

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-122005

(P2012-122005A)

(43) 公開日 平成24年6月28日(2012.6.28)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C09B 69/02 (2006.01)	C09B 69/02 C S P	4C055
C09B 67/46 (2006.01)	C09B 67/46 A	4C062
C09B 67/22 (2006.01)	C09B 67/22 A	4H056
C07D 213/85 (2006.01)	C07D 213/85	
C07D 311/82 (2006.01)	C07D 311/82	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 36 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2010-274428 (P2010-274428)
 (22) 出願日 平成22年12月9日 (2010.12.9)

(71) 出願人 000002093
 住友化学株式会社
 東京都中央区新川二丁目27番1号
 (74) 代理人 100113000
 弁理士 中山 亨
 (74) 代理人 100151909
 弁理士 坂元 徹
 (72) 発明者 芦田 徹
 大阪市此花区春日出中三丁目1番98号
 住友化学株式会社内
 (72) 発明者 辰巳 泰基
 大阪市此花区春日出中三丁目1番98号
 住友化学株式会社内

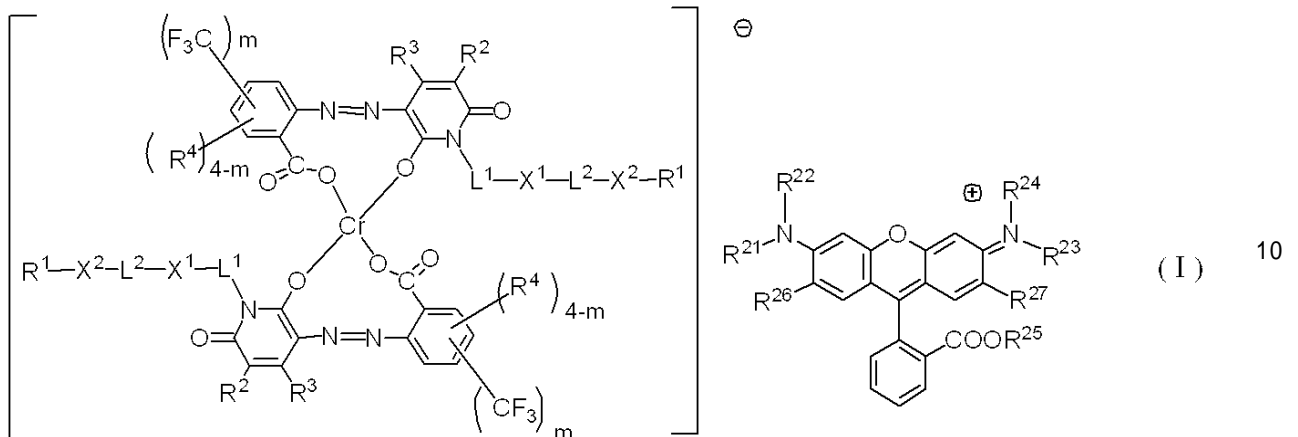
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 化合物

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 モル吸光係数が高く、分光濃度が高い染料として有用な化合物の提供。

【解決手段】 式(I)で表される化合物。

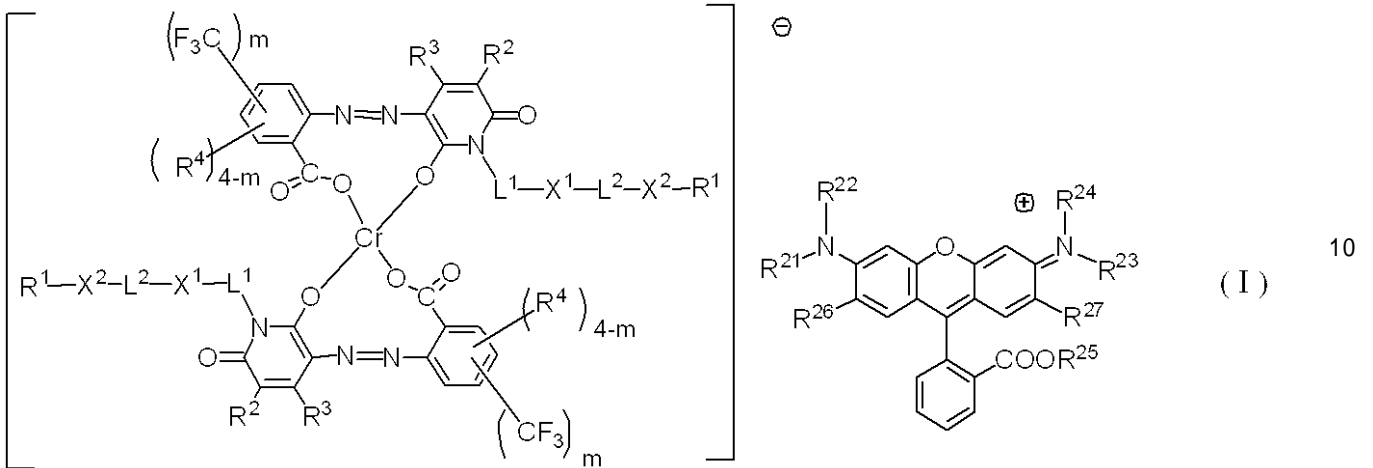


(式中、 X^1 、 X^2 は、 $-CO-O-$ を表す。 L^1 、 L^2 は、アルカンジイル基を表す。 R^1 は、水素原子、メチル基またはエチル基を表す。 R^2 は、シアノ基などを表す。 R^3 は、炭化水素基などを表す。 R^4 、及び $R^{21} \sim R^{25}$ は、水素原子、炭化水素基などを表す。 R^{26} 及び R^{27} は、水素原子又はメチル基を表す。)

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 (I) で表される化合物。



[式 (I) 中、 X^1 及び X^2 は、互いに独立に、 $-CO-O-$ を表す。

L^1 及び L^2 は、互いに独立に、炭素数 1 ~ 8 のアルカンジイル基を表す。

R^1 は、水素原子、メチル基又はエチル基を表す。

R^2 は、水素原子、シアノ基、又はカルバモイル基を表す。

R^3 は、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基又はトリフルオロメチル基を表す。

R^4 は、水素原子、炭素数 1 ~ 9 のアルキル基、炭素数 6 ~ 10 の 1 価の芳香族炭化水素基、炭素数 1 ~ 8 のアルコキシ基、ヒドロキシ基、シアノ基、カルボキシ基、 $-SO_2NR^8R^9$ 又は $-NR^{11}R^{12}$ を表し、該アルキル基、該アルコキシ基及び該芳香族炭化水素基に含まれる $-CH_2-$ は、 $-O-$ 又は $-CO-$ で置き換わっていてもよい。

R^8 及び R^9 は、互いに独立に、水素原子、炭素数 1 ~ 8 の 1 価の脂肪族炭化水素基、炭素数 7 ~ 12 のアラルキル基又は炭素数 6 ~ 10 の 1 価の芳香族炭化水素基を表し、該脂肪族炭化水素基、該アラルキル基及び該芳香族炭化水素基に含まれる水素原子は、 $-OR^{10}$ に置換されていてもよい。

R^{10} は、水素原子、炭素数 1 ~ 8 の 1 価の飽和炭化水素基又は炭素数 6 ~ 10 の 1 価の芳香族炭化水素基を表す。

R^{11} 及び R^{12} は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数 1 ~ 8 の 1 価の脂肪族炭化水素基、炭素数 2 ~ 8 のアシル基又はテトラヒドロフルフリル基を表す。 R^{11} 及び R^{12} は、互いに結合して窒素原子を含んだ環を形成してもよい。

m は、1 ~ 4 の整数を表す。 m が 1 又は 2 である場合、複数の R^4 は互いに同一でも異なってもよい。

$R^{21} \sim R^{25}$ は、互いに独立に、水素原子、炭素数 1 ~ 8 の 1 価の脂肪族炭化水素基又は炭素数 6 ~ 10 の 1 価の芳香族炭化水素基を表す。

R^{26} 及び R^{27} は、互いに独立に、水素原子又はメチル基を表す。]

【請求項 2】

X^1 が、 $*-O-CO-$ ($*$ は、 L^1 との結合位置を表す。) である請求項 1 記載の化合物。

【請求項 3】

m が 1 である請求項 1 又は 2 記載の化合物。

【請求項 4】

R^2 がシアノ基である請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の化合物。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の化合物を有効成分とする染料。

【請求項 6】

請求項 5 記載の染料を含む着色組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、染料として有用な化合物に関するものである。

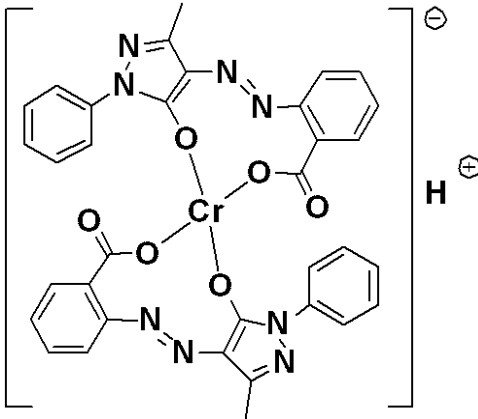
【背景技術】

【0002】

従来から金属錯塩化合物の色素は、様々な分野（例えば、繊維材料、液晶表示装置など）で反射光又は透過光を利用して色表示するために使用されている。このような色素としては、例えば、アゾ化合物を配位子とするクロム錯体の染料である、下記式で表される C . I . Solvent Yellow 21 が広く知られている。

10

【0003】



20

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0004】

【非特許文献1】 Industrial Dyes Chemistry, Properties, Applications, WILEY-VCH, 2003.

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

30

しかしながら、従来から知られる上記の化合物では、モル吸光係数が小さく、分光濃度について十分に満足できるものではなかった。

【課題を解決するための手段】

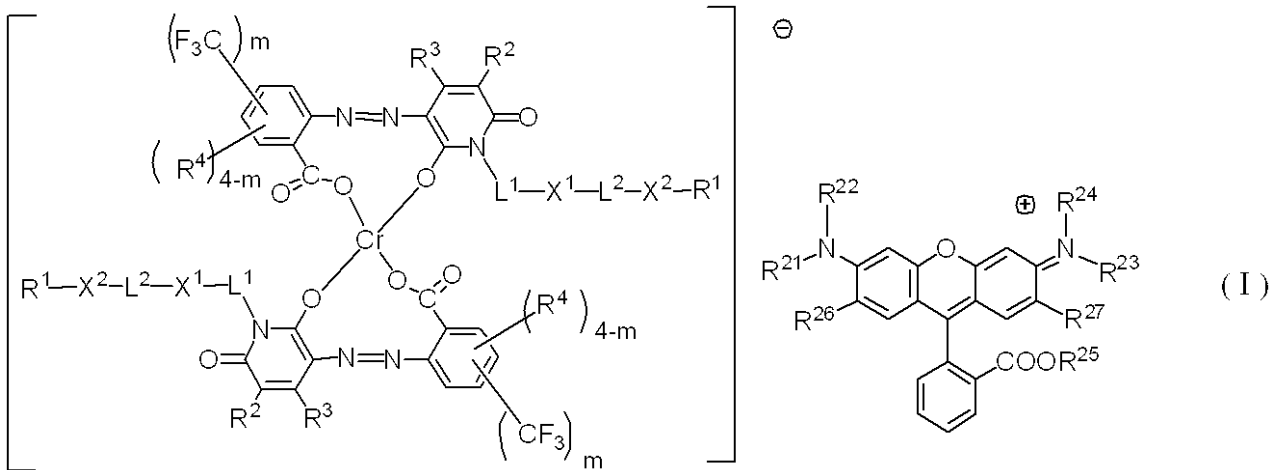
【0006】

本発明は、以下の [1] ~ [6] を提供するものである。

【0007】

[1] 式 (I) で表される化合物。

【0008】



10

【0009】

[式(I)中、 X^1 及び X^2 は、互いに独立に、 $-CO-O-$ を表す。

L^1 及び L^2 は、互いに独立に、炭素数1~8のアルカンジイル基を表す。

R^1 は、水素原子、メチル基又はエチル基を表す。

R^2 は、水素原子、シアノ基、又はカルバモイル基を表す。

R^3 は、炭素数1~4のアルキル基又はトリフルオロメチル基を表す。

R^4 は、水素原子、炭素数1~9のアルキル基、炭素数6~10の1価の芳香族炭化水素基、炭素数1~8のアルコキシ基、ヒドロキシ基、シアノ基、カルボキシ基、 $-SO_2$ NR⁸R⁹又は $-NR^{11}R^{12}$ を表し、該アルキル基、該アルコキシ基及び該芳香族炭化水素基に含まれる $-CH_2-$ は、 $-O-$ 又は $-CO-$ で置き換わっていてもよい。

R^8 及び R^9 は、互いに独立に、水素原子、炭素数1~8の1価の脂肪族炭化水素基、炭素数7~12のアラルキル基又は炭素数6~10の1価の芳香族炭化水素基を表し、該脂肪族炭化水素基、該アラルキル基及び該芳香族炭化水素基に含まれる水素原子は、 $-OR^{10}$ に置換されていてもよい。

