

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7681368号

(P7681368)

(45)発行日 令和7年5月22日(2025.5.22)

(24)登録日 令和7年5月14日(2025.5.14)

(51)国際特許分類

F I

C 0 9 B 29/42 (2006.01)

C 0 9 B 29/42

A C S P

D 0 6 P 1/04 (2006.01)

D 0 6 P 1/04

D 0 6 P 1/94 (2006.01)

D 0 6 P 1/94

D 0 6 P 3/79 (2006.01)

D 0 6 P 3/79

B

C 0 7 D 213/76 (2006.01)

C 0 7 D 213/76

請求項の数 32 (全72頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2024-532575(P2024-532575)

(86)(22)出願日 令和5年12月8日(2023.12.8)

(86)国際出願番号 PCT/JP2023/043952

(87)国際公開番号 WO2024/122628

(87)国際公開日 令和6年6月13日(2024.6.13)

審査請求日 令和6年7月23日(2024.7.23)

(31)優先権主張番号 特願2022-196594(P2022-196594)

(32)優先日 令和4年12月8日(2022.12.8)

(33)優先権主張国・地域又は機関

日本国(JP)

早期審査対象出願

(73)特許権者 000158817

紀和化学工業株式会社

和歌山県和歌山市南田辺丁3番地

(74)代理人 110000040

弁理士法人池内アンドパートナーズ

(72)発明者 松本 敏昭

和歌山市雄松町6丁目2-4 紀和化学工

業株式会社 雄松工場内

(72)発明者 小林 樹

和歌山市雄松町6丁目2-4 紀和化学工

業株式会社 雄松工場内

(72)発明者 杉村 亮治

和歌山市雄松町6丁目15-4 紀和化

学工業株式会社 雄松研究所内

審査官 井上 明子

最終頁に続く

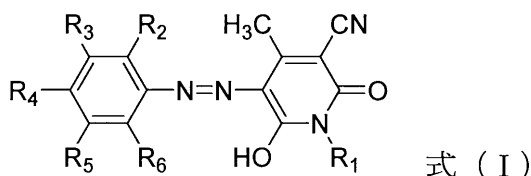
(54)【発明の名称】 超臨界二酸化炭素を用いてポリオレフィン繊維を染色するための染料

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式(I)の化合物を含む、超臨界二酸化炭素を用いてポリオレフィン繊維を染色するための染料(ただし、前記ポリオレフィン繊維がポリエチレン繊維であり、 R_1 が炭素数12のアルキル基を表し、 R_2 、 R_3 、 R_5 、および R_6 が水素原子を表し、 R_4 が炭素数4のアルキル基を表す化合物を除く。)

【化77】



[式(I)中、

 R_1 は、炭素数8乃至14のアルキル基を表し、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、および R_6 はそれぞれ独立して、水素原子、炭素数1乃至8のアルキル基、および炭素数1乃至4のアルコキシ基からなる群より選択される一つを表す。]

【請求項2】

式(I)の化合物として、 R_1 が炭素数8のアルキル基を表し、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、および R_6 が全て水素原子を表す化合物を除く、

請求項 1 に記載の染料。

【請求項 3】

前記式 (I) 中、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、および R_6 が、それぞれ独立して、水素原子、炭素数 1 乃至 8 のアルキル基及び炭素数 4 のアルコキシ基からなる群より選択される一つである、請求項 1 に記載の染料。

【請求項 4】

前記式 (I) 中、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、および R_6 が、それぞれ独立して、水素原子、炭素数 1 乃至 4 のアルキル基及び炭素数 1 乃至 4 のアルコキシ基からなる群より選択される一つである、請求項 1 に記載の染料。

【請求項 5】

前記式 (I) 中、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、および R_6 が、それぞれ独立して、水素原子及び炭素数 1 乃至 8 のアルキル基からなる群より選択される一つを表す、請求項 1 に記載の染料。

10

【請求項 6】

前記式 (I) 中、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、および R_6 が、それぞれ独立して、水素原子及び炭素数 1 乃至 4 のアルキル基からなる群より選択される一つを表す、請求項 1 に記載の染料。

【請求項 7】

前記式 (I) 中、 R_1 は、炭素数 9 乃至 14 のアルキル基を表し、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、および R_6 はそれぞれ独立して、水素原子及び炭素数 1 乃至 8 のアルキル基からなる群より選択される一つを表す、請求項 1 に記載の染料。

20

【請求項 8】

前記式 (I) 中、 R_1 は、炭素数 8 乃至 14 のアルキル基を表し、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、および R_6 はそれぞれ独立して、水素原子、炭素数 1 乃至 8 のアルキル基、及び炭素数 1 乃至 4 のアルコキシ基からなる群より選択され、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、および R_6 の少なくとも一つが炭素数 1 乃至 4 のアルコキシ基である、請求項 1 に記載の染料。

【請求項 9】

前記式 (I) 中、 R_1 は、炭素数 8 乃至 12 のアルキル基を表し、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、および R_6 はそれぞれ独立して、水素原子、炭素数 1 乃至 8 のアルキル基、及び炭素数 1 乃至 4 のアルコキシ基からなる群より選択され、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、および R_6 の少なくとも一つが炭素数 1 乃至 4 のアルコキシ基である、請求項 1 に記載の染料。

30

【請求項 10】

前記式 (I) 中、 R_1 は、炭素数 8 乃至 10 のアルキル基を表し、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、および R_6 はそれぞれ独立して、水素原子、炭素数 1 乃至 8 のアルキル基、及び炭素数 1 乃至 4 のアルコキシ基からなる群より選択され、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、および R_6 の少なくとも一つが炭素数 1 乃至 4 のアルコキシ基である、請求項 1 に記載の染料。

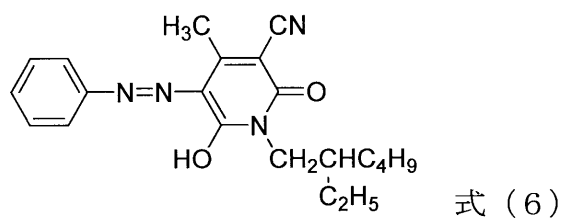
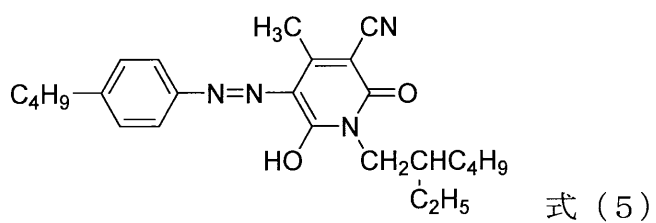
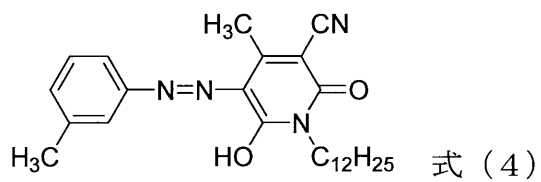
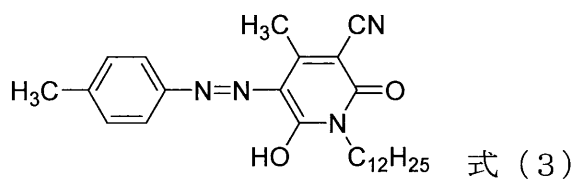
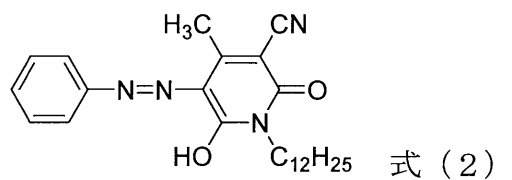
40

【請求項 11】

式 (I) の化合物が、下記式 (2) ~ (18) で表される化合物から選択される請求項 1 に記載の染料。

50

【化 7 8】



10

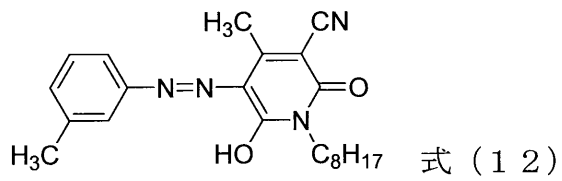
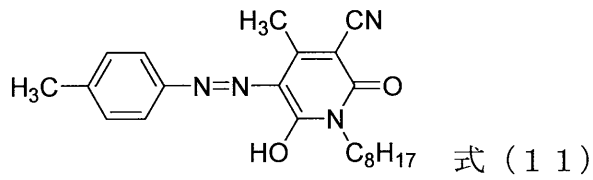
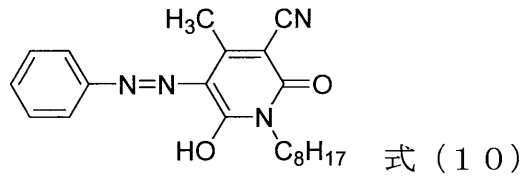
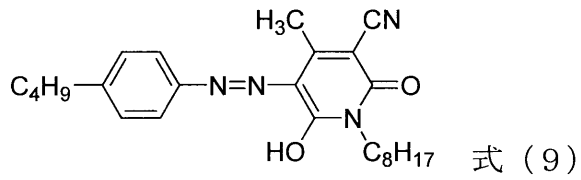
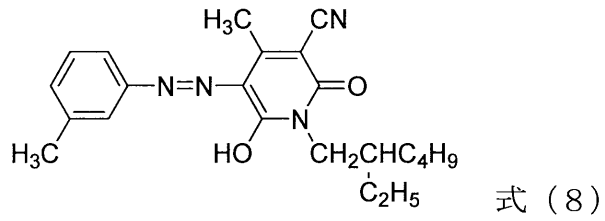
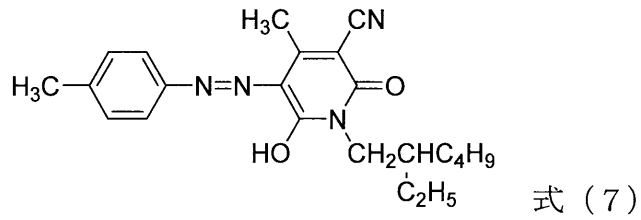
20

30

40

50

【化 7 9】



10

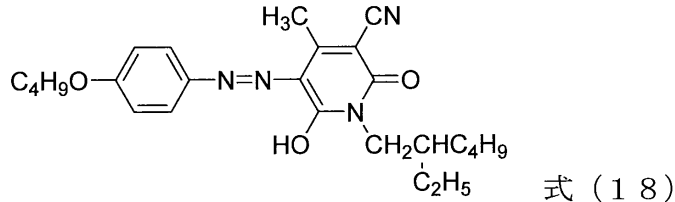
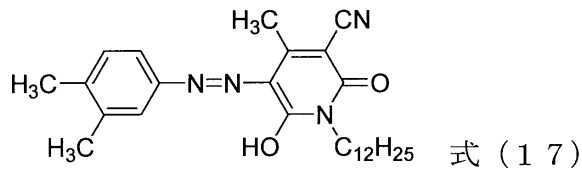
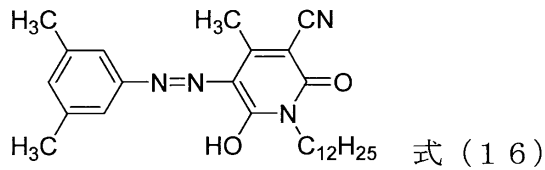
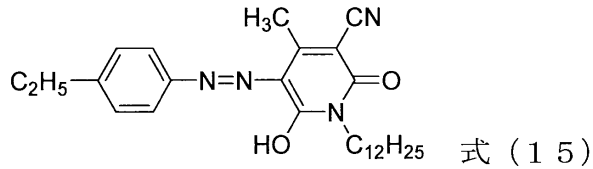
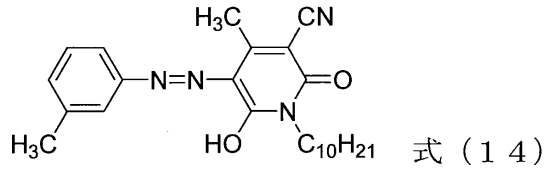
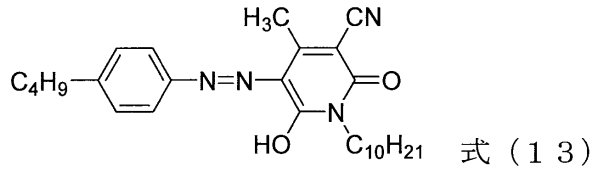
20

30

40

50

【化 8 0】



10

20

30

【請求項 1 2】

超臨界二酸化炭素を用いたポリオレフィン繊維の染色方法であって、
請求項 1 ~ 1 1 のいずれか一項に記載の染料を用いて超臨界二酸化炭素存在下にポリオレフィン繊維を染色する工程を含む方法。

【請求項 1 3】

前記染色工程は、3 1 以上かつ 7 . 4 M P a 以上の圧力で行われる請求項 1 2 に記載の染色方法。

【請求項 1 4】

前記繊維に対する前記染料の濃度は、0 . 1 乃至 6 . 0 % o . m . f . (on the mass of fiber) の範囲である請求項 1 2 に記載の染色方法。

【請求項 1 5】

請求項 1 2 に記載の染色方法により染色されたポリオレフィン繊維。

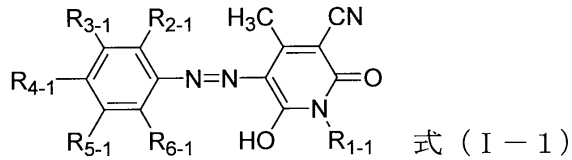
【請求項 1 6】

下記一般式 (I - 1) の化合物。

40

50

【化 8 1】



[式 (I - 1) 中、

R₁₋₁は、炭素数 1 2 乃至 1 4 のアルキル基を表し、

R₂₋₁、R₃₋₁、R₄₋₁、R₅₋₁、および R₆₋₁はそれぞれ独立して、水素原子および炭素数 2 ~ 4 のアルキル基からなる群より選択される一つを表し、

R₂₋₁、R₃₋₁、R₄₋₁、R₅₋₁、および R₆₋₁の少なくとも 1 つが炭素数 2 のアルキル基である。]

【請求項 1 7】

前記式 (I - 1) 中、

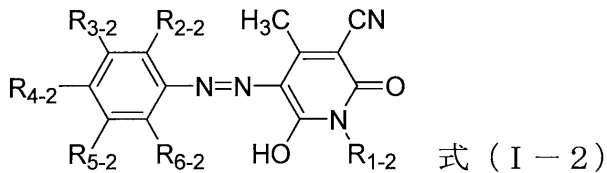
R₂₋₁、R₃₋₁、R₄₋₁、R₅₋₁、および R₆₋₁はそれぞれ独立して、水素原子および炭素数 2 のアルキル基からなる群より選択される一つを表し、

R₂₋₁、R₃₋₁、R₄₋₁、R₅₋₁、および R₆₋₁の少なくとも 1 つが炭素数 2 のアルキル基である、請求項 1 6 に記載の化合物。

【請求項 1 8】

下記一般式 (I - 2) の化合物。

【化 8 2】



[式 (I - 2) 中、

R₁₋₂は、炭素数 8 の分岐鎖状のアルキル基を表し、

R₂₋₂、R₃₋₂、R₅₋₂および R₆₋₂は水素原子を表し、

R₄₋₂は、炭素数 1 乃至 8 のアルキル基、または炭素数 1 乃至 4 のアルコキシ基を表わす。]

【請求項 1 9】

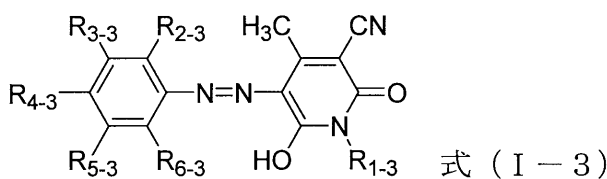
前記式 (I - 2) 中、

R₄₋₂は、炭素数 1 乃至 4 のアルキル基、または炭素数 1 乃至 4 のアルコキシ基を表わす、請求項 1 8 に記載の化合物。

【請求項 2 0】

下記一般式 (I - 3) の化合物。

【化 8 3】



[式 (I - 3) 中、

R₁₋₃は、炭素数 1 0 のアルキル基を表し、

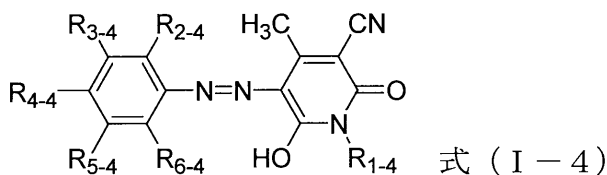
R₂₋₃、R₃₋₃、R₄₋₃、R₅₋₃および R₆₋₃は、それぞれ独立して、水素原子または炭素数 1 乃至 4 のアルキル基から選択され、

R₂₋₃、R₃₋₃、R₄₋₃、R₅₋₃およびR₆₋₃の少なくとも1つが炭素数4のアルキル基である。]

【請求項21】

下記一般式(I-4)の化合物。

【化84】



10

[式(I-4)中、

R₁₋₄は、炭素数8乃至14のアルキル基を表し、

R₂₋₄及びR₆₋₄は水素原子を表し、

R₃₋₄は水素原子または炭素数1乃至8のアルキル基を表し、

R₅₋₄は炭素数1のアルキル基を表し、

R₄₋₄は、水素原子、炭素数1乃至8のアルキル基、または炭素数1乃至4のアルコキシ基を表す。]

【請求項22】

前記式(I-4)中、

R₃₋₄は水素原子または炭素数1乃至4のアルキル基を表す請求項21に記載の化合物。

20

【請求項23】

前記式(I-4)中、

R₃₋₄は水素原子または炭素数1乃至4のアルキル基を表し、

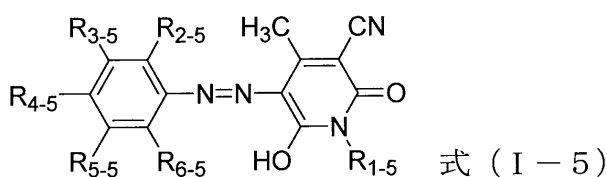
R₅₋₄は炭素数1のアルキル基を表し、

R₄₋₄は、水素原子、炭素数1乃至4のアルキル基、または炭素数1乃至4のアルコキシ基を表す請求項21に記載の化合物。

【請求項24】

下記一般式(I-5)の化合物。

【化85】



30

[式(I-5)中、

R₁₋₅は、炭素数8乃至14の分岐鎖状のアルキル基を表し、

R₂₋₅、R₃₋₅、R₄₋₅、R₅₋₅、およびR₆₋₅はそれぞれ独立して、水素原子、炭素数1乃至8のアルキル基及び炭素数1乃至4のアルコキシ基からなる群より選択され、

R₂₋₅、R₃₋₅、R₄₋₅、R₅₋₅、およびR₆₋₅の少なくとも1つが炭素数1乃至4のアルコキシ基である。]

40

【請求項25】

前記式(I-5)中、

R₁₋₅は、炭素数8乃至12の分岐鎖状のアルキル基を表す、請求項24に記載の化合物。

【請求項26】

前記式(I-5)中、

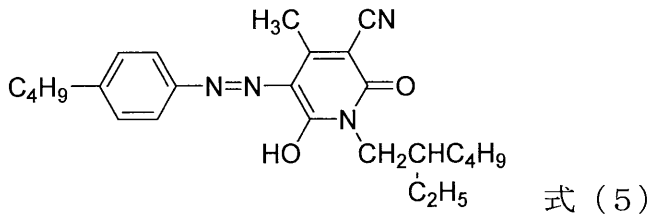
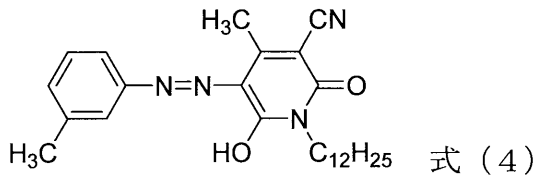
R₁₋₅は、炭素数8乃至10の分岐鎖状のアルキル基を表す、請求項24に記載の化合物。

50

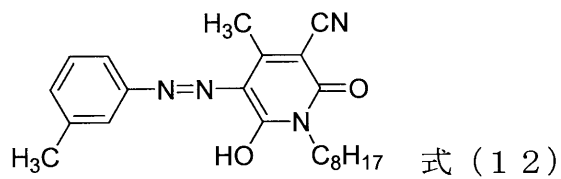
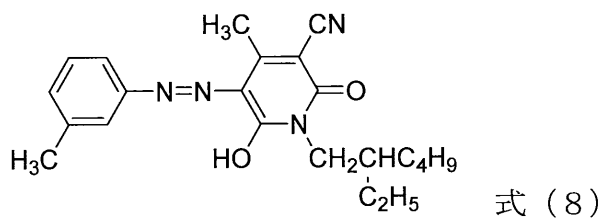
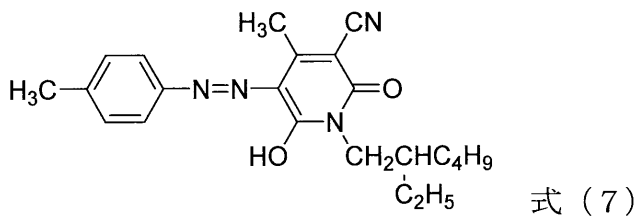
【請求項 27】

下記式(4)、式(5)、式(7)、式(8)、および式(12)～式(18)からなる群から選択される式で表される化合物。

【化 8 6】



【化 8 7】



10

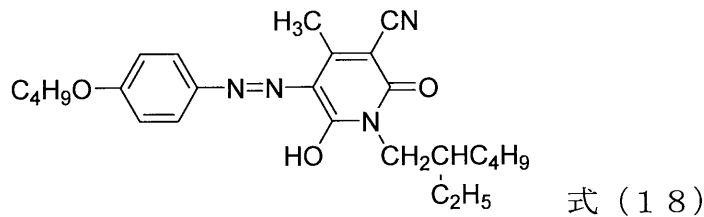
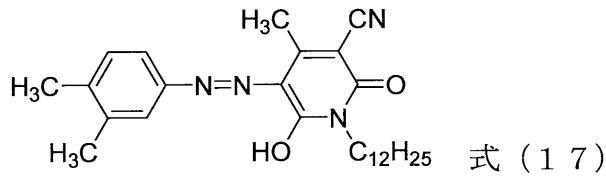
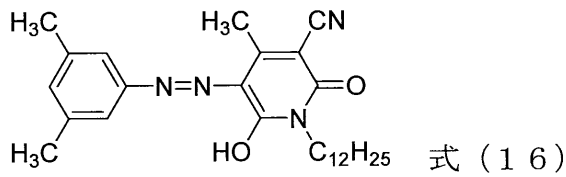
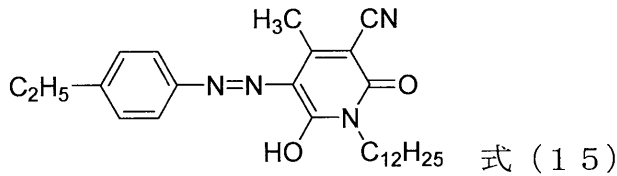
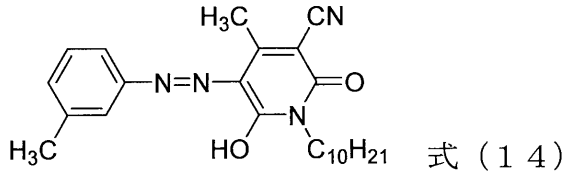
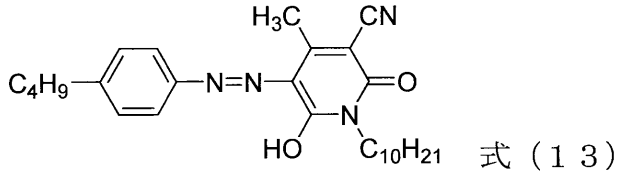
20

