

(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2014-534307

(P2014-534307A)

(43) 公表日 平成26年12月18日(2014.12.18)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C09B 35/378 (2006.01)</b>	C09B 35/378 C S P	4 H O 5 7
<b>D06P 3/24 (2006.01)</b>	D06P 3/24 Z	
<b>D06P 3/06 (2006.01)</b>	D06P 3/06	
<b>D06P 3/14 (2006.01)</b>	D06P 3/14 D	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 29 頁)

(21) 出願番号 特願2014-536142 (P2014-536142)  
 (86) (22) 出願日 平成24年10月18日 (2012.10.18)  
 (85) 翻訳文提出日 平成26年5月13日 (2014.5.13)  
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2012/004373  
 (87) 国際公開番号 W02013/056839  
 (87) 国際公開日 平成25年4月25日 (2013.4.25)  
 (31) 優先権主張番号 11008493.6  
 (32) 優先日 平成23年10月22日 (2011.10.22)  
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(71) 出願人 596033657  
 クラリアント インターナショナル リミ  
 ティド  
 スイス国, ツェーハー 4 1 3 2 ムッテ  
 ンツ, ロータウシュトラーセ 6 1  
 (74) 代理人 100099759  
 弁理士 青木 篤  
 (74) 代理人 100077517  
 弁理士 石田 敬  
 (74) 代理人 100087413  
 弁理士 古賀 哲次  
 (74) 代理人 100128495  
 弁理士 出野 知  
 (74) 代理人 100146466  
 弁理士 高橋 正俊

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ピリドンをベースとするトリスアゾ酸性染料

(57) 【要約】

本発明は、式 ( I ) の新規の酸性染料に関する。

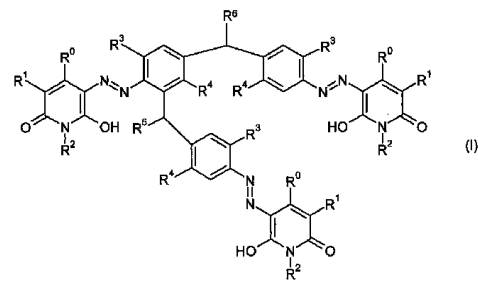
式中、

R<sup>0</sup>は、置換又は非置換 C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub>アルキルを表し、  
 R<sup>1</sup>は、H、C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub>アルキル、スルホ、C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub>アル  
 キレン - スルホ、- CO - NH<sub>2</sub>、- CO - NH - ( C<sub>1</sub>  
 ~ C<sub>4</sub>アルキル ) 又はCNを表し、  
 R<sup>2</sup>は、H、又は C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub>アルキルを表し、  
 R<sup>3</sup>は、H、スルホ、C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub>アルキル基、又は C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub>  
 アルコキシを表し、  
 R<sup>4</sup>は、H、C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub>アルキル、又は C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub>アルコキ  
 シを表し、  
 R<sup>6</sup>は、置換 C<sub>1</sub> ~ C<sub>9</sub>アルキル基又は非置換 C<sub>1</sub> ~ C<sub>9</sub>ア  
 ルキル基、非置換アリール基又は置換アリール基を表し、

ここで式 ( I ) の化合物は、少なくとも1個のアニオン  
 性置換基を持つ。

この新規の酸性染料は、ポリアミドの染色及びプリント  
 に用いることができる。

【選択図】なし

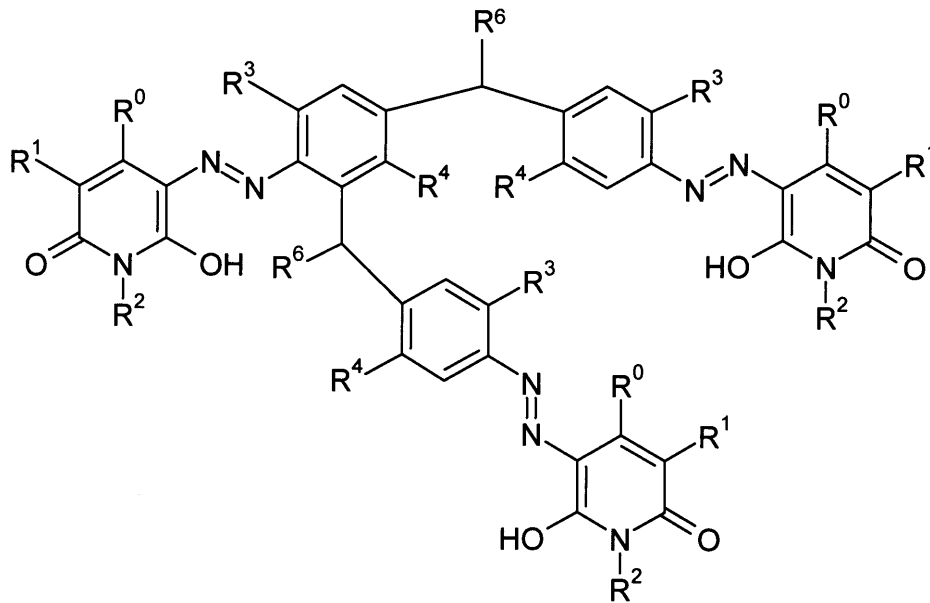


## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

式 (I) の化合物であって、

## 【化 1】



10

20

式中、

$R^0$  は、置換  $C_1 \sim C_4$  アルキル基又は非置換  $C_1 \sim C_4$  アルキル基を表し、

$R^1$  は、H、置換  $C_1 \sim C_4$  アルキル基若しくは非置換  $C_1 \sim C_4$  アルキル基、スルホ基、 $C_1 \sim C_4$  アルキレン - スルホ基、 $-CO-NH_2$ 、 $-CO-NH-(C_1 \sim C_4$  アルキル) 又は CN を表し、

$R^2$  は、H、置換  $C_1 \sim C_4$  アルキル基又は非置換  $C_1 \sim C_4$  アルキル基を表し、

$R^3$  は、H、スルホ基、置換  $C_1 \sim C_4$  アルキル基若しくは非置換  $C_1 \sim C_4$  アルキル基、置換  $C_1 \sim C_4$  アルコキシ基又は非置換  $C_1 \sim C_4$  アルコキシ基を表し、

30

$R^4$  は、H、置換  $C_1 \sim C_4$  アルキル基若しくは非置換  $C_1 \sim C_4$  アルキル基、置換  $C_1 \sim C_4$  アルコキシ基又は非置換  $C_1 \sim C_4$  アルコキシ基を表し、

$R^6$  は、置換  $C_1 \sim C_9$  アルキル基若しくは非置換  $C_1 \sim C_9$  アルキル基、非置換アリール基又は置換アリール基を表し、

ここで式 (I) の化合物が、少なくとも 1 個のアニオン性置換基を持つ、化合物。

## 【請求項 2】

請求項 1 に記載の化合物であって、1 又は 2 又は 3 個のアニオン性置換基を持つ、化合物。

## 【請求項 3】

請求項 1 又は 2 に記載の化合物であって、ここで該少なくとも 1 個のアニオン性置換基がスルホ基である、化合物。

40

## 【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の化合物であって、式中

$R^0$  は、非置換  $C_1 \sim C_2$  アルキル基を表し、

$R^1$  は、置換  $C_1 \sim C_2$  アルキル基若しくは非置換  $C_1 \sim C_2$  アルキル基、スルホ基、 $C_1 \sim C_2$  アルキレンスルホ基、 $-CO-NH_2$ 、 $-CO-NH-(C_1 \sim C_2$  アルキル) 又は CN を表し、

$R^2$  は、置換  $C_1 \sim C_3$  アルキル基又は非置換  $C_1 \sim C_3$  アルキル基を表し；

$R^3$  は、H、スルホ基、非置換  $C_1 \sim C_2$  アルキル基、又は非置換  $C_1 \sim C_2$  アルコキシ基を

50

表し、

$R^4$ は、H、非置換  $C_1 \sim C_2$ アルキル基、又は非置換  $C_1 \sim C_2$ アルコキシ基を表し、

$R^6$ は、置換  $C_1 \sim C_9$ アルキル基若しくは非置換  $C_1 \sim C_9$ アルキル基、非置換  $C_6 \sim C_{10}$ アリール基又は1～3個の  $C_1 \sim C_6$ アルキル基で置換された  $C_6 \sim C_{10}$ アリール基を表す、化合物。

【請求項5】

請求項1～4のいずれか一項に記載の化合物であって、式中

$R^0$ は、メチル基を表し、

$R^1$ は、 $-CH_2-SO_3H$ 、 $-CONH_2$ 又は $-CN$ を表し、

$R^2$ は、エチル基、 $-CH_2-CH_2-CH_2-NH-CH_3$ 、 $-CH_2-CH_2-COOH$ 、  
又は $-CH_2-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ を表し、