R^{10} は、水素原子、炭素数1~8の1価の飽和炭化水素基又は炭素数6~10の1価の芳香族炭化水素基を表す。

R^{11} 及び R^{12} は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1~8の1価の脂肪族炭化水素基、炭素数2~8のアシル基又はテトラヒドロフルフリル基を表す。 R^{11} 及び R^{12} は、互いに結合して窒素原子を含んだ環を形成してもよい。

m は、1~4の整数を表す。 m が1又は2である場合、複数の R^4 は互いに同一でも異なってもよい。

$R^{21} \sim R^{25}$ は、互いに独立に、水素原子、炭素数1~8の1価の脂肪族炭化水素基又は炭素数6~10の1価の芳香族炭化水素基を表す。

R^{26} 及び R^{27} は、互いに独立に、水素原子又はメチル基を表す。]

[2] X^1 が、 $*-O-CO-$ ($*$ は、 L^1 との結合位置を表す。)である[1]記載の化合物。

[3] m が1である[1]又は[2]記載の化合物。

[4] R^2 がシアノ基である[1]~[3]のいずれかに記載の化合物。

[5][1]~[4]のいずれかに記載の化合物を有効成分とする染料。

[6][5]記載の染料を含む着色組成物。

【発明の効果】

【0010】

本発明の化合物は、本発明の化合物は、モル吸光係数が高く、分光濃度が高い。

【発明を実施するための形態】

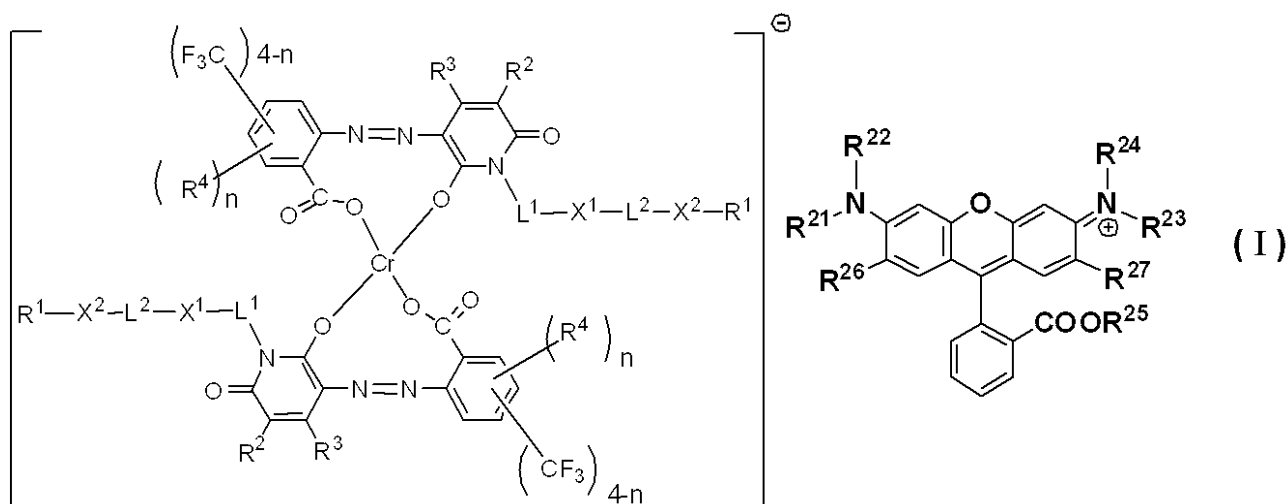
【0011】

本発明の化合物は、式(I)で表される化合物(以下「化合物(I)」という場合がある。)である。本発明の化合物には、その互変異性体も含まれる。本発明の化合物は、ペ

50

ンゼン環上にトリフルオロメチル基を有することにより、高い分光濃度を示す。

【0012】



10

【0013】

[式(I)中、 X^1 及び X^2 は、互いに独立に、 $-CO-O-$ を表す。

L^1 及び L^2 は、互いに独立に、炭素数1~8のアルカンジイル基を表す。

R^1 は、水素原子、メチル基又はエチル基を表す。

R^2 は、水素原子、シアノ基、又はカルバモイル基を表す。

R^3 は、炭素数1~4のアルキル基又はトリフルオロメチル基を表す。

R^4 は、水素原子、炭素数1~9のアルキル基、炭素数6~10の1価の芳香族炭化水素基、炭素数1~8のアルコキシ基、ヒドロキシ基、シアノ基、カルボキシ基、 $-SO_2NR^8R^9$ 又は $-NR^{11}R^{12}$ を表し、該アルキル基、該アルコキシ基及び該芳香族炭化水素基に含まれる $-CH_2-$ は、 $-O-$ 又は $-CO-$ で置き換わっていてもよい。

R^8 及び R^9 は、互いに独立に、水素原子、炭素数1~8の1価の脂肪族炭化水素基、炭素数7~12のアラルキル基又は炭素数6~10の1価の芳香族炭化水素基を表し、該脂肪族炭化水素基、該アラルキル基及び該芳香族炭化水素基に含まれる水素原子は、 $-OR^{10}$ に置換されていてもよい。

R^{10} は、水素原子、炭素数1~8の1価の飽和炭化水素基又は炭素数6~10の1価の芳香族炭化水素基を表す。

R^{11} 及び R^{12} は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1~8の1価の脂肪族炭化水素基、炭素数2~8のアシル基又はテトラヒドロフルフリル基を表す。 R^{11} 及び R^{12} は、互いに結合して窒素原子を含んだ環を形成してもよい。

m は、1~4の整数を表す。 m が1又は2である場合、複数の R^4 は互いに同一でも異なってもよい。

$R^{21} \sim R^{25}$ は、互いに独立に、水素原子、炭素数1~8の1価の脂肪族炭化水素基又は炭素数6~10の1価の芳香族炭化水素基を表す。

R^{26} 及び R^{27} は、互いに独立に、水素原子又はメチル基を表す。]

40

【0014】

X^1 及び X^2 における $-CO-O-$ の結合手の向きは、互いに同一であっても異なってもよい。

中でも、 X^1 は、 $*-O-CO-$ ($*$ は、 L^1 との結合位置を表す)であることが好ましい。 X^1 が $*-O-CO-$ であると、本発明の化合物の製造が容易であることため、好ましい。

【0015】

L^1 及び L^2 は、互いに独立に、炭素数1~8のアルカンジイル基であり、炭素数1~4のアルカンジイル基であることが好ましく、炭素数1~3のアルカンジイル基であることがより好ましく、炭素数1又は2のアルカンジイル基であることがさらに好ましい。

50

炭素数 1 ~ 8 のアルカンジイル基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、プロパン - 1, 3 - ジイル基、プロパン - 1, 2 - ジイル基、ブタン - 1, 4 - ジイル基、ブタン - 1, 3 - ジイル基、ペンタン - 1, 5 - ジイル基、ヘキサン - 1, 6 - ジイル基、ヘブタン - 1, 7 - ジイル基、オクタン - 1, 8 - ジイル基等が挙げられる。

【 0 0 1 6 】

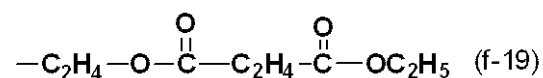
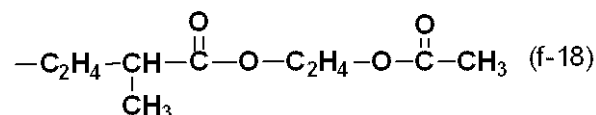
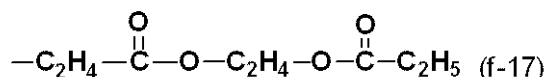
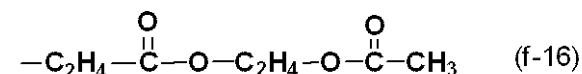
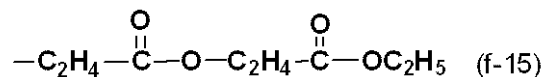
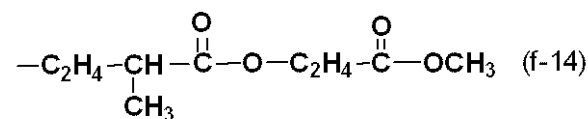
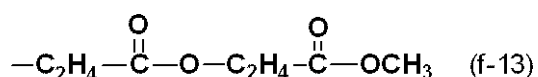
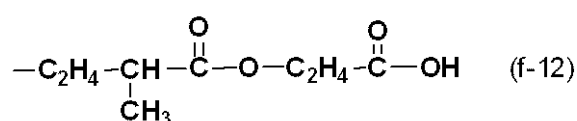
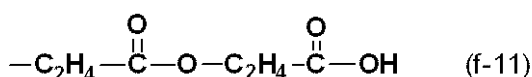
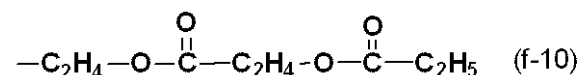
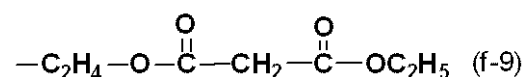
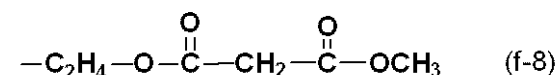
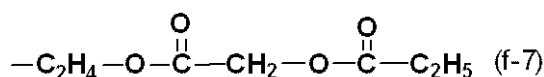
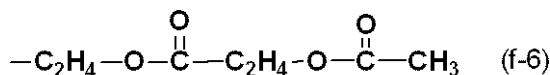
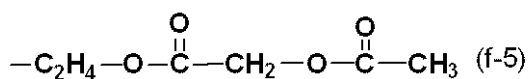
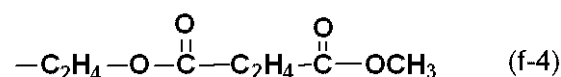
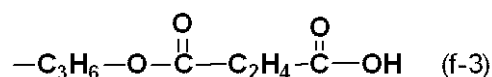
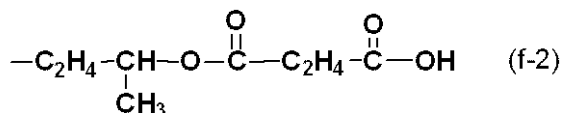
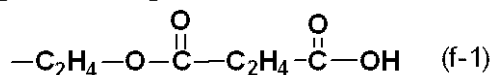
R¹ は、水素原子、メチル基又はエチル基である。

【 0 0 1 7 】

- L¹ - X¹ - L² - X² - R¹ は、2 個のエステル結合を有する基、もしくは 1 個のエステル結合及び 1 個のカルボキシ基を有する基である。このような基を有すると、化合物の有機溶媒への溶解度が向上する傾向があり、好ましい。

- L¹ - X¹ - L² - X² - R¹ としては、例えば、式 (f - 1) ~ 式 (f - 1 9) で表される基等が挙げられる。

【 0 0 1 8 】



【 0 0 1 9 】

中でも、式 (f - 4) で表される基及び式 (f - 5) で表される基が、原料を入手しやすいため、好ましい。

【 0 0 2 0 】

R² は、水素原子、シアノ基、又はカルバモイル基である。中でも、シアノ基が、原料を入手しやすいため、好ましい。

【 0 0 2 1 】

10

20

30

40

50

R^3 は、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基又はトリフルオロメチル基である。

炭素数 1 ~ 4 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、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基等が挙げられる。

【0022】

R^4 は、水素原子、炭素数 1 ~ 9 のアルキル基、炭素数 6 ~ 10 の 1 価の芳香族炭化水素基、炭素数 1 ~ 8 のアルコキシ基、ヒドロキシ基、シアノ基、カルボキシ基、 $-SO_2NR^8R^9$ 又は $-NR^{11}R^{12}$ を表し、該アルキル基、該アルコキシ基、該芳香族炭化水素基に含まれる $-CH_2-$ は、 $-O-$ 又は $-CO-$ で置き換わっていてもよい。

【0023】

R^4 は、水素原子、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基、炭素数 6 ~ 10 の 1 価の芳香族炭化水素基、炭素数 1 ~ 8 のアルコキシ基、炭素数 2 ~ 8 のアルコキシアルキル基、ヒドロキシ基、シアノ基、カルボキシ基、 $-SO_2NR^8R^9$ 又は $-NR^{11}R^{12}$ であることが好ましく、水素原子、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基又は炭素数 1 ~ 8 のアルコキシ基であることがより好ましい。 R^4 がこれらの基であると、有機溶媒への溶解度が向上するため、好ましい。

尚、*n* が 2 以上の整数である場合、複数の R^4 は互いに同一でも異なっていてもよい。

【0024】

m は、1 又は 2 であることが好ましく、1 であることがより好ましい。*m* がこれらの数であると、本発明の化合物は、高い分光濃度を示す傾向がある。

【0025】

R^8 及び R^9 は、互いに独立に、水素原子、炭素数 1 ~ 8 の 1 価の脂肪族炭化水素基、炭素数 7 ~ 12 のアラルキル基、炭素数 6 ~ 10 の 1 価の芳香族炭化水素基、又はを表し、該脂肪族炭化水素基、該アラルキル基及び該芳香族炭化水素基に含まれる水素原子は、 $-OR^{10}$ に置換されていてもよい。 R^{10} は、水素原子、炭素数 1 ~ 8 の 1 価の飽和炭化水素基又は炭素数 6 ~ 10 の 1 価の芳香族炭化水素基を表す。

【0026】

炭素数 1 ~ 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、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-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、1-メチルブチル基、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル基、1, 5-ジメチルヘキシル基及び 2-エチルヘキシル基等が挙げられる。