30

40

50

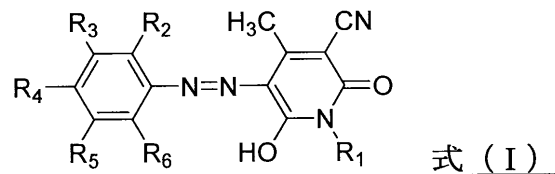
【化 8 8】



【請求項 2 8】

下記一般式 (I) の化合物を含む、超臨界二酸化炭素を用いてポリプロピレン繊維を染色するための染料。

【化 8 9】



[式 (I) 中、

R_1 は、炭素数 8 乃至 14 のアルキル基を表し、

R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、および R_6 はそれぞれ独立して、水素原子、炭素数 1 乃至 8 のアルキル基、および炭素数 1 乃至 4 のアルコキシ基からなる群より選択される一つを表す。]

【請求項 2 9】

超臨界二酸化炭素を用いたポリプロピレン繊維の染色方法であって、請求項 2 8 に記載の染料を用いて超臨界二酸化炭素存在下にポリプロピレン繊維を染色す

10

20

30

40

50

る工程を含む方法。

【請求項 30】

前記染色工程は、31 以上かつ 7.4 MPa 以上の圧力で行われる請求項 29 に記載の染色方法。

【請求項 31】

前記繊維に対する前記染料の濃度は、0.1 乃至 6.0 % o . m . f . (on the mass of fiber) の範囲である請求項 29 に記載の染色方法。

【請求項 32】

請求項 29 に記載の染色方法により染色されたポリプロピレン繊維。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は、超臨界二酸化炭素を用いてポリオレフィン繊維を染色するための染料、超臨界二酸化炭素を用いたポリオレフィン繊維の染色方法、前記染色方法により染色されたポリオレフィン繊維、および化合物に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリプロピレン樹脂およびポリエチレン樹脂等のポリオレフィン系樹脂は結晶性の熱可塑性樹脂であり、安価、易加工性、高強度、高耐薬品性、高耐擦過性、高耐屈曲性、軽量、低吸湿性、低熱伝導性、高帯電防止性、再生可能等の優れた特性を持っている。

20

【0003】

一方で、ポリオレフィン系樹脂は、主鎖、側鎖ともに炭化水素からなる高分子化合物であり、従来の染料化合物との親和性、相溶性が低く、また化学反応に有効な官能基を有していない等の理由により、高濃度かつ高堅牢染色は極めて困難であるとされてきた。

【0004】

そのために、現在市場にある有色ポリオレフィン系樹脂は、ポリマーペレット等の製造段階で有色顔料を添加し、その後所望の形状に紡糸、成形等を行っているものが大部分を占めている。

【0005】

この着色方法では樹脂製品製造工程の初期段階に色を決定する必要がある。また採算性を考慮すると、ひとつの色を一定量以上生産する必要があり、結果的に色選択の自由が制限される。

30

【0006】

さらに樹脂製品の色を変更する場合は、樹脂製品製造装置内に残存している先の色の着色樹脂を次の色の着色樹脂で置換する工程が必要であり、その際に大量の廃棄樹脂が発生するとともに、時間およびエネルギーを浪費する等の問題が生じる。

【0007】

山本洋，繊維学会誌，61(2005)，319-321．に記載されているように、ポリプロピレン樹脂およびポリエチレン樹脂は、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリスチレン樹脂と並ぶ四大汎用合成樹脂であり、幅広い分野で用いられている。

40

【0008】

しかし合成繊維としてのポリプロピレン樹脂及びポリエチレン樹脂の用途は非常に限定されている。

【0009】

この理由は、前記のとおりポリプロピレン樹脂繊維及びポリエチレン樹脂繊維の高濃度かつ高堅牢染色が極めて困難であり、唯一有効な着色方法である有色顔料による原液着色法では単糸繊度が大きくならざるを得ず、また色選択の自由が制限されること等であると考えられる。

【0010】

これまでも、ポリオレフィン系樹脂繊維を水系染色するために、染料の分子構造の変

50

更が試みられており、特公昭38-10741号公報、特公昭40-1277号公報、特公昭41-3515号公報、英国特許第872, 882号明細書、米国特許第3, 536, 735号明細書、特開2019-203223号公報にはポリオレフィン系樹脂繊維染色のための染料が提案されている。

【0011】

特公昭38-10741号公報には、アントラキノン系染料に、炭素数3乃至12のアルキル基またはシクロアルキル基を置換基として有するフェノキシ基を導入した赤色染料と紫色染料の製造例、及びそれらを使用したポリプロピレン樹脂繊維の染色例が記載されている。

【0012】

しかし、これらのアントラキノン系赤色染料またはアントラキノン系紫色染料ではポリオレフィン系樹脂繊維の高濃度染色は困難である。さらに染色に使用する際の染料の形態に関しては、これらのアントラキノン系赤色染料を有機溶剤であるアルコールまたはアセトンに溶解後使用する等の記載があり、環境にやさしいものであるとは言い難い。加えて黄色染料についての記載はない。

【0013】

特公昭40-1277号公報には、アントラキノン系染料に、炭素数1乃至9のアルキル基、シクロアルキル基またはハロゲノ基を置換基として有するフェノキシ基を導入した青色染料の製造例、及びそれらを使用したポリエステル繊維、ポリアミド繊維、ポリオレフィン系樹脂繊維の染色例が記載されている。

【0014】

しかし、これらのアントラキノン系青色染料ではポリオレフィン系樹脂繊維の高濃度染色は困難であり、また得られた染色物の染色堅牢性についての具体的な記載はされていない。さらに染色に使用する際の染料の形態に関しては、これらのアントラキノン系青色染料を有機溶剤であるアルコールまたはアセトンに溶解後使用する等の記載があり、環境にやさしいものであるとは言い難い。加えて黄色染料についての記載はない。

【0015】

特公昭41-3515号公報には、アントラキノン系染料に、炭素数1乃至9のアルキル基またはハロゲノ基を置換基として有するフェノキシ基を導入した青色染料の製造例、及びそれらを使用したポリオレフィン系樹脂繊維の染色例が記載されている。

【0016】

しかし、これらのアントラキノン系青色染料ではポリオレフィン系樹脂繊維の高濃度染色は困難であり、また得られた染色物の染色堅牢性についての具体的な記載はされていない。さらに染色に使用する際の染料の形態に関しては、有機溶剤であるアルコールまたはアセトンに溶解後使用する等の記載があり、こちらは環境にやさしいものであるとは言い難い。加えて黄色染料についての記載はない。

【0017】

英国特許第872, 882号明細書には、アントラキノン系染料の 位に、アルキルアミノ基、シクロアルキルアミノ基を導入した青色染料を使用するポリオレフィン系樹脂繊維の染色例が記載されている。

【0018】

しかしこれらのアントラキノン系青色染料ではポリオレフィン系樹脂繊維の高濃度染色は困難であり、また得られた染色物の染色堅牢性についての具体的な記載はされていない。加えて黄色染料についての記載はない。

【0019】

米国特許第3, 536, 735号明細書には、アントラキノン系染料に、*sec*-ブチル基、*sec*-ペンチル基、*tert*-ペンチル基から選択される2つの置換基を有するフェノキシ基を導入した赤色染料の製造例、及びそれらを使用したポリプロピレン樹脂繊維の染色例が記載されている。

【0020】

しかしこれらのアントラキノン系赤色染料ではポリオレフィン系樹脂繊維の高濃度染色は困難であり、また得られた染色物の染色堅牢性についての具体的な記載はされていない。さらに染色に使用する際の染料の形態に関しては、有機溶剤であるジメチルホルムアミドに溶解後使用する等の記載があり、こちらは環境にやさしいものであるとは言い難い。加えて黄色染料についての記載はない。

【0021】

特開2019-203223号公報には、長鎖アルキル基を有するアントラキノン系黄色染料、アントラキノン系赤色染料またはアントラキノン系青色染料を含有する分散染料組成物を用いてポリプロピレン繊維を水中で染色する染色例が記載されている。

【0022】

しかし記載されている長鎖アルキル基を有するアントラキノン系黄色染料ではポリプロピレン繊維の高濃度染色は困難である。

【0023】

特開昭55-152869号公報には、長鎖アルキル基を有するモノアゾ系染料の製造例、及びそれらを使用したファインデニールポリエステル繊維の染色例が記載されている。しかしそれらを使用したポリオレフィン系繊維への染色例は記載されていない。加えて黄色染料についての記載はない。

【0024】

またポリオレフィン系樹脂繊維の染色性を改善するために、ポリオレフィン系樹脂繊維の改質についても種々検討されてきた。

【0025】

改質技術としては、ポリエステル等の可染性樹脂成分の配合、可染性基を有するビニル系単量体等との共重合、ステアリン酸金属塩等の染色促進剤の配合、等種々のものが知られている。

【0026】

これらの改質ポリオレフィン系樹脂繊維の染色性は改善されているものの、染色処理によって糸の強度が低下してしまい、衣服等に用いた場合に強度不足に陥るといった問題を有している。

【0027】

ところで、特許第3253649号公報には、水系染色に代わる染色方法として、超臨界二酸化炭素を染色媒体として用い、疎水性繊維材料を様々な染料で染色すること等が記載されている。

【0028】

しかし疎水性繊維材料の一例としてポリプロピレンは記載されているが、実施例にはポリエステル布の染色例のみが記載されており、ポリプロピレン繊維の染色例は記載されていない。

【0029】

特許第6721172号公報には、超臨界二酸化炭素を染色媒体として用い、ポリオレフィン系繊維であるポリプロピレン繊維をアントラキノン系青色染料、アントラキノン系黄色染料、アントラキノン系赤色染料、及びこれらの染料を混合して染色することが記載されている。

【0030】

しかし記載されているアントラキノン系黄色染料ではポリプロピレン繊維の高濃度染色は困難である。

【0031】

ポリプロピレン樹脂繊維及びポリエチレン樹脂繊維を高濃度かつ高堅牢染色する方法が実用化されると、無着色の小単糸繊維の安価なレギュラー糸を色数制限なく着色することが可能となり、これまでポリプロピレン樹脂繊維及びポリエチレン樹脂繊維が適用されてこなかった衣料や車両内装材等の高い意匠性が要求される分野における新しい用途展開が期待される。

10

20

30

40

50

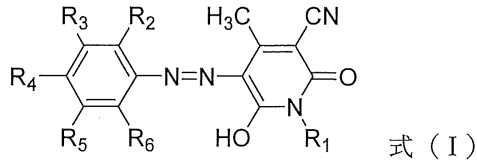
【発明の概要】

【0032】

本発明は、下記一般式(I)の化合物を含む、超臨界二酸化炭素を用いてポリオレフィン繊維を染色するための染料である。

【0033】

【化1】



10

【0034】

[式(I)中、

R₁は、炭素数8乃至14のアルキル基を表し、

R₂、R₃、R₄、R₅、およびR₆はそれぞれ独立して、水素原子、炭素数1乃至8のアルキル基、および炭素数1乃至4のアルコキシ基からなる群より選択される一つを表す。]

【図面の簡単な説明】

【0035】

【図1】染色に使用した超臨界二酸化炭素染色装置を示す。

20

【発明の詳細な説明】

【0036】

そこで、本発明は、ポリオレフィン繊維を高濃度の黄色に染色することができ、かつ染色物の耐光、昇華、洗濯等の染色堅牢性が優れる、超臨界二酸化炭素を用いてポリオレフィン繊維を染色するための染料、超臨界二酸化炭素を用いたポリオレフィン繊維の染色方法、前記染色方法により染色されたポリオレフィン繊維、および化合物を提供することを目的とする。

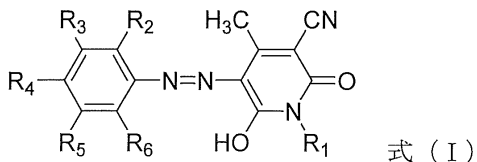
【0037】

本発明は、下記一般式(I)で表される化合物を含む、超臨界二酸化炭素を用いてポリオレフィン繊維を染色するための染料である。

30

【0038】

【化2】



【0039】

[式(I)中、

R₁は、炭素数8乃至14のアルキル基を表し、

R₂、R₃、R₄、R₅、およびR₆はそれぞれ独立して、水素原子、炭素数1乃至8のアルキル基、および炭素数1乃至4のアルコキシ基からなる群より選択される一つを表す。]

40

【0040】

また、本発明は、超臨界二酸化炭素を用いたポリオレフィン繊維の染色方法であって、本発明の前記染料を用いて超臨界二酸化炭素存在下にポリオレフィン繊維を染色する工程を含む方法を提供する。

【0041】

また、本発明は、本発明の前記染料を用いて超臨界二酸化炭素存在下にポリオレフィン

50

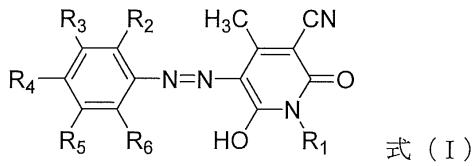
繊維を染色する工程を含む染色方法により染色されたポリオレフィン繊維を提供する。

【 0 0 4 2 】

また、本発明は、下記一般式 (I) で表される化合物を提供する。

【 0 0 4 3 】

【 化 3 】



10

【 0 0 4 4 】

[式 (I) 中、

R_1 は、炭素数 8 乃至 14 のアルキル基を表し、

R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、および R_6 はそれぞれ独立して、水素原子、炭素数 1 乃至 8 のアルキル基、および炭素数 1 乃至 4 のアルコキシ基からなる群より選択される一つを表す。]

【 0 0 4 5 】

本発明の染料は、超臨界二酸化炭素存在下にポリオレフィン繊維を高濃度の黄色に染色することができ、かつその染色物は耐光、昇華、洗濯等の染色堅牢性が優れる。

【 0 0 4 6 】

本発明者らは、以下の特定の化合物を含む染料が、親油性であるポリオレフィン繊維に対し親和性が向上しており、超臨界二酸化炭素存在下にポリオレフィン繊維を高濃度の黄色に染色することを見出し、本発明を完成した。

20

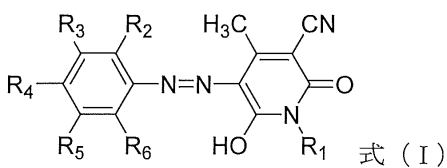
【 0 0 4 7 】

< 式 (I) の化合物 >

本発明の染料に含まれる一般式 (I) の化合物は以下のとおりである。

【 0 0 4 8 】

【 化 4 】



30

【 0 0 4 9 】

[式 (I) 中、

R_1 は、炭素数 8 乃至 14 のアルキル基を表し、

R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、および R_6 はそれぞれ独立して、水素原子、炭素数 1 乃至 8 のアルキル基、および炭素数 1 乃至 4 のアルコキシ基からなる群より選択される一つを表す。]

40

【 0 0 5 0 】

前記式 (I) 中、炭素数 8 乃至 14 のアルキル基としては、例えば、 n -オクチル基、 n -ノニル基、 n -デシル基、 n -ウンデシル基、 n -ドデシル基、 n -トリデシル基及び n -テトラデシル基などの直鎖状のアルキル基および 2-エチルヘキシル基、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル基、2-トリデシル基、2-ブチルオクチル基、などの分岐鎖状のアルキル基を挙げることができる。これらの中でも、炭素数 8 乃至 14 のアルキル基としては、炭素数 9 乃至 14 の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基が好ましく、炭素数 10 乃至 14 の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基が好ましく、炭素数 12 乃至 14 の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基が好ましく、炭素数 8 乃至 12 の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基が好ましく、炭素数 9 乃至 12 の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基が好ま

50

しく、炭素数 10 乃至 12 の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基が好ましく、炭素数 8 乃至 10 の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基が好ましく、炭素数 9 乃至 10 の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基が好ましい。

【0051】

前記式 (I) 中、炭素数 1 乃至 8 のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基などの直鎖状のアルキル基およびイソプロピル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、イソペンチル基、*sec*-ペンチル基、*tert*-ペンチル基、2-メチルブチル基、1-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基、3-メチルペンチル基、4-メチルペンチル基、1-エチルブチル基、2-エチルブチル基、1, 1-ジメチルブチル基、2, 2-ジメチルブチル基、3, 3-ジメチルブチル基、及び 1-エチル-1-メチルプロピル基などの分岐鎖状のアルキル基を挙げることができる。これらの中でも、炭素数 1 乃至 4 の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基が好ましく、炭素数 4 の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基がより好ましい。

10

【0052】

前記式 (I) 中、炭素数 1 乃至 4 のアルコキシ基としては、例えば、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、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基などの直鎖状または分岐状の炭素数 1 乃至 4 のアルコキシ基を挙げることができる。これらの中でも、炭素数 4 のアルコキシ基が好ましい。

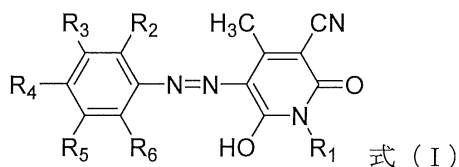
20

【0053】

<一般式 (I) の化合物>

【0054】

【化5】



30

【0055】

[式 (I) 中、

R_1 は、炭素数 8 乃至 14 のアルキル基を表し、

R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、および R_6 はそれぞれ独立して、水素原子、炭素数 1 乃至 8 のアルキル基、および炭素数 1 乃至 4 のアルコキシ基からなる群より選択される一つを表す。]

【0056】

前記式 (I) 中、

R_1 は、炭素数 9 乃至 14 のアルキル基が好ましく、炭素数 10 乃至 14 のアルキル基が好ましく、炭素数 12 乃至 14 のアルキル基が好ましく、炭素数 8 乃至 12 のアルキル基が好ましく、炭素数 9 乃至 12 のアルキル基が好ましく、炭素数 10 乃至 12 のアルキル基が好ましく、炭素数 8 乃至 10 のアルキル基が好ましく、炭素数 9 乃至 10 のアルキル基が好ましい。

40

【0057】

前記式 (I) 中、

R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、および R_6 はそれぞれ独立して、水素原子、炭素数 1 乃至 8 のアルキル基または炭素数 1 乃至 4 のアルコキシ基であり、

水素原子、炭素数 1 乃至 4 のアルキル基、または炭素数 1 乃至 4 のアルコキシ基であるのが好ましく、

水素原子、炭素数 4 のアルキル基、または炭素数 1 乃至 4 のアルコキシ基であるのが好ましく、

50

水素原子、または炭素数 1 乃至 8 のアルキル基であるのが好ましく、
 水素原子、炭素数 1 乃至 8 のアルキル基、または炭素数 4 のアルコキシ基であるのが好ましく、
 水素原子、または炭素数 1 乃至 4 のアルキル基であるのがより好ましく、
 水素原子、炭素数 1 乃至 4 のアルキル基、または炭素数 4 のアルコキシ基であるのがより好ましく、
 水素原子、炭素数 4 のアルキル基、または炭素数 4 のアルコキシ基であるのがより好ましい。

【0058】

前記式 (I) 中、

R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、および R_6 はそれぞれ独立して、水素原子または炭素数 1 乃至 4 のアルキル基であることが好ましく、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、および R_6 の少なくとも一つが直鎖状または分岐状の炭素数 4 のアルキル基であることがより好ましい。

10

【0059】

前記式 (I) 中、

R_2 および R_6 は、水素原子が好ましい。

【0060】

前記式 (I) 中、

R_3 および R_5 は、それぞれ独立して、水素原子または炭素数 1 乃至 8 のアルキル基が好ましく、水素原子または炭素数 1 乃至 4 のアルキル基がより好ましい。

20

【0061】

前記式 (I) 中、

R_4 は、水素原子、炭素数 1 乃至 8 のアルキル基、または炭素数 1 乃至 4 のアルコキシ基であるのが好ましく、
 水素原子、炭素数 1 乃至 4 のアルキル基、または炭素数 1 乃至 4 のアルコキシ基であるのがより好ましく、
 水素原子、炭素数 4 のアルキル基、または炭素数 1 乃至 4 のアルコキシ基であるのがより好ましく、
 水素原子、または炭素数 1 乃至 8 のアルキル基であるのが好ましく、
 水素原子、炭素数 1 乃至 8 のアルキル基、または炭素数 4 のアルコキシ基であるのがより好ましく、
 水素原子、または炭素数 1 乃至 4 のアルキル基であるのがより好ましく、
 水素原子、炭素数 1 乃至 4 のアルキル基、または炭素数 4 のアルコキシ基であるのがさらに好ましく、
 水素原子、炭素数 4 のアルキル基、または炭素数 4 のアルコキシ基であるのがさらに好ましい。

30

【0062】

前記式 (I) 中、

R_1 が炭素数 8 のアルキル基を表し、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、および R_6 が全て水素原子を表す化合物を除くのが好ましい。

【0063】

前記式 (I) 中、

R_1 は、炭素数 9 乃至 14 のアルキル基を表し、
 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、および R_6 はそれぞれ独立して、水素原子及び炭素数 1 乃至 8 のアルキル基からなる群より選択される一つを表するのが好ましい。

40

【0064】

前記式 (I) 中、

R_1 は、炭素数 10 乃至 14 のアルキル基を表し、
 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、および R_6 はそれぞれ独立して、水素原子及び炭素数 1 乃至 8 のアルキル基からなる群より選択される一つを表するのが好ましい。

【0065】

前記式 (I) 中、

R_1 は、炭素数 9 乃至 12 のアルキル基を表し、
 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、および R_6 はそれぞれ独立して、水素原子及び炭素数 1 乃至 8 の

50

アルキル基からなる群より選択される一つを表するのが好ましい。

【0066】

前記式(I)中、 R_1 は、炭素数10乃至12のアルキル基を表し、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、および R_6 はそれぞれ独立して、水素原子及び炭素数1乃至8のアルキル基からなる群より選択される一つを表するのが好ましい。

【0067】

前記式(I)中、 R_1 は、炭素数8乃至12のアルキル基を表し、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、および R_6 はそれぞれ独立して、水素原子、炭素数1乃至8のアルキル基、および炭素数1乃至4のアルコキシ基からなる群より選択される一つを表するのが好ましい。

10

【0068】

前記式(I)中、 R_1 は、炭素数8乃至10のアルキル基を表し、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、および R_6 はそれぞれ独立して、水素原子、炭素数1乃至8のアルキル基、および炭素数1乃至4のアルコキシ基からなる群より選択される一つを表するのが好ましい。

【0069】

前記式(I)中、 R_1 は、炭素数8乃至14のアルキル基を表し、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、および R_6 はそれぞれ独立して、水素原子、炭素数1乃至8のアルキル基、及び炭素数1乃至4のアルコキシ基からなる群より選択され、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、および R_6 の少なくとも一つが炭素数1乃至4のアルコキシ基であるのが好ましい。

20

【0070】

前記式(I)中、 R_1 は、炭素数8乃至12のアルキル基を表し、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、および R_6 はそれぞれ独立して、水素原子、炭素数1乃至8のアルキル基、及び炭素数1乃至4のアルコキシ基からなる群より選択され、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、および R_6 の少なくとも一つが炭素数1乃至4のアルコキシ基であるのが好ましい。

【0071】

前記式(I)中、 R_1 は、炭素数8乃至10のアルキル基を表し、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、および R_6 はそれぞれ独立して、水素原子、炭素数1乃至8のアルキル基、及び炭素数1乃至4のアルコキシ基からなる群より選択され、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、および R_6 の少なくとも一つが炭素数1乃至4のアルコキシ基であるのが好ましい。

30

【0072】

前記式(I)中、 R_1 は、炭素数8乃至14のアルキル基を表し、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、および R_6 はそれぞれ独立して、水素原子、炭素数1乃至4のアルキル基からなる群より選択され、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、および R_6 の少なくとも一つが炭素数1乃至4のアルキル基であるのが好ましい。

【0073】

前記式(I)中、 R_1 は炭素数8乃至14のアルキル基であり、 R_2 および R_6 は水素原子であり、 R_3 および R_5 は、それぞれ独立して、水素原子または炭素数1乃至8のアルキル基であり、 R_4 は、水素原子、炭素数1乃至8のアルキル基、または炭素数1乃至4のアルコキシ基であるのが好ましい。