$R^3$ は、H、メチル、メトキシ又はスルホ基を表し、

$R^4$ は、H、メチル又はメトキシ基を表し、

$R^6$ は、非置換  $C_1 \sim C_9$ アルキル基、フェニル若しくは  $(C_1 \sim C_4$ -アルキル) $_{1-3}$ フェニルで置換された  $C_1 \sim C_9$ アルキル基、非置換フェニル基、又は1～3個の  $C_1 \sim C_4$ アルキル基で置換されたフェニル基を表す、

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であって、式中

$R^0$ は、メチル基を表し、

$R^1$ は、 $-CH_2-SO_3H$ 基を表し、

$R^2$ は、エチル基を表し、

$R^3$ は、H、メチル、又はメトキシを表し、

$R^4$ は、Hを表し、

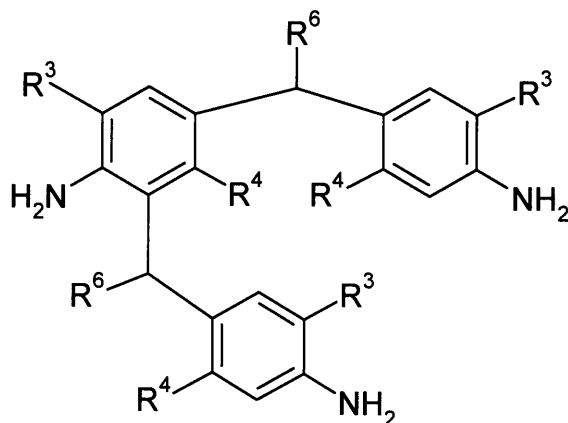
$R^6$ は、非置換  $C_4 \sim C_9$ アルキル基、フェニル基で置換された  $C_1 \sim C_4$ アルキル基、 $C_1 \sim C_4$ -アルキルフェニルで置換された  $C_1 \sim C_4$ アルキル基、非置換フェニル基、又は  $C_1 \sim C_4$ アルキル基で置換されたフェニル基を表す、

化合物。

【請求項7】

請求項1～6のいずれか一項に記載の、式(I)の化合物の調製方法であって、式(I I)のトリアミンのトリス-ジアゾニウム塩と、

【化2】

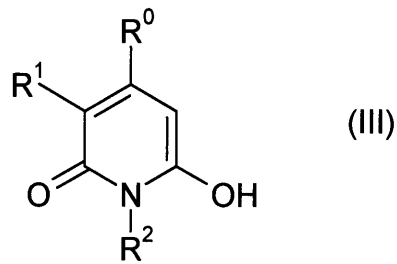


(II)

40

3当量の式(I I I)の化合物

【化 3】



10

とを反応させることを含み、式中、 $R^0$ 、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 及び $R^6$ は、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項において定義した通りである、方法。

【請求項 8】

天然若しくは合成のポリアミドを含む又は天然若しくは合成のポリアミドから成る、繊維性材料を、染色又はプリントするための、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の化合物の使用。

【請求項 9】

請求項 8 に記載の使用であって、ここで該ポリアミドが羊毛、絹、又はナイロンである、使用。

20

【請求項 10】

三色染色又はプリント処理における黄色成分としての、請求項 8 又は 9 に記載の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規の酸性染料、それらの調製方法及び有機基材の染色へのそれらの使用に関する。

【背景技術】

【0002】

酸性染料が知られており、架橋部分を備える染料も同様に知られている。

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

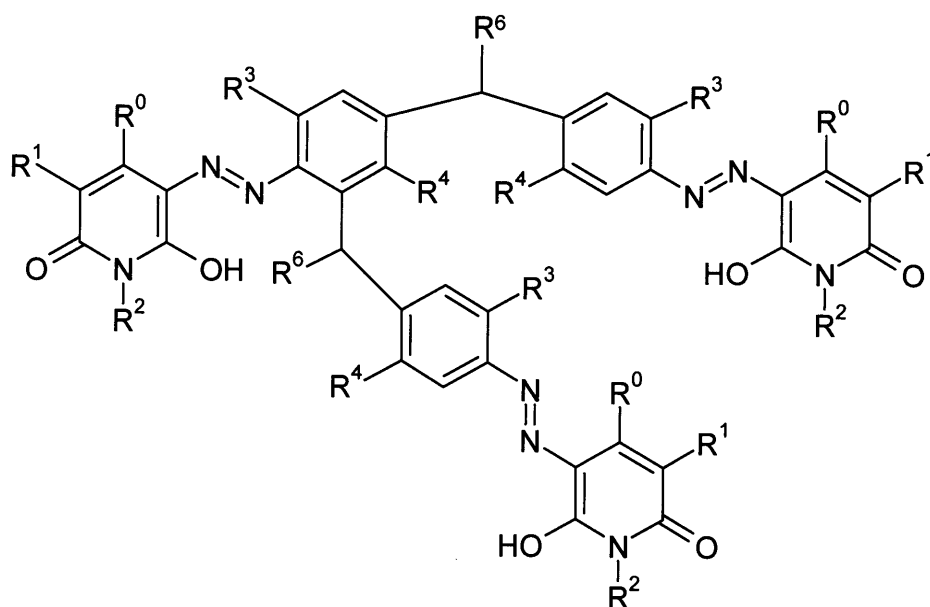
しかしながら、向上した性質を有する酸性染料が今もなお必要とされている。

【課題を解決するための手段】

【0004】

本発明によれば、式 (I) の化合物が提供される。

## 【化1】



(I)

10

20

式中、

$R^0$ は、置換  $C_1 \sim C_4$ アルキル基又は非置換  $C_1 \sim C_4$ アルキル基を表し、

$R^1$ は、H、置換  $C_1 \sim C_4$ アルキル基若しくは非置換  $C_1 \sim C_4$ アルキル基、スルホ基、 $C_1 \sim C_4$ アルキレン-スルホ基、 $-CO-NH_2$ 、 $-CO-NH-(C_1 \sim C_4$ アルキル)又はCNを表し、

$R^2$ は、H、置換  $C_1 \sim C_4$ アルキル基又は非置換  $C_1 \sim C_4$ アルキル基を表し、

$R^3$ は、H、スルホ基、置換  $C_1 \sim C_4$ アルキル基若しくは非置換  $C_1 \sim C_4$ アルキル基、置換  $C_1 \sim C_4$ アルコキシ基又は非置換  $C_1 \sim C_4$ アルコキシ基を表し、

$R^4$ は、H、置換  $C_1 \sim C_4$ アルキル基若しくは非置換  $C_1 \sim C_4$ アルキル基、置換  $C_1 \sim C_4$ アルコキシ基又は非置換  $C_1 \sim C_4$ アルコキシ基を表し、

30

$R^6$ は、置換  $C_1 \sim C_9$ アルキル基若しくは非置換  $C_1 \sim C_9$ アルキル基、非置換アリール基又は置換アリール基を表し、

ここで式 (I) の化合物は、少なくとも1個のアニオン性置換基を持つ。

## 【0005】

好ましい式 (I) の化合物は、1又は2又は3個のアニオン性置換基を持ち、そのうちアニオン性置換基が3つであることが特に好ましい。

## 【0006】

式 (I) の化合物にある少なくとも1個のアニオン性置換基は、好みにより置換基  $R^1$  及び/又は  $R^3$  のうちの1つに位置し、少なくとも1個のアニオン性置換基が置換基  $R^1$  のうちの1つに位置することがより好ましい。好みにより置換基のうちの1つに位置することはまた、この置換基がアニオン性基であるということを意味してよい。

40

## 【0007】

好ましいアニオン性置換基は、カルボキシル及び/又はスルホ基であり、スルホ基が特に好ましい。

## 【0008】

該置換アルキル基の好ましい置換基は、以下の置換基から選択される。 $-OH$ 、 $-O(C_1 \sim C_4$ アルキル)、 $-SO_3H$ 、 $-COOH$ 、フェニル、 $-NH(C_1 \sim C_4$ アルキル)。3個以上の炭素原子を有する該アルキル基は、分岐又は直鎖状である。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(2-メチルプロピル)、ペンチル、イソ-ペンチル(3-メチルブチル)、ヘキシル、ヘプチル

50

ル、オクチル、又はノニルである。

【0009】

該置換 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ基の好ましい置換基は、以下の置換基から選択される。 $-OH$ 、 $-O(C_1 \sim C_4$ アルキル)、 $-SO_3H$ 、 $-COOH$ 、 $-NH(C_1 \sim C_4$ アルキル)。3個以上の炭素原子を有する該アルコキシ基は、分岐又は直鎖状である。最も好ましいアルコキシ基は、メトキシ及びエトキシである。