【0027】

炭素数 1 ~ 8 のアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基等が挙げられる。

【0028】

アルキル基に含まれる $-CH_2-$ が $-O-$ 又は $-CO-$ で置き換わった基としては、炭素数 2 ~ 8 のアルコキシアルキル基、炭素数 2 ~ 8 のアルコキシカルボニル基、炭素数 2 ~ 9 のアルカノイル基及び炭素数 3 ~ 9 のアルコキシアルコキシカルボニル基が挙げられる。

アルコキシ基に含まれる $-CH_2-$ が $-O-$ 又は $-CO-$ で置き換わった基としては、炭素数 2 ~ 8 のアルコキシカルボニルオキシ基、炭素数 2 ~ 9 のアルカノイルオキシ基、及び炭素数 2 ~ 8 のアルコキシアルコキシ基が挙げられる。

【0029】

炭素数 2 ~ 8 のアルコキシアルキル基としては、例えば、メトキシメチル基、メトキシエチル基、メトキシプロピル基、メトキシブチル基、メトキシペンチル基、1-エトキシプロピル基、2-エトキシプロピル基、1-エトキシ-1-メチルエチル基、1-メチル-2-エトキシエチル基、1-(1-メチルエトキシ)プロピル基、2-(1-メチルエトキシ)プロピル基、1-(1-メチルエトキシ)-1-メチルエチル基、2-(1-メ

10

20

30

40

50

チルエトキシ) - 1 - メチルエチル基、3 - エトキシプロピル基等が挙げられる。

【0030】

炭素数2～8のアルコキシカルボニル基としては、例えば、メトキシカルボニル基、tert-ブトキシカルボニル基等が挙げられる。

炭素数2～9のアルカノイル基としては、例えば、アセチル基、プロピオニル基、イソブチリル基、バレリル基及びイソバレリル基等が挙げられる。

炭素数3～9のアルコシアルコキシカルボニル基としては、例えば、メトキシメトキシカルボニル基、メトキシエトキシカルボニル基、エトキシエトキシカルボニル基、プロポキシエトキシカルボニル基、ブトキシエトキシカルボニル基、ペンチルオキシエトキシカルボニル基等が挙げられる。

10

炭素数2～8のアルコキシカルボニルオキシ基としては、例えば、メトキシカルボニルオキシ基、エトキシカルボニルオキシ基、n-プロポキシカルボニルオキシ基、イソプロポキシカルボニルオキシ基、n-ブトキシカルボニルオキシ基、イソブトキシカルボニルオキシ基、sec-ブトキシカルボニルオキシ基及びn-ペンチルオキシカルボニルオキシ基等が挙げられる。

【0031】

炭素数2～9のアルカノイルオキシ基としては、例えば、アセチルオキシ基、ピパロイルオキシ基等が挙げられる。

炭素数2～8のアルコシアルコキシ基としては、例えば、2-メトキシエチル基、2-エトキシエチル基、3-メトキシプロピル基、3-エトキシプロピル基、4-メトキシブチル基及び4-エトキシブチル基等が挙げられる。

20

炭素数6～10の1価の芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基、ベンジル基、フェニルエチル基等が挙げられる。

前記芳香族炭化水素基に含まれる-CH₂-が-O-又は-CO-で置き換わった基としては、例えば、フェノキシ基、ベンジルオキシ基、ベンゾイルオキシ基、フェノキシカルボニルオキシ基等が挙げられる。

【0032】

R¹¹及びR¹²は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～8の1価の脂肪族炭化水素基、炭素数2～8のアシル基又はテトラヒドロフルフリル基である。R¹¹及びR¹²は、互いに結合して窒素原子を含んだ環を形成してもよい。

30

炭素数1～8の1価の脂肪族炭化水素基としては、炭素数1～8のアルキル基及び炭素数2～8のアルケニル基が挙げられる。炭素数1～8のアルキル基としては、上記のものと同一基が挙げられる。

炭素数2～8のアルケニル基としては、例えば、ビニル基、イソプロペニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基等が挙げられる。

炭素数2～8のアシル基としては、例えば、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、バレリル基、ピパロイル基、ベンゾイル基等が挙げられる。

【0033】

R⁴における-NR¹¹R¹²としては、例えば、N-メチルアミノ基、N,N-ジメチルアミノ基、N-エチルアミノ基、N,N-ジエチルアミノ基、N-プロピルアミノ基、N,N-ジプロピルアミノ基、N-ブチルアミノ基、N,N-ジブチルアミノ基、N-ペンチルアミノ基、N-アセチルアミノ基等が挙げられる。

40

R¹¹及びR¹²が互いに結合して窒素原子を含んだ環を形成した-NR¹¹R¹²としては、例えば、1-ピラゾリル基、ピロリジノ基、ピペリジノ基、モルホリノ基等が挙げられる。

中でも、有機溶媒への溶解性の点で、N-アセチルアミノ基が好ましい。

【0034】

R⁴における-SO₂NR⁸R⁹としては、無置換のスルファモイル基、N-1置換スルファモイル基及びN,N-2置換スルファモイル基が挙げられる。

【0035】

50

N - 1 置換スルファモイル基としては、例えば、N - メチルスルファモイル基、N - エチルスルファモイル基、N - プロピルスルファモイル基、N - イソプロピルスルファモイル基、N - ブチルスルファモイル基、N - イソブチルスルファモイル基、N - *sec*-ブチルスルファモイル基、N - *tert*-ブチルスルファモイル基、N - ペンチルスルファモイル基、N - (1 - エチルプロピル)スルファモイル基、N - (1, 1 - ジメチルプロピル)スルファモイル基、N - (1, 2 - ジメチルプロピル)スルファモイル基、N - (2, 2 - ジメチルプロピル)スルファモイル基、N - (1 - メチルブチル)スルファモイル基、N - (2 - メチルブチル)スルファモイル基、N - (3 - メチルブチル)スルファモイル基、N - シクロペンチルスルファモイル基、N - ヘキシルスルファモイル基、N - (1, 3 - ジメチルブチル)スルファモイル基、N - (3, 3 - ジメチルブチル)スルファモイル基、N - ヘプチルスルファモイル基、N - (1 - メチルヘキシル)スルファモイル基、N - (1, 4 - ジメチルペンチル)スルファモイル基、N - オクチルスルファモイル基、N - (2 - エチルヘキシル)スルファモイル基、N - (1, 5 - ジメチル)ヘキシルスルファモイル基、N - (1, 1, 2, 2 - テトラメチルブチル)スルファモイル基、N - アリルスルファモイル基等の脂肪族炭化水素基で置換されたN - 1 置換スルファモイル基；

N - (2 - ヒドロキシエチル)スルファモイル基、N - (3 - ヒドロキシプロピル)スルファモイル基、N - (2 - ヒドロキシプロピル)スルファモイル基、N - (2, 3 - ジヒドロキシプロピル)スルファモイル基、N - (2 - ヒドロキシブチル)スルファモイル基、N - (4 - ヒドロキシブチル)スルファモイル基、N - (1 - ヒドロキシメチルエチル)スルファモイル基等のヒドロキシ基を有するアルキル基又はシクロアルキル基で置換されたN - 1 置換スルファモイル基；

N - (2 - メトキシエチル)スルファモイル基、N - (2 - エトキシエチル)スルファモイル基、N - (1 - メトキシプロピル)スルファモイル基、N - メトキシプロピルスルファモイル基、N - エトキシプロピルスルファモイル基、N - プロボキシプロピルスルファモイル基、N - イソプロボキシプロピルスルファモイル基、N - ヘキシロキシプロピルスルファモイル基、N - (2 - エチルヘキシロキシプロピル)スルファモイル基、N - (3 - *tert*-プトキシプロピル)スルファモイル基、N - (4, 4 - ジメトキシブチル)スルファモイル基、N - メトキシヘキシルスルファモイル基等のアルコキシ基を有するアルキル基又はシクロアルキル基で置換されたN - 1 置換スルファモイル基；

N - [1 - (2 - エトキシエトキシ)プロピル]スルファモイル基、等のアルコキシアルキル基を有するアルキル基又はシクロアルキル基で置換されたN - 1 置換スルファモイル基；

N - フェニルスルファモイル基、N - (1 - ナフチル)スルファモイル基等のアリール基で置換されたN - 1 置換スルファモイル基；

N - ベンジルスルファモイル基、N - (1 - フェニルエチル)スルファモイル基、N - (2 - フェニルエチル)スルファモイル基、N - (3 - フェニルプロピル)スルファモイル基、N - (4 - フェニルブチル)スルファモイル基、N - [2 - (2 - ナフチル)エチル]スルファモイル基、N - [2 - (4 - メチルフェニル)エチル]スルファモイル基、N - (3 - フェニル - 1 - プロピル)スルファモイル基、N - (3 - フェニル - 1 - メチルプロピル)スルファモイル基等のアラルキル基で置換されたN - 1 置換スルファモイル基；

N - (3, 4, 5 - トリメトキシベンジル)スルファモイル基、N - [2 - (3, 4 - ジメトキシフェニル)エチル]スルファモイル基、N - [2 - (2 - エトキシフェニル)エチル]スルファモイル基等の置換基を有するアラルキル基で置換されたN - 1 置換スルファモイル基；

【0036】

N, N - 2 置換スルファモイル基としては、例えば、N, N - ジメチルスルファモイル基、N, N - エチルメチルスルファモイル基、N, N - ジエチルスルファモイル基、N, N - プロピルメチルスルファモイル基、N, N - イソプロピルメチルスルファモイル基、

10

20

30

40

50

N, N - tert - ブチルメチルスルファモイル基、N, N - ブチルエチルスルファモイル基、N, N - ビス(1 - メチルプロピル)スルファモイル基、N, N - ヘプチルメチルスルファモイル基等のアルキル基で置換されたN, N - 置換スルファモイル基；
N, N - ビス(2 - ヒドロキシエチル)スルファモイル基、N, N - ビス(2 - メトキシエチル)スルファモイル基、N, N - ビス(2 - エトキシエチル)スルファモイル基等の置換アルキル基で置換されたN, N - 2置換スルファモイル基等が挙げられる。

【0037】

- SO₂NR⁸R⁹に含まれるR⁸及びR⁹としては、炭素数6～8の分枝鎖状アルキル基、アリル基、フェニル基、炭素数8から10のアラルキル基、炭素数2～8のヒドロキシ基含有アルキル及びアリール基又は炭素数2～8のアルコキシ基含有アルキル基又はアリール基が好ましく、2 - エチルヘキシル基であることが特に好ましい。

10

【0038】

R²¹～R²⁵における炭素数1～8の1価の脂肪族炭化水素基としては、例えば、上記の炭素数1～8のアルキル基と同じもの、及びエテニル基、プロペニル基、イソプロペニル基等の不飽和脂肪族炭化水素基等が挙げられる。

R²¹～R²⁵における炭素数6～10の1価の芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基、ベンジル基、フェニルエチル基、トルイル基、キシリル基等が挙げられる。

R²¹～R²⁴としては、水素原子又は炭素数1～8の1価の脂肪族炭化水素基であることが好ましく、水素原子又はエチル基であることがより好ましい。R²¹～R²⁴の合計炭素数は10以下であることが好ましく、8以下であることがより好ましい。該炭素数が10以下であると、分光濃度が高くなるため好ましい。

20

R²⁵としては、有機溶媒への溶解性が高くなる傾向にあることから、炭素数1～8の1価の脂肪族炭化水素基又はフェニル基であることが好ましい。

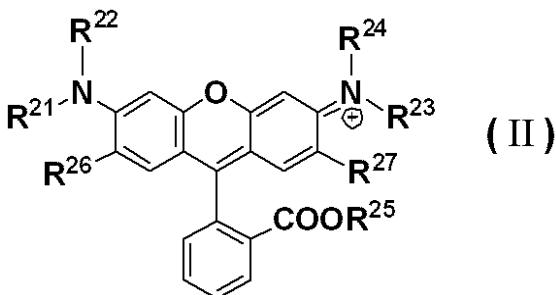
【0039】

R²⁶及びR²⁷は、互いに独立に、水素原子又はメチル基である。

【0040】

化合物(I)を構成する式(II)で表されるカチオンの好ましい例としては、式(II-1)～(II-146)で表されるカチオンが挙げられる。

【0041】



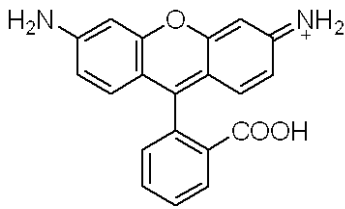
30

【0042】

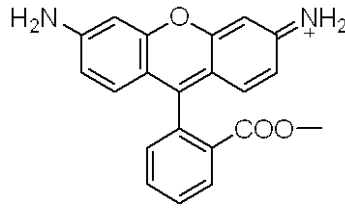
[式(II)中、R²¹～R²⁷は、上記と同じ意味を表す。]

【0043】

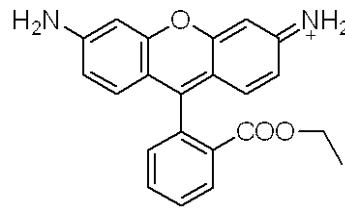
40



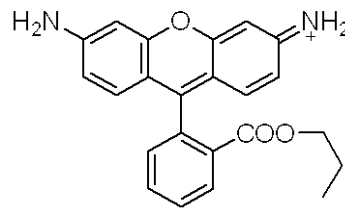
(II-1)



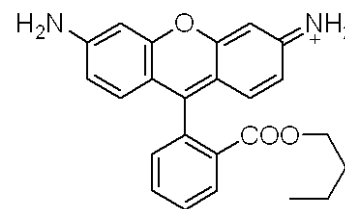
(II-2)