40

【0074】

また、前記式(I)中、 R_1 は炭素数8乃至12のアルキル基であり、

50

R₂ および R₆ は、水素原子であり、
R₃ および R₅ は、それぞれ独立して、水素原子または炭素数 1 乃至 8 のアルキル基であり、
R₄ は、水素原子、炭素数 1 乃至 8 のアルキル基、または炭素数 1 乃至 4 のアルコキシ基であるのが好ましい。

【0075】

また、前記式 (I) 中、

R₁ は炭素数 8 乃至 12 のアルキル基であり、
R₂ および R₆ は、水素原子であり、
R₃ および R₅ は、それぞれ独立して、水素原子または炭素数 1 乃至 8 のアルキル基であり、
R₄ は、水素原子、炭素数 1 乃至 4 のアルキル基、または炭素数 1 乃至 4 のアルコキシ基であるのが好ましい。

10

【0076】

また、前記式 (I) 中、

R₁ は炭素数 8 乃至 12 のアルキル基であり、
R₂ および R₆ は、水素原子であり、
R₃ および R₅ は、それぞれ独立して、水素原子または炭素数 1 乃至 4 のアルキル基であり、
R₄ は、水素原子、炭素数 1 乃至 8 のアルキル基、または炭素数 1 乃至 4 のアルコキシ基であるのが好ましい。

20

【0077】

また、前記式 (I) 中、

R₁ は炭素数 8 乃至 12 のアルキル基であり、
R₂ および R₆ は、水素原子であり、
R₃ および R₅ は、それぞれ独立して、水素原子または炭素数 1 乃至 4 のアルキル基であり、
R₄ は、水素原子、炭素数 1 乃至 4 のアルキル基、または炭素数 1 乃至 4 のアルコキシ基であるのが好ましい。

【0078】

また、前記式 (I) 中、

R₁ は炭素数 8 乃至 12 のアルキル基であり、
R₂ および R₆ は、水素原子であり、
R₃ および R₅ は、それぞれ独立して、水素原子または炭素数 1 乃至 8 のアルキル基であり、
R₄ は、水素原子、炭素数 4 のアルキル基、または炭素数 4 のアルコキシ基であるのが好ましい。

30

【0079】

また、前記式 (I) 中、

R₁ は炭素数 8 乃至 12 のアルキル基であり、
R₂ および R₆ は、水素原子であり、
R₃ および R₅ は、それぞれ独立して、水素原子または炭素数 1 乃至 4 のアルキル基であり、
R₄ は、水素原子、炭素数 4 のアルキル基、または炭素数 4 のアルコキシ基であるのが好ましい。

40

【0080】

また、前記式 (I) 中、

R₁ は炭素数 8 乃至 10 のアルキル基であり、
R₂ および R₆ は、水素原子であり、
R₃ および R₅ は、それぞれ独立して、水素原子または炭素数 1 乃至 8 のアルキル基であ

50

り、

R₄は、水素原子、炭素数1乃至8のアルキル基、または炭素数1乃至4のアルコキシ基であるのが好ましい。

【0081】

また、前記式(I)中、

R₁は炭素数8乃至10のアルキル基であり、

R₂およびR₆は、水素原子であり、

R₃およびR₅は、それぞれ独立して、水素原子または炭素数1乃至8のアルキル基であり、

R₄は、水素原子、炭素数1乃至4のアルキル基、または炭素数1乃至4のアルコキシ基であるのが好ましい。

10

【0082】

また、前記式(I)中、

R₁は炭素数8乃至10のアルキル基であり、

R₂およびR₆は、水素原子であり、

R₃およびR₅は、それぞれ独立して、水素原子または炭素数1乃至4のアルキル基であり、

R₄は、水素原子、炭素数1乃至8のアルキル基、または炭素数1乃至4のアルコキシ基であるのが好ましい。

【0083】

また、前記式(I)中、

R₁は炭素数8乃至10のアルキル基であり、

R₂およびR₆は、水素原子であり、

R₃およびR₅は、それぞれ独立して、水素原子または炭素数1乃至4のアルキル基であり、

R₄は、水素原子、炭素数1乃至4のアルキル基、または炭素数1乃至4のアルコキシ基であるのが好ましい。

20

【0084】

また、前記式(I)中、

R₁は炭素数8乃至10のアルキル基であり、

R₂およびR₆は、水素原子であり、

R₃およびR₅は、それぞれ独立して、水素原子または炭素数1乃至8のアルキル基であり、

R₄は、水素原子、炭素数4のアルキル基、または炭素数4のアルコキシ基であるのが好ましい。

30

【0085】

また、前記式(I)中、

R₁は炭素数8乃至10のアルキル基であり、

R₂およびR₆は、水素原子であり、

R₃およびR₅は、それぞれ独立して、水素原子または炭素数1乃至4のアルキル基であり、

R₄は、水素原子、炭素数4のアルキル基、または炭素数4のアルコキシ基であるのが好ましい。

40

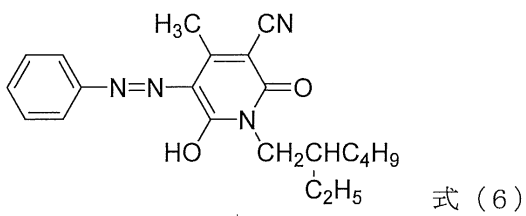
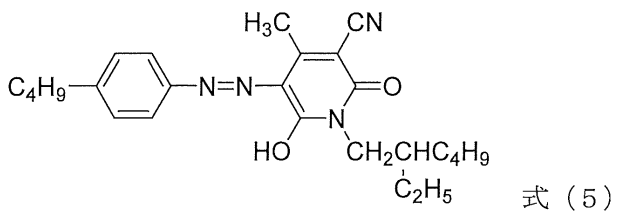
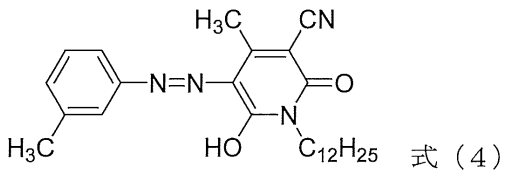
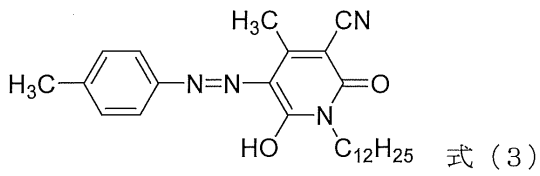
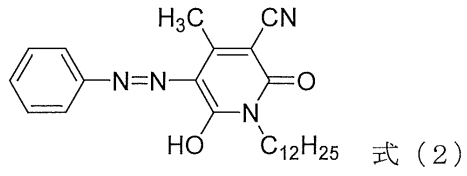
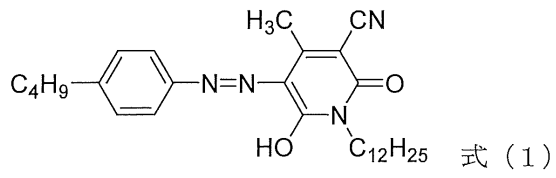
【0086】

式(I)の化合物は、以下の化合物が好ましく、式(1)、(3)、(4)、(5)、(7)、(8)、(13)、(14)、(15)、(16)、(17)の化合物がより好ましい。

【0087】

50

【化 6】



【 0 0 8 8 】

10

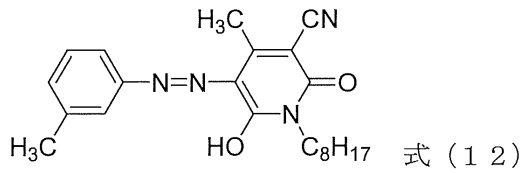
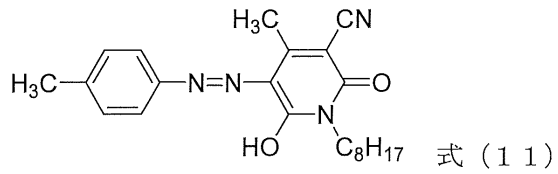
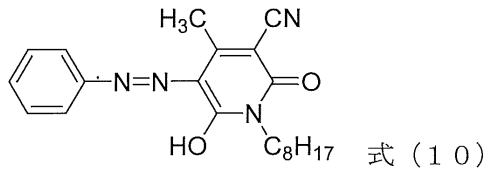
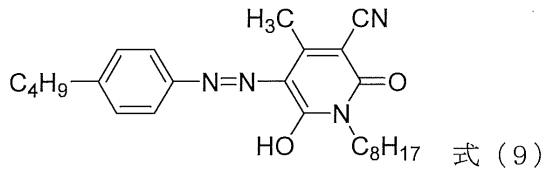
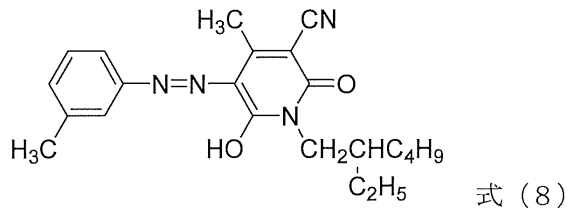
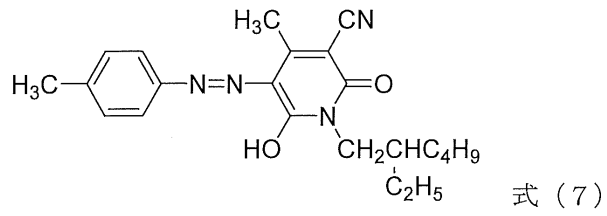
20

30

40

50

【化 7】



【 0 0 8 9 】

10

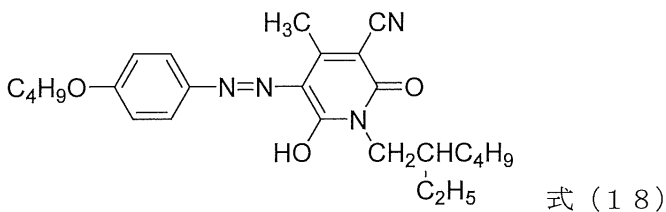
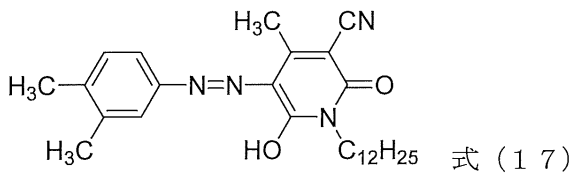
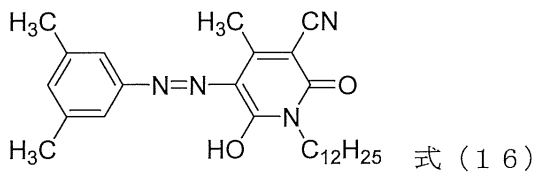
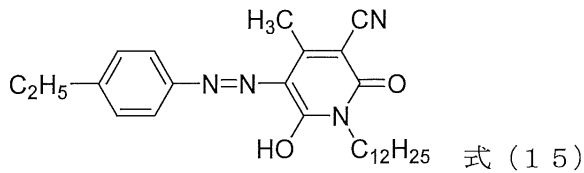
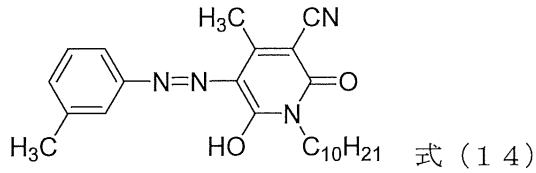
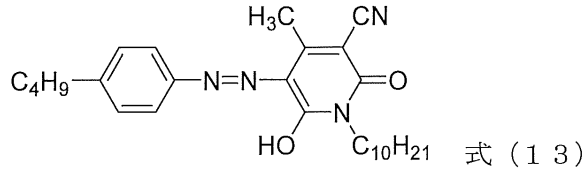
20

30

40

50

【化 8】



【0090】

前記式 (I) の化合物は、黄色の染料化合物である。

【0091】

前記染料の前記式 (I) 中、

染色濃度、耐光堅牢度、昇華堅牢度等の観点から、

R₁ は、炭素数 9 乃至 14 のアルキル基が好ましく、炭素数 10 乃至 14 のアルキル基が好ましく、炭素数 12 乃至 14 のアルキル基が好ましく、炭素数 8 乃至 12 のアルキル基が好ましく、炭素数 9 乃至 12 のアルキル基が好ましく、炭素数 10 乃至 12 のアルキル基が好ましく、炭素数 8 乃至 10 のアルキル基が好ましく、炭素数 9 乃至 10 のアルキル基が好ましい。

【0092】

10

20

30

40

50

前記染料の前記式(I)中、
 染色濃度、耐光堅牢度、昇華堅牢度等の観点から、
 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、および R_6 はそれぞれ独立して、水素原子、炭素数1乃至8のアルキル基または炭素数1乃至4のアルコキシ基であり、
 水素原子、炭素数1乃至4のアルキル基、または炭素数1乃至4のアルコキシ基であるのが好ましく、
 水素原子、炭素数4のアルキル基、または炭素数1乃至4のアルコキシ基であるのが好ましく、
 水素原子、または炭素数1乃至8のアルキル基であるのが好ましく、
 水素原子、炭素数1乃至8のアルキル基、または炭素数4のアルコキシ基であるのが好ましく、
 水素原子、または炭素数1乃至4のアルキル基であるのがより好ましく、
 水素原子、炭素数1乃至4のアルキル基、または炭素数4のアルコキシ基であるのがより好ましく、
 水素原子、炭素数4のアルキル基、または炭素数4のアルコキシ基であるのがより好ましい。

10

【0093】

前記染料の前記式(I)中、
 染色濃度、耐光堅牢度、昇華堅牢度等の観点から、
 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、および R_6 はそれぞれ独立して、水素原子または炭素数1乃至4のアルキル基であることが好ましく、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、および R_6 の少なくとも一つが直鎖状または分岐状の炭素数4のアルキル基であることがより好ましい。

20

【0094】

前記染料の前記式(I)中、
 染色濃度、耐光堅牢度、昇華堅牢度等の観点から、
 R_2 および R_6 は、水素原子が好ましい。

【0095】

前記染料の前記式(I)中、
 染色濃度、耐光堅牢度、昇華堅牢度等の観点から、
 R_3 および R_5 は、それぞれ独立して、水素原子または炭素数1乃至8のアルキル基が好ましく、水素原子または炭素数1乃至4のアルキル基がより好ましい。

30

【0096】

前記染料の前記式(I)中、
 染色濃度、耐光堅牢度、昇華堅牢度等の観点から、
 R_4 は、水素原子、炭素数1乃至8のアルキル基、または炭素数1乃至4のアルコキシ基であるのが好ましく、
 水素原子、炭素数1乃至4のアルキル基、または炭素数1乃至4のアルコキシ基であるのがより好ましく、
 水素原子、炭素数4のアルキル基、または炭素数1乃至4のアルコキシ基であるのがより好ましく、
 水素原子、または炭素数1乃至8のアルキル基であるのが好ましく、
 水素原子、炭素数1乃至8のアルキル基、または炭素数4のアルコキシ基であるのがより好ましく、
 水素原子、または炭素数1乃至4のアルキル基であるのがより好ましく、
 水素原子、炭素数1乃至4のアルキル基、または炭素数4のアルコキシ基であるのがさらに好ましく、
 水素原子、炭素数4のアルキル基、または炭素数4のアルコキシ基であるのがさらに好ましい。

40

【0097】

前記染料の前記式(I)中、

50

染色濃度、耐光堅牢度、昇華堅牢度等の観点から、
R₁が炭素数8のアルキル基を表し、R₂、R₃、R₄、R₅、およびR₆が全て水素原子を表す化合物を除くのが好ましい。

【0098】

前記染料の前記式(I)中、
染色濃度、耐光堅牢度、昇華堅牢度等の観点から、
R₁は、炭素数9乃至14のアルキル基を表し、
R₂、R₃、R₄、R₅、およびR₆はそれぞれ独立して、水素原子及び炭素数1乃至8のアルキル基からなる群より選択される一つを表するのが好ましい。

【0099】

前記染料の前記式(I)中、
染色濃度、耐光堅牢度、昇華堅牢度等の観点から、
R₁は、炭素数10乃至14のアルキル基を表し、
R₂、R₃、R₄、R₅、およびR₆はそれぞれ独立して、水素原子及び炭素数1乃至8のアルキル基からなる群より選択される一つを表するのが好ましい。

【0100】

前記染料の前記式(I)中、
染色濃度、耐光堅牢度、昇華堅牢度等の観点から、
R₁は、炭素数9乃至12のアルキル基を表し、
R₂、R₃、R₄、R₅、およびR₆はそれぞれ独立して、水素原子及び炭素数1乃至8のアルキル基からなる群より選択される一つを表するのが好ましい。

【0101】

前記染料の前記式(I)中、
染色濃度、耐光堅牢度、昇華堅牢度等の観点から、
R₁は、炭素数10乃至12のアルキル基を表し、
R₂、R₃、R₄、R₅、およびR₆はそれぞれ独立して、水素原子及び炭素数1乃至8のアルキル基からなる群より選択される一つを表するのが好ましい。

【0102】

前記染料の前記式(I)中、
染色濃度、耐光堅牢度、昇華堅牢度等の観点から、
R₁は、炭素数8乃至12のアルキル基を表し、
R₂、R₃、R₄、R₅、およびR₆はそれぞれ独立して、水素原子、炭素数1乃至8のアルキル基、および炭素数1乃至4のアルコキシ基からなる群より選択される一つを表するのが好ましい。

【0103】

前記染料の前記式(I)中、
染色濃度、耐光堅牢度、昇華堅牢度等の観点から、
R₁は、炭素数8乃至10のアルキル基を表し、
R₂、R₃、R₄、R₅、およびR₆はそれぞれ独立して、水素原子、炭素数1乃至8のアルキル基、および炭素数1乃至4のアルコキシ基からなる群より選択される一つを表するのが好ましい。

【0104】

前記染料の前記式(I)中、
染色濃度、耐光堅牢度、昇華堅牢度等の観点から、
R₁は、炭素数8乃至14のアルキル基を表し、
R₂、R₃、R₄、R₅、およびR₆はそれぞれ独立して、水素原子、炭素数1乃至8のアルキル基、及び炭素数1乃至4のアルコキシ基からなる群より選択され、
R₂、R₃、R₄、R₅、およびR₆の少なくとも一つが炭素数1乃至4のアルコキシ基であるのが好ましい。

【0105】

10

20

30

40

50

前記染料の前記式 (I) 中、
 染色濃度、耐光堅牢度、昇華堅牢度等の観点から、
 R_1 は、炭素数 8 乃至 12 のアルキル基を表し、
 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、および R_6 はそれぞれ独立して、水素原子、炭素数 1 乃至 8 のアルキル基、及び炭素数 1 乃至 4 のアルコキシ基からなる群より選択され、
 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、および R_6 の少なくとも 1 つが炭素数 1 乃至 4 のアルコキシ基であるのが好ましい。

【 0 1 0 6 】

前記染料の前記式 (I) 中、
 染色濃度、耐光堅牢度、昇華堅牢度等の観点から、
 R_1 は、炭素数 8 乃至 10 のアルキル基を表し、
 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、および R_6 はそれぞれ独立して、水素原子、炭素数 1 乃至 8 のアルキル基、及び炭素数 1 乃至 4 のアルコキシ基からなる群より選択され、
 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、および R_6 の少なくとも 1 つが炭素数 1 乃至 4 のアルコキシ基であるのが好ましい。

【 0 1 0 7 】

前記染料の前記式 (I) 中、
 染色濃度、耐光堅牢度、昇華堅牢度等の観点から、
 R_1 は、炭素数 8 乃至 14 のアルキル基を表し、
 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、および R_6 はそれぞれ独立して、水素原子、炭素数 1 乃至 4 のアルキル基からなる群より選択され、
 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、および R_6 の少なくとも 1 つが炭素数 1 乃至 4 のアルキル基であるのが好ましい。

【 0 1 0 8 】

前記染料の前記式 (I) 中、
 染色濃度、耐光堅牢度、昇華堅牢度等の観点から、
 R_1 は炭素数 8 乃至 14 のアルキル基であり、
 R_2 および R_6 は水素原子であり、
 R_3 および R_5 は、それぞれ独立して、水素原子または炭素数 1 乃至 8 のアルキル基であり、
 R_4 は、水素原子、炭素数 1 乃至 8 のアルキル基、または炭素数 1 乃至 4 のアルコキシ基であるのが好ましい。

【 0 1 0 9 】

また、前記染料の前記式 (I) 中、
 染色濃度、耐光堅牢度、昇華堅牢度等の観点から、
 R_1 は炭素数 8 乃至 12 のアルキル基であり、
 R_2 および R_6 は、水素原子であり、
 R_3 および R_5 は、それぞれ独立して、水素原子または炭素数 1 乃至 8 のアルキル基であり、
 R_4 は、水素原子、炭素数 1 乃至 8 のアルキル基、または炭素数 1 乃至 4 のアルコキシ基であるのが好ましい。

【 0 1 1 0 】

また、前記染料の前記式 (I) 中、
 染色濃度、耐光堅牢度、昇華堅牢度等の観点から、
 R_1 は炭素数 8 乃至 12 のアルキル基であり、
 R_2 および R_6 は、水素原子であり、
 R_3 および R_5 は、それぞれ独立して、水素原子または炭素数 1 乃至 8 のアルキル基であり、
 R_4 は、水素原子、炭素数 1 乃至 4 のアルキル基、または炭素数 1 乃至 4 のアルコキシ基であるのが好ましい。

10

20

30

40

50

【 0 1 1 1 】

また、前記染料の前記式 (I) 中、
染色濃度、耐光堅牢度、昇華堅牢度等の観点から、
R₁ は炭素数 8 乃至 12 のアルキル基であり、
R₂ および R₆ は、水素原子であり、
R₃ および R₅ は、それぞれ独立して、水素原子または炭素数 1 乃至 4 のアルキル基であり、
R₄ は、水素原子、炭素数 1 乃至 8 のアルキル基、または炭素数 1 乃至 4 のアルコキシ基であるのが好ましい。

【 0 1 1 2 】

また、前記染料の前記式 (I) 中、
染色濃度、耐光堅牢度、昇華堅牢度等の観点から、
R₁ は炭素数 8 乃至 12 のアルキル基であり、
R₂ および R₆ は、水素原子であり、
R₃ および R₅ は、それぞれ独立して、水素原子または炭素数 1 乃至 4 のアルキル基であり、
R₄ は、水素原子、炭素数 1 乃至 4 のアルキル基、または炭素数 1 乃至 4 のアルコキシ基であるのが好ましい。

【 0 1 1 3 】

また、前記染料の前記式 (I) 中、
染色濃度、耐光堅牢度、昇華堅牢度等の観点から、
R₁ は炭素数 8 乃至 12 のアルキル基であり、
R₂ および R₆ は、水素原子であり、
R₃ および R₅ は、それぞれ独立して、水素原子または炭素数 1 乃至 8 のアルキル基であり、
R₄ は、水素原子、炭素数 4 のアルキル基、または炭素数 4 のアルコキシ基であるのが好ましい。

【 0 1 1 4 】

また、前記染料の前記式 (I) 中、
染色濃度、耐光堅牢度、昇華堅牢度等の観点から、
R₁ は炭素数 8 乃至 12 のアルキル基であり、
R₂ および R₆ は、水素原子であり、
R₃ および R₅ は、それぞれ独立して、水素原子または炭素数 1 乃至 4 のアルキル基であり、
R₄ は、水素原子、炭素数 4 のアルキル基、または炭素数 4 のアルコキシ基であるのが好ましい。

【 0 1 1 5 】

また、前記染料の前記式 (I) 中、
染色濃度、耐光堅牢度、昇華堅牢度等の観点から、
R₁ は炭素数 8 乃至 10 のアルキル基であり、
R₂ および R₆ は、水素原子であり、
R₃ および R₅ は、それぞれ独立して、水素原子または炭素数 1 乃至 8 のアルキル基であり、
R₄ は、水素原子、炭素数 1 乃至 8 のアルキル基、または炭素数 1 乃至 4 のアルコキシ基であるのが好ましい。