【0010】

該置換アリアル基の好ましい置換基は、以下の置換基から選択される。 $-OH$ 、 $-O(C_1 \sim C_4$ アルキル)、 $-SO_3H$ 、置換 $C_1 \sim C_4$ アルキル基、非置換 $C_1 \sim C_4$ アルキル基、置換 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ基及び非置換 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ基。該アルキル及びアルコキシ基の可能な置換基は、上に定義した通りである。

10

【0011】

一般式(I)の好ましい化合物において、

$R^0$ は、非置換 $C_1 \sim C_2$ アルキル基を表し、

$R^1$ は、置換 $C_1 \sim C_2$ アルキル基若しくは非置換 $C_1 \sim C_2$ アルキル基、スルホ基、 $C_1 \sim C_2$ アルキレンスルホ基、 $-CO-NH_2$ 、 $-CO-NH-(C_1 \sim C_2$ アルキル)又は $CN$ を表し、

$R^2$ は、置換 $C_1 \sim C_3$ アルキル基又は非置換 $C_1 \sim C_3$ アルキル基を表し、該置換 $C_1 \sim C_3$ アルキル基の好ましい置換基は、 $NH-C_1 \sim C_4$ -アルキル、 $C_1 \sim C_4$ -アルキレン- $COOH$ 及び $-O-C_1 \sim C_6$ -アルキルであって；

20

$R^3$ は、 $H$ 、スルホ基、非置換 $C_1 \sim C_2$ アルキル基、又は非置換 $C_1 \sim C_2$ アルコキシ基を表し、

$R^4$ は、 $H$ 、非置換 $C_1 \sim C_2$ アルキル基、又は非置換 $C_1 \sim C_2$ アルコキシ基を表し、

$R^6$ は、置換 $C_1 \sim C_9$ アルキル基若しくは非置換 $C_1 \sim C_9$ アルキル基、非置換 $C_6 \sim C_{10}$ アリアル基又は1~3個の $C_1 \sim C_6$ アルキル基で置換された $C_6 \sim C_{10}$ アリアル基を表す。

【0012】

一般式(I)のさらにより好ましい化合物において、

$R^0$ は、メチル基を表し、

$R^1$ は、 $-CH_2-SO_3H$ 、 $-CONH_2$ 又は $-CN$ を表し、

$R^2$ は、エチル基、 $-CH_2-CH_2-CH_2-NH-CH_3$ 、 $-CH_2-CH_2-COOH$ 、又は $-CH_2-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ を表し、

30

$R^3$ は、 $H$ 、メチル、メトキシ又はスルホ基を表し；

$R^4$ は、 $H$ 、メチル又はメトキシ基を表し；

$R^6$ は、非置換 $C_1 \sim C_9$ アルキル基、フェニル若しくは $(C_1 \sim C_4$ -アルキル) $_{1-3}$ フェニルで置換された $C_1 \sim C_9$ アルキル基、非置換フェニル基、又は1~3個の $C_1 \sim C_4$ アルキル基で置換されたフェニル基を表す。

【0013】

一般式(I)の最も好ましい化合物において、

$R^0$ は、メチル基を表し、

$R^1$ は、 $-CH_2-SO_3H$ 基を表し、

40

$R^2$ は、エチル基を表し、

$R^3$ は、 $H$ 、メチル、又はメトキシを表し、

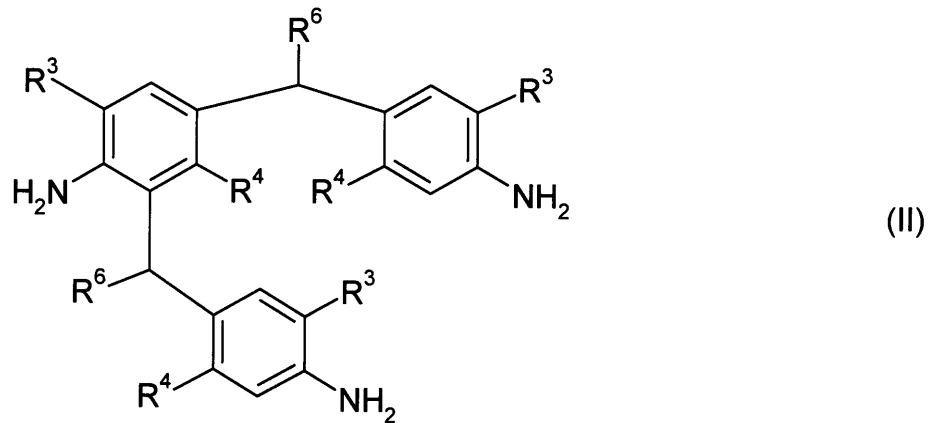
$R^4$ は、 $H$ を表し、

$R^6$ は、非置換 $C_4 \sim C_9$ アルキル基、フェニル基で置換された $C_1 \sim C_4$ アルキル基(例えばベンジル)、 $C_1 \sim C_4$ -アルキルフェニルで置換された $C_1 \sim C_4$ アルキル基、非置換フェニル基、又は $C_1 \sim C_4$ アルキル基で置換されたフェニル基を表す。

【0014】

本発明はさらに、式(I)の化合物の調製方法であって、式(II)のトリアミンのトリス-ジアゾニウム塩と、

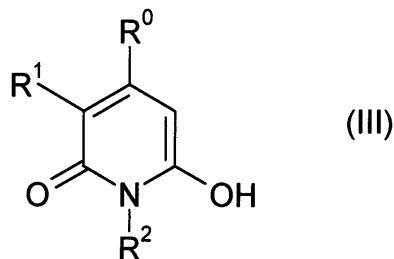
## 【化 2】



10

3 当量の式 ( I I I ) の化合物

## 【化 3】



20

を反応させることを含む、方法を提供する。式中、 $R^0$ 、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 及び $R^6$ は、上記に定義した通りである。

30

## 【0015】

ジアゾ化及びカップリングは、従来の方法に従って行ってよい。このカップリング反応は、温度の範囲が約  $0 \sim 60$ 、好ましくは  $0 \sim 40$ 、より好ましくは  $0 \sim 10$ 、さらにより好ましくは  $0 \sim 5$  で、pHの範囲が  $2 \sim 9$ 、好ましくは pH  $3 \sim 6$  の、水性の反応媒体中で有利に実施される。全ての温度はセ氏温度である。

## 【0016】

このようにして得られた式 ( I ) の化合物を含む反応混合物は、脱塩、例えば限外ろ過によって、向上した長期安定性を有する安定な液体処方物に転化してもよい。

## 【0017】

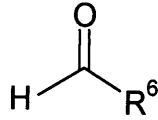
出発化合物、すなわち式 ( I I ) のアミン及び式 ( I I I ) のピリドン、はいずれも既知であるか、又は既知の方法に従って、入手可能な出発材料から、調製してよい。

40

## 【0018】

式 ( I I ) に係るアミンは、独国特許出願公開第  $4014847$  号明細書に開示されている方法に従って調製してよく、このように、2 当量の式

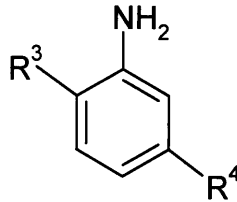
【化 4】



のアルデヒドから出発し、  
高温高压で、酸性条件下で、3当量の式

10

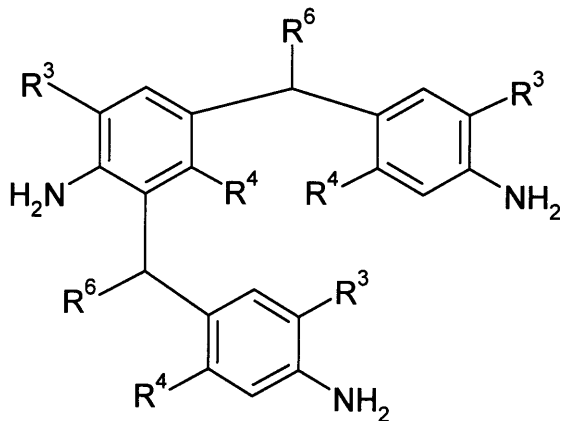
【化 5】



20

の芳香族アミンと反応させることによって、式 (II) のトリアミン

【化 6】



(II)

30

を形成させる。

【0019】

有利に、前記アルデヒド及び前記芳香族アミンの反応混合物を、120～250、好ましくは140～200、より好ましくは140～150の密閉オートクレーブ内で加熱し、該反応混合物をこの温度で3～8時間、好ましくは4～5時間保持する。このように温度を上げることで、この密閉オートクレーブ内の圧力が上昇する。あるいは、該合成は、アミノ化合物・塩酸塩のメルト中で、200～250の温度で、アルデヒドを添加して実行してもよく、この圧力は大気圧である。

