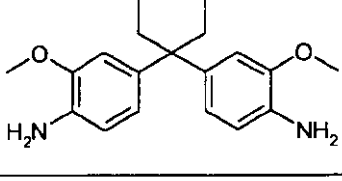
40

【表 2 5】

染料 番号	ジアミン	ブリッジ 番号	λ max
151		41	446

【 0 0 8 1 】

【表 2 6】

152		42	441
153		47	446
154		49	445
155		52	441
156		61	460
157		63	455
158		66	472

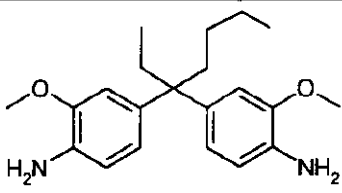
10

20

30

40

【表 27】

159		67	475
-----	---	----	-----

10

【0083】

[適用例 A]

松材から得られ、化学漂白されたスルファイトセルロース70部と、カンバ材から得られ、化学的に漂白されたセルロース30部とを、Hollander内の水2000部の中で叩解させた。例68の染料0.2部を、このパルプ内に振りかけた。10分間混合した後、このパルプから紙を製造した。この方式において得られた吸収紙は、イエローに染色された。排水は無色であった。

【0084】

[適用例 B]

例68に従う染料粉末0.2部を、温水100部に溶解させ、そして室温に冷却させた。当該溶液を、Hollander内の水2000部の中で粉碎された化学漂白されたスルファイトセルロース100部に添加した。15分後、混合しながら、樹脂サイズ及び硫酸アルミニウムをそれらに添加した。この方式で製造された紙は、イエローの色合いを有し、そして完全な光及び湿潤堅牢度を示した。

20

【0085】

[適用例 C]

アンサイズペーパーの吸収長さを、40～50 において、次の組成；

例68に従う染料0.3部；

でん粉0.5部；及び

水99.0部；

を有する染料溶液に通した。

30

【0086】

過剰量の染料溶液を、2つのローラーにより絞った。紙の乾燥長さは、イエローシェードに染色されていた。

例69～159の染料はまた、適用例A～Cの方法と類似の方法により染色するために用いられうる。得られた紙染色物は、良好な堅牢特性を示した。

【0087】

[適用例 D]

酸付加塩形態における例68の染料0.2部を、40 において、脱塩水4000部に溶解させた。事前湿潤綿テキスタイル基材100部を添加し、そして浴を30分にわたり沸点まで上昇させ、そして1時間、沸騰を保った。染色の際に蒸発した水を連続的に戻した。染色された基材を浴から取り出し、そしてすすぎ及び乾燥の後、良好な光及び湿潤堅牢特性を有するイエローの染色物を得た。上記染料は、実際には完全に繊維上に消費され、そして排水はほとんど無色であった。

40

【0088】

適用例Dに記載されるのと類似の様式において、例69～例159に従う染料を、綿を染色するために用いることができる。

【0089】

[適用例 E]

50

新たになめされ且つ中和されたクロム皮革 100 部を、55 において、水 250 部及び酸付加塩形態における例 68 の染料 0.5 部からなる液体を有する容器内で 30 分間かき混ぜ、次いでスルホン化鯨油に基づくアニオン性脂肪液体 2 部を用いて、30 分間、同一浴内で処理した。次いで、上記皮革を乾燥し、そして通常の方法で調製し、イエローシェードに均一に染色された皮革を得た。

【0090】

適用例 E に記載されるのと同様の様式において、例 69 ~ 例 159 に従う染料を、皮革を染色するために用いることができる。

さらに、低親和性の植物なめし皮革を、公知の方法に従って、本明細書に記載される染料を用いて染色することができる。

【0091】

[適用例 F]

砕木パルプ 60 重量%及び未漂白のスルファイトセルロース 40 重量%から成る、Hollander 内の乾燥パルプに、水を添加し、そしてスラリーを、2.5%をわずかに上回り且つ 40 °SR (°Schopper - Riegler) の叩解度を有する乾燥内容物を得るために叩解させた。次いで、上記スラリーを、水を添加して、2.5%の高密度乾燥含有率に正確に調整した。例 68 に従う染料の 2.5%溶液 5 部を、得られたスラリー 200 部に添加した。混合物を 5 分間攪拌し、そして 2 重量%の樹脂サイズ、次いで 4 重量%の硫酸アルミニウム (乾燥重量に基づく) を添加した後、均一になるまで数分さらに攪拌した。得られたパルプを、約 500 部の水を用いて、700 部の体積まで希釈し、次いで、それを用いてシートフォーマー上で吸引することによりペーパーシートを形成させた。得られたペーパーシートは、イエローであった。

【0092】

適用例 F に記載されるのと類似の方法により、例 69 ~ 例 159 の染料の一つを例 68 の染料の代わりに用いることができる。全てのケースにおいて、古紙は、実質的に低い残余の染料濃度を示した。

【0093】

[適用例 G]

松材から得られ、化学漂白されたスルファイトセルロース 50 重量%と、カンバ材から得られた化学漂白されたスルファイトセルロース 50 重量%とから成る、Hollander 内の乾燥パルプに水を添加し、そしてスラリーを、35 °SR の粉碎度に達するまで粉碎した。次いで、上記スラリーを、水を添加することにより 2.5%の高密度乾燥含有率に調整し、そしてこの懸濁液の pH を 7 に調整した。例 68 に従う染料の 0.5%水性溶液 10 部を、得られたスラリー 200 部に添加し、そして混合物を 5 分間攪拌した。得られたパルプを、水 500 部で希釈し、次いで、それを用いて、シートフォーマー上で吸引してシートを形成させた。そのようにして得られたペーパーシートは、イエローシェードを有していた。