【 0 1 1 6 】

また、前記染料の前記式 (I) 中、
染色濃度、耐光堅牢度、昇華堅牢度等の観点から、
R₁ は炭素数 8 乃至 10 のアルキル基であり、
R₂ および R₆ は、水素原子であり、

10

20

30

40

50

R₃およびR₅は、それぞれ独立して、水素原子または炭素数1乃至8のアルキル基であり、

R₄は、水素原子、炭素数1乃至4のアルキル基、または炭素数1乃至4のアルコキシ基であるのが好ましい。

【0117】

また、前記染料の前記式(I)中、
染色濃度、耐光堅牢度、昇華堅牢度等の観点から、

R₁は炭素数8乃至10のアルキル基であり、

R₂およびR₆は、水素原子であり、

R₃およびR₅は、それぞれ独立して、水素原子または炭素数1乃至4のアルキル基であり、

10

R₄は、水素原子、炭素数1乃至8のアルキル基、または炭素数1乃至4のアルコキシ基であるのが好ましい。

【0118】

また、前記染料の前記式(I)中、
染色濃度、耐光堅牢度、昇華堅牢度等の観点から、

R₁は炭素数8乃至10のアルキル基であり、

R₂およびR₆は、水素原子であり、

R₃およびR₅は、それぞれ独立して、水素原子または炭素数1乃至4のアルキル基であり、

20

R₄は、水素原子、炭素数1乃至4のアルキル基、または炭素数1乃至4のアルコキシ基であるのが好ましい。

【0119】

また、前記染料の前記式(I)中、
染色濃度、耐光堅牢度、昇華堅牢度等の観点から、

R₁は炭素数8乃至10のアルキル基であり、

R₂およびR₆は、水素原子であり、

R₃およびR₅は、それぞれ独立して、水素原子または炭素数1乃至8のアルキル基であり、

R₄は、水素原子、炭素数4のアルキル基、または炭素数4のアルコキシ基であるのが好ましい。

30

【0120】

また、前記染料の前記式(I)中、
染色濃度、耐光堅牢度、昇華堅牢度等の観点から、

R₁は炭素数8乃至10のアルキル基であり、

R₂およびR₆は、水素原子であり、

R₃およびR₅は、それぞれ独立して、水素原子または炭素数1乃至4のアルキル基であり、

R₄は、水素原子、炭素数4のアルキル基、または炭素数4のアルコキシ基であるのが好ましい。

40

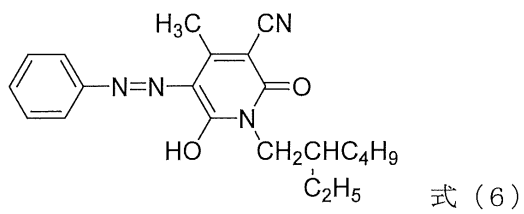
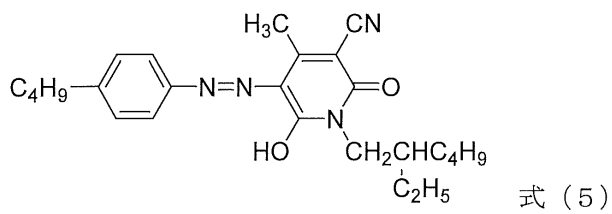
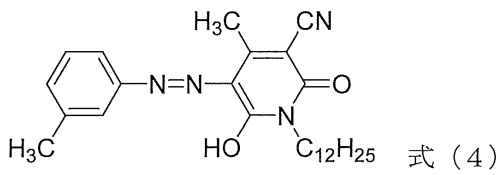
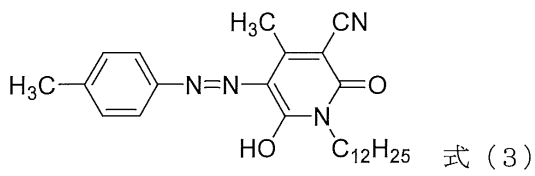
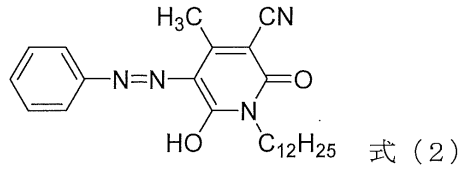
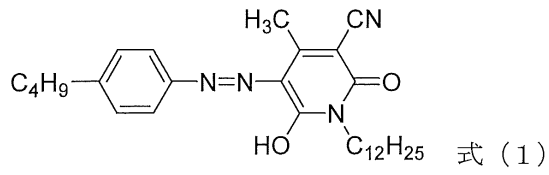
【0121】

前記染料の前記式(I)の化合物は、
染色濃度、耐光堅牢度、昇華堅牢度等の観点から、

以下の化合物が好ましく、式(1)、(3)、(4)、(5)、(7)、(8)、(13)、(14)、(15)、(16)、(17)の化合物がより好ましい。

【0122】

【化 9】



【 0 1 2 3 】

10

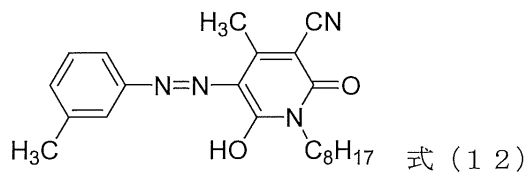
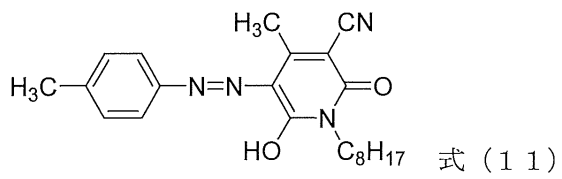
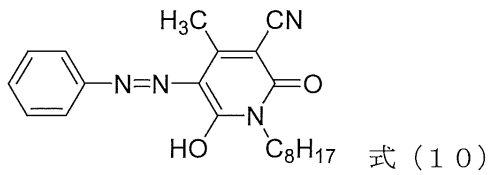
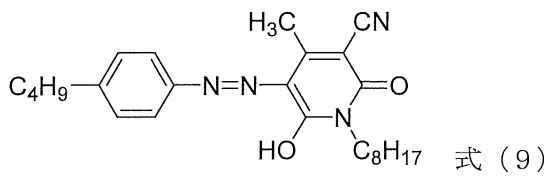
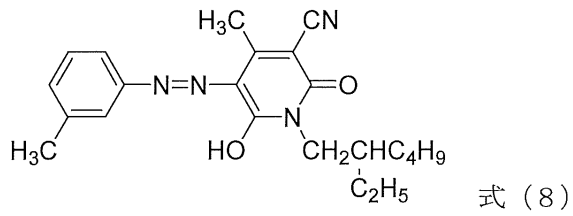
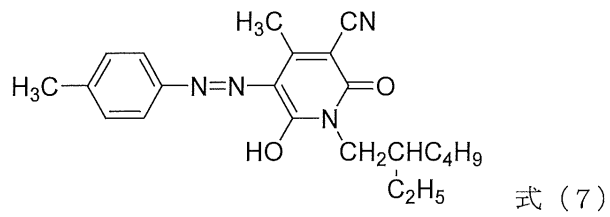
20

30

40

50

【化 1 0】



【 0 1 2 4】

10

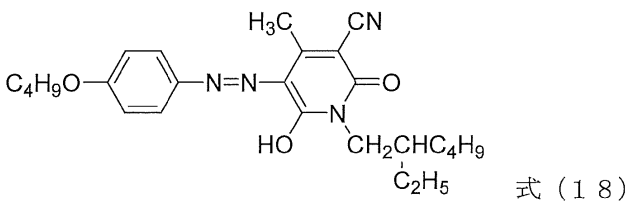
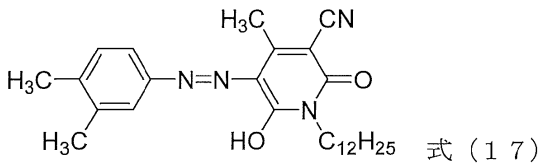
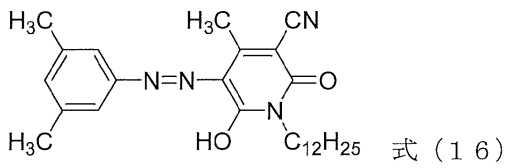
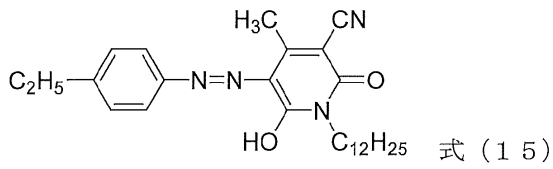
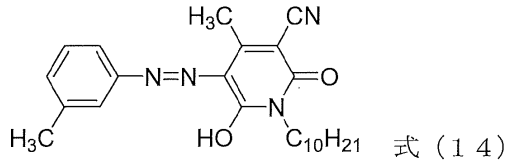
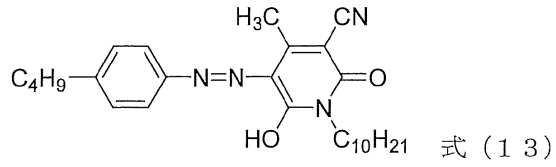
20

30

40

50

【化 1 1】



【0 1 2 5】

< 式 (I) の化合物の製造方法 >

前記式 (I) で表される化合物の製造方法について説明する。

【0 1 2 6】

10

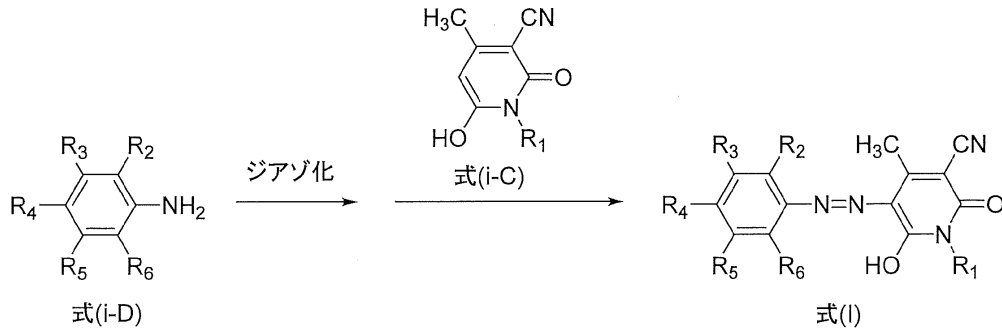
20

30

40

50

【化 1 2】



10

【0 1 2 7】

前記式 (I) で表される化合物は、式 (i - D) で表されるアニリン誘導体 (式 (i - D) 中、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、および R_6 はそれぞれ独立して、水素原子、炭素数 1 乃至 8 のアルキル基、および炭素数 1 乃至 4 のアルコキシ基からなる群より選択される一つを表す。) のジアゾ化合物と、式 (i - C) で表される化合物 (式 (i - C) 中、 R_1 は炭素数 8 乃至 14 のアルキル基を表す) をカップリングさせることで得られる。

【0 1 2 8】

(i) 式 (i - D) の化合物のジアゾ化

まず式 (i - D) の化合物を、鉱酸又は有機カルボン酸中において、場合により追加させた水の存在下でニトロソ化剤又はニトロシル硫酸を使用してジアゾ化してジアゾ化合物を得る。使用する有機カルボン酸としては、例えば酢酸及びプロピオン酸が挙げられる。また鉱酸としては例えば塩酸、リン酸及び硫酸、好ましくは硫酸が挙げられる。使用するニトロソ化剤としては、アルカリ金属の亜硝酸塩、例えば、固体状態若しくは水溶液状態の亜硝酸ナトリウムである。なお、式 (i - D) の化合物は、市販で入手するか、公知の方法により製造すればよい。

20

【0 1 2 9】

ジアゾ化の反応温度は、好ましくは - 10 乃至 40 、さらに好ましくは 0 乃至 40 である。

30

【0 1 3 0】

(i i) 式 (i - C) の化合物とのカップリング

式 (i - C) で表される化合物の N, N - ジメチルホルムアミド (DMF) 溶液に、前記式 (i - D) のジアゾ化合物の溶液を、例えば 0 乃至 10 の温度範囲で添加して、前記式 (I) で表される化合物を得る。

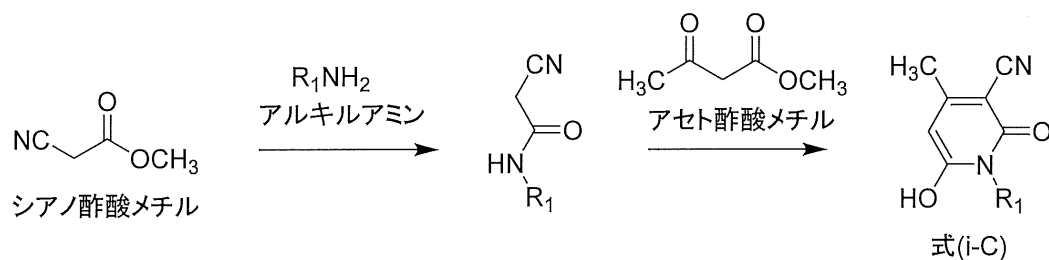
【0 1 3 1】

(i i i) 式 (i - C) の化合物の製造方法

原料である式 (i - C) の化合物は、以下のようにして製造することができる。

【0 1 3 2】

【化 1 3】



40

【0 1 3 3】

50

無溶媒条件下、シアノ酢酸エステル（例えばシアノ酢酸メチル）に R_1NH_2 （ R_1 は炭素数8乃至14のアルキル基を表す）で表されるアルキルアミンを反応させた後、ピペリジン存在下にアセト酢酸エステル（例えばアセト酢酸メチル）を反応させ、式(i-C)の化合物を得る。

【0134】

<超臨界二酸化炭素を用いてポリオレフィン繊維を染色するための染料>

本発明の染料は式(I)の化合物を有する。

【0135】

本発明の染料は、更に添加剤を含んでもよい。前記添加剤としては、例えば助色剤、分散剤、充填剤、安定剤、可塑剤、結晶核剤、改質剤、発泡剤、紫外線吸収剤、光安定剤、酸化防止剤、抗菌剤、防かび剤、帯電防止剤、難燃剤、無機充填剤、及び耐衝撃性改良用のエラストマー等が挙げられる。

10

【0136】

本発明の染料により染色される、被染色物のポリオレフィン繊維は、例えば、プロピレン、エチレン、1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン等の-オレフィンの単独重合体、これら-オレフィンの共重体、またはこれら-オレフィンと共重合可能な他の不飽和単量体との共重合体から選択される重合体から形成される繊維が挙げられる。また、共重合体の種類は、例えば、ブロック共重合体、ランダム共重合体、グラフト共重合体等が挙げられる。前記重合体の具体例としては、プロピレン単独重合体、プロピレン-エチレンブロック共重合体、プロピレン-エチレンランダム共重合体、プロピレン-エチレン-(1-ブテン)共重合体等のポリプロピレン系樹脂、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エチル共重合体等のポリエチレン系樹脂、ポリ1-ブテン、ポリ4-メチル-1-ペンテン等が挙げられる。

20

【0137】

前記重合体は、単独または2種以上を組み合わせて用いて、ポリオレフィン繊維を形成してもよい。

【0138】

前記ポリオレフィン繊維としては、ポリプロピレン系樹脂及び/またはポリエチレン系樹脂から形成されるのが好ましく、ポリプロピレン系樹脂から形成されるのがより好ましい。

30

【0139】

前記ポリオレフィン繊維の形状は、例えば、塊状（成形品等）、フィルム状、繊維状（布状（織物、編物、不織布等）、糸状（フィラメント系、紡績系、スリット系、スプリット系等）等）等のいずれでもよく、好ましくは繊維状である。

【0140】

前記ポリオレフィン繊維は、ポリプロピレン樹脂及び/またはポリエチレン樹脂に他のポリマー成分を配合、接合等を施して形成される繊維であってもよい。前記ポリオレフィン繊維は、ポリプロピレン繊維にポリエステルなどの他の繊維を混紡、混織等をしたものであってもよい。

40

【0141】

<超臨界二酸化炭素を用いたポリオレフィン繊維の染色方法>

本発明は、超臨界二酸化炭素を用いたポリオレフィン繊維の染色方法であって、前記本発明の染料を用いて超臨界二酸化炭素存在下にポリオレフィン繊維を染色する工程を含む方法である。前記方法において、染色媒体として超臨界二酸化炭素を用いる。

【0142】

染色媒体として、超臨界二酸化炭素を用いる染色方法は、染色媒体として水を使用する一般的な染色方法と比較して、染色時に水を使用せず、また洗浄工程が不要であるために廃水が発生しない、染色助剤が不要、染色時間が短い、染色媒体である二酸化炭素を再利用可能である等のことから、環境にやさしい染色方法として注目されている。

50

【0143】

また、超臨界二酸化炭素は親油性であり、本発明の染料及びポリオレフィン系樹脂とも親油性であるので、染色媒体、染料、被染色物それぞれの親和性が高く、結果として高品位な染色物が得られる。

【0144】

本発明の超臨界二酸化炭素を用いたポリオレフィン繊維の染色方法における染色工程は、31以上の温度かつ7.4MPa以上の圧力で行われるのが好ましい。前記染色温度および染色圧力は、染色媒体である二酸化炭素の臨界点(31における7.4MPa)以上であることが必要なためである。

【0145】

前記染色工程において、染色温度は被染色繊維の樹脂の種類によって主として決定される。前記染色温度、通常は60乃至180の範囲であり、好ましくは80乃至160の範囲である。

【0146】

前記染色工程において、染色圧力は被染色繊維の樹脂の種類によって主として決定される。前記染色圧力は、通常は約7.4乃至40.0MPaの範囲であり、好ましくは20乃至30MPaである。

【0147】

前記染色工程における染色時間は、被染色繊維の樹脂の種類及び染色温度によって決定される。前記染色時間は、通常は約10乃至120分間、好ましくは30乃至90分間である。

【0148】

前記染色工程において、前記繊維に対する前記染料の濃度は、被染色繊維の種類と加工状態に依存する。前記被染色繊維が繊維状である場合、前記繊維に対する前記染料の濃度は、0.1乃至6.0%o.m.f.(on the mass of fiber)、好ましくは0.1乃至4.0%o.m.f.である。

【0149】

本発明の染色方法において、浴比(被染色物:二酸化炭素の質量比)は、被染色物の種類と加工状態に依存する。前記浴比は、通常は1:2乃至1:100、好ましくは1:5乃至1:75である。被染色物が適当なチーズに巻かれたポリプロピレン布の場合、本発明の染色方法において、浴比は比較的low、例えば、1:2乃至1:5である。

【0150】

<染色されたポリオレフィン繊維>

本発明は、本発明の染色方法により染色されたポリオレフィン繊維を提供する。この染色されたポリオレフィン繊維は、高濃度に、特に高濃度の黄色に染色されており、かつ耐光、昇華、洗濯等の染色堅牢性が優れる。前記ポリオレフィン繊維の用途としては、例えば、衣服、下着、帽子、靴下、手袋、スポーツ用衣料等の衣料品、座席シート等の車両内装材、カーペット、カーテン、マット、ソファーカーバー、クッションカバー等のインテリア用品等が挙げられる。

【0151】

以下に、実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明の態様はこれらに限定されるものではない。

【0152】

[実施例]

(合成例1)

[黄色染料化合物(1)の合成]

黄色染料化合物(1)は、下記スキームに従って製造した。

【0153】

10

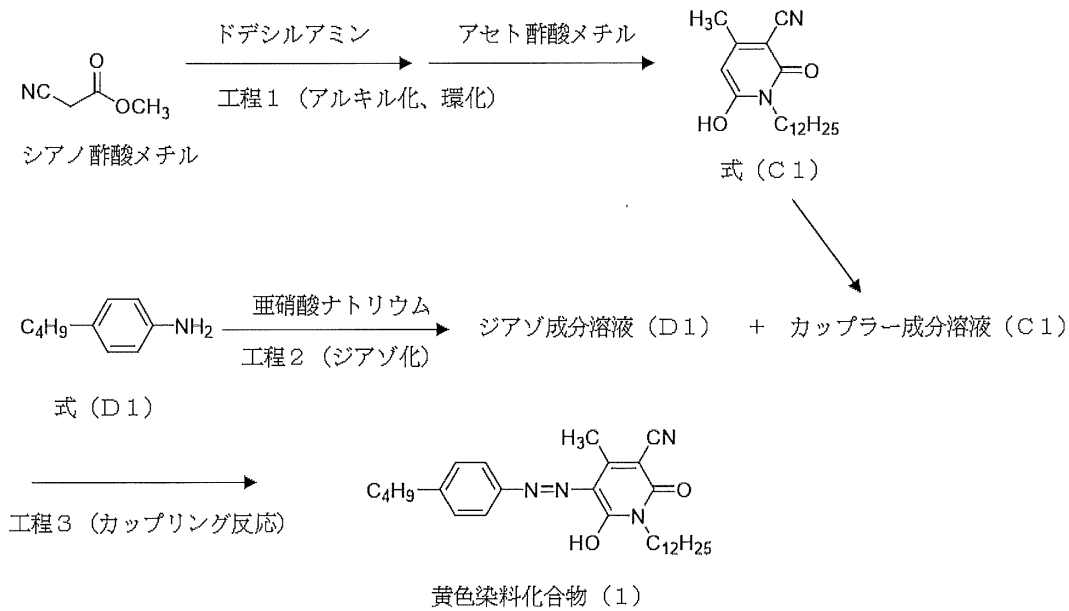
20

30

40

50

【化 1 4】



10

20

【 0 1 5 4】

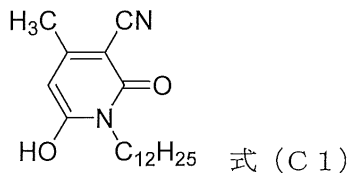
1 - A . カップラー化合物 (C 1) の合成およびカップラー成分溶液の調製
(工程 1)

シアノ酢酸メチル (9 . 9 6 g) とドデシルアミン (1 8 . 5 g) を混合し、90 に加熱して4時間攪拌した。アセト酢酸メチル (1 1 . 6 g) とピペリジン (8 . 5 2 g) を滴下後、90 で4時間攪拌した。室温に冷却後、反応液を7.2%塩酸 (1 0 0 g) 中に滴下し、酢酸エチル (3 0 g) を加えて攪拌した。この混合物を濾別し、ろ取物を水洗して式 (C 1) で表される3 - シアノ - 1 - ドデシル - 6 - ヒドロキシ - 4 - メチル - 2 - ピリドン粗生成物として得た。この反応混合物にDMF 3 0 0 g を加え、5 に冷却することで式 (C 1) の化合物からなるカップラー成分溶液 (C 1) を得た。

30

【 0 1 5 5】

【化 1 5】



【 0 1 5 6】

1 - B . ジアゾ成分溶液の調製
(工程 2)

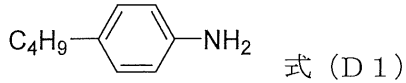
下記式 (D 1) で示される4 - ブチルアニリン (1 4 . 9 g) と10%塩酸 (1 4 0 g) の混合物に、5乃至10 の範囲内で36%亜硝酸ナトリウム水溶液 (2 1 . 1 g) を滴下し、5乃至10 の範囲内で1時間攪拌した。この混合物にスルファミン酸 (1 . 8 4 g) を加え、5乃至10 の範囲内で20分間攪拌することでジアゾ成分溶液 (D 1) を得た。

40

【 0 1 5 7】

50

【化 1 6】



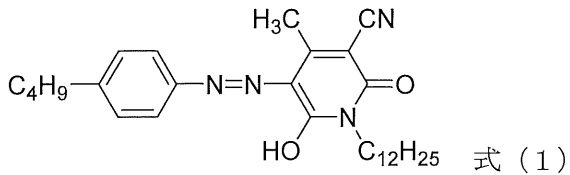
【0 1 5 8】

1 - C . カップリング反応による黄色染料化合物 (1) の合成
(工程 3)