40

【0020】

式 (I) の染料は、もし適切であれば減圧下及び高温で、従来の処理、例えばアルカリ金属塩を用いた塩析、ろ過及び乾燥、によって、反応媒体から単離することができる。

【0021】

該反応及び/又は単離条件に応じて、式 (I) の染料は、遊離酸として、塩として、又

50

は混合塩（これは例えば、アルカリ金属イオン（例えばナトリウムイオン）又はアンモニウムイオン又はアルキルアンモニウムカチオン（例えばモノ -、ジ - 又はトリメチル - 又は - エチルアンモニウムカチオン）から選択される 1 種以上のカチオンを含む）として、得ることができる。該染料は、従来の技術によって、遊離酸から塩に若しくは混合塩に若しくはその逆に、又は 1 つの塩の形から別の塩の形に、転化することができる。所望であれば、該染料をダイアフィルトレーションによってさらに精製することができ、その場合、不要な塩及び合成副産物が粗アニオン染料から分離される。

**【 0 0 2 2 】**

この、不要な塩及び合成副産物の除去並びに該粗染料溶液からの水の部分的除去は、半透膜を用いて圧力をかけることによって有利に実施され、これによって該染料が、不要な塩及び合成副産物のない状態で、溶液として、及び必要ならば固形物として、従来のやり方で得られる。

10

**【 0 0 2 3 】**

式 ( I ) の染料及びそれらの塩は、天然若しくは合成のポリアミドを含む又は天然若しくは合成のポリアミドから成る繊維性材料を、黄色から黄緑色の色合い ( shades ) で染色又はプリント ( printing ) するのに、特に適している。式 ( I ) の染料及びそれらの塩はまた、インクジェットプリント用インクを製造するのに、及びこれらのインクジェットプリント用インクを使用して、天然若しくは合成のポリアミド若しくはセルロース ( 例えば紙 ) を含む、又は天然若しくは合成のポリアミド若しくはセルロース ( 例えば紙 ) から成る、繊維性材料をプリントするのに、適している。

20

**【 0 0 2 4 】**

その結果本発明は、式 ( I ) の染料、それらの塩及び式 ( I ) の染料の混合物の、天然若しくは合成のポリアミドを含む又は天然若しくは合成のポリアミドから成る繊維性材料の、染色及び / 又はプリントへの使用を提供する。さらなる態様は、インクジェットプリント用インクの製造及び天然若しくは合成のポリアミドを含む又は天然若しくは合成のポリアミドから成る繊維性材料のプリントへのそれらの使用である。

**【 0 0 2 5 】**

染色は、既知の処理に従って実施することができる。約 30 ~ 140 、より好ましくは 80 ~ 120 、及び最も好ましくは 80 ~ 100 の温度で、並びに浴比が約 3 : 1 ~ 40 : 1 の範囲での、吸尽法での染色が好ましい。

30

**【 0 0 2 6 】**

染色される基材は、例えば、糸、織り布帛、ループを形成するように ( loop - formingly ) 編まれた布帛又はカーペットの形状で存在することができる。繊細な基材 ( 例としては、ラムウール、カシミア、アルパカ及びモヘア ) 上における、フルファッションの ( Fully fashioned ) 染色が、恒久的にさえ可能である。本発明の染料は、細いデニールの ( fine - denier ) 繊維 ( マイクロファイバー ) を染色するのに特に有用である。

**【 0 0 2 7 】**

本発明に係る染料及びそれらの塩は、既知の酸性染料と高度に相溶性である。その結果、式 ( I ) の染料、それらの塩又はそれらの混合物は、染色又はプリント処理において単独で用いることができる、あるいは、他の同類の酸性染料と共に、すなわち、同等な染色性質 ( 例えば堅牢性及び染色浴から基材上への吸尽率など ) を有する酸性染料と共に、組み合わせの色合い ( combination shade ) の染色又はプリント組成物の成分として用いることができる。本発明の染料は、特に、適した発色団を有する他の染料と共に用いることができる。組み合わせの色合いの染色又はプリント組成物中に存在する該染料の割合は、得られるべき色相により決定される。

40

**【 0 0 2 8 】**

式 ( I ) の新規の染料は、上記に述べているように、天然及び合成のポリアミド、すなわち羊毛、絹及び全てのナイロン類の染色に、非常に有用であり、それらそれぞれの上において、高い堅牢度レベル、とりわけ良好な耐光堅牢度及び良好な湿潤堅牢度 ( 洗濯、ア

50

ルカリ汗)を有する染色が得られる。式(I)の染料及びそれらの塩は、高い吸尽率を有する。式(I)の染料及びそれらの塩の、ビルドアップ能力は、同じように非常に良好である。特定の基材上におけるオントーン(On-tone)染色は、優れた性質のものである。全ての染色は其上、人工光下において不変の色相を有する。なおその上に、デカタイジング(decating)及び沸騰に対する堅牢度が良好である。

【0029】

この新規の染料の1つの決定的な利点は、それらが金属を含まず、非常に均一な染色を提供することである。

【0030】

式(I)の本発明の染料はまた、三色染色又はプリントにおいて、黄色成分として用いることができる。三色染色又はプリントは、全ての慣用的及び既知の染色法及びプリント法、例えば連続法、吸尽法、気泡染色法及びインクジェット法など、を利用することができる。

10

【0031】

三色染料混合物中の個々の染料成分の組成は、所望の色相によって決まる。例えば茶色の色相は、好ましくは20~40質量%の本発明の黄色成分、40~60質量%の橙色又は赤色成分及び10~20質量%の青色成分を利用する。

【0032】

上記に記載されているように、該黄色成分は、単一成分、又は式(I)に適合する、異なる黄色の個々の成分の混合物から成ることができる。2種及び3種の(double and triple)組み合わせが好ましい。特に好ましい赤色及び/又は青色成分は、国際公開第2002/46318号又は国際公開第99/51681号にそれぞれ記載されている。

20

【図面の簡単な説明】

【0033】

(原文記載なし)

【実施例】

【0034】

以下の例において、反する表示がない限り、全ての部及び全てのパーセンテージは質量による、そして温度はセ氏温度である。

30

【0035】

例1:(方法A)

127.2gのベンズアルデヒド(1.2mol)、221.4gのo-アニシジン(1.8mol)、345gの含水塩酸(30%)及び400mLの水を、オートクレーブ内で、140で6時間加熱した。

【0036】

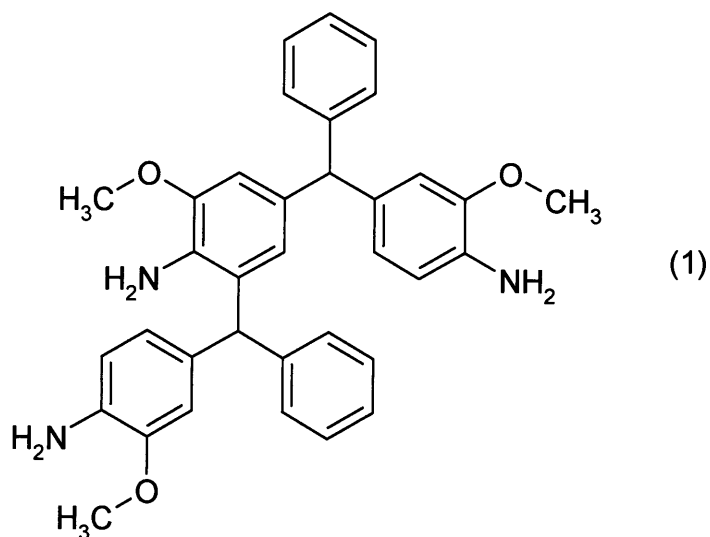
該反応混合物を、1kgの氷及び400gの水酸化ナトリウム水溶液(30%)の上に注いだ。該有機層を分離し、残留のo-アニシジンをトルエンで分離した。該残留物をトルエンから再結晶させ、該プレスケーキを冷エタノールで洗浄した。

【0037】

40

式(1)の化合物が得られた:

## 【化 7】



10

## 【0038】

20

例 2 : (方法 B)

233.1 g (1.8 mol) の塩酸アニリンを 1 L 反応容器内において窒素の下で 220 で融解させ、120 g (1.2 mol) の 2 - エチルブチルアルデヒドを、4 時間に渡り攪拌しながらそこにゆっくりと添加した。

## 【0039】

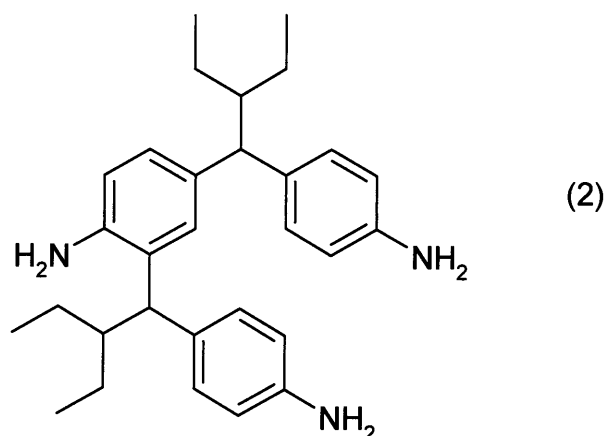
還流のため、該メルトの温度は、最初に約 200 から 185 へ低下した。該温度を 1 時間 185 で保持した。そして該ホットメルトを 1.6 kg の氷及び 1.05 kg の水酸化ナトリウム溶液 (30%) の混合物の上に注いだ。該有機層を分離し、脱塩水で洗浄し塩を取り除いた。該残留物をトルエンから再結晶させ、該プレスケーキを冷エタノールで洗浄した。