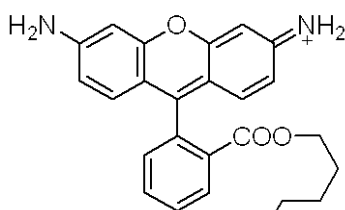
(II-3)



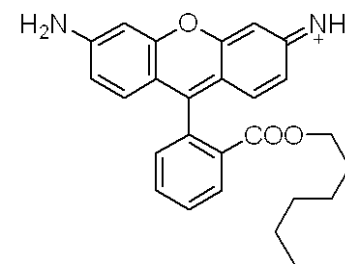
(II-4)



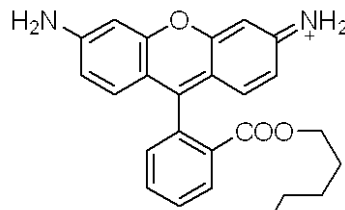
(II-5)



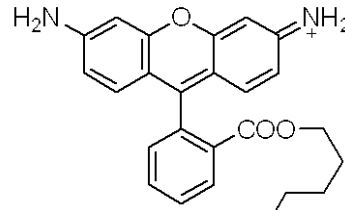
(II-6)



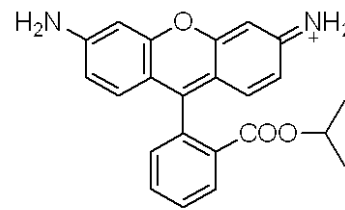
(II-7)



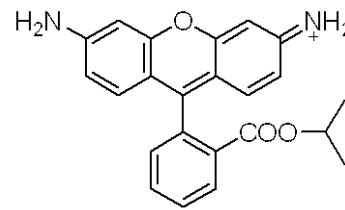
(II-8)



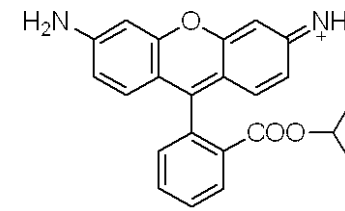
(II-9)



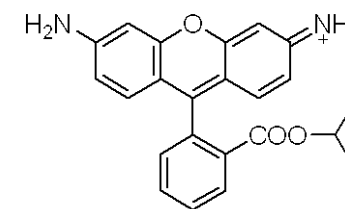
(II-10)



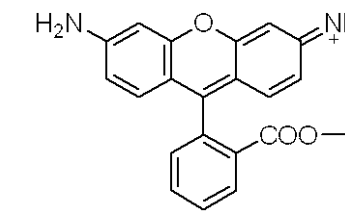
(II-11)



(II-12)



(II-13)



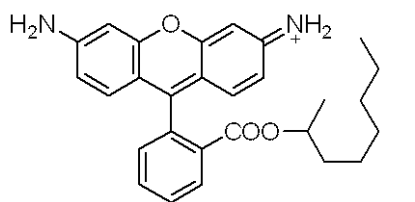
(II-14)

10

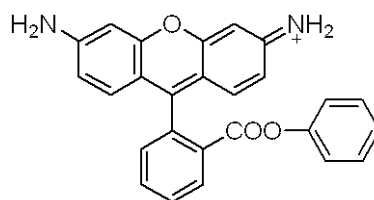
20

30

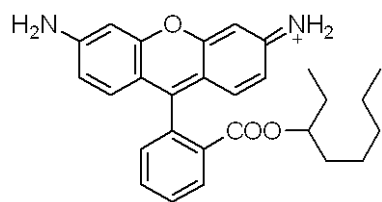
40



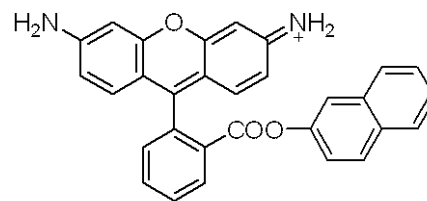
(II-15)



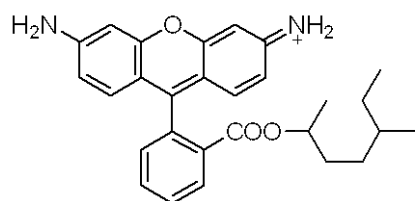
(II-22)



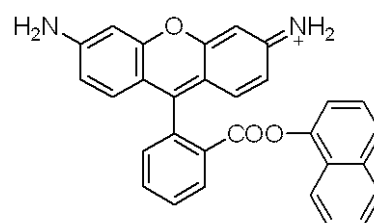
(II-16)



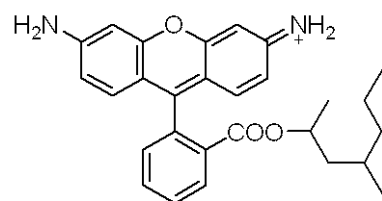
(II-23)



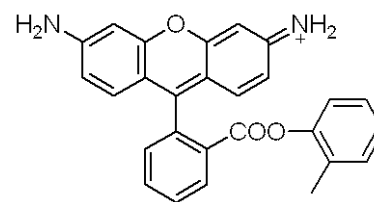
(II-17)



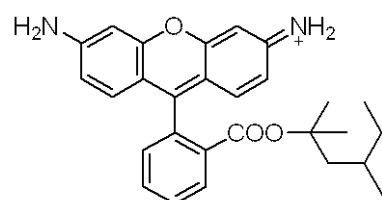
(II-24)



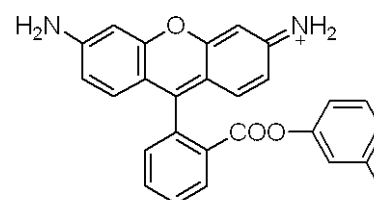
(II-18)



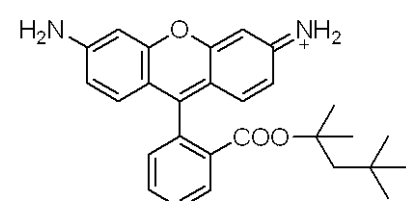
(II-25)



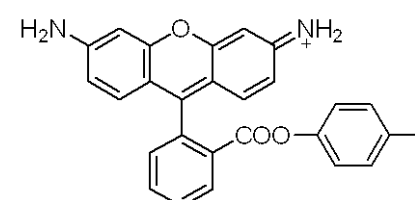
(II-19)



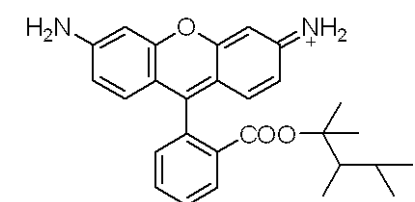
(II-26)



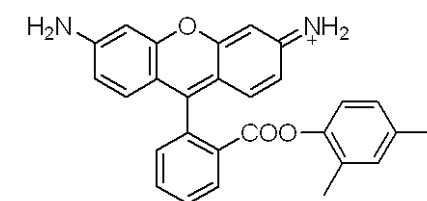
(II-20)



(II-27)



(II-21)



(II-28)

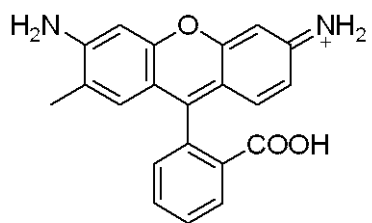
10

20

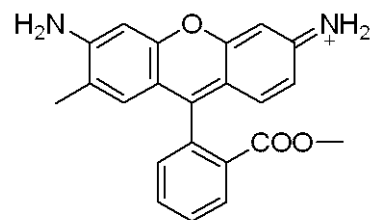
30

40

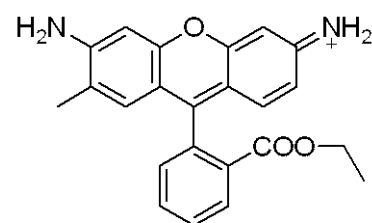
【 0 0 4 5 】



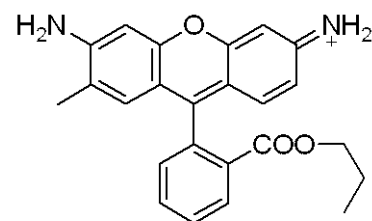
(II-29)



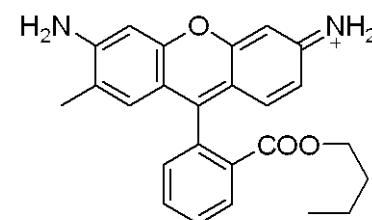
(II-30)



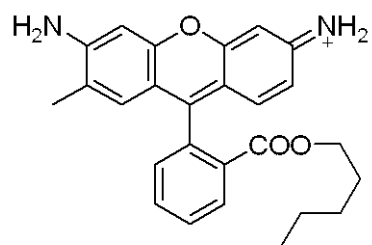
(II-31)



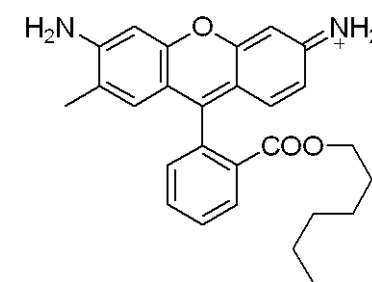
(II-32)



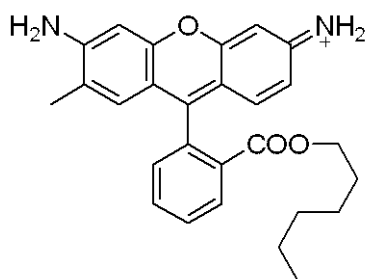
(II-33)



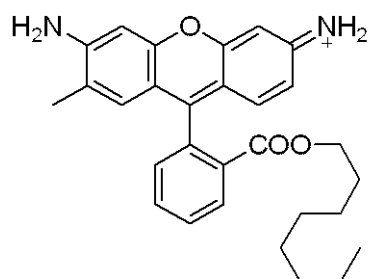
(II-34)



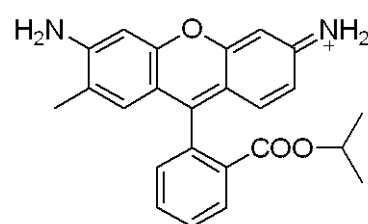
(II-35)



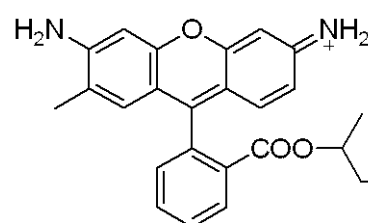
(II-36)



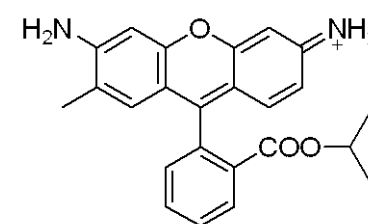
(II-37)



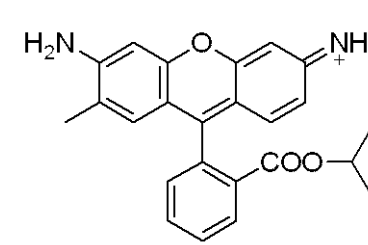
(II-38)



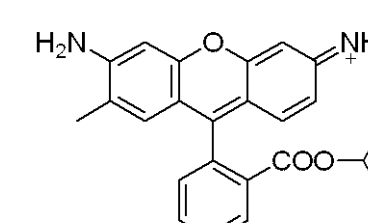
(II-39)



(II-40)



(II-41)



(II-42)

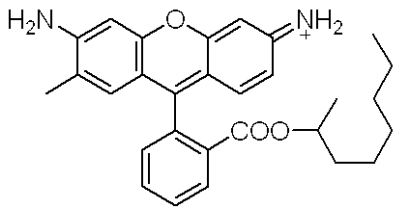
10

20

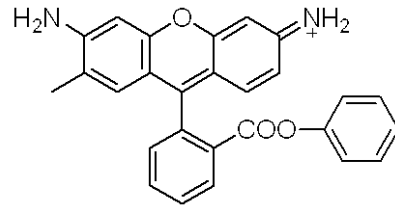
30

40

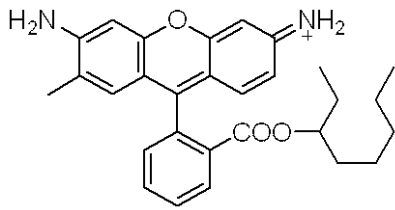
50



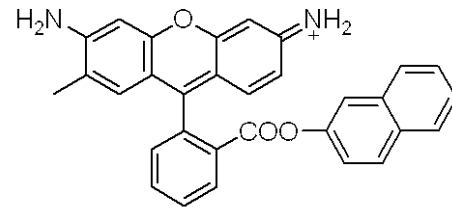
(II-43)



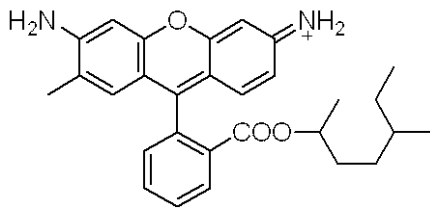
(II-50)



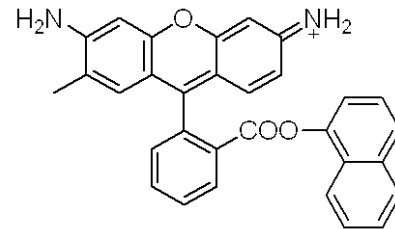
(II-44)