前記工程 2 で得られたジアゾ成分溶液 (D 1) を、前記工程 1 で得られた前記カップラ
ー成分溶液 (C 1) に、0 乃至 1 0 の範囲内で 1 時間かけて滴下し、カップリング反応
を行った。この混合物を 0 乃至 1 0 の範囲内で 3 0 分間攪拌した後、水 5 0 0 g を加え
た。この反応混合物から生成物を濾別し、水で洗浄し、水分が 1 . 0 質量 % 以下になるま
で 6 0 で乾燥して下記式 (1) で示される黄色染料化合物 (2 9 . 0 g 、収率 6 0 . 6
%) を得た。前記黄色染料化合物は、L C M S 分析 (m / z 4 7 9 (M ⁺)) により、
その構造を確認した。

【0 1 5 9】

【化 1 7】



【0 1 6 0】

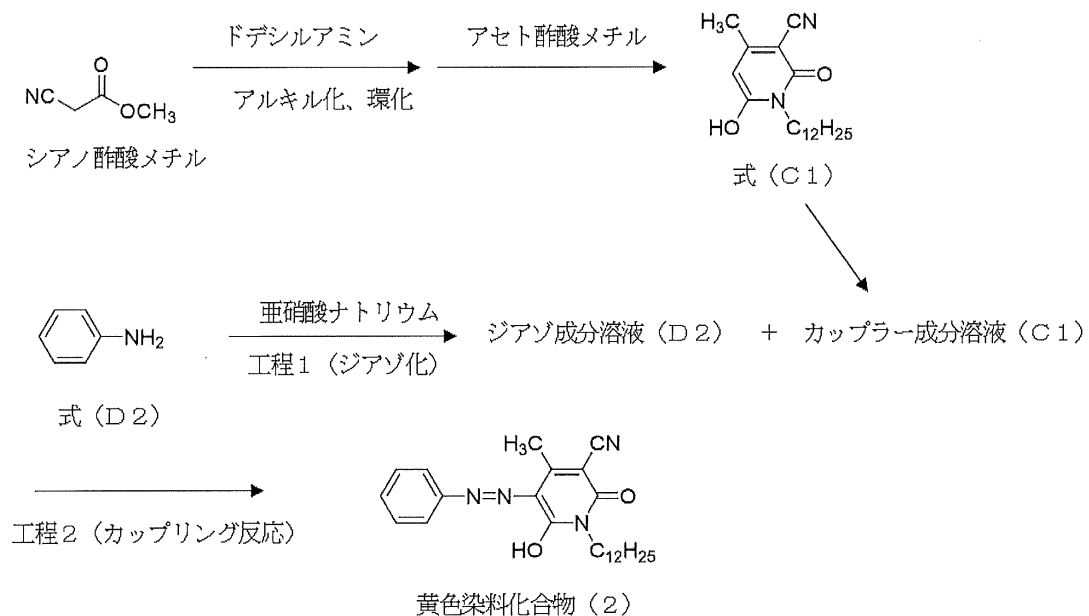
(合成例 2)

[黄色染料化合物 (2) の合成]

黄色染料化合物 (2) は、下記スキームに従って、製造した。

【0 1 6 1】

【化 1 8】



10

20

30

40

50

【 0 1 6 2 】

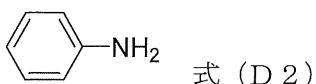
2 - A . ジアゾ成分溶液の調製

(工程 1)

下記式 (D 2) で示されるアニリン (9 . 3 1 g) と 1 0 % 塩酸 (1 4 0 g) の混合物に、5 乃至 1 0 の範囲内で 3 6 % 亜硝酸ナトリウム水溶液 (2 1 . 1 g) を滴下し、5 乃至 1 0 の範囲内で 1 時間攪拌した。この混合物にスルファミン酸 (1 . 8 4 g) を加え、5 乃至 1 0 の範囲内で 2 0 分間攪拌することでジアゾ成分溶液 (D 2) を得た。

【 0 1 6 3 】

【 化 1 9 】



10

【 0 1 6 4 】

2 - B . カップリング反応による黄色染料化合物 (2) の合成

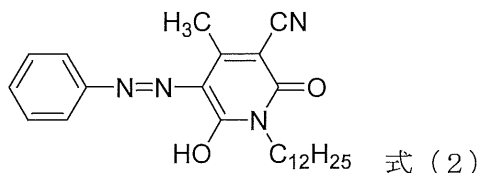
(工程 2)

ジアゾ成分溶液としてジアゾ成分溶液 (D 1) の代わりにジアゾ成分溶液 (D 2) を用いること以外は合成例 1 の工程 3 と同様にして、下記式 (2) で示される黄色染料化合物 (3 1 . 8 g 、収率 7 5 . 3 %) を得た。前記黄色染料化合物は、LCMS 分析 (m / z 4 2 3 (M ⁺)) により、その構造を確認した。

20

【 0 1 6 5 】

【 化 2 0 】



30

【 0 1 6 6 】

(合成例 3)

[黄色染料化合物 (3) の合成]

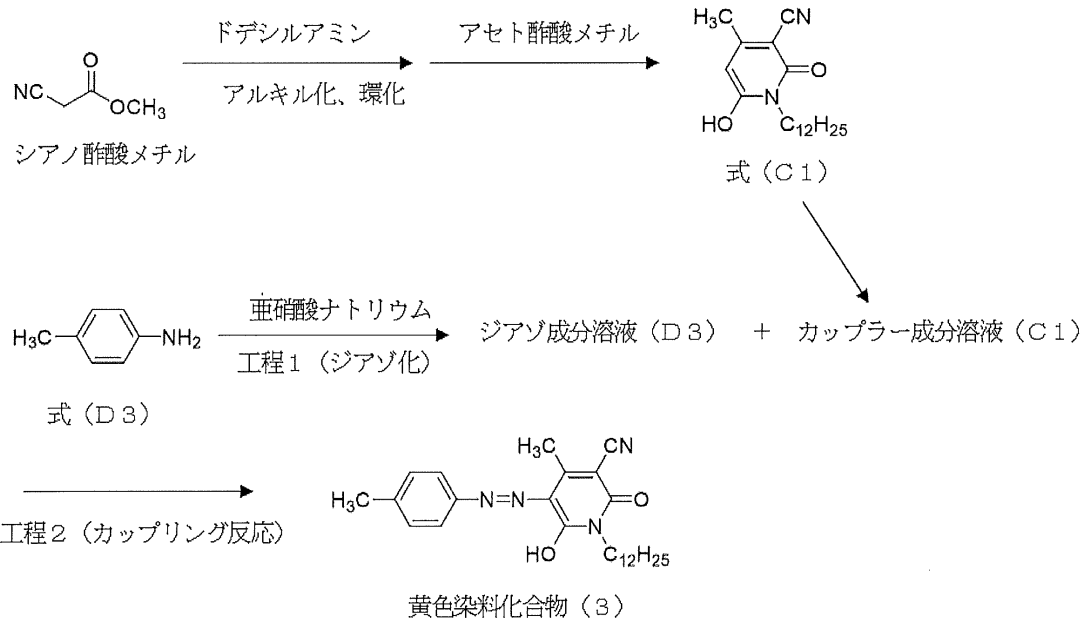
黄色染料化合物 (3) は、下記スキームに従って、製造した。

【 0 1 6 7 】

40

50

【化 2 1】



10

20

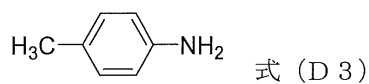
【 0 1 6 8】

3 - A . ジアゾ成分溶液の調製
(工程 1)

下記式 (D3) で示される p - トルイジン (10 . 7 g) と 10 % 塩酸 (140 g) の混合物に、5 乃至 10 の範囲内で 36 % 亜硝酸ナトリウム水溶液 (21 . 1 g) を滴下し、5 乃至 10 の範囲内で 1 時間攪拌した。この混合物にスルファミン酸 (1 . 84 g) を加え、5 乃至 10 の範囲内で 20 分間攪拌することでジアゾ成分溶液 (D3) を得た。

【 0 1 6 9】

【化 2 2】



30

【 0 1 7 0】

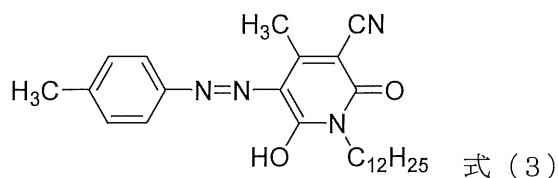
3 - B . カップリング反応による黄色染料化合物 (3) の合成
(工程 2)

ジアゾ成分溶液としてジアゾ成分溶液 (D1) の代わりにジアゾ成分溶液 (D3) を用いること以外は合成例 1 の工程 3 と同様にして、下記式 (3) で示される黄色染料化合物 (30 . 0 g、収率 68 . 8 %) を得た。前記黄色染料化合物は、LCMS 分析 (m/z 437 (M⁺)) により、その構造を確認した。

40

【 0 1 7 1】

【化 2 3】



50

【 0 1 7 2 】

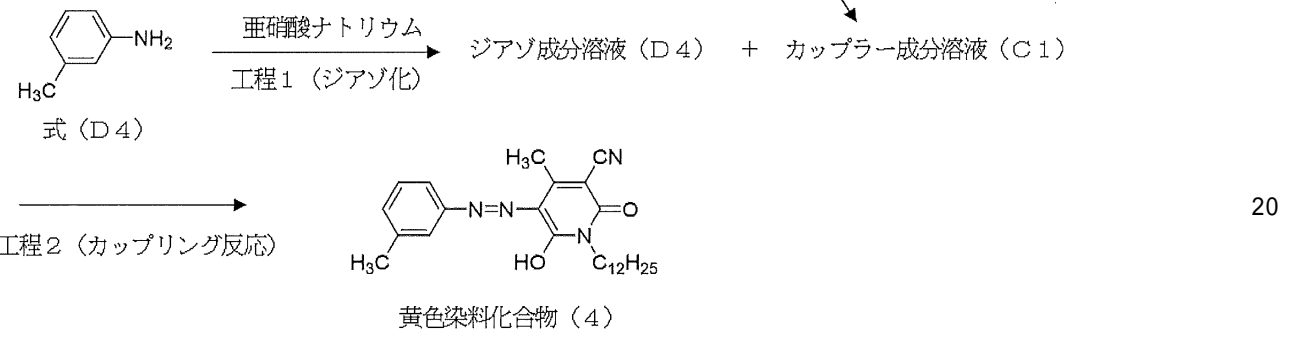
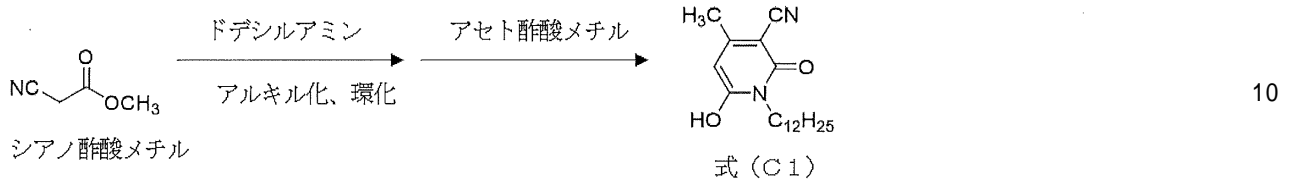
(合成例 4)

[黄色染料化合物 (4) の合成]

黄色染料化合物 (4) は、下記スキームに従って、製造した。

【 0 1 7 3 】

【 化 2 4 】



【 0 1 7 4 】

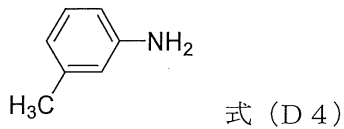
4 - A . ジアゾ成分溶液の調製

(工程 1)

下記式 (D 4) で示される m - トルイジン (1 0 . 7 g) と 1 0 % 塩酸 (1 4 0 g) の混合物に、 5 乃至 1 0 の範囲内で 3 6 % 亜硝酸ナトリウム水溶液 (2 1 . 1 g) を滴下し、 5 乃至 1 0 の範囲内で 1 時間攪拌した。この混合物にスルファミン酸 (1 . 8 4 g) を加え、 5 乃至 1 0 の範囲内で 2 0 分間攪拌することでジアゾ成分溶液 (D 4) を得た。

【 0 1 7 5 】

【 化 2 5 】



【 0 1 7 6 】

4 - B . カップリング反応による黄色染料化合物 (4) の合成

(工程 2)

ジアゾ成分溶液としてジアゾ成分溶液 (D 1) の代わりにジアゾ成分溶液 (D 4) を用いること以外は合成例 1 の工程 3 と同様にして、下記式 (4) で示される黄色染料化合物 (3 0 . 1 g 、 収率 6 9 . 0 %) を得た。前記黄色染料化合物は、 L C M S 分析 (m / z 4 3 7 (M +)) により、その構造を確認した。

【 0 1 7 7 】

10

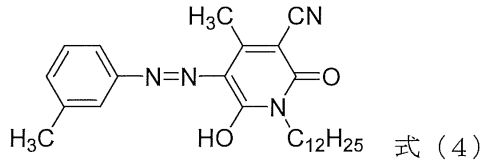
20

30

40

50

【化 2 6】



【0178】

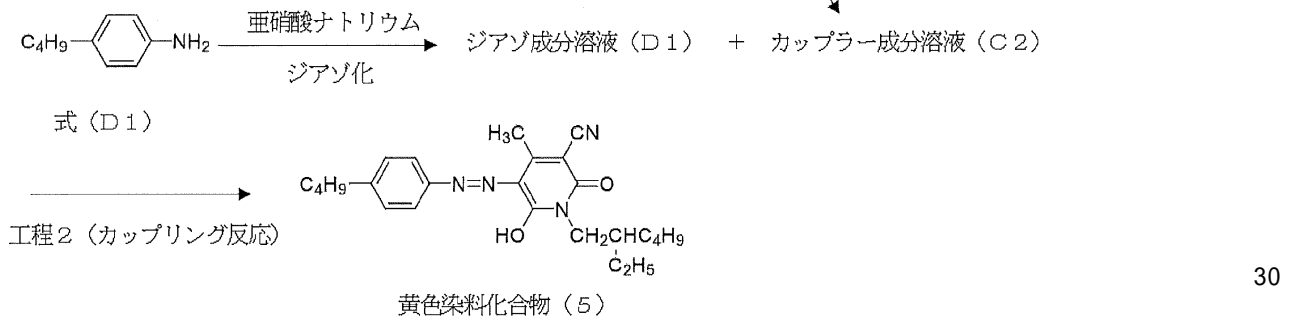
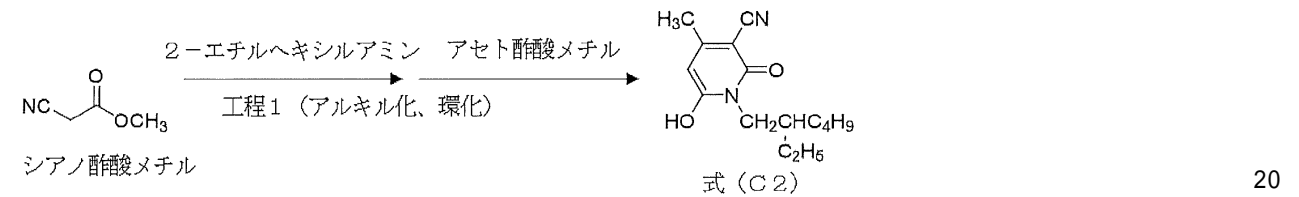
(合成例 5)

[黄色染料化合物(5)の合成]

黄色染料化合物(5)は、下記スキームに従って、製造した。

【0179】

【化 2 7】



【0180】

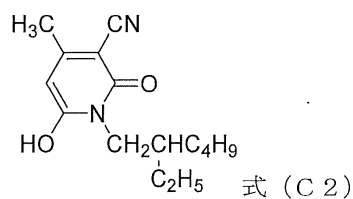
5 - A . カップラー化合物 (C 2) の合成およびカップラー成分溶液の調製

(工程 1)

ドデシルアミンの代わりに 2 - エチルヘキシルアミン (1 2 . 9 g) を用いること以外は合成例 1 の工程 1 と同様にして、式 (C 2) の化合物からなるカップラー成分溶液 (C 2) を得た。

【0181】

【化 2 8】



【0182】

5 - B . カップリング反応による黄色染料化合物 (5) の合成

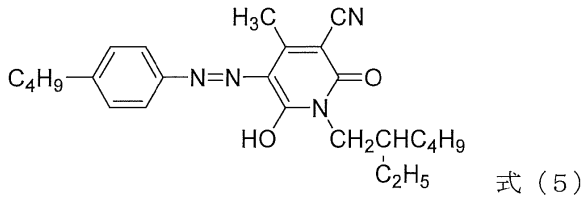
50

(工程 2)

カップラー成分溶液としてカップラー成分溶液 (C 1) の代わりにカップラー成分溶液 (C 2) を用いること以外は合成例 1 の工程 3 と同様にして、下記式 (5) で示される黄色染料化合物 (20.5 g、収率 48.5%) を得た。前記黄色染料化合物は、LCMS 分析 (m/z 423 (M^+)) により、その構造を確認した。

【0183】

【化29】



10

【0184】

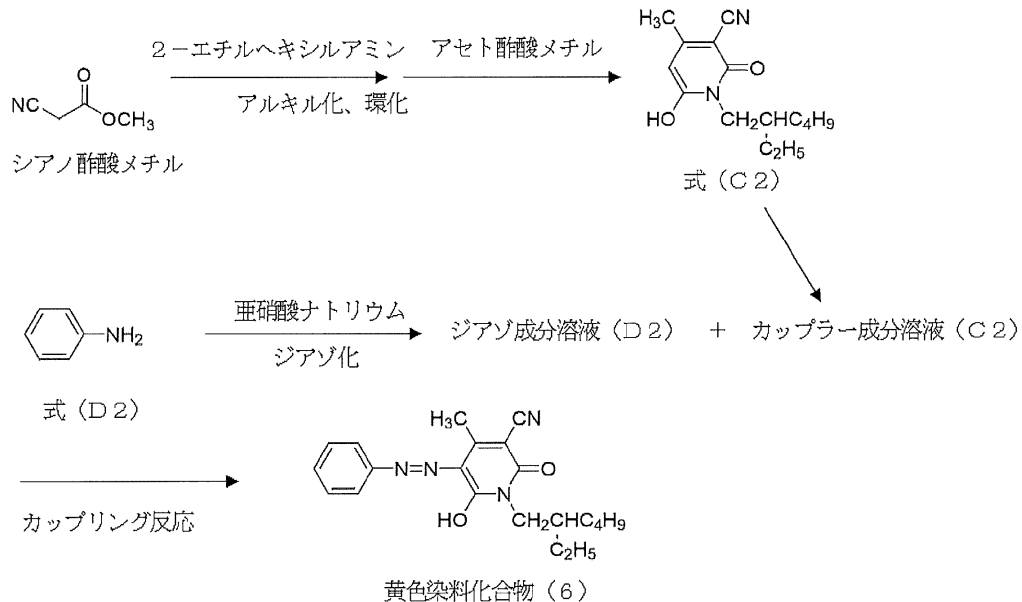
(合成例 6)

[黄色染料化合物 (6) の合成]

黄色染料化合物 (6) は、下記スキームに従って、製造した。

【0185】

【化30】



30

【0186】

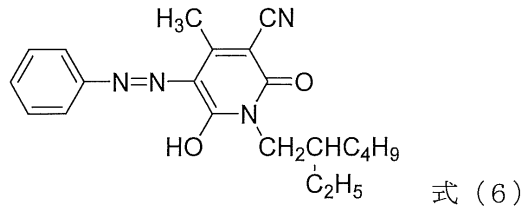
ジアゾ成分溶液としてジアゾ成分溶液 (D 1) の代わりにジアゾ成分溶液 (D 2) を用いること、カップラー成分溶液としてカップラー成分溶液 (C 1) の代わりにカップラー成分溶液 (C 2) を用いること以外は合成例 1 の工程 3 と同様にして、下記式 (6) で示される黄色染料化合物 (22.5 g、収率 61.3%) を得た。前記黄色染料化合物は、LCMS 分析 (m/z 367 (M^+)) により、その構造を確認した。

【0187】

40

50

【化 3 1】



【0188】

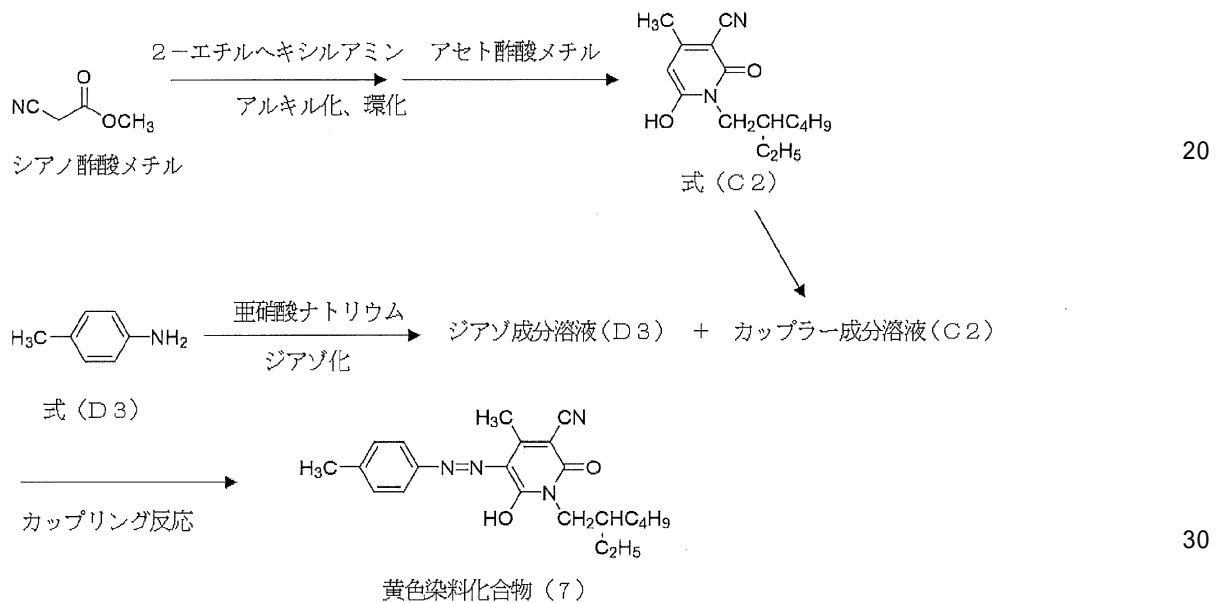
(合成例 7)

[黄色染料化合物(7)の合成]

黄色染料化合物(7)は、下記スキームに従って、製造した。

【0189】

【化 3 2】

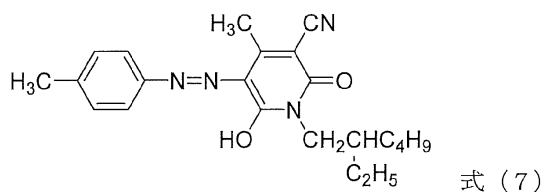


【0190】

ジアゾ成分溶液としてジアゾ成分溶液(D1)の代わりにジアゾ成分溶液(D3)を用いること、カップラー成分溶液としてカップラー成分溶液(C1)の代わりにカップラー成分溶液(C2)を用いること以外は合成例1の工程3と同様にして、下記式(7)で示される黄色染料化合物(24.4g、収率64.2%)を得た。前記黄色染料化合物は、LCMS分析(m/z 381(M⁺))により、その構造を確認した。

【0191】

【化 3 3】



【0192】

(合成例 8)