30

## 【0040】

式 (2) の化合物が得られた :

## 【化 8】



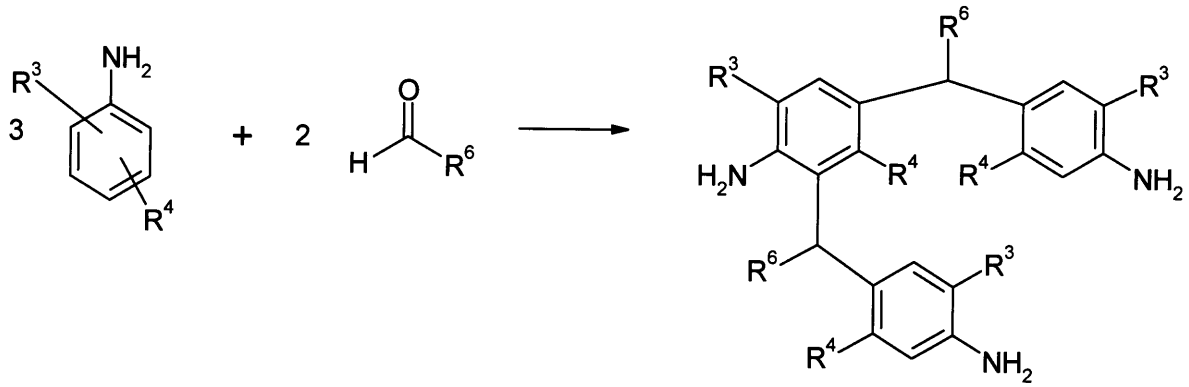
40

## 【0041】

表 1 : 溶液中で方法 A に従う、又はメルトとして方法 B に従う、アルデヒドから出発する

50

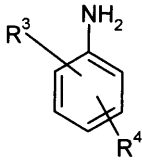
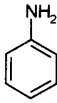
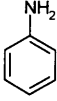
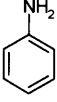
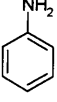
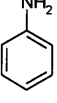
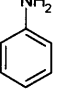
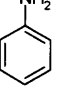
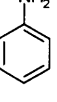
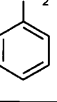
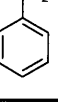
アミンの合成  
【化9】



10

【0042】

【表 1 - 1】

番号		R <sup>6</sup>
3		CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
4		CH <sub>2</sub> CH (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
5		CH (CH <sub>3</sub> ) CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
6		CH (CH <sub>3</sub> ) CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
7		(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>
8		(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>
9		CH (CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>
10		(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> CH <sub>3</sub>
11		(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH <sub>3</sub>
12		(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> CH <sub>3</sub>

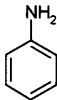
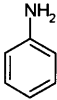
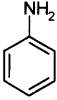
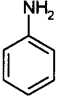
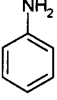
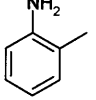

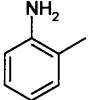
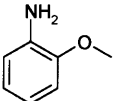
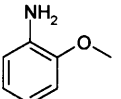
10

20

30

40

【表 1 - 2】

13		$\text{CH}_2 - \text{Ph}$
14		$\text{Ph}$
15		$4 - \text{Ph} - \text{CH}_3$
16		$4 - \text{Ph} - \text{CH} (\text{CH}_3)_2$
17		$4 - \text{Ph} - t - \text{Bu}$
18		$\text{CH}_2 \text{CH} (\text{CH}_3)_2$
19		$\text{CH} (\text{CH}_2 \text{CH}_3)_2$
20		フェニル
21		$\text{CH} (\text{CH}_2 \text{CH}_3)_2$
22		$\text{CH} (\text{CH}_2 \text{CH}_3) (\text{CH}_2)_3 \text{CH}_3$

10

20

30

40

【0043】

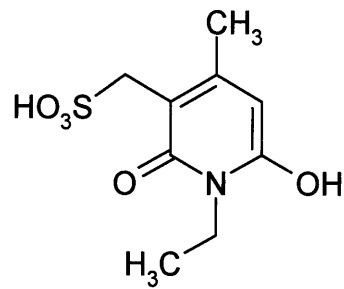
例 23 :

44.4部(0.1mol)の例2のアミン(2)を、20.7部(0.3mol)の亜硝酸ナトリウムを用い、0~5 で、200部の水及び90部の含水塩酸(30%)中でトリス-ジアゾ化した。

【0044】

350部の水中に溶解させた、式

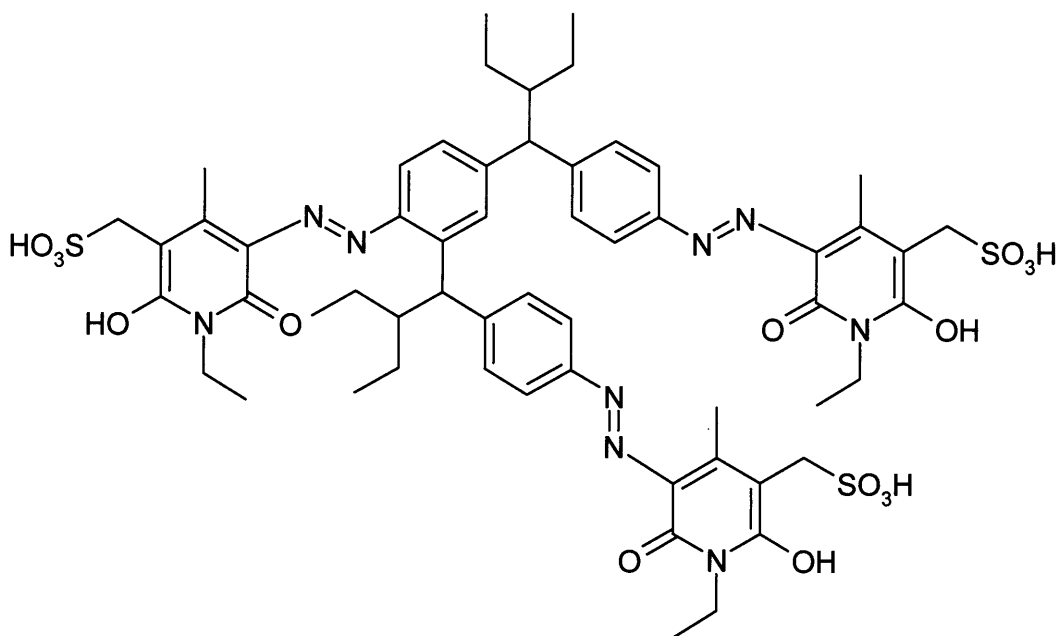
## 【化10】



10

の化合物74.1部(0.3mol)を、該氷冷トリス-ジアゾ化溶液に、30分間に渡り添加した。30%NaOH水溶液の添加によってpHを3~4.5にすると、式(5)の染料(dye stuff)が生じ、該染料(dye stuff)は溶解していた。ラムダマックス(lambda max) = 448nm。

## 【化11】



(5)

20

30

## 【0045】

該染料(dye stuff)は、真空下での濃縮又はアセトン/エタノール中での沈殿により、単離することができる。

40

## 【0046】

該反応混合物は、該生成物を単離することなく、直接に染色に用いることができる。式(5)の染料(dye stuff)は、水中において驚くほど非常に高い溶解性を有し、非常に良好な堅牢性を備えた黄色の染色物をもたらす。

## 【0047】

例24:

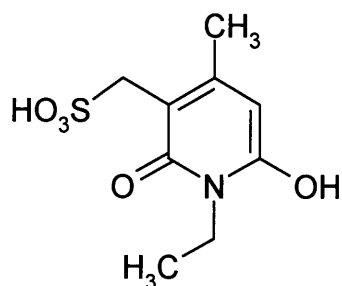
54.6部(0.1mol)の例1のアミン(1)を、20.7部(0.3mol)の亜硝酸ナトリウムを用い、0~5 で、200部の水及び90部の含水塩酸(30%)中でジアゾ化した。