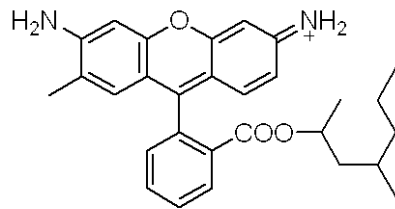
(II-51)



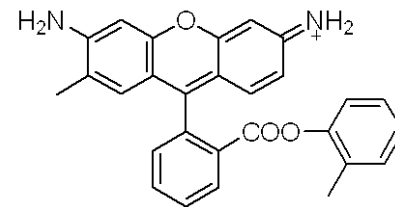
(II-45)



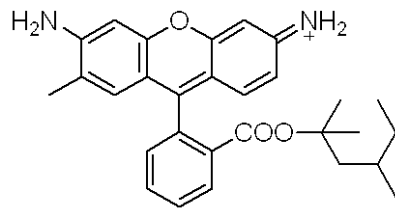
(II-52)



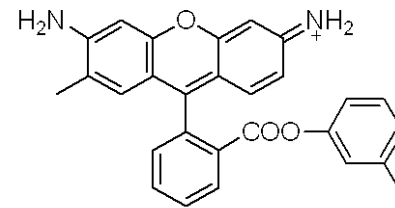
(II-46)



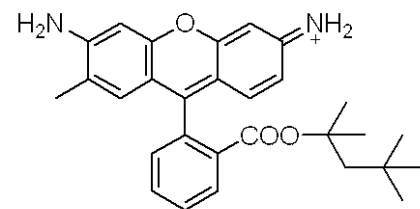
(II-53)



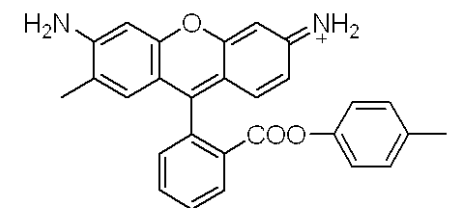
(II-47)



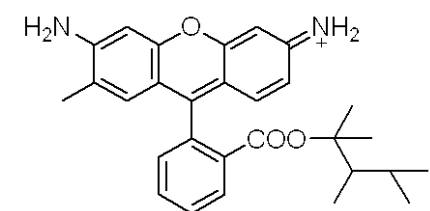
(II-54)



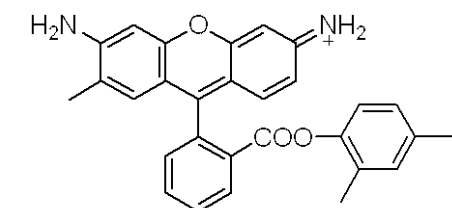
(II-48)



(II-55)



(II-49)



(II-56)

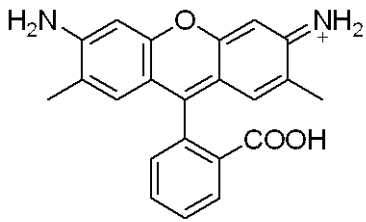
10

20

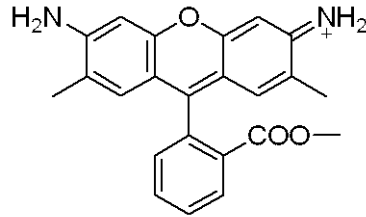
30

40

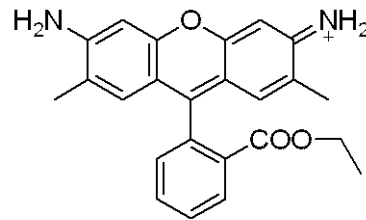
【 0 0 4 7 】



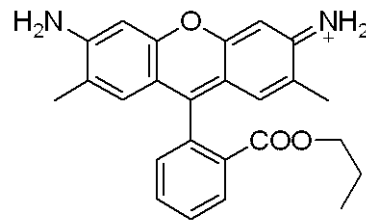
(II-57)



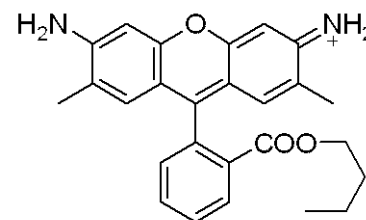
(II-58)



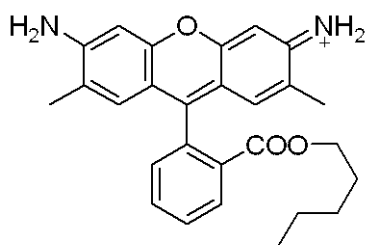
(II-59)



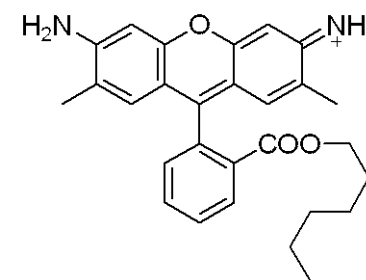
(II-60)



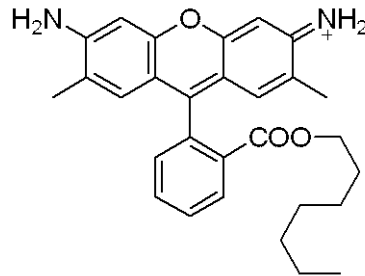
(II-61)



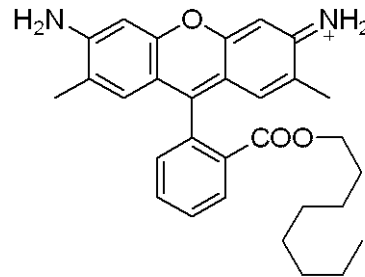
(II-62)



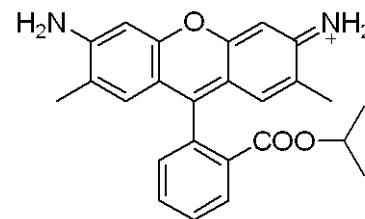
(II-63)



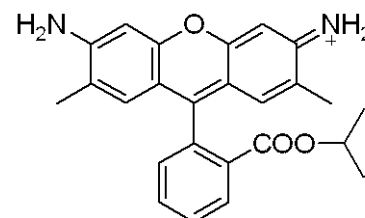
(II-64)



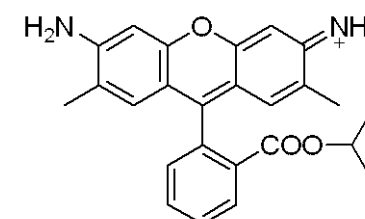
(II-65)



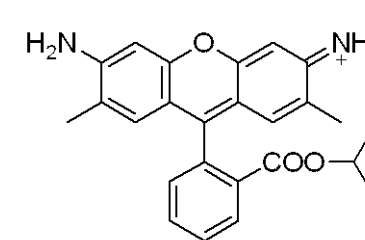
(II-66)



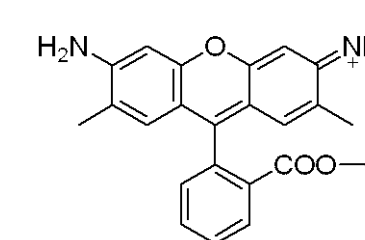
(II-67)



(II-68)



(II-69)



(II-70)

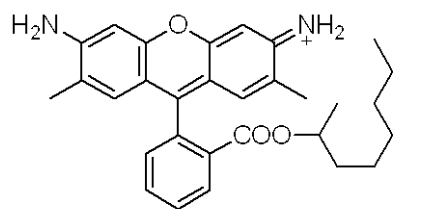
10

20

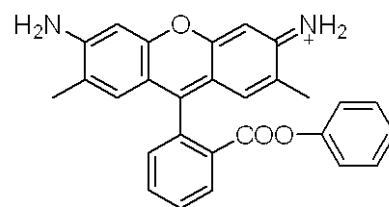
30

40

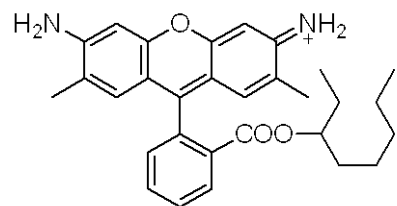
50



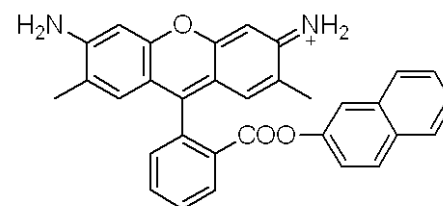
(II-71)



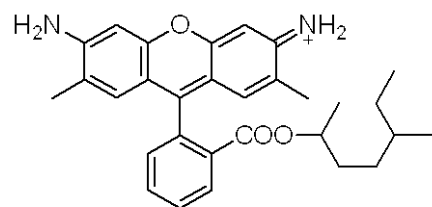
(II-78)



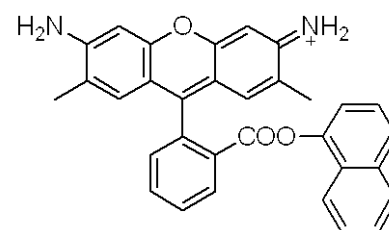
(II-72)



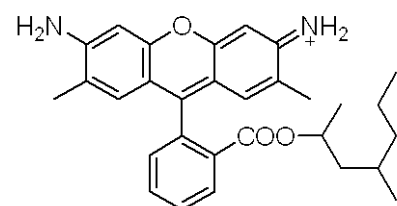
(II-79)



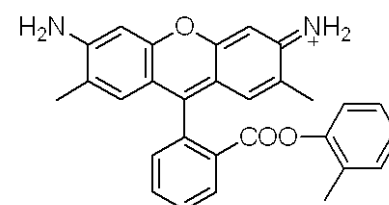
(II-73)



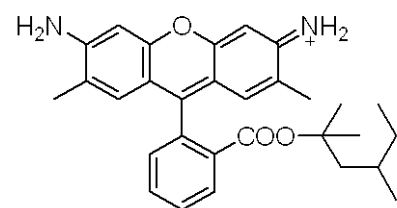
(II-80)



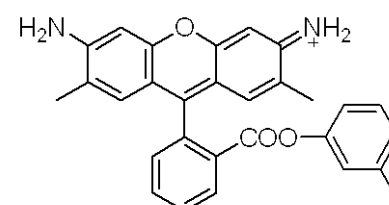
(II-74)



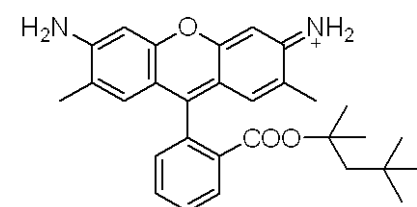
(II-81)



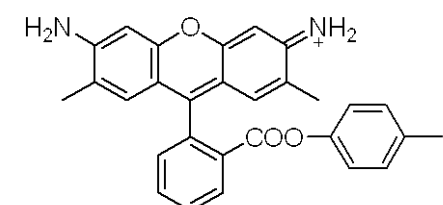
(II-75)



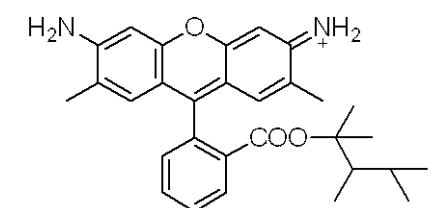
(II-82)



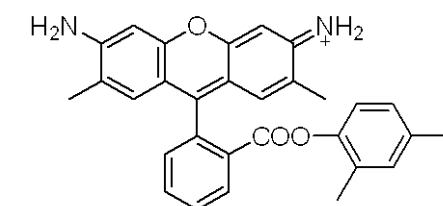
(II-76)



(II-83)



(II-77)



(II-84)

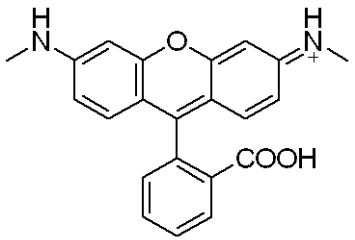
【 0 0 4 9 】

10

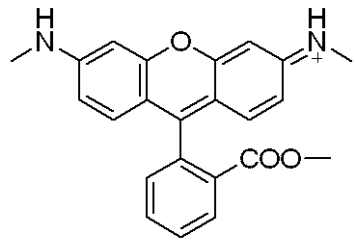
20

30

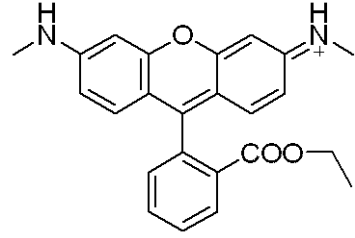
40



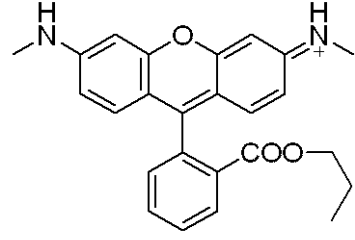
(II-85)



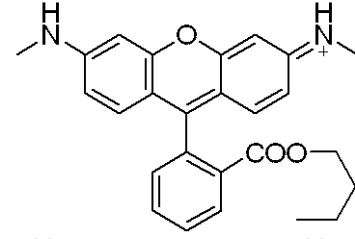
(II-86)