10

20

30

40

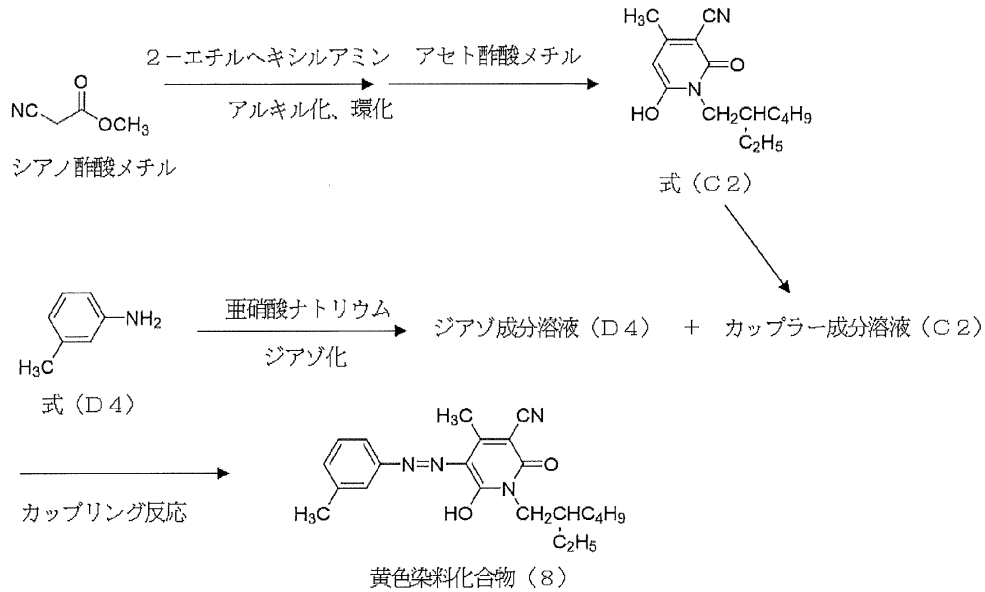
50

〔黄色染料化合物（８）の合成〕

黄色染料化合物（８）は、下記スキームに従って、製造した。

【 0 1 9 3 】

【 化 3 4 】



10

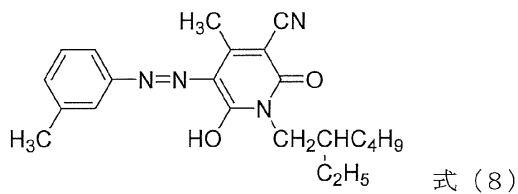
20

【 0 1 9 4 】

ジアゾ成分溶液としてジアゾ成分溶液（D1）の代わりにジアゾ成分溶液（D4）を用いること、カップラー成分溶液としてカップラー成分溶液（C1）の代わりにカップラー成分溶液（C2）を用いること以外は合成例1の工程3と同様にして、下記式（8）で示される黄色染料化合物（22.8g、収率60.0%）を得た。前記黄色染料化合物は、LCMS分析（m/z 381（M⁺））により、その構造を確認した。

【 0 1 9 5 】

【 化 3 5 】



30

【 0 1 9 6 】

（合成例9）

〔黄色染料化合物（9）の合成〕

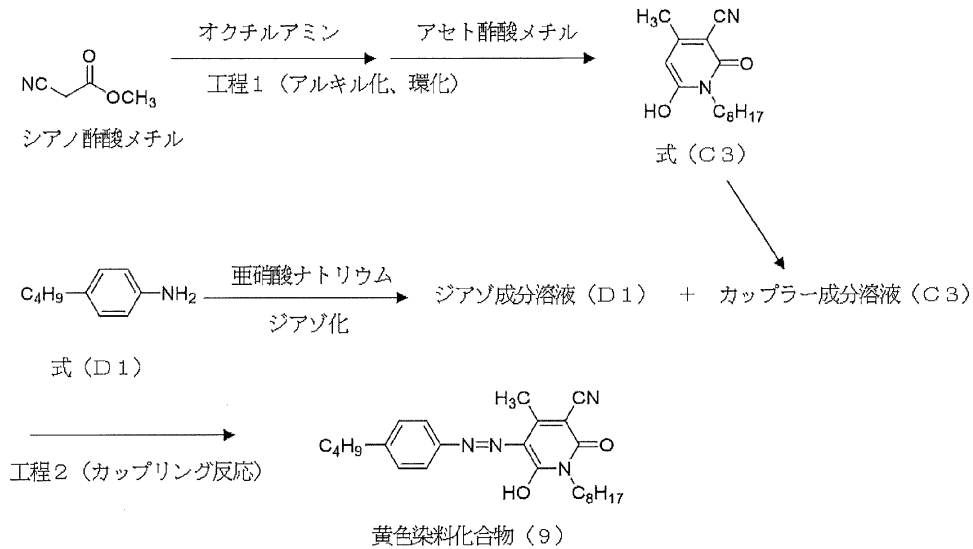
黄色染料化合物（9）は、下記スキームに従って、製造した。

【 0 1 9 7 】

40

50

【化36】



10

【0198】

9-A. カップラー化合物(C3)の合成およびカップラー成分溶液の調製 (工程1)

20

ドデシルアミンの代わりにオクチルアミン(12.9g)を用いること以外は合成例1の工程1と同様にして、式(C3)の化合物からなるカップラー成分溶液(C3)を得た。

【0199】

【化37】



30

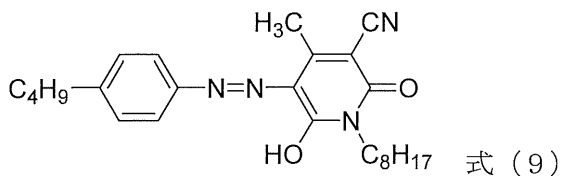
【0200】

9-B. カップリング反応による黄色染料化合物(9)の合成 (工程2)

カップラー成分溶液としてカップラー成分溶液(C1)の代わりにカップラー成分溶液(C3)を用いること以外は合成例1の工程3と同様にして、下記式(9)で示される黄色染料化合物(14.6g、収率34.6%)を得た。前記黄色染料化合物は、LCMS分析(m/z 423 (M^+))により、その構造を確認した。

【0201】

【化38】



40

【0202】

50

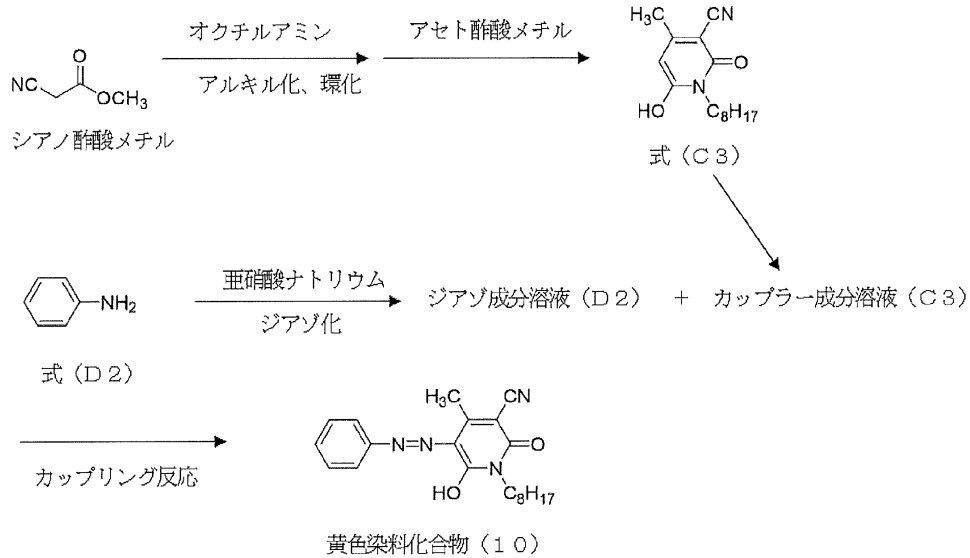
(合成例 10)

[黄色染料化合物(10)の合成]

黄色染料化合物(10)は、下記スキームに従って、製造した。

【0203】

【化39】



10

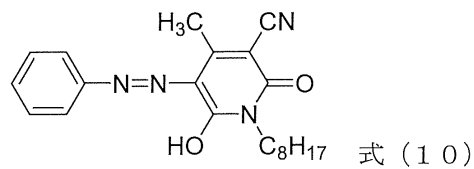
20

【0204】

ジアゾ成分溶液としてジアゾ成分溶液(D1)の代わりにジアゾ成分溶液(D2)を用いること、カップラー成分溶液としてカップラー成分溶液(C1)の代わりにカップラー成分溶液(C3)を用いること以外は合成例1の工程3と同様にして、下記式(10)で示される黄色染料化合物(11.5g、収率31.4%)を得た。前記黄色染料化合物は、LCMS分析(m/z 367 (M^+))により、その構造を確認した。

【0205】

【化40】



【0206】

(合成例 11)

[黄色染料化合物(11)の合成]

黄色染料化合物(11)は、下記スキームに従って、製造した。

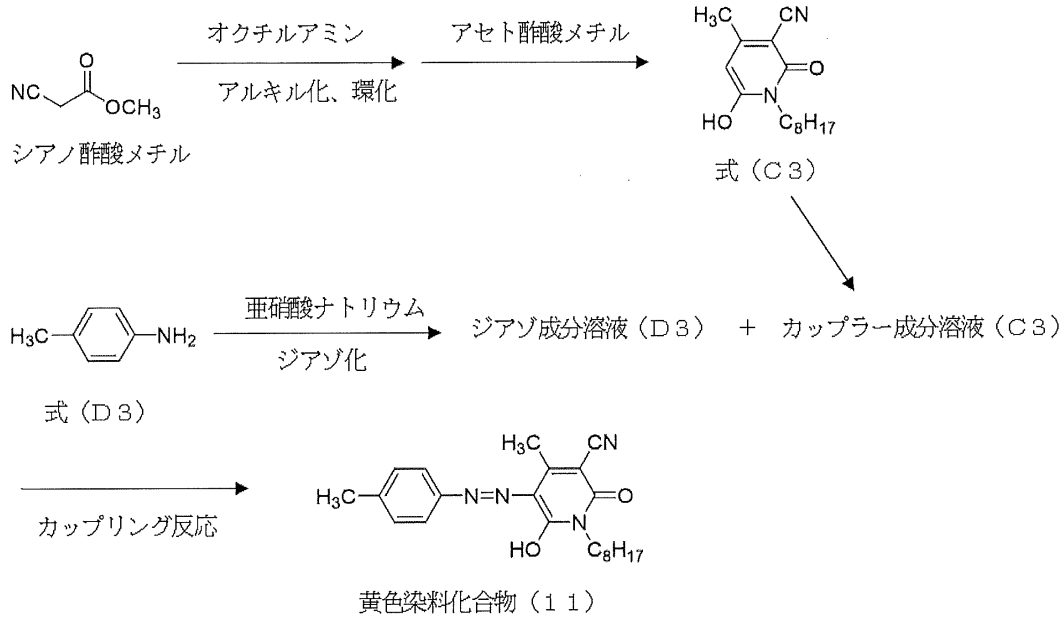
【0207】

30

40

50

【化 4 1】



10

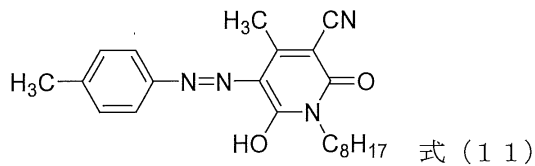
【0208】

20

ジアゾ成分溶液としてジアゾ成分溶液 (D1) の代わりにジアゾ成分溶液 (D3) を用いること、カップラー成分溶液としてカップラー成分溶液 (C1) の代わりにカップラー成分溶液 (C3) を用いること以外は合成例 1 の工程 3 と同様にして、下記式 (11) で示される黄色染料化合物 (14.5 g、収率 38.2%) を得た。前記黄色染料化合物は、LCMS 分析 (m/z 381 (M^+)) により、その構造を確認した。

【0209】

【化 4 2】



30

【0210】

(合成例 12)

[黄色染料化合物 (12) の合成]

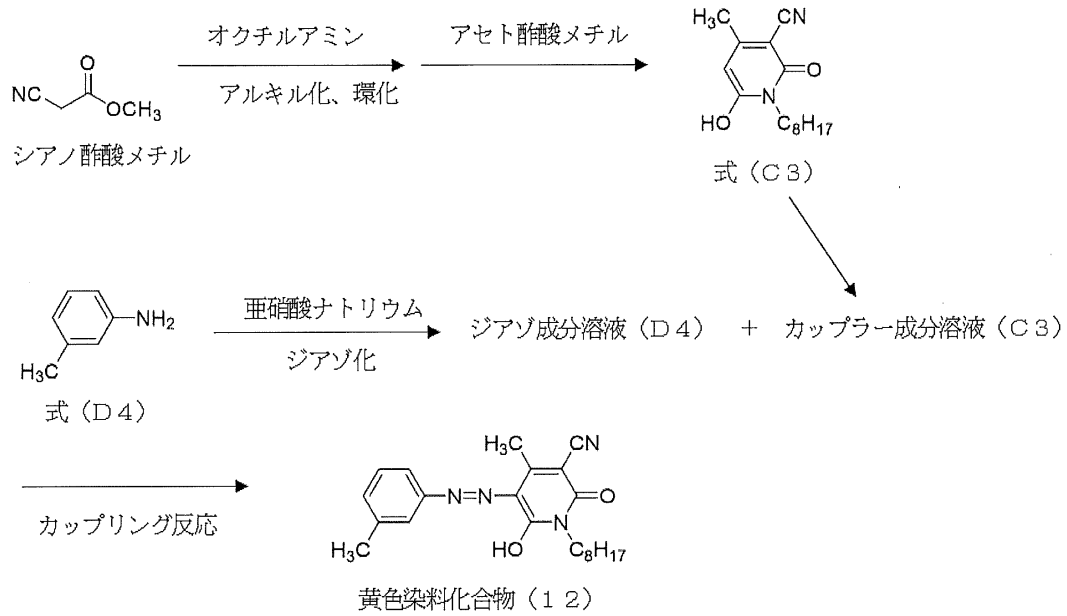
黄色染料化合物 (12) は、下記スキームに従って、製造した。

【0211】

40

50

【化 4 3】



10

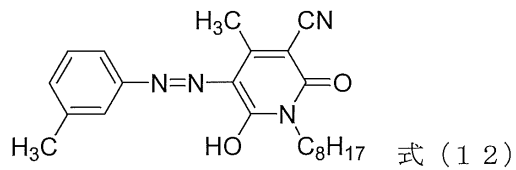
【0 2 1 2】

20

ジアゾ成分溶液としてジアゾ成分溶液 (D1) の代わりにジアゾ成分溶液 (D4) を用いること、カップラー成分溶液としてカップラー成分溶液 (C1) の代わりにカップラー成分溶液 (C3) を用いること以外は合成例 1 の工程 3 と同様にして、下記式 (12) で示される黄色染料化合物 (12, 2 g、収率 32.1%) を得た。前記黄色染料化合物は、LCMS 分析 (m/z 381 (M^+)) により、その構造を確認した。

【0 2 1 3】

【化 4 4】



30

【0 2 1 4】

(合成例 13)

[黄色染料化合物 (13) の合成]

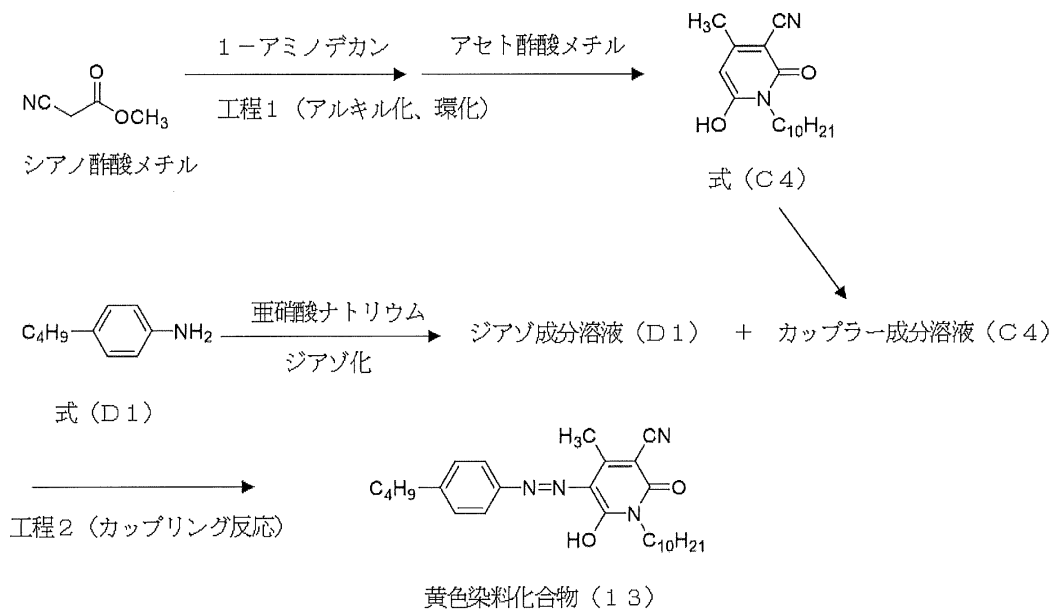
黄色染料化合物 (13) は、下記スキームに従って、製造した。

【0 2 1 5】

40

50

【化 4 5】



10

20

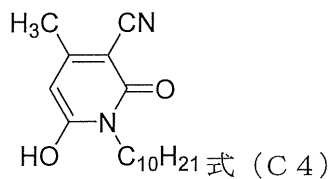
【0 2 1 6】

13 - A . カップラー化合物 (C 4) の合成およびカップラー成分溶液の調製 (工程 1)

ドデシルアミンの代わりに 1 - アミノデカン (1 5 . 7 g) を用いること以外は合成例 1 の工程 1 と同様にして、式 (C 4) の化合物からなるカップラー成分溶液 (C 4) を得た。

【0 2 1 7】

【化 4 6】



30

【0 2 1 8】

13 - B . カップリング反応による黄色染料化合物 (1 3) の合成 (工程 2)

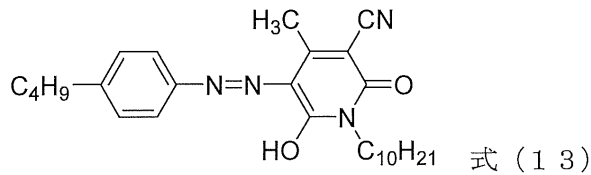
カップラー成分溶液としてカップラー成分溶液 (C 1) の代わりにカップラー成分溶液 (C 4) を用いること以外は合成例 1 の工程 3 と同様にして、下記式 (1 3) で示される黄色染料化合物 (3 2 . 0 g 、 収率 7 1 . 2 %) を得た。前記黄色染料化合物は、LCMS 分析 (m / z 4 5 1 (M ⁺)) により、その構造を確認した。

40

【0 2 1 9】

50

【化 4 7】



【0220】

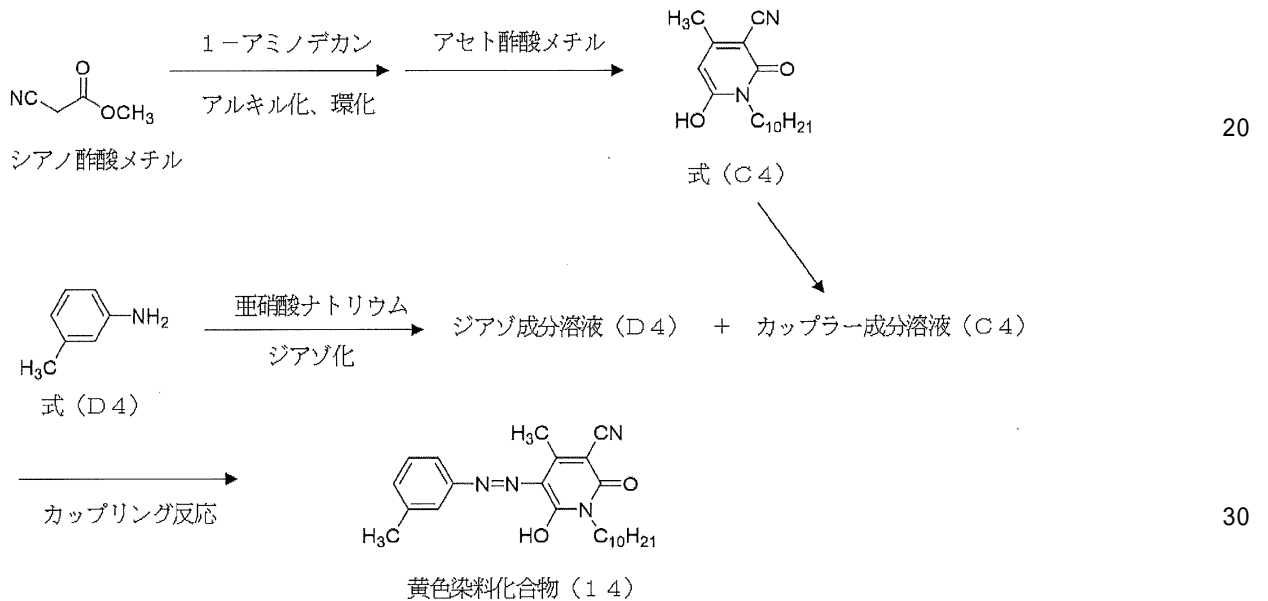
(合成例 14)

[黄色染料化合物(14)の合成]

黄色染料化合物(14)は、下記スキームに従って、製造した。

【0221】

【化 4 8】

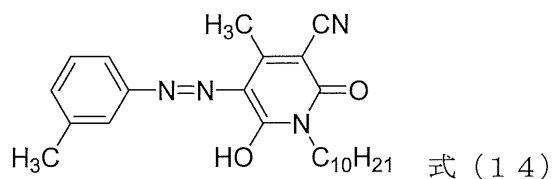


【0222】

ジアゾ成分溶液としてジアゾ成分溶液(D1)の代わりにジアゾ成分溶液(D4)を用いること、カップラー成分溶液としてカップラー成分溶液(C1)の代わりにカップラー成分溶液(C4)を用いること以外は合成例1の工程3と同様にして、下記式(14)で示される黄色染料化合物(29.0g、収率71.0%)を得た。前記黄色染料化合物は、LCMS分析(m/z 409 (M^+))により、その構造を確認した。

【0223】

【化 4 9】



【0224】

(合成例 15)

10

20

30

40

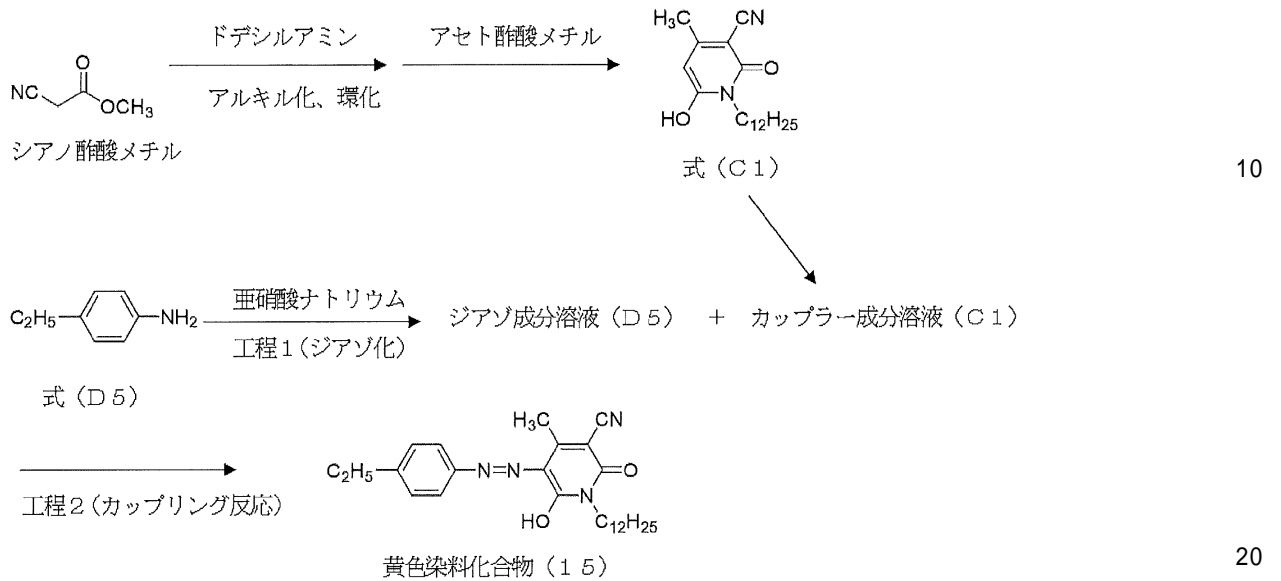
50

〔黄色染料化合物(15)の合成〕

黄色染料化合物(15)は、下記スキームに従って、製造した。

【0225】

【化50】



【0226】

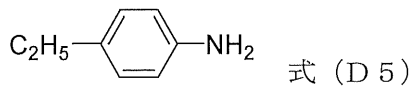
15-A. ジアゾ成分溶液の調製

(工程1)