50

【 0 0 4 8 】

3 5 0 部の水中に溶解させた、式

【 化 1 2 】

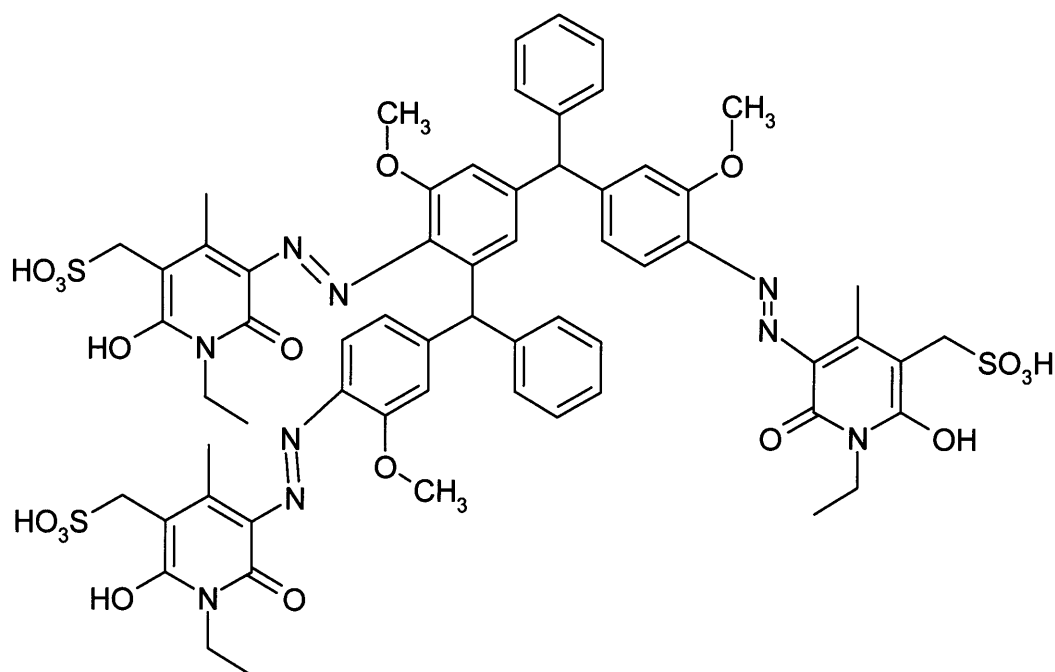


10

の化合物 7 4 . 1 部 ( 0 . 3 m o l ) を、該氷冷トリス - ジアゾ化溶液に、3 0 分間に渡り添加した。3 0 % N a O H 水溶液の添加によって pH を 3 ~ 4 . 5 にすると、式 ( 6 ) の染料 ( d y e s t u f f ) が生じ、該染料 ( d y e s t u f f ) は溶解していた。ラムダマックス (  $\lambda$  m a x ) = 4 7 9 n m 。

【 化 1 3 】

20



(6)

30

40

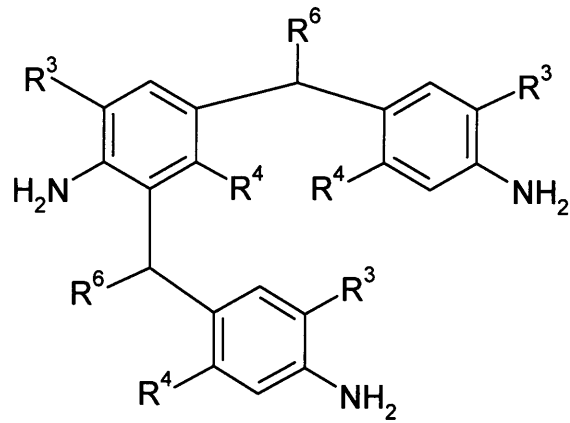
【 0 0 4 9 】

該染料 ( d y e s t u f f ) は、真空下での濃縮又はアセトン / エタノール中での沈殿により、単離することができる。該反応混合物は、該生成物を単離することなく、直接に染色に用いることができる。式 ( 6 ) の染料 ( d y e s t u f f ) は、水中において非常に高い溶解性を有し、驚くほど非常に良好な堅牢性を備えた黄色の染色物をもたらす。

【 0 0 5 0 】

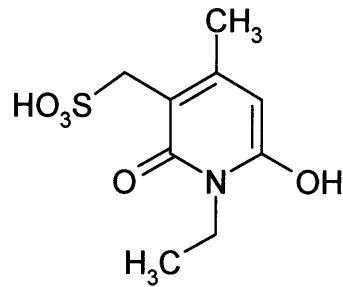
表 2 に示した以下の化合物は、例 2 3 又は 2 4 に従って、アミン

【化 1 4】



10

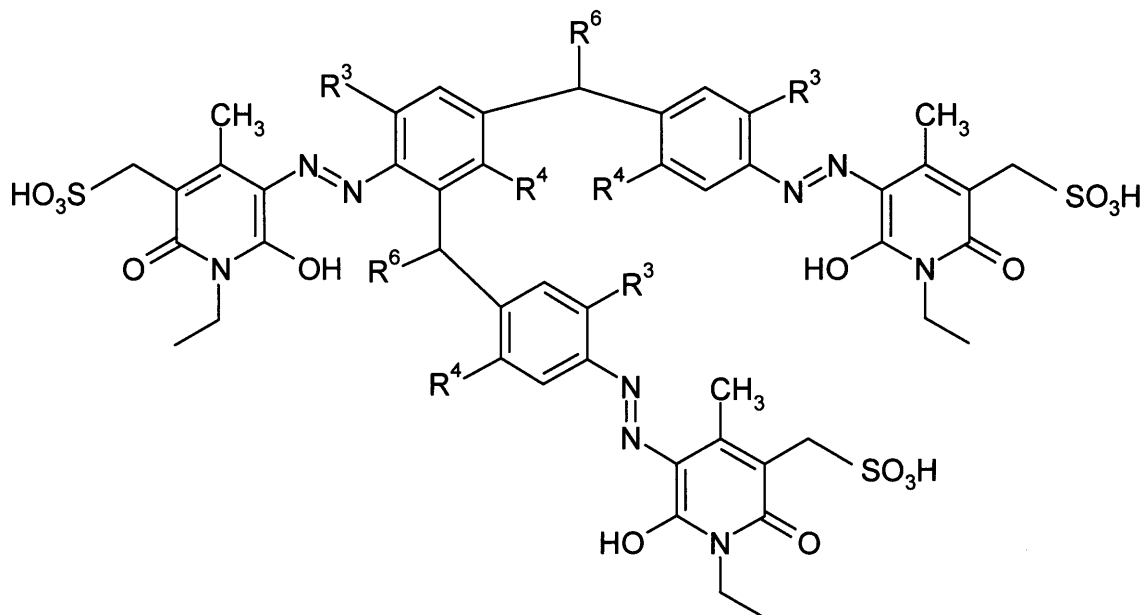
をジアゾ成分として用い、合成した。そして、カップリング成分  
【化 1 5】



20

と反応させた。ここで、以下の式の化合物が得られた：  
【化 1 6】

30



40

50

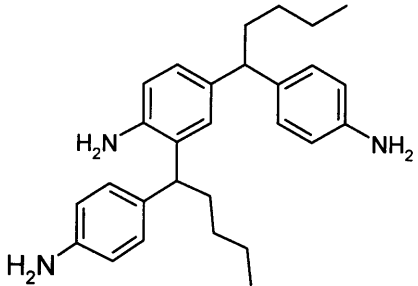
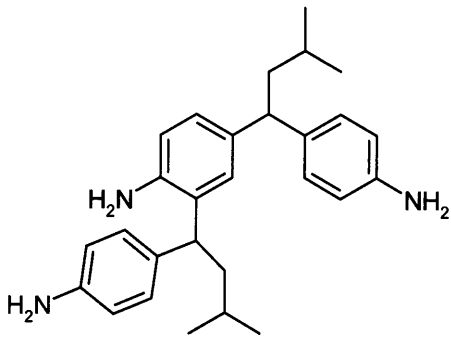
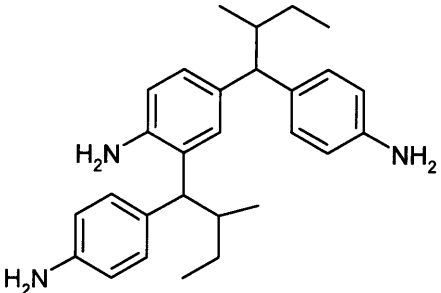
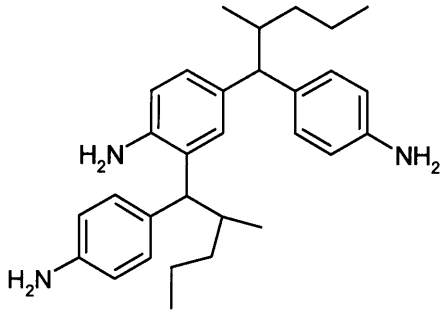
【 0 0 5 1 】