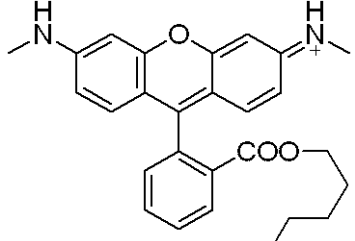
(II-87)



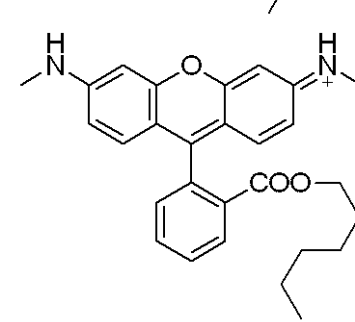
(II-88)



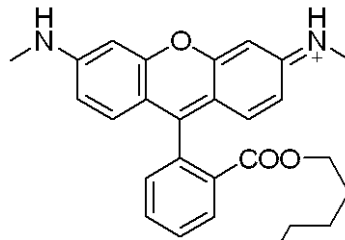
(II-89)



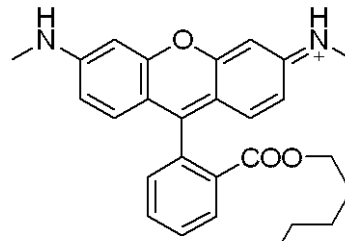
(II-90)



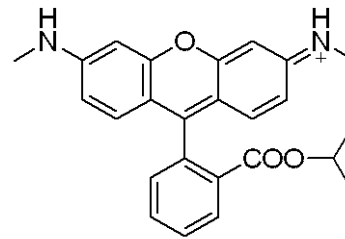
(II-91)



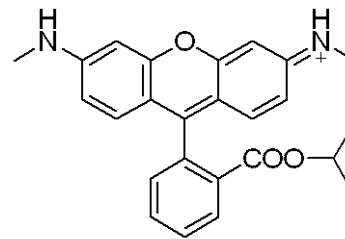
(II-92)



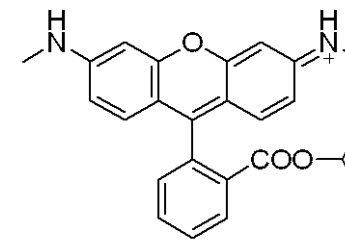
(II-93)



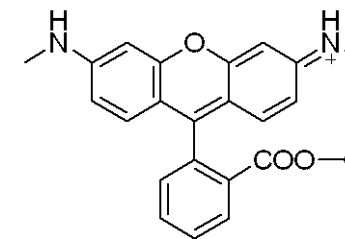
(II-94)



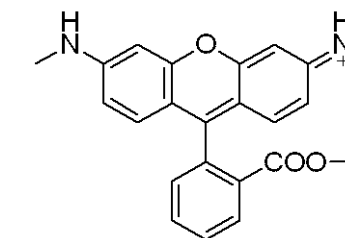
(II-95)



(II-96)



(II-97)



(II-98)

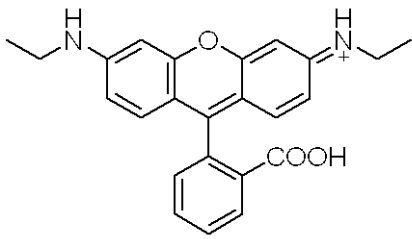
10

20

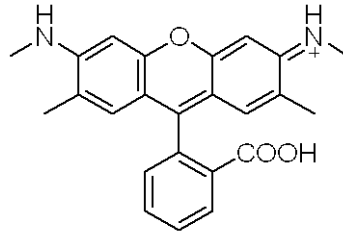
30

40

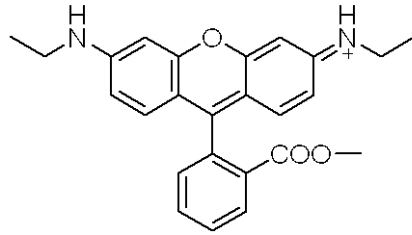
50



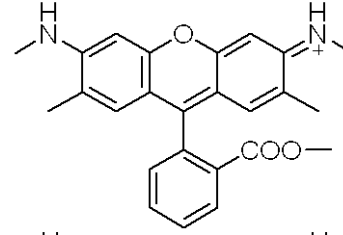
(II-99)



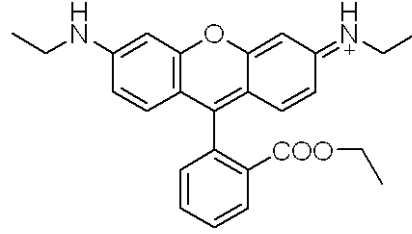
(II-107)



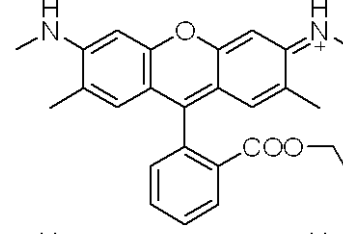
(II-100)



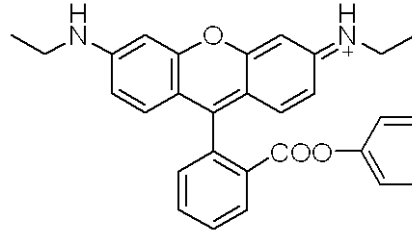
(II-108)



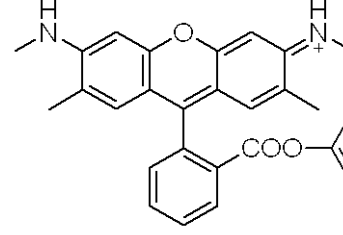
(II-101)



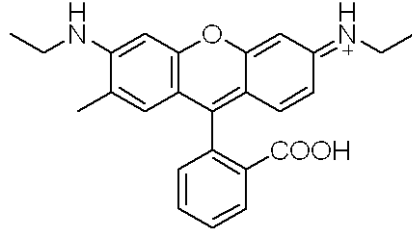
(II-109)



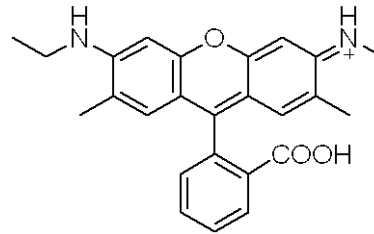
(II-102)



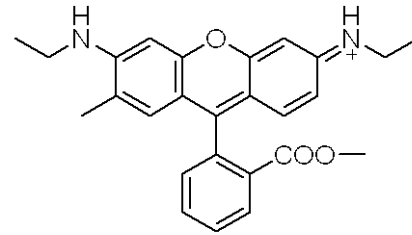
(II-110)



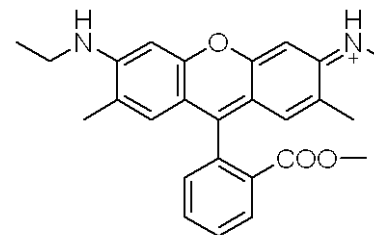
(II-103)



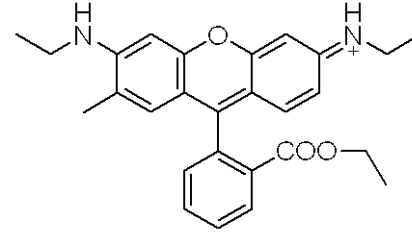
(II-111)



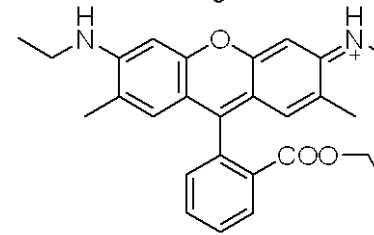
(II-104)



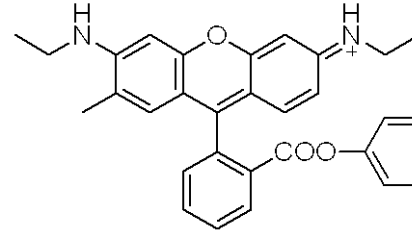
(II-112)



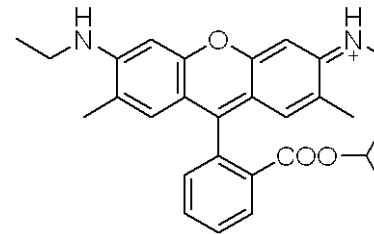
(II-105)



(II-113)



(II-106)



(II-114)

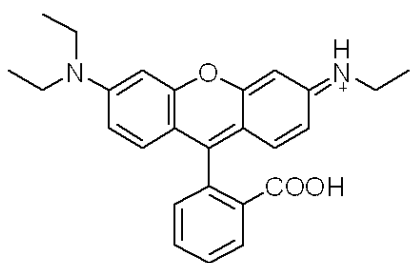
10

20

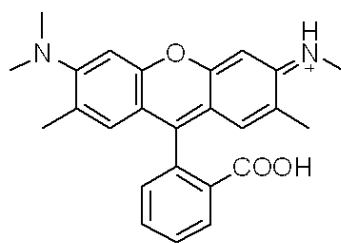
30

40

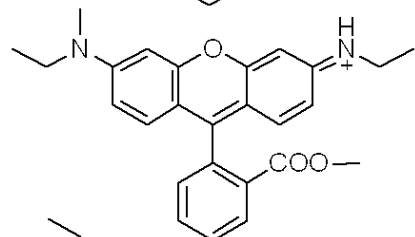
50



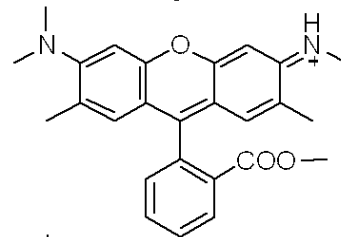
(II-115)



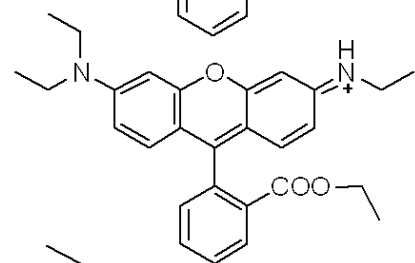
(II-123)



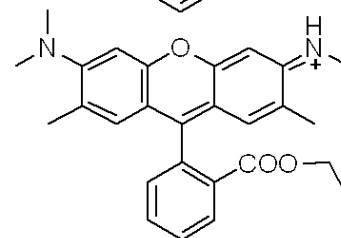
(II-116)



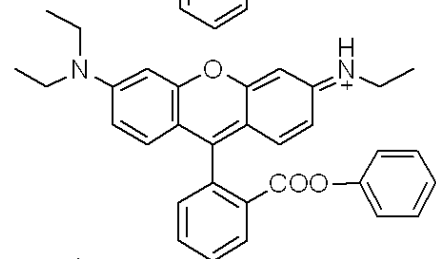
(II-124)



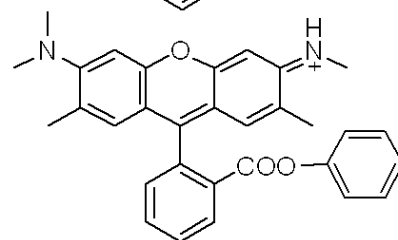
(II-117)



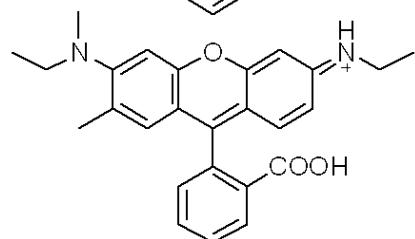
(II-125)



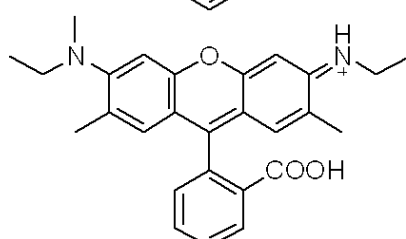
(II-118)



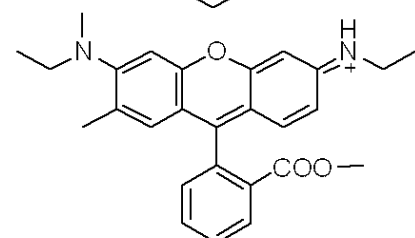
(II-126)



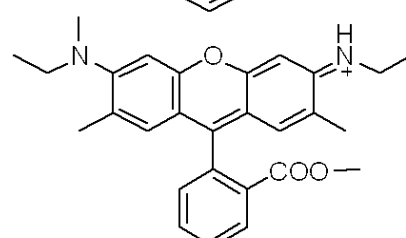
(II-119)



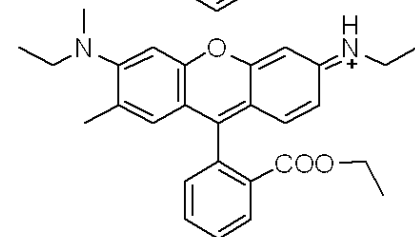
(II-127)



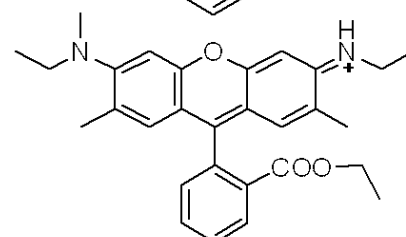
(II-120)