【0094】

適用例 G に記載される方法と類似の方法により、さらに、例 69 ~ 例 159 の染料の一つから成るさらなる染料混合物を用いることができる。全てのケースにおいて、イエローシェードを有するペーパーシートが形成された。

【0095】

[適用例 H]

例 68 に従う染料 12.6 部を、ジエチレングリコール 20.0 部及び脱塩水 67.4 部の攪拌された混合物に、室温で液滴として添加した。得られたインクは、良好な光及び水堅牢特性を示した。適用例 H に記載されるのと類似の様式において、例 69 ~ 例 159 の染料の一つを用いることができる。

【0096】

[適用例 I]

ノルウェー・スプルー (Norway spruce) から構成されるルーフ用バッ

10

20

30

40

50

テン (b a t t e n) と、ビーチウッド (b e e c h w o o d) から構成されるルーフ用バッテンとを、長さ 5 c m のピースにのこぎりで切断し、そして 1 片のスプルス製屋根用バッテンと、1 片のビーチウッド製ルーフ用バッテンとを、例 6 8 に従う反応溶液 (3 0 重量部の水及び 1 重量部の反応溶液、従って、上記染料を単離しない) の希釈溶液に浸漬した。乾燥の際、黄色がかったルーフ用バッテン片が得られた。適用例 I に記載されるのと同様の様式において、例 6 9 ~ 1 5 9 の染料の一つを用いることができる。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP2007/057652

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C09B35/031 C09B35/21 C09B67/22 D21H21/28 C09D11/00		
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) C09B D21H C09D		
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 practical, search terms used) EPO-Internal, CHEM ABS Data, BEILSTEIN Data, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 36 09 590 A1 (SANDOZ AG [DE]) 2 October 1986 (1986-10-02) page 20, lines 15-23; page 4, line 1 - page 11, line 10; claims 1-9	1-9
X	US 5 352 334 A (MOSER HELMUT A [CH] ET AL) 4 October 1994 (1994-10-04) column 20, line 58 - column 22, line 23; claim 1	1-9
X	DE 35 38 517 A1 (SANDOZ AG [DE]) 15 May 1986 (1986-05-15) page 25, lines 5-12; claims 1-9	1-9
X	GB 2 173 210 A (SANDOZ LTD SANDOZ LTD [CH]) 8 October 1986 (1986-10-08) page 9, lines 7-58; claims 1,13-15	1-9
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 document 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 another 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 *Z* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 15 November 2007		Date of mailing of the international search report 22/11/2007
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Tx: 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Cooper, Simon

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2007/057652

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 2 166 752 A (SANDOZ LTD) 14 May 1986 (1986-05-14) page 8, line 59 - page 9, line 57; claim 1 -----	1-9
X	DE 196 29 238 A1 (SANDOZ AG [DE] CLARIANT FINANCE BVI LTD [VG]) 23 January 1997 (1997-01-23) page 5, line 51 - page 6, line 19; claim 1 -----	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2007/057652

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 3609590	A1	02-10-1986	NONE
US 5352334	A	04-10-1994	NONE
DE 3538517	A1	15-05-1986	NONE
GB 2173210	A	08-10-1986	CH 667464 A5 14-10-1988 FR 2579606 A1 03-10-1986 IT 1203759 B 23-02-1989 JP 1935830 C 26-05-1995 JP 6062869 B 17-08-1994 JP 61231056 A 15-10-1986 SE 468392 B 11-01-1993 SE 8601401 A 01-10-1986
GB 2166752	A	14-05-1986	CH 665215 A5 29-04-1988 FR 2572733 A1 09-05-1986 IT 1200139 B 05-01-1989 JP 7116368 B 13-12-1995 JP 61159459 A 19-07-1986 SE 468391 B 11-01-1993 SE 8505247 A 09-05-1986 US 5037964 A 06-08-1991
DE 19629238	A1	23-01-1997	CH 690650 A5 30-11-2000 ES 2142704 A1 16-04-2000 FR 2736921 A1 24-01-1997 GB 2303634 A 26-02-1997 IT RM960518 A1 22-01-1998 JP 9111137 A 28-04-1997 SE 520319 C2 24-06-2003 SE 9602809 A 22-01-1997 US 6140478 A 31-10-2000

フロントページの続き

(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,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MT,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,BH,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KM,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PG,PH,PL,PT,RO,RS,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,SV,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,ZA,ZM,ZW

(74)代理人 100093665

弁理士 蛸谷 厚志

(72)発明者 ハーゼマン, ルートビッヒ

ドイツ連邦共和国, 7 9 3 7 9 ミュルハイム - ニーダーバイラー, ミューレンバッハベーク 4

(72)発明者 レアー, フリードリッヒ

ドイツ連邦共和国, 7 9 5 8 8 エフリンゲン - キルヒェン, エグリンガーシュトラッセ 2 2

(72)発明者 オーバーホルツァー, マルティン

スイス国, ツェーハー - 4 1 0 8 ビッターズビル, イム ボーナッカー 3 7

(72)発明者 シェーネ, ハイドルン

ドイツ連邦共和国, 7 9 5 8 8 エフリンゲン - キルヒェン, キルヒガーセ 4

F ターム(参考) 4C055 AA12 BA03 BA42 CA03 CA50 CA54 CB17 DA06

4J039 BA23 BC11 BC41 BE02 BE12 CA03 EA35 EA38 EA46 GA24