下記式(D5)で示される4-エチルアニリン(12.1g)と10%塩酸(140g)の混合物に、5乃至10の範囲内で36%亜硝酸ナトリウム水溶液(21.1g)を滴下し、5乃至10の範囲内で1時間攪拌した。この混合物にスルファミン酸(1.84g)を加え、5乃至10の範囲内で20分間攪拌することでジアゾ成分溶液(D5)を得た。

【0227】

【化51】



【0228】

15-B. カップリング反応による黄色染料化合物(15)の合成

(工程2)

ジアゾ成分溶液としてジアゾ成分溶液(D1)の代わりにジアゾ成分溶液(D5)を用いること以外は合成例1の工程3と同様にして、下記式(15)で示される黄色染料化合物(31.7g、収率70.4%)を得た。前記黄色染料化合物は、LCMS分析(m/z 451(M⁺))により、その構造を確認した。

【0229】

10

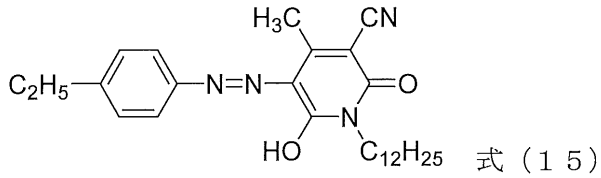
20

30

40

50

【化 5 2】



【 0 2 3 0】

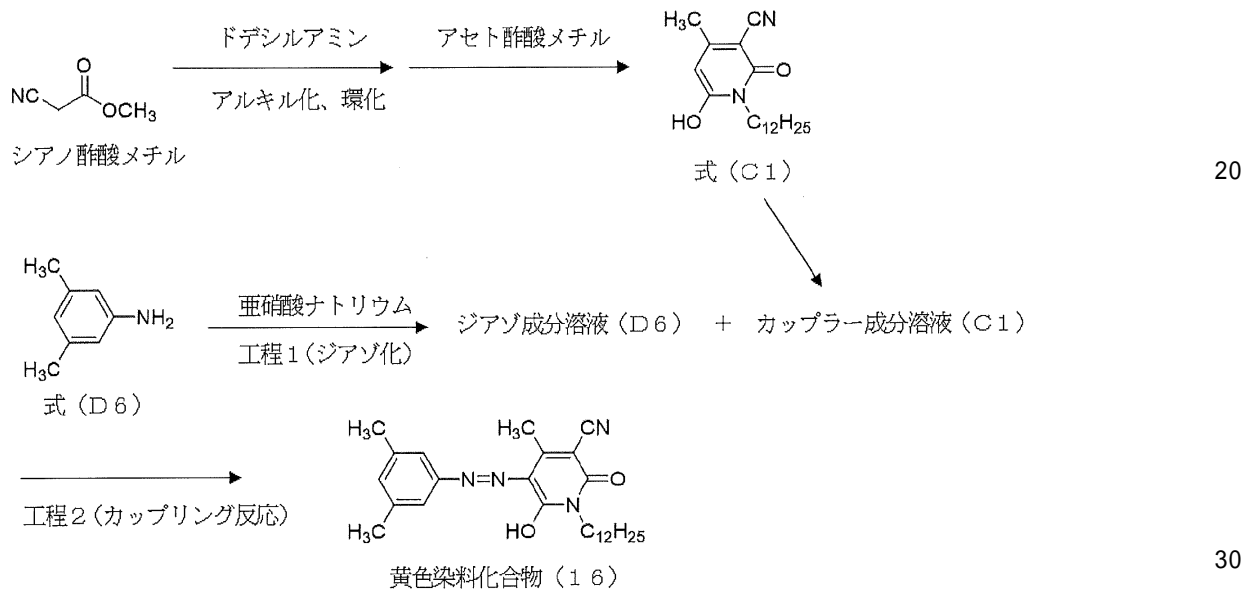
(合成例 16)

[黄色染料化合物(16)の合成]

黄色染料化合物(16)は、下記スキームに従って、製造した。

【 0 2 3 1】

【化 5 3】



【 0 2 3 2】

16 - A . ジアゾ成分溶液の調製

(工程 1)

下記式(D6)で示される3,5-ジメチルアニリン(12.1g)と10%塩酸(140g)の混合物に、5乃至10の範囲内で36%亜硝酸ナトリウム水溶液(21.1g)を滴下し、5乃至10の範囲内で1時間攪拌した。この混合物にスルファミン酸(1.84g)を加え、5乃至10の範囲内で20分間攪拌することでジアゾ成分溶液(D6)を得た。

【 0 2 3 3】

【化 5 4】



10

20

30

40

50

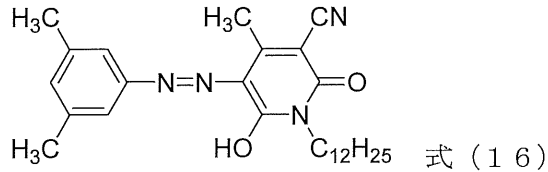
【 0 2 3 4 】

16 - B . カップリング反応による黄色染料化合物 (1 6) の合成
(工程 2)

ジアゾ成分溶液としてジアゾ成分溶液 (D 1) の代わりにジアゾ成分溶液 (D 6) を用いること以外は合成例 1 の工程 3 と同様にして、下記式 (1 6) で示される黄色染料化合物 (21 . 0 g 、 収率 4 6 . 7 %) を得た。前記黄色染料化合物は、LCMS分析 (m/z 451 (M^+)) により、その構造を確認した。

【 0 2 3 5 】

【 化 5 5 】



10

【 0 2 3 6 】

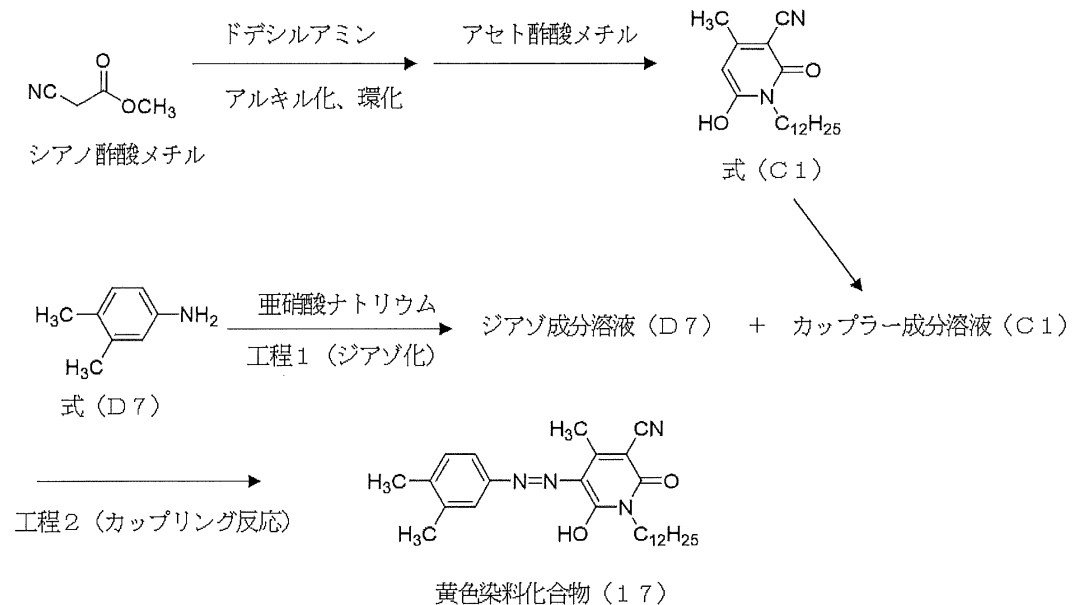
(合成例 1 7)

[黄色染料化合物 (1 7) の合成]

黄色染料化合物 (1 7) は、下記スキームに従って、製造した。

【 0 2 3 7 】

【 化 5 6 】



20

30

40

【 0 2 3 8 】

17 - A . ジアゾ成分溶液の調製

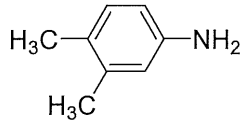
(工程 1)

下記式 (D 7) で示される 3 , 4 - ジメチルアニリン (1 2 . 1 g) と 1 0 % 塩酸 (1 4 0 g) の混合物に、5 乃至 1 0 の範囲内で 3 6 % 亜硝酸ナトリウム水溶液 (2 1 . 1 g) を滴下し、5 乃至 1 0 の範囲内で 1 時間 攪拌した。この混合物にスルファミン酸 (1 . 8 4 g) を加え、5 乃至 1 0 の範囲内で 2 0 分間 攪拌することでジアゾ成分溶液 (D 7) を得た。

50

【 0 2 3 9 】

【 化 5 7 】



式 (D 7)

【 0 2 4 0 】

17 - B . カップリング反応による黄色染料化合物 (1 7) の合成

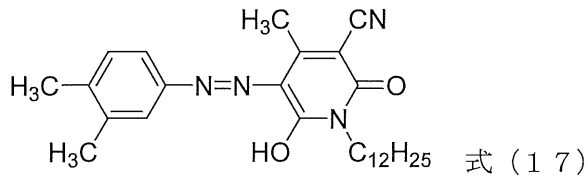
10

(工 程 2)

ジアゾ成分溶液としてジアゾ成分溶液 (D 1) の代わりにジアゾ成分溶液 (D 7) を用いること以外は合成例 1 の工程 3 と同様にして、下記式 (1 7) で示される黄色染料化合物 (3 3 . 7 g 、 収率 7 4 . 8 %) を得た。前記黄色染料化合物は、LCMS分析 (m/z 451 (M^+)) により、その構造を確認した。

【 0 2 4 1 】

【 化 5 8 】



式 (1 7)

20

【 0 2 4 2 】

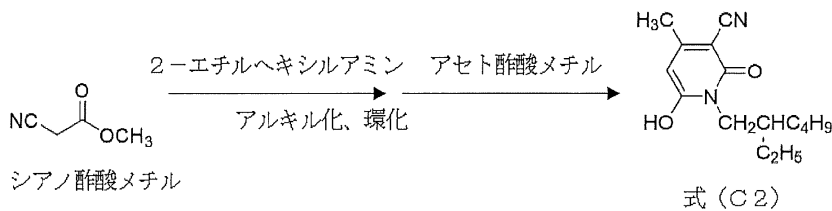
(合 成 例 1 8)

[黄色染料化合物 (1 8) の合成]

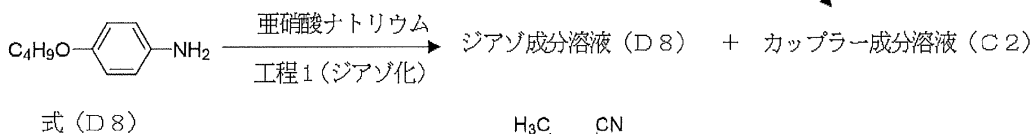
黄色染料化合物 (1 8) は、下記スキームに従って、製造した。

【 0 2 4 3 】

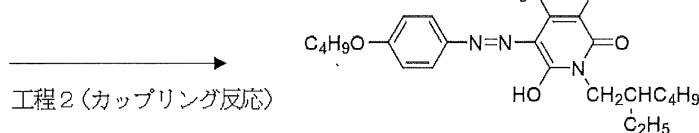
【 化 5 9 】



式 (C 2)



式 (D 8)



黄色染料化合物 (1 8)

40

50

【 0 2 4 4 】

18 - A . ジアゾ成分溶液の調製

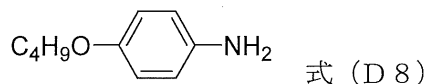
(工程 1)

下記式 (D 8) で示される 4 - ブトキシアニリン (16 . 5 g) と 10 % 塩酸 (140 g) の混合物に、5 乃至 10 の範囲内で 36 % 亜硝酸ナトリウム水溶液 (21 . 1 g) を滴下し、5 乃至 10 の範囲内で 1 時間攪拌した。この混合物にスルファミン酸 (1 . 84 g) を加え、5 乃至 10 の範囲内で 20 分間攪拌することでジアゾ成分溶液 (D 8) を得た。

【 0 2 4 5 】

【 化 6 0 】

10



【 0 2 4 6 】

18 - B . カップリング反応による黄色染料化合物 (18) の合成

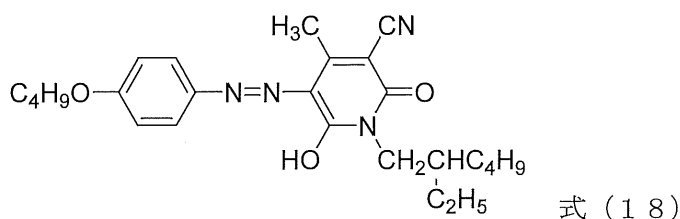
(工程 2)

前記工程 1 で得られたジアゾ成分溶液 (D 8) を、カップラー成分溶液 (C 2) に、0 乃至 10 の範囲内で 1 時間かけて滴下し、カップリング反応を行った。この混合物を 0 乃至 10 の範囲内で 30 分間攪拌した後、水 500 g を加えた。この反応混合物から生成物を濾別し、水で洗浄し、水分が 1 . 0 w t % 以下になるまで 60 で乾燥して下記式 (18) で示される黄色染料化合物 (14 . 6 g 、収率 33 . 3 %) を得た。前記黄色染料化合物は、LCMS 分析 (m / z 439 (M +)) により、その構造を確認した。

20

【 0 2 4 7 】

【 化 6 1 】



30

【 0 2 4 8 】

(合成例 19)

[黄色染料化合物 (19) の合成]

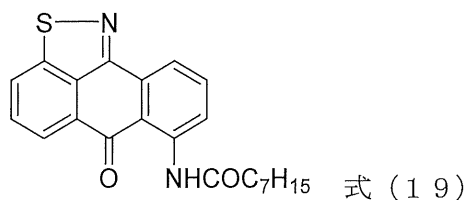
5 - アミノ - アントラ [9 , 1 - c d] イソチアゾール - 6 - オン (25 . 2 g) とトルエン (120 g) とピリジン (9 . 49 g) の混合物に n - オクタノイルクロリド (19 . 5 g) を滴下した後、110 に昇温し、1 時間攪拌した。この混合物を室温まで冷却後、メタノール (150 g) を加えることで沈殿を析出させた。この混合物を濾別し、ろ取物をメタノールで洗浄し、水分が 1 . 0 w t % 以下になるまで 60 で乾燥して下記式 (19) で示される黄色染料化合物 (31 . 8 g 、収率 83 . 9 %) を得た。前記黄色染料化合物は、LCMS 分析 (m / z 379 (M +)) により、その構造を確認した。

40

【 0 2 4 9 】

50

【化 6 2】



【0 2 5 0】

10

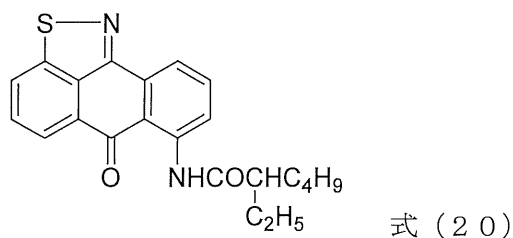
(合成例 2 0)

[黄色染料化合物(20)の合成]

n - オクタノイルクロリドの代わりに 2 - エチルヘキサノイルクロリド (19.5 g) を用いること以外は合成例 19 と同様にして、下記式 (20) で示される黄色染料化合物 (33.1 g、収率 87.3%) を得た。前記黄色染料化合物は、LCMS 分析 (m/z 379 (M^+)) により、その構造を確認した。

【0 2 5 1】

【化 6 3】



20

【0 2 5 2】

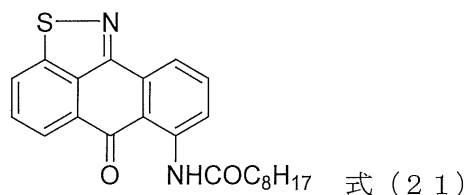
(合成例 2 1)

[黄色染料化合物(21)の合成]

n - オクタノイルクロリドの代わりに n - ノナノイルクロリド (21.2 g) を用いること以外は合成例 19 と同様にして、下記式 (21) で示される黄色染料化合物 (31.0 g、収率 78.9%) を得た。前記黄色染料化合物は、LCMS 分析 (m/z 393 (M^+)) により、その構造を確認した。

【0 2 5 3】

【化 6 4】



40

【0 2 5 4】

(合成例 2 2)

[黄色染料化合物(22)の合成]

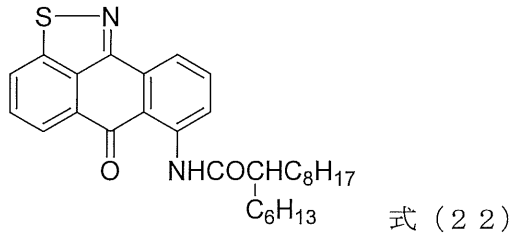
2 - ヘキシルデカン酸 (30.8 g) とトルエン (30 g) の混合物に塩化チオニル (14.3 g) とトルエン (20 g) の混合物を滴下した。この混合物にピリジン (9.49 g) とトルエン (30 g) の混合物を 1 時間かけてゆっくりと滴下した後、110 に

50

昇温し、1時間攪拌した。反応混合物を室温まで冷却後、前記反応混合物へ5-アミノ-アントラ[9,1-cd]イソチアゾール-6-オン(25.2g)とトルエン(30g)の混合物を滴下した。反応混合物を110に昇温して2時間攪拌後、混合物から溶媒を減圧留去し、残渣にメタノール(100g)を加えることで沈殿を析出させた。この混合物を濾別し、ろ取物をメタノール、次いで水で洗浄し、水分が1.0wt%以下になるまで60で乾燥して下記式(22)で示される黄色染料化合物(36.7g、収率74.7%)を得た。前記黄色染料化合物は、LCMS分析(m/z 491(M^+))により、その構造を確認した。

【0255】

【化65】



10

【0256】

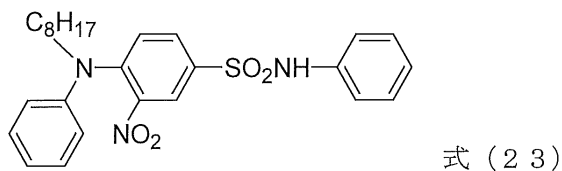
(合成例23)

[黄色染料化合物(23)の合成]

4-(アニリノ)-3-ニトロ-N-フェニルベンゼンスルホンアミド(9.84g)とDMF(15.7g)と炭酸カリウム(3.68g)と1-プロモオクタン(7.73g)の混合物を80に昇温し、2時間攪拌した。反応混合物を室温まで冷却後、そこへ水100gを加えて固体を析出させた。この混合物を濾別し、ろ取物をメタノール、次いで水で洗浄し、水分が1.0wt%以下になるまで60で乾燥して下記式(23)で示される黄色染料化合物(11.9g、収率92.8%)を得た。前記黄色染料化合物は、LCMS分析(m/z 482(M^+))により、その構造を確認した。

【0257】

【化66】



20

30

【0258】

(合成例24)

[黄色染料化合物(24)の合成]

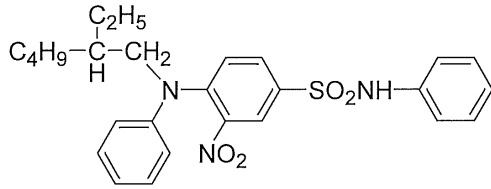
1-プロモオクタンの代わりに1-プロモ-2-エチルヘキサン(7.73g)を用いること以外は合成例23と同様にして、下記式(24)で示される黄色染料化合物(11.5g、収率89.7%)を得た。前記黄色染料化合物は、LCMS分析(m/z 482(M^+))により、その構造を確認した。

【0259】

40

50

【化 6 7】



式 (24)

【0260】

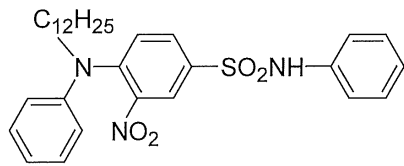
(合成例 25)

[黄色染料化合物(25)の合成]

1 - ブロモオクタンの代わりに 1 - ブロモドデカン (9.98 g) を用いること以外は合成例 23 と同様にして、下記式 (25) で示される黄色染料化合物 (14.2 g、収率 99.4%) を得た。前記黄色染料化合物は、LCMS 分析 (m/z 538 (M^+)) により、その構造を確認した。

【0261】

【化 6 8】



式 (25)

【0262】

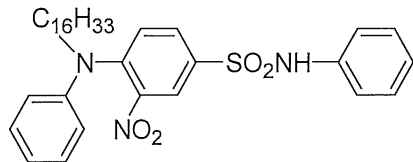
(合成例 26)

[黄色染料化合物(26)の合成]

1 - ブロモオクタンの代わりに 1 - ブロモヘキサデカン (12.2 g) を用いること以外は合成例 23 と同様にして、下記式 (26) で示される黄色染料化合物 (15.5 g、収率 98.5%) を得た。前記黄色染料化合物は、LCMS 分析 (m/z 594 (M^+)) により、その構造を確認した。

【0263】

【化 6 9】



式 (26)

【0264】

(合成例 27)

[黄色染料化合物(27)の合成]

2 - ヘキシルデカン酸 (30.8 g) とトルエン (30 g) の混合物に塩化チオニル (14.3 g) とトルエン (20 g) の混合物を滴下した。この混合物にピリジン (9.49 g) とトルエン (30 g) の混合物を 1 時間かけてゆっくりと滴下した後、110 に昇温し、1 時間攪拌した。反応混合物を室温まで冷却後、そこへ 1 - アミノアントラキノン (22.3 g) とトルエン (30 g) の混合物を加えた。反応混合物を 110 に昇温して 2 時間攪拌後、室温まで冷却し、24% 水酸化ナトリウム水溶液 10 g を加え、水 2

10

20

30

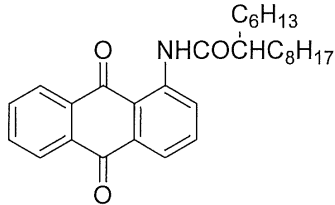
40

50

00 g を加えて有機層を抽出した。この抽出物を飽和食塩水で洗浄した後、溶媒を減圧留去し、残渣にメタノール (200 g) を加えることで沈殿を析出させた。この混合物を濾別し、ろ取物をメタノール、次いで水で洗浄し、水分が 1.0 wt % 以下になるまで 60 で乾燥して下記式 (27) で示される黄色染料化合物 (41.0 g、収率 88.7%) を得た。前記黄色染料化合物は、LCMS 分析 (m/z 462 (M^+)) により、その構造を確認した。

【0265】

【化70】



式 (27)

10

【0266】

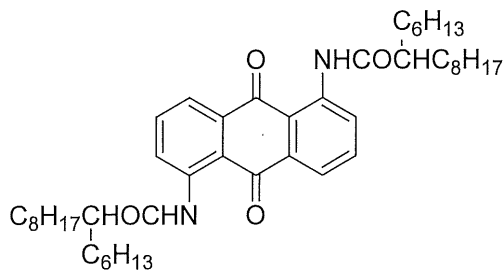
(合成例 28)

[黄色染料化合物 (28) の合成]