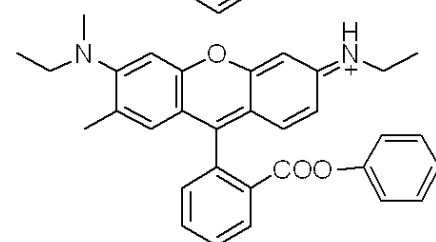
(II-128)



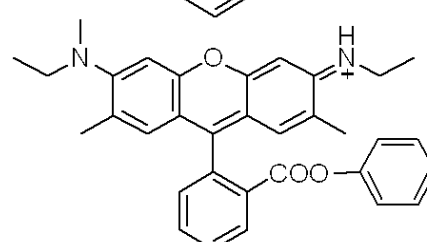
(II-121)



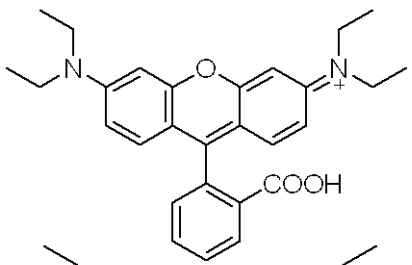
(II-129)



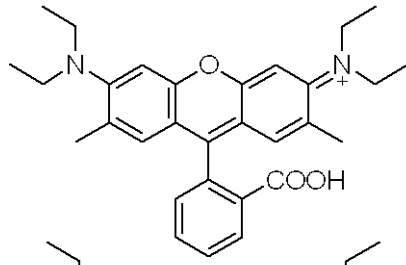
(II-122)



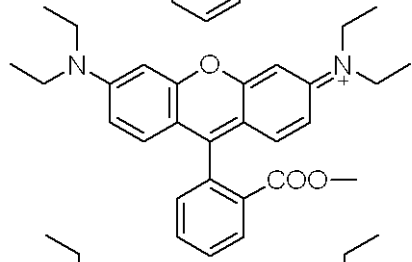
(II-130)



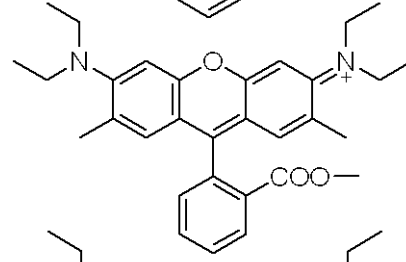
(II-131)



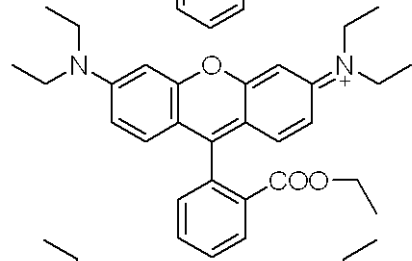
(II-139)



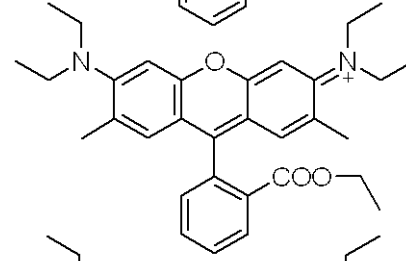
(II-132)



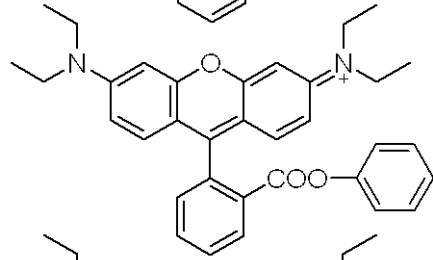
(II-140)



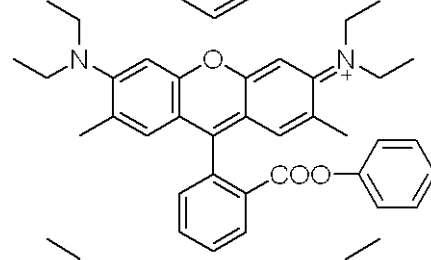
(II-133)



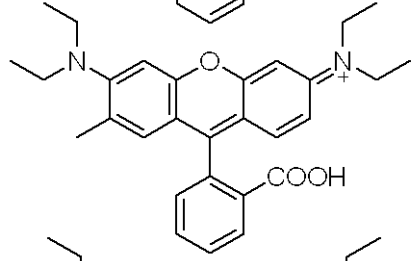
(II-141)



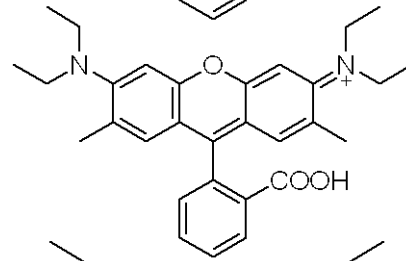
(II-134)



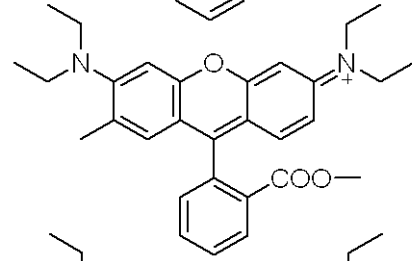
(II-142)



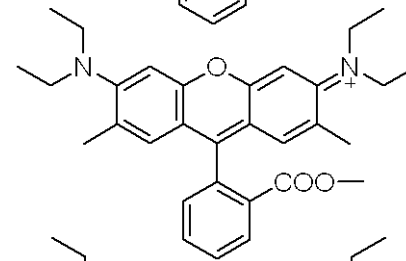
(II-135)



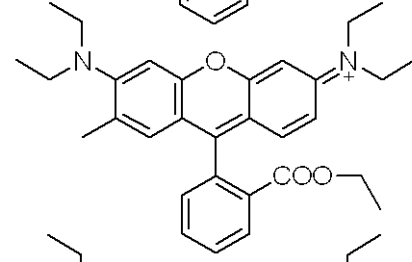
(II-143)



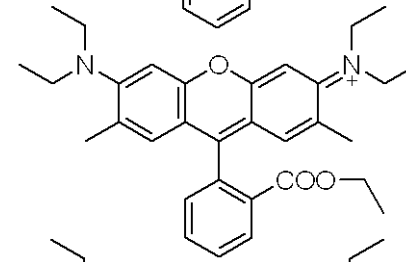
(II-136)



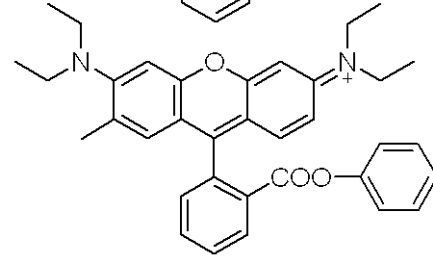
(II-144)



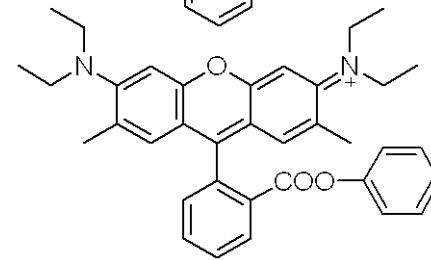
(II-137)



(II-145)



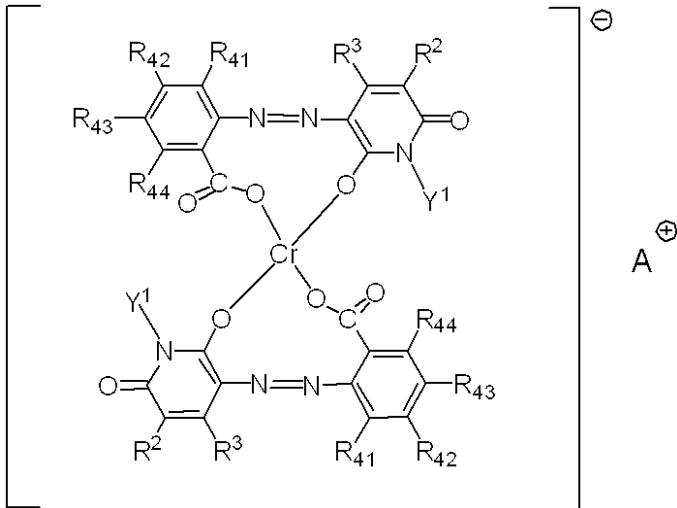
(II-138)



(II-146)

化合物 (I) としては、例えば、化合物 (I - 1) ~ 化合物 (I - 46) 等が挙げられる。Y¹ は、- L¹ - X¹ - L² - X² - R¹ を表す。表 1 中、Y¹ 及び A⁺ の欄は、上記に例示した基又はカチオンの式の番号を記す。

【 0 0 5 4 】



【 0 0 5 5 】

【表 1】

No.	Y ¹	R ²	R ³	R ^{4 1}	R ^{4 2}	R ^{4 3}	R ^{4 4}	A ⁺
I-1	f-4	CN	CH ₃	H	CF ₃	H	H	II-113
I-2	f-5	CN	CH ₃	H	CF ₃	H	H	II-113
I-3	f-4	CN	CH ₃	CH ₃	H	H	CF ₃	II-113
I-4	f-4	CN	CH ₃	CF ₃	H	CH ₃	H	II-113
I-5	f-4	CN	CH ₃	H	CH ₃	CF ₃	H	II-113
I-6	f-4	CN	CH ₃	CF ₃	H	H	CH ₃	II-113
I-7	f-4	CN	CH ₃	H	H	OCH ₃	CF ₃	II-113
I-8	f-4	CN	CH ₃	CH ₃	CF ₃	CH ₃	H	II-113
I-9	f-4	CN	CH ₃	CF ₃	H	OCH ₃	OCH ₃	II-113
I-10	f-5	CN	CH ₃	CH ₃	H	H	CF ₃	II-113
I-11	f-5	CN	CH ₃	CF ₃	H	CH ₃	H	II-113
I-12	f-5	CN	CH ₃	H	CH ₃	CF ₃	H	II-113
I-13	f-5	CN	CH ₃	CF ₃	H	H	CH ₃	II-113
I-14	f-5	CN	CH ₃	H	H	OCH ₃	CF ₃	II-113
I-15	f-5	CN	CH ₃	CH ₃	CF ₃	CH ₃	H	II-113
I-16	f-5	CN	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	II-113
I-17	f-5	CN	CH ₃	CF ₃	H	OCH ₃	OCH ₃	II-113
I-18	f-4	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CF ₃	II-113
I-19	f-4	H	CH ₃	CH ₃	H	H	CF ₃	II-113
I-20	f-4	H	CH ₃	H	H	CH ₃	CF ₃	II-113
I-21	f-4	H	CH ₃	H	CH ₃	H	CF ₃	II-113
I-22	f-4	H	CH ₃	H	H	H	CF ₃	II-113
I-23	f-4	H	CH ₃	H	H	OCH ₃	CF ₃	II-113
I-24	f-4	H	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	CF ₃	II-113
I-25	f-4	H	CH ₃	H	H	OCH ₃	OCH ₃	II-113
I-26	f-5	H	CH ₃	H	CF ₃	H	H	II-113
I-27	f-5	H	CH ₃	CH ₃	H	H	CF ₃	II-113
I-28	f-5	H	CH ₃	CF ₃	H	CH ₃	H	II-113
I-29	f-5	H	CH ₃	H	CH ₃	H	CF ₃	II-113
I-30	f-5	H	CH ₃	CF ₃	H	H	CH ₃	II-113
I-31	f-5	CN	CF ₃	H	CF ₃	OCH ₃	H	II-113
I-32	f-5	CN	CF ₃	CH ₃	H	CH ₃	CF ₃	II-113
I-33	f-5	CN	CF ₃	H	CF ₃	H	H	II-113
I-34	f-4	CN	CF ₃	H	CF ₃	H	H	II-113

10

20

30

40

【 0 0 5 6 】

I-36	f-4	CN	CF ₃	H	H	CH ₃	CF ₃	II-113
I-37	f-4	CN	CF ₃	H	CH ₃	H	CF ₃	II-113
I-38	f-4	CN	CF ₃	H	CF ₃	H	CH ₃	II-113
I-39	f-4	CN	CF ₃	H	H	OCH ₃	CF ₃	II-113
I-40	f-4	CN	CF ₃	CH ₃	H	CH ₃	CF ₃	II-113
I-41	f-4	CN	CF ₃	CF ₃	H	OCH ₃	OCH ₃	II-113
I-42	f-5	CN	CF ₃	H	H	H	CF ₃	II-113
I-43	f-5	CN	CF ₃	CH ₃	H	H	CF ₃	II-113
I-44	f-5	CN	CF ₃	H	H	CH ₃	CF ₃	II-113
I-45	f-5	CN	CF ₃	H	CH ₃	H	CF ₃	II-113
I-46	f-5	CN	CF ₃	CF ₃	H	H	CH ₃	II-113

10

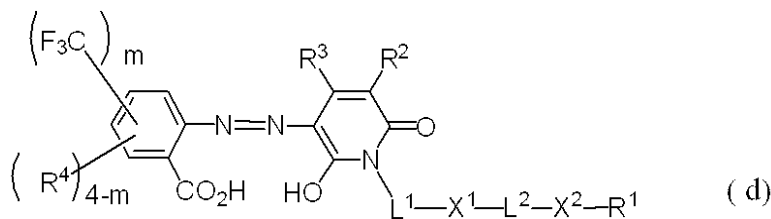
【0057】

中でも、分光濃度が高いため、化合物(I-1)が好ましい。

【0058】

化合物(I)は、式(d)で表される化合物(以下「化合物(d)」という場合がある)とクロム化合物とからクロム錯塩を形成させ、その後該クロム錯塩と、式(II)で表されるカチオンを含む塩とを塩交換反応させることにより製造することができる。