表 2 : 表 1 からのアミンを用いた染料 ( d y e s t u f f s ) の合成

max (ラムダマックス ( l a m b d a m a x ) ) を、nm ( ナノメートル ; 1 %  
酢酸水溶液中にて測定 ) で示す。

【 0 0 5 2 】

【表 2 - 1】

染料 (Dye-stuff) 番号	トリアミン	R <sup>6</sup> の 例番号	$\lambda_{max}$
25		3	430
26		4	435
27		5	439
28		6	438

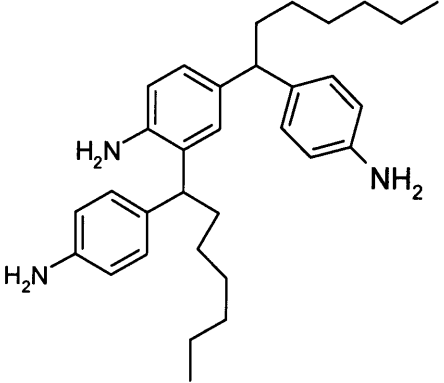
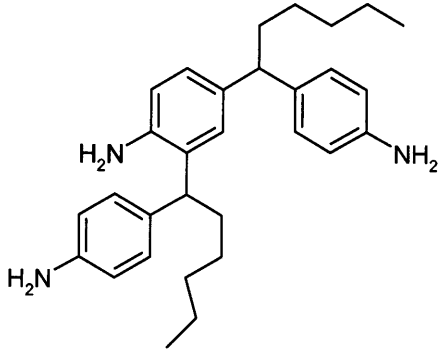
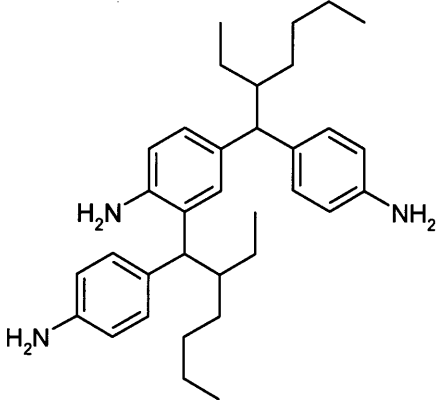
10

20

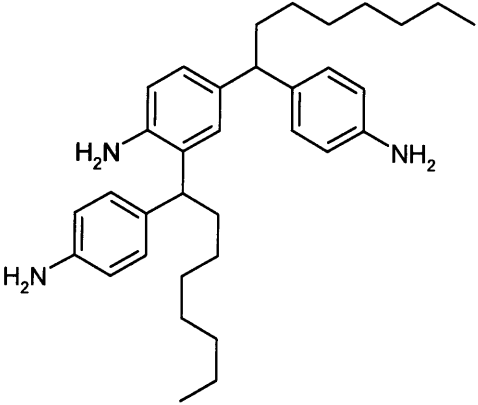
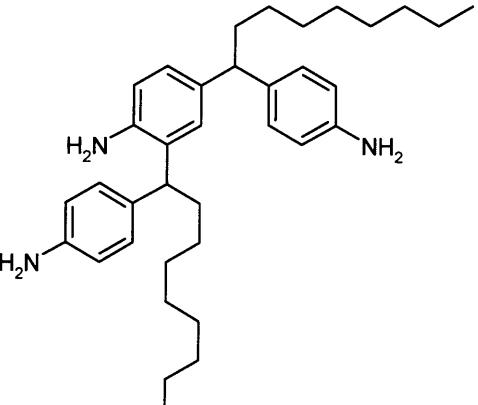
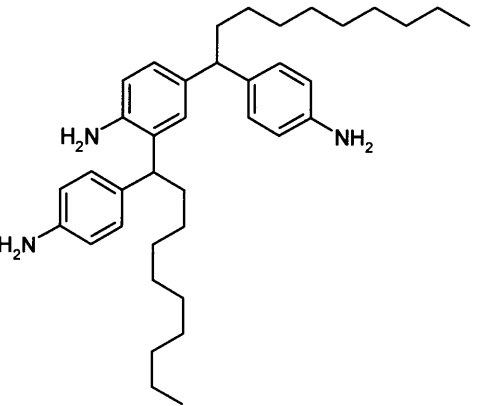
30

40

【表 2 - 2】

29		7	437	10
30		8	436	20
31		9	439	30

【表 2 - 3】

3 2		1 0	4 3 4
3 3		1 1	4 3 8
3 4		1 2	4 4 0

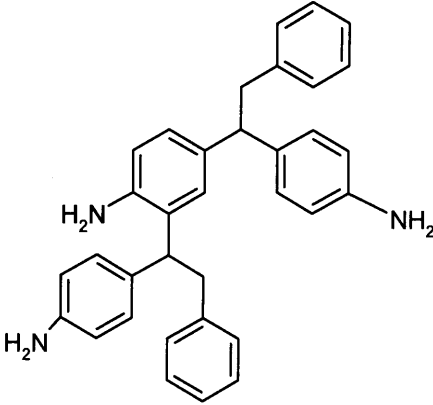
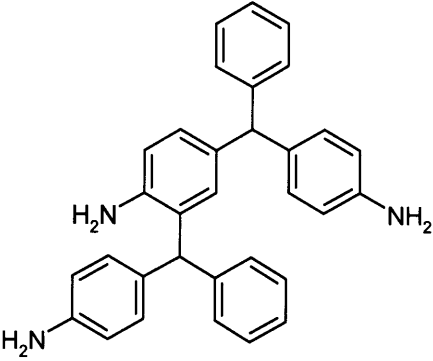
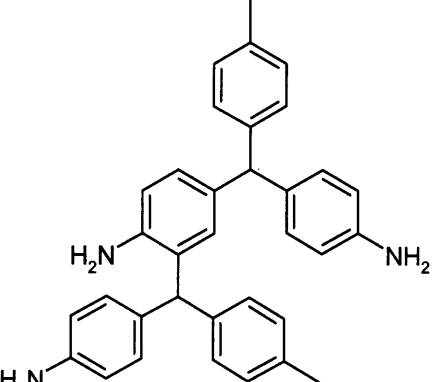
10

20

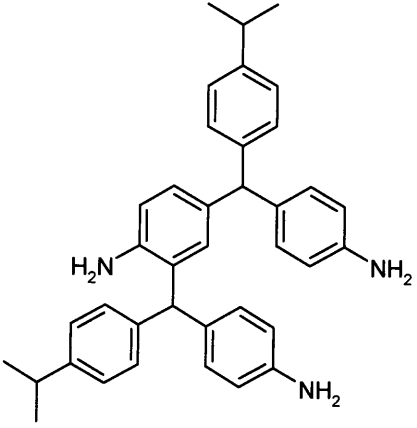
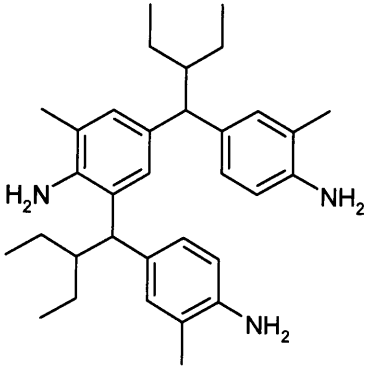
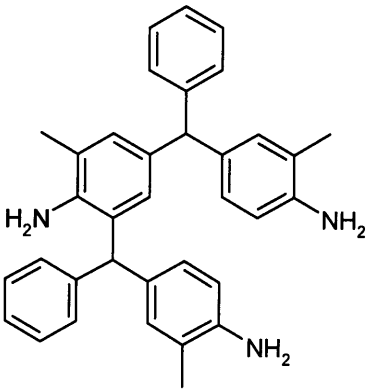
30

40

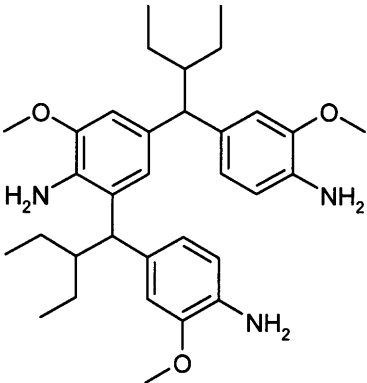
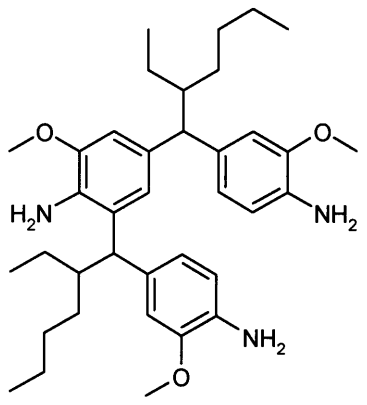
【表 2 - 4】