2-ヘキシルデカン酸 (61.6 g) とトルエン (60 g) の混合物に塩化チオニル (28.6 g) とトルエン (40 g) の混合物を滴下した。この混合物にピリジン (19.0 g) とトルエン (60 g) の混合物を 1 時間かけてゆっくりと滴下した後、110 に昇温し、1 時間攪拌した。反応混合物を室温まで冷却後、そこへ 1,5-ジアミノアントラキノン (23.8 g) とトルエン (30 g) の混合物を加えた。反応混合物を 110 に昇温して 2 時間攪拌後、室温まで冷却し、24% 水酸化ナトリウム水溶液 20 g を加え、水 300 g を加えて有機層を抽出した。この抽出物を飽和食塩水で洗浄した後、溶媒を減圧留去し、残渣へメタノール (300 g) を加えることで沈殿を析出させた。この混合物を濾別し、ろ取物をメタノール、次いで水で洗浄し、水分が 1.0 wt % 以下になるまで 60 で乾燥して下記式 (28) で示される黄色染料化合物 (22.6 g、収率 31.6%) を得た。前記黄色染料化合物は、LCMS 分析 (m/z 715 (M^+)) により、その構造を確認した。

【0267】

【化71】



式 (28)

40

【0268】

(合成例 29)

[黄色染料化合物 (29) の合成]

1-アミノアントラキノン (22.3 g) とシアヌル酸クロリド (18.4 g) と N-メチル-2-ピロリドン (NMP) (100 g) の混合物を 60 に昇温し、2 時間攪拌した。反応混合物を室温まで冷却し、水 200 g を加えて沈殿を析出させた。この混合物

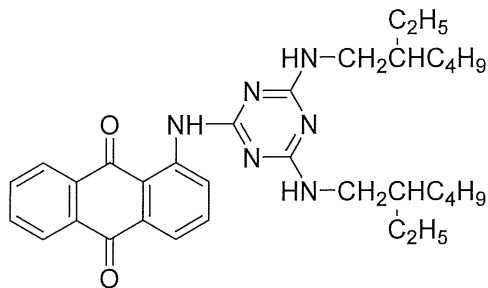
50

を濾別し、ろ取物を水で洗浄し、水分が 1.0 wt % 以下になるまで 60 で乾燥した。得られた固体に DMF (60 g) とトリエチルアミン (8.1 g) と 2-エチルヘキシルアミン (12.4 g) を加えて 90 に昇温し、2 時間攪拌した。混合物を室温まで冷却し、30% 硫酸 20 g、次いで水 100 g を加えて沈殿を析出させた。この混合物を濾別し、ろ取物を水で洗浄した。この粗生成物にメタノール (60 g) を加え、60 で 30 分攪拌した。室温まで冷却した後、この混合物を濾別し、ろ取物をメタノール、次いで水で洗浄し、水分が 1.0 wt % 以下になるまで 60 で乾燥して下記式 (29) で示される黄色染料化合物 (14.4 g、収率 25.9%) を得た。前記黄色染料化合物は、LCMS 分析 (m/z 557 (M^+)) により、その構造を確認した。

【0269】

10

【化72】



式 (29)

20

【0270】

(合成例30)

[黄色染料化合物(30)の合成]

30-A. カップラー化合物(C5)の合成およびカップラー成分溶液の調製

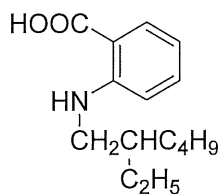
(工程1)

2-クロロ安息香酸 (15.6 g) と炭酸カリウム (13.8 g) と塩化銅 (300 mg) と DMF (80 g) とエチルヘキシルアミン (15.5 g) の混合物を 100 に昇温し、16 時間攪拌した。反応混合物を室温まで冷却し、30% 硫酸 50 g、水 100 g、酢酸エチル 200 g を加えた。この混合物を濾別し、ろ取物を水、酢酸エチルで洗浄した。この濾液から有機層を抽出し、有機層を飽和食塩水で洗浄した後、溶媒を減圧留去することにより下記式 (C5a) で示される 2-エチルヘキシルアミノ安息香酸 (28.9 g、収率 116%) を粗生成物として得た。

30

【0271】

【化73】



式 (C5a)

40

【0272】

(工程2)

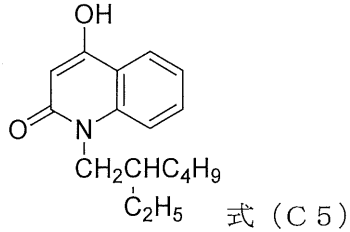
前記工程1で得られた 2-エチルヘキシルアミノ安息香酸 (28.9 g) と無水酢酸 (50 g) と酢酸 (50 g) の混合物を 110 に昇温し、7 時間攪拌した。反応混合物を室温まで冷却した後、水 200 g、酢酸エチル 200 g を加えて有機層を抽出し、有機層を飽和食塩水で洗浄した後、溶媒を減圧留去することにより下記式 (C5) で示される 4

50

- ヒドロキシ - 1 - (2 - エチルヘキシル) キノリン - 2 - オン (36.7 g、収率 13.4%) を粗生成物として得た。この粗生成物にメタノール 100 g を加え、5 に冷却することで式 (C 5) の化合物からなるカップラー成分溶液 (C 5) を得た。

【 0 2 7 3 】

【 化 7 4 】



10

【 0 2 7 4 】

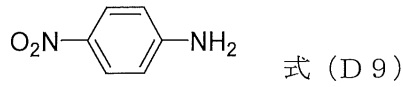
30 - B . ジアゾ成分溶液の調製

(工程 3)

濃硫酸 (34 g) と 43% ニトロシル硫酸 (29.3 g) の混合物に、下記式 (D 9) で示される 4 - ニトロアニリン (13.8 g) を 30 乃至 35 の範囲内で加え、同温下で 2 時間攪拌することでジアゾ成分溶液 (D 9) を得た。

【 0 2 7 5 】

【 化 7 5 】



20

【 0 2 7 6 】

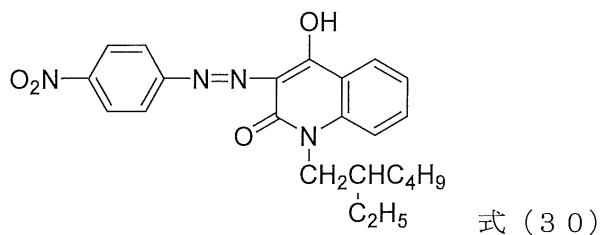
30 - C . カップリング反応による黄色染料化合物 (30) の合成

(工程 4)

前記工程 3 で得られたジアゾ成分溶液 (D 9) を、前記工程 1 で得られたカップラー成分溶液 (C 5) に、0 乃至 10 の範囲内でトリエチルアミン (120 g) を適宜加えながら 1 時間かけて滴下し、カップリング反応を行った。この混合物を 0 乃至 10 の範囲内で 30 分間攪拌した後、この反応混合物から生成物を濾別し、メタノール、次いで水で洗浄した。この粗生成物にメタノール (80 g) を加え、60 で 30 分攪拌した。室温まで冷却した後、この混合物を濾別し、ろ取物をメタノール、次いで水で洗浄し、水分が 1.0 wt% 以下になるまで 60 で乾燥して下記式 (30) で示される黄色染料化合物 (10.2 g、収率 24.2%) を得た。前記黄色染料化合物は、LCMS 分析 (m/z 423 (M⁺)) により、その構造を確認した。

【 0 2 7 7 】

【 化 7 6 】



30

40

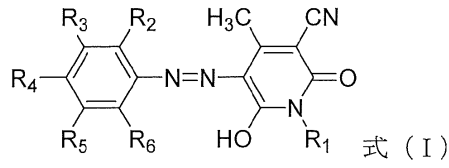
50

【 0 2 7 8 】

合成例で記載した染料化合物を表 1 乃至表 2 に示す。

【 0 2 7 9 】

【 表 1 】



合成例	染料化合物	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆
1	1	C ₁₂ H ₂₅	H	H	C ₄ H ₉	H	H
2	2	C ₁₂ H ₂₅	H	H	H	H	H
3	3	C ₁₂ H ₂₅	H	H	CH ₃	H	H
4	4	C ₁₂ H ₂₅	H	H	H	CH ₃	H
5	5	CH ₂ CH (C ₂ H ₅) C ₄ H ₉	H	H	C ₄ H ₉	H	H
6	6	CH ₂ CH (C ₂ H ₅) C ₄ H ₉	H	H	H	H	H
7	7	CH ₂ CH (C ₂ H ₅) C ₄ H ₉	H	H	CH ₃	H	H
8	8	CH ₂ CH (C ₂ H ₅) C ₄ H ₉	H	H	H	CH ₃	H
9	9	C ₈ H ₁₇	H	H	C ₄ H ₉	H	H
10	10	C ₈ H ₁₇	H	H	H	H	H
11	11	C ₈ H ₁₇	H	H	CH ₃	H	H
12	12	C ₈ H ₁₇	H	H	H	CH ₃	H
13	13	C ₁₀ H ₂₁	H	H	C ₄ H ₉	H	H
14	14	C ₁₀ H ₂₁	H	H	H	CH ₃	H
15	15	C ₁₂ H ₂₅	H	H	C ₂ H ₅	H	H
16	16	C ₁₂ H ₂₅	H	CH ₃	H	CH ₃	H
17	17	C ₁₂ H ₂₅	H	H	CH ₃	CH ₃	H
18	18	CH ₂ CH (C ₂ H ₅) C ₄ H ₉	H	H	OC ₄ H ₉	H	H

【 0 2 8 0 】

10

20

30

40

50

【表 2】

合成例	染料化合物	構造式
19	19	
20	20	
21	21	
22	22	
23	23	
24	24	
25	25	

10

20

30

40

50

26	26		
27	27		10
28	28		20
29	29		30
30	30		30

【 0 2 8 1 】

< 染色例 >

表 1 乃至表 2 に記載した染料化合物を使用して超臨界二酸化炭素染色法によりポリプロピレン布、またはポリエチレン布の染色を行った。

【 0 2 8 2 】

(ポリプロピレン布の超臨界二酸化炭素染色)

(染色例 P 1)

染色に使用した超臨界二酸化炭素染色装置を図 1 に示す。

染色装置は、液体 CO₂ ポンプ (1)、フィルター (2)、冷却ジャケット (3)、冷却器 (4)、高圧ポンプ (5)、予熱器 (6)、圧力ゲージ (7 乃至 9)、磁気駆動部 (10)、DC モーター (11)、安全弁 (12、13)、停止弁 (14 乃至 18)、ニードル弁 (19)、加熱器 (20) から構成される。

10

20

30

40

50

【0283】

ポリプロピレン布を約50乃至70gに切断および秤量し、内側から綿布、ポリプロピレン布、綿布の順にパンチ穴を有するステンレスシリンダー(21)に巻いた後、綿糸で緩く固定した。内側の綿布はアンダークロス、外側の綿布はカバークロスである。

【0284】

耐圧ステンレス槽(22)に、前述の布試料(綿布、ポリプロピレン布、綿布)を巻き付けたステンレスシリンダーを固定し、ポリプロピレン布の質量に対して0.3質量%に相当する合成例1で得られた黄色染料化合物1を紙ワイプに包み、ステンレスシリンダー上部の流体通路に置いた。耐圧ステンレス槽の容積は2230cm³であった。染色装置内の弁をすべて閉じ、予熱器により120℃まで加熱した。

10

【0285】

染色温度に達した後、停止弁(14)及び(16)を開き、耐圧ステンレス槽内に冷却ジャケットを介した高圧ポンプを用いて液体二酸化炭素1.13kgを流入した。その後、停止弁(14)及び(16)を閉じ、耐圧ステンレス槽内下部のインペラと磁気駆動部で循環させた。磁気駆動部の回転速度は750rpm、循環方向はシリンダーの内側から外側方向である。

【0286】

耐圧ステンレス槽内が所定の温度、圧力(120℃, 25MPa)に達した後、これらの温度、圧力条件を60分間維持することでポリプロピレン布を染色した。染色後、停止弁(18)を開きニードル弁を徐々に開いて耐圧ステンレス槽内の二酸化炭素を放出し、耐圧ステンレス槽内圧力を25MPaから大気圧まで低下させた。循環は二酸化炭素の臨界圧(約8MPa)になるまで継続した。その後耐圧ステンレス槽内のポリプロピレン黄色染色布を取り出した。

20

【0287】

(染色例P2乃至P26)

染色例P1に記載する黄色染料化合物1を表1乃至表2に記載した染料化合物に変更したこと以外は、染色例P1と同様の染色手順によりポリプロピレン黄色染色布を得た。染色例P1乃至P26で使用した染料化合物を表3乃至表4に示す。

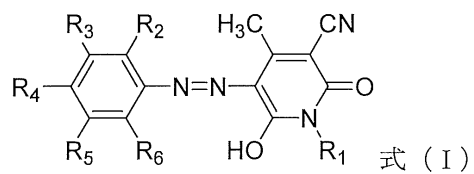
【0288】

30

40

50

【表 3】



染色例	染料化合物	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆
P1	1	C ₁₂ H ₂₅	H	H	C ₄ H ₉	H	H
P2	2	C ₁₂ H ₂₅	H	H	H	H	H
P3	3	C ₁₂ H ₂₅	H	H	CH ₃	H	H
P4	4	C ₁₂ H ₂₅	H	H	H	CH ₃	H
P5	5	CH ₂ CH(C ₂ H ₅)C ₄ H ₉	H	H	C ₄ H ₉	H	H
P6	6	CH ₂ CH(C ₂ H ₅)C ₄ H ₉	H	H	H	H	H
P7	7	CH ₂ CH(C ₂ H ₅)C ₄ H ₉	H	H	CH ₃	H	H
P8	8	CH ₂ CH(C ₂ H ₅)C ₄ H ₉	H	H	H	CH ₃	H
P9	9	C ₈ H ₁₇	H	H	C ₄ H ₉	H	H
P10	13	C ₁₀ H ₂₁	H	H	C ₄ H ₉	H	H
P11	14	C ₁₀ H ₂₁	H	H	H	CH ₃	H
P12	15	C ₁₂ H ₂₅	H	H	C ₂ H ₅	H	H
P13	16	C ₁₂ H ₂₅	H	CH ₃	H	CH ₃	H
P14	17	C ₁₂ H ₂₅	H	H	CH ₃	CH ₃	H
P15	18	CH ₂ CH(C ₂ H ₅)C ₄ H ₉	H	H	OC ₄ H ₉	H	H

10

20

30

【 0 2 8 9 】

40

50

【表 4】

染色例	染料化合物	構造式
P16	19	
P17	20	
P18	21	
P19	22	
P20	23	
P21	24	
P22	25	

10

20

30

40

50

P23	26	
P24	27	
P25	28	
P26	29	

10

20

30

【 0 2 9 0 】

染色例 P 1 乃至 P 2 6 で得られたポリプロピレン染色布について、染色性評価、耐光堅牢度試験、昇華堅牢度試験、洗濯堅牢度試験、汗堅牢度試験、摩擦堅牢度試験及びホットプレッシングに対する堅牢度試験を行った。

【 0 2 9 1 】

(1) 染色性評価

染色性は染色布の測色により得られた Total K / S 値、K / S 値 (極大波長で測定) 及び染色後の染料残渣を目視により評価した。染色布の測色は積分球分光光度計 Color - Eye 5 (グレタグマクベス社製) を用い、白色紙上に染色布を糊付し、観察光源 D 6 5 、 2 度視野にて行った。

40

【 0 2 9 2 】

(2) 耐光堅牢度試験

耐光堅牢度試験は J I S L 0 8 4 2 : 2 0 0 4 に準じた紫外線カーボンアーク灯法で行った。試験方法の概略は次のとおりである。紫外線フェードメータ U 4 8 (スガ試験機 (株) 製) を用いて、ブラックパネル温度 63 ± 3 の条件下で、染色布に 2 0 時間露光後、変褪色の判定を行った。

【 0 2 9 3 】

(3) 昇華堅牢度試験

昇華堅牢度試験は J I S L 0 8 5 4 : 2 0 1 3 に準じた方法で行った。試験方法の概

50

略は次の通りである。染色布をナイロン布に挟み、 12.5 kPa の荷重下で、 120 ± 2 で80分間保持後、変退色およびナイロン布への汚染の判定を行った。

【0294】

(4) 洗濯堅牢度試験

洗濯堅牢度試験はJIS L0844:2011(A-2号)に準じた方法で行った。試験方法の概略は次の通りである。染色布に多織交織布を添付し、石けんの存在下、 50 ± 2 の条件下で30分間洗濯を行い、変退色および多織交織布の綿部分とナイロン部分への汚染の判定を行った。また洗濯後の残液の汚染の判定を行った。

【0295】

(5) 汗堅牢度試験

汗堅牢度試験はJIS L0848:2004に準じた方法で行った。試験方法の概略は次の通りである。染色布に多織交織布を添付し、酸性人工汗液またはアルカリ性人工汗液に30分間浸漬した後、 12.5 kPa の荷重下で、 37 ± 2 で4時間保持後、60以下で乾燥し、変退色および多織交織布の綿部分とナイロン部分への汚染の判定を行った。

【0296】

(6) 摩擦堅牢度試験

摩擦堅牢度試験はJIS L0849:2013に準じた方法で行った。試験方法の概略は次の通りである。摩擦堅牢度試験機RT-300((株)大栄科学精器製作所製)を用いて、染色布を、乾燥状態の綿布または湿潤状態の綿布で2Nの荷重をかけて100回往復摩擦を行い、綿布への着色の判定を行った。

【0297】

(7) ホットプレッシングに対する堅牢度試験

ホットプレッシングに対する堅牢度試験はJIS L0850:2015(A-2号 乾燥)に準じた方法で行った。試験方法の概略は次のとおりである。綿布の上に染色布を重ね、150の加熱板により $4 \pm 1 \text{ kPa}$ の荷重下で、15秒間保持後、変退色および綿布への汚染の判定を行った。

【0298】

式(I)の化合物の染色例についての評価結果を表5に、式(I)の化合物以外の染料化合物の染色例についての評価結果を表6に示す。

【0299】

10

20

30

40

50

【 表 5 】

染色例	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	P10	P11	P12	P13	P14	P15
染料化合物	1	2	3	4	5	6	7	8	9	13	14	15	16	17	18
	114	105	121	138	131	129	138	120	100	103	134	134	141	106	124
染色性	13.3	12.1	13.7	13.7	14.3	14.6	15.1	12.6	11.7	12.5	13.4	15.9	13.7	10.9	12.9
	440	430	440	450	440	440	430	450	440	440	440	430	440	430	450
耐光堅牢度 昇華堅牢度	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし
	6	5	5-6	5-6	5	6	6	6	6	6	5-6	5-6	6	4-5	3
洗濯堅牢度	4-5	4	4	4-5	4	3-4	3-4	3-4	4	3-4	4	4	4	4	3-4
	5	5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	5	5	5	4-5	4-5	4-5	4
汗堅牢度 (酸性)	5	5	5	5	4-5	4-5	4-5	5	4-5	5	5	4-5	5	4-5	4-5
	3-4	2-3	2-3	3	2-3	2	2	2-3	2-3	2-3	2	3	3	2-3	5
汗堅牢度 (アルカリ性)	5	5	5	5	5	4-5	5	5	4-5	5	5	5	5	5	5
	5	5	5	5	5	4-5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
摩擦堅牢度	5	5	5	5	5	4-5	5	5	4-5	5	5	5	5	5	5
	5	5	5	5	5	4-5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
ホットプレッシング	5	5	5	5	5	4-5	4-5	5	5	5	5	5	5	5	5

【 0 3 0 0 】

10

20

30

40

50

【 表 6 】

染色例	P16	P17	P18	P19	P20	P21	P22	P23	P24	P25	P26
染料化合物	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29
染色性	Total K/S 4.8 測定波長(nm) 440 染料残査	38 4.7 430 なし	39 4.9 430 なし	40 5.1 440 なし	19 2.2 410 なし	22 2.5 410 なし	20 2.3 410 なし	18 2.1 410 なし	26 3.3 420 なし	35 4.2 440 なし	10 0.9 450 なし
耐光堅牢度 昇華堅牢度	4 3-4	5 3-4	4 3-4	5 4-5	4-5 5	5 4-5	4-5 5	4-5 5	3級未満 5	3級未満 5	3-4 5
洗濯堅牢度	変退色 汚染 ナイロン 残液汚染	4 4-5 3-4 2-3	5 4-5 4-5 3	4-5 5 4-5 4-5	5 5 5 4	5 5 5 4	5 5 5 4	5 5 5 2-3	5 5 4-5 2-3	5 5 5 4-5	4 5 5 4-5
汗堅牢度 (酸性)	変退色 汚染 ナイロン	4 4-5 4-5	4 4-5 4-5	4-5 5 4-5	5 5 5	5 5 5	5 5 5	5 5 5	5 5 5	5 5 5	5 5 5
汗堅牢度 (アルカリ性)	変退色 汚染 ナイロン	4 4-5 4-5	4 4-5 4-5	4-5 5 4-5	5 5 5	5 5 5	5 5 5	5 5 5	5 5 5	5 5 5	5 5 5
摩擦堅牢度	乾式 湿式	4-5 2-3	4-5 2-3	4-5 4-5	5 5	5 5	5 5	5 5	5 5	5 4-5	5 5
ホットブレッシング	5	4-5	5	5	5	5	5	5	5	5	5

【 0 3 0 1 】

式 (I) の化合物の染色性について、染色例 P 1 乃至 P 1 5 で用いた R₁ が炭素数 8 乃至 1 2 のアルキル基であり、R₂、R₃、R₄、R₅、および R₆ はそれぞれ独立して、水素原子、炭素数 1 乃至 4 のアルキル基、または炭素数 1 乃至 4 のアルコキシ基である化合物の染色性は良好であった。

【 0 3 0 2 】

しかし染色例 P 1 6 乃至 P 2 6 で用いた式 (I) の化合物以外の染料化合物の染色性は不良であった。

【 0 3 0 3 】

10

20

30

40

50

また式 (I) の化合物の各堅牢度について、染色例 P 1 乃至 P 1 5 で用いた R ₁ が炭素数 8 乃至 1 2 のアルキル基であり、R ₂、R ₃、R ₄、R ₅、および R ₆ はそれぞれ独立して、水素原子、炭素数 1 乃至 4 のアルキル基、または炭素数 1 乃至 4 のアルコキシ基である化合物の各堅牢度は良好であった。

【 0 3 0 4 】

以上、本発明は上述の実施の形態に限定されるものではなく、実施の形態の構成を適宜組み合わせたものや置換したものについても本発明に含まれるものである。

【 0 3 0 5 】

また、当業者の知識に基づいて実施の形態における組合せや工程の順番を適宜組み替えることや各種の設計変更等の変形を実施の形態に対して加えることも可能であり、そのよ

10

【 0 3 0 6 】

本発明は、衣服、下着、帽子、靴下、手袋、スポーツ用衣料等の衣料品、座席シート等の車両内装材、カーペット、カーテン、マット、ソファカバー、クッションカバー等のインテリア用品などに用いるポリオレフィン繊維を染色するのに利用することができる。

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I

C 0 7 D 275/04 (2006.01) C 0 7 D 275/04

C 0 7 D 251/70 (2006.01) C 0 7 D 251/70 F

C 0 7 D 215/38 (2006.01) C 0 7 D 215/38

(56)参考文献

韓国登録特許第10-1618699(KR, B1)

特開2022-177798(JP, A)

国際公開第2021/187446(WO, A1)

特開平04-245981(JP, A)

特表平11-507704(JP, A)

国際公開第01/009256(WO, A1)

特開昭61-244595(JP, A)

特開平05-142863(JP, A)

韓国公開特許第10-2017-0088631(KR, A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

C 0 9 B 29/42

D 0 6 P 1/04

D 0 6 P 1/94

D 0 6 P 3/79

C 0 7 D 213/76

C 0 7 D 275/04

C 0 7 D 251/70

C 0 7 D 215/38

Caplus/REGISTRY(STN)