【0059】



20

【0060】

[式(d)中、R¹~R⁴、L¹、L²、X¹、X²及びmは、上記と同じ意味を表す。]

【0061】

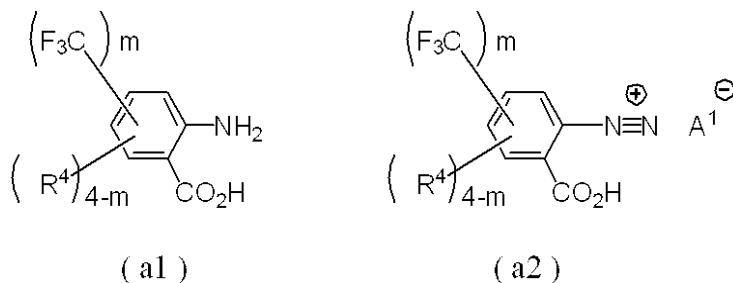
まず化合物(d)を製造する方法について説明する。

30

アゾ化合物は、特公平7-88633号公報記載の方法、ジアゾニウム塩とピリドン化合物とをジアゾカップリングすることにより製造できる。

式(a2)で表されるジアゾニウム塩は、例えば、式(a1)で表されるアミンを、亜硝酸、亜硝酸塩又は亜硝酸エステルによりジアゾ化することによって得ることができる。

【0062】



40

【0063】

[式(a1)及び式(a2)中、R⁴及びmは、上記と同じ意味を表す。A¹は、無機又は有機アニオンを表す。]

【0064】

前記無機アニオンとしては、例えば、フッ化物イオン、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン、過塩素酸イオン、次亜塩素酸イオン等が挙げられる。

前記有機アニオンとしては、例えば、CH₃COO⁻、C₆H₅COO⁻等が挙げられ

50

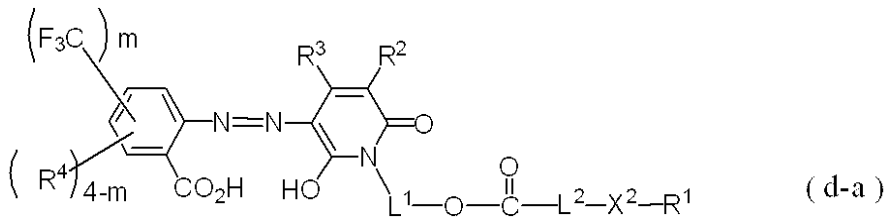
る。

好ましくは、塩化物イオン、臭化物イオン、 CH_3COO^- 等が挙げられる。

【0065】

X^1 が $*-\text{O}-\text{CO}-$ である化合物(d) (*は L^1 との結合手を表す。)、すなわち式(d-a)で表される化合物(以下「化合物(d-a)」ということがある)の製造方法について説明する。

【0066】



10

【0067】

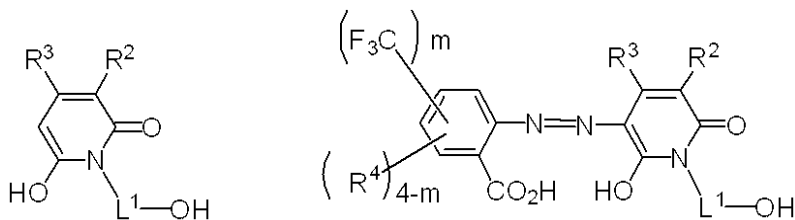
[式(d-a)中、 $R^1 \sim R^4$ 、 L^1 、 L^2 、 X^2 及び m は、上記と同じ意味を表す。]

【0068】

式(a2)で表されるジアゾニウム塩と、式(b1)で表される化合物とを、水性溶媒中でジアゾカップリングすることにより、式(e-a)で表される化合物(以下「化合物(e-a)」という場合がある)を製造することができる。反応温度は、 $-5 \sim 60$ が好ましく、 $0 \sim 30$ がより好ましい。反応時間は、1時間~12時間が好ましく、1時間~4時間がより好ましい。前記水性溶媒としては、例えば、N-メチルピロリドン等が挙げられる。

20

【0069】



(b1)

(e-a)

30

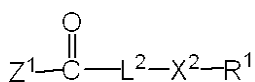
【0070】

[式(b1)及び式(e-a)中、 $R^2 \sim R^4$ 、 L^1 及び m は、上記と同じ意味を表す。]

【0071】

次いで、化合物(e-a)と式(b2)で表される化合物(以下「化合物(b2)」という場合がある)とを、有機溶媒の存在下で反応させることで、化合物(d-a)を得ることができる。反応温度は、 $30 \sim 180$ が好ましく、 $50 \sim 120$ がより好ましい。反応時間は、1時間~12時間が好ましく、1時間~4時間がより好ましい。

【0072】



(b2)

40

【0073】

[式(b2)中、 R^1 、 L^2 及び X^2 は、上記と同じ意味を表す。 Z^1 は塩素原子又は臭素原子を表す。]

【0074】

前記有機溶媒としては、トルエン、キシレン等の炭化水素系溶媒、クロロベンゼン、ジ

50

8 モル以下であり、より好ましくは 1 モル以上 4 モル以下である。

【0084】

反応の際、反応をスムーズに進行させるために、酸性触媒を加えるとさらに好ましい。酸性触媒としては、硫酸、塩酸などの鉱酸などが挙げられる。

【0085】

これらの触媒の使用量は任意であるが、化合物 (b 4) 1 モルに対して、好ましくは 0.01 モル以上 4 モル以下、より好ましくは 0.8 ~ 2 モルである。

【0086】

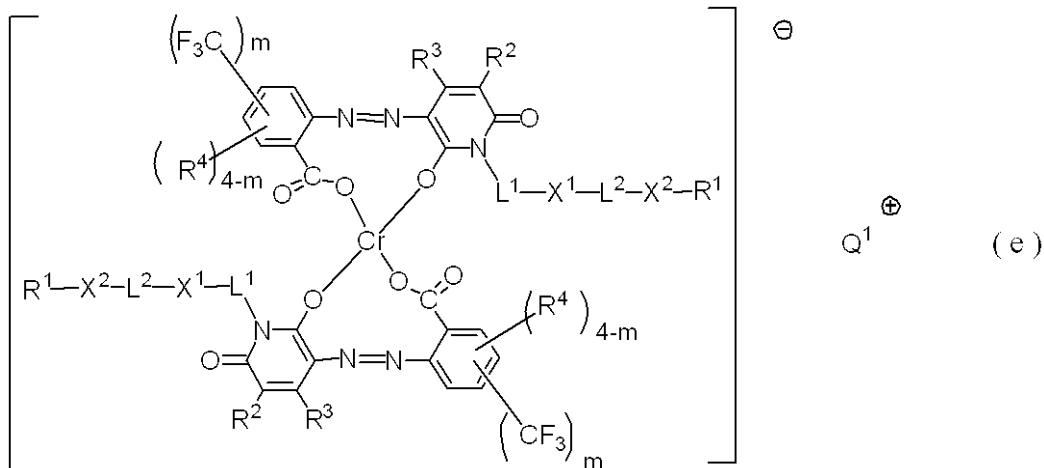
反応混合物から目的化合物である化合物 (d) (すなわち、化合物 (d - a) 又は化合物 (d - b)) を取得する方法は特に限定されず、公知の種々の手法が採用できる。例えば、反応混合物を酸 (例えば、酢酸等) 及び水と共に混合し、析出した結晶を濾取することが好ましい。前記酸は、予め酸の水溶液を調製してから、反応混合物を前記水溶液に添加することが好ましい。反応混合物を添加するときの温度は、好ましくは 10 以上 50 以下、より好ましくは 20 以上 50 以下、さらに好ましくは 20 以上 30 以下である。また反応混合物を酸の水溶液に添加後は、上記温度で保持しながら 0.5 ~ 2 時間程度攪拌することが好ましい。濾取した結晶は、水などで洗浄し、次いで乾燥することが好ましい。また必要に応じて、再結晶などの公知の手法によってさらに精製してもよい。

10

【0087】

クロム錯塩 (e) は、化合物 (d) とクロム化合物とを、水性溶媒 (例えば、N, N - ジメチルホルムアミド、N - メチルピロリドン等) 中、好ましくは 70 ~ 150 (より好ましくは 70 ~ 130) で、3 ~ 10 時間反応させることにより製造することができる。

20



30

【0088】

[式 (e) 中、 $R^1 \sim R^4$ 、 L^1 、 L^2 、 X^1 及び X^2 は、上記と同じ意味を表す。 Q^{1+} は、ヒドロン、アルカリ金属カチオン又はアンモニウムカチオンを表す。]

アルカリ金属カチオンとしては、ナトリウムカチオン、カリウムカチオン等が挙げられる。アンモニウムカチオンとしては、テトラメチルアンモニウムカチオン、テトラエチルアンモニウムカチオン、テトラブチルアンモニウムカチオン等が挙げられる。

40

【0089】

前記クロム化合物としては、ギ酸クロム、酢酸クロム、塩化クロム、フッ化クロム、硫酸アンモニウムクロムなどが挙げられ、好ましくはギ酸クロム、硫酸アンモニウムクロム等が挙げられる。

クロム化合物の使用量は、化合物 (d) 1 モルに対して、0.5 ~ 1 モルであることが好ましい。

【0090】

また、該反応を促進させるために、無機塩基を共存させることもできる。

50

前記無機塩基としては、水酸化ナトリウム、水酸化カルシウム、炭酸ナトリウム、炭酸カルシウム、酢酸ナトリウム、酢酸カルシウムなどが挙げられ、好ましくは炭酸ナトリウム、酢酸ナトリウムなどが挙げられる。

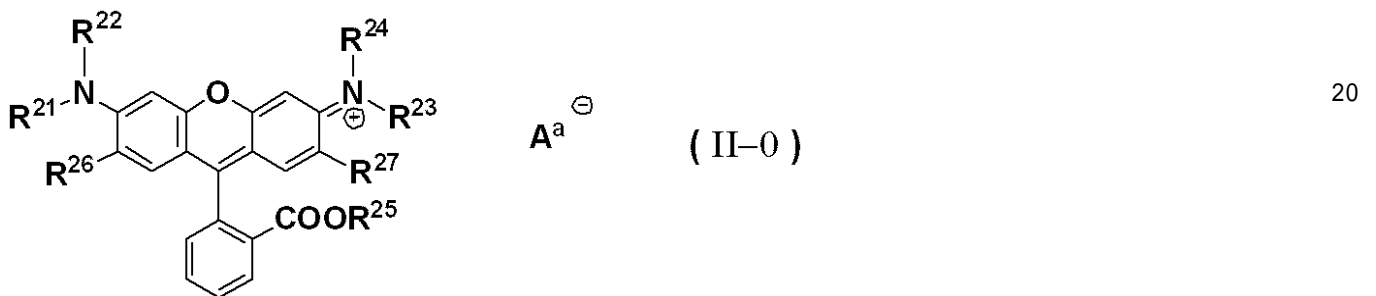
【0091】

反応混合物から目的化合物であるクロム錯塩(e)を取得する方法は特に限定されず、公知の種々の手法が採用できる。例えば、反応混合物を無機塩(例えば、食塩等)及び水と共に混合し、析出した結晶を濾取することが好ましい。前記無機塩は、予め無機塩の水溶液を調製してから、反応混合物を前記水溶液に添加することが好ましい。反応混合物を添加するときの温度は、好ましくは10以上50以下、より好ましくは10以上40以下、さらに好ましくは10以上25以下である。また反応混合物を無機塩の水溶液に添加後は、上記温度で保持しながら0.5~2時間程度攪拌することが好ましい。濾取した結晶は、水などで洗浄し、次いで乾燥することが好ましい。また必要に応じて、再結晶などの公知の手法によってさらに精製してもよい。

【0092】

化合物(I)は、上記で得られたクロム錯塩(e)と式(II-0)で表されるローダミン化合物とを、溶媒中で塩交換反応をさせることにより、製造することができる。

【0093】



【0094】

[式(II-0)中、 $R^{21} \sim R^{27}$ は上記と同じ意味を表す。 A^{a-} は、ハロゲン化物イオンを表す。]

ハロゲン化物イオンとしては、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- が挙げられる。

クロム錯塩(e)と式(II-0)で表されるローダミン化合物とを、1:1~1:4のモル比で反応させることが好ましい。

【0095】

反応混合物から目的化合物である化合物(I)を取得する方法は特に限定されず、公知の種々の手法が採用できる。例えば、反応混合物を無機塩(例えば、食塩等)及び水と共に混合し、析出した結晶を濾取することが好ましい。前記無機塩は、予め無機塩の水溶液を調製してから、反応混合物を前記水溶液に添加することが好ましい。反応混合物を添加するときの温度は、好ましくは10以上50以下、より好ましくは10以上40以下、さらに好ましくは10以上25以下である。また反応混合物を無機塩の水溶液に添加後は、同温度で0.5~2時間程度攪拌することが好ましい。濾取した結晶は、水などで洗浄し、次いで乾燥することが好ましい。また必要に応じて、再結晶などの公知の手法によってさらに精製してもよい。

【0096】

かくして得られた本発明の化合物は、染料として有用である。また、本発明の化合物は、モル吸光係数が高く、分光濃度が高いことから、