35		13	434	10
36		14	436	20
37		15	434	30

【表 2 - 5】

38		16	439	10
39		19	441	20
40		20	448	30

【表 2 - 6】

4 1		2 1	4 7 1
4 2		2 2	4 6 6

10

20

## 【 0 0 5 3 】

## 使用例 A

2 0 0 0 部の水、1 部の弱いカチオン活性のある均染剤（これはエトキシ化アミノプロピル脂肪酸アミドをベースとしており、染料に対する親和性を有する）、0 . 2 5 部の例 2 3 の染料から成り、1 ~ 2 部の 4 0 % 酢酸を用いて pH 5 に調整された、4 0 の染色浴に、1 0 0 部のナイロン - 6 布帛を入れる。4 0 で 1 0 分間の後、該染色浴を 1 分あたり 1 の速度で 9 8 に加熱し、次に 4 5 ~ 6 0 分間沸騰状態にしておく。その後、1 5 分間に渡りそれを 7 0 に冷却する。該染色物を該染色浴から取り出し、熱水を用いてすすいでから冷水を用いてすすぎ、乾燥させる。得られる結果は、良好な耐光堅牢度及び湿潤堅牢度を有する黄色ポリアミド染色物である。

30

## 【 0 0 5 4 】

## 使用例 B

2 0 0 0 部の水、1 部の弱いカチオン活性のある均染剤（これはエトキシ化アミノプロピル脂肪酸アミドをベースとしており、染料に対する親和性を有する）、0 . 3 部の例 2 3 の染料から成り、1 ~ 2 部の 4 0 % 酢酸を用いて pH 5 . 5 に調整された、4 0 の染色浴に、1 0 0 部のナイロン - 6 , 6 布帛を入れる。4 0 で 1 0 分間の後、該染色浴を 1 分あたり 1 . 5 の速度で 1 2 0 に加熱し、次に 1 5 ~ 2 5 分間この温度にしておく。その後、2 5 分間に渡りそれを 7 0 に冷却する。該染色物を該染色浴から取り出し、熱水を用いてすすいでから冷水を用いてすすぎ、乾燥させる。得られる結果は、良好な均染性を備え、良好な耐光堅牢度及び湿潤堅牢度を有する、黄色ポリアミド染色物である。

40

## 【 0 0 5 5 】

## 使用例 C

50

4000部の水、1部の弱い両性の均染剤（これは硫酸化、エトキシ化脂肪酸アミドをベースとしており、染料に対する親和性を有する）、0.4部の例23の染料から成り、1~2部の40%酢酸を用いてpH5に調整された、40の染色浴に、100部の羊毛布帛を入れる。40で10分間の後、該染色浴を1分あたり1の速度で沸騰するまで加熱し、次に40~60分間沸騰状態にしておく。その後、20分間に渡りそれを70に冷却する。該染色物を該染色浴から取り出し、熱水を用いてすすいでから冷水を用いてすすぎ、乾燥させる。得られる結果は、良好な耐光堅牢度及び湿潤堅牢度を有する黄色羊毛染色物である。

【0056】

使用例D

100部の織りナイロン-6材料を、  
40部の例23の染料、  
100部の尿素、  
20部のブチルジグリコールをベースとした非イオン性可溶化剤、  
15~20部の酢酸（pHを4に調整するための）、  
10部の弱いカチオン活性のある均染剤（エトキシ化アミノプロピル脂肪酸アミドをベースとしており、染料に対する親和性を有する）、  
及び

810~815部の水（1000部のパディング液にするための）  
から成る50の液を用いてパディングする。

【0057】

このように含浸させた該材料を巻き取り、蒸熱チャンバー内で、飽和蒸気条件下において、85~98で3~6時間、固着のために一時停止させておく。次に該染色物を熱水及び冷水を用いてすすぎ、乾燥させる。得られる結果は、その材料片（piece）内の良好な均染性並びに良好な耐光堅牢度及び湿潤堅牢度を有する黄色ナイロン染色物である。

【0058】

使用例E

ナイロン-6から構成され、合成基布布帛を有する、織物カットパイルシート（textile cut pile sheet）材料を、  
1部の例23の染料  
4部のイナゴマメ粉末（carob flour）エーテルをベースとした市販の増粘剤

2部の高級アルキルフェノールの非イオン性エチレンオキシド付加物

1部の60%酢酸

を、1000部あたり含む液を用いてパディングする。

【0059】

これに続き、ペーストを用いたプリントを行う。このペーストは、1000部あたり、以下の成分を含む：

20部の市販のアルコキシル化脂肪族アルキルアミン

20部のイナゴマメ粉末エーテルをベースとした市販の増粘剤

【0060】

該プリント物を、飽和蒸気中において100で6分間固着させ、すすぎ、そして乾燥させる。得られる結果は、黄色及び白色の模様を有する、均一に着色されたカバー（cover）材料である。

【0061】

使用例A~Eを、染料24~42を用いて実施すると、同様の結果が得られる。

【0062】

使用例F

3部の例23の染料を、82部の脱塩水及び15部のジエチレングリコールの中に、6

10

20

30

40

50

0 で溶解させる。室温に冷却すると、紙又はポリアミド及び羊毛織物の上にインクジェットプリントするのに非常に高度に適した橙色プリント用インクが得られる。

【0063】

使用例 F を、染料 24 ~ 42 を用いて実施すると、同様の結果が得られる。

【0064】

使用例 G

1000部の水、80部の焼成グラウバー塩 (Glauber salt)、1部のニトロベンゼン - 3 - スルホン酸ナトリウム (sodium nitrobenzene - 3 - sulfonate) 及び1部の例 23からの染料から成る染色浴を、10分間に80 に加熱する。次に、100部のマーセル化綿を添加する。これに続き、80 5 10 分間の染色を行い、次に15分間に95 に加熱する。95 で10分後、3部の炭酸ナトリウムを添加し、これに続き20分後にさらに7部の炭酸ナトリウム、そして30分間後にまた別の10部の炭酸ナトリウムを、95 で添加する。続いて染色を95 で60分間続ける。該染色された材料を次に該染色浴から取り出し、脱塩水の流水中で3分間すすぐ。これに続き、5000部の沸騰脱塩水中での10分間の2回の洗浄を一度に行い、続いて脱塩水の流水中で60 3分間、及び冷水道水を用いての1分間のすすぎを行う。乾燥により、良好な堅牢度を有する鮮やかな黄色綿染色物が得られる。

10

【0065】

使用例 H

0.2部の例 23の染料を、100部の熱水に溶解し、該溶液を室温に冷却する。この溶液をホルンダー (Hollander) 内で2000部の水中に叩解された、100部の化学的に漂白された亜硫酸パルプに添加する。15分間の混合の後、該紙料を樹脂サイズ剤 (resin size) 及び硫酸アルミニウムを用い、従来やり方で、サイズする。この紙料から製造された紙は、良好な湿潤堅牢度を備えた黄色の色合い (shade) を有する。

20

【0066】

使用例 G 及び H を、染料 24 ~ 42 を用いて実施すると、同様の結果が得られる。

## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2012/004373
---------------------------------------------------

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> INV. C09B35/378 ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C09B		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, CHEM ABS Data		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 955 342 A1 (BASF AG [DE]) 10 November 1999 (1999-11-10) example 3; table 2; compound 2.2 -----	1-10
A	EP 2 258 685 A1 (CLARIANT INT LTD [CH]) 8 December 2010 (2010-12-08) the whole document -----	1-10
A	JP 5 032906 A (RICOH KK) 9 February 1993 (1993-02-09) compounds 17-20 -----	1-10
<input 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 application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of 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 "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
11 January 2013		21/01/2013
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer
		Friebel, Friedrich

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/004373

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0955342	A1	10-11-1999	DE 19820400 A1 11-11-1999
			EP 0955342 A1 10-11-1999
			JP 2000026746 A 25-01-2000
			US 6048968 A 11-04-2000
-----			
EP 2258685	A1	08-12-2010	CN 102421755 A 18-04-2012
			EP 2258685 A1 08-12-2010
			JP 2012526869 A 01-11-2012
			KR 20120026544 A 19-03-2012
			TW 201100383 A 01-01-2011
			WO 2010130384 A1 18-11-2010
-----			
JP 5032906	A	09-02-1993	NONE
-----			

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC

(74)代理人 100186370

弁理士 小久保 菜里

(72)発明者 ライナー ヌッサー

ドイツ連邦共和国, 7 9 3 9 5 ノイエンピュルク, ヘルンレ 1

(72)発明者 ルートビヒ ハゼマン

ドイツ連邦共和国, 7 9 3 7 9 ミュールハイム - ニーデルバイラー, ミューレンバッハバーク  
4

Fターム(参考) 4H057 AA02 BA24 CA11 CA13 CA29 CB19 DA01 DA21 DA22 GA07  
GA21 JA10 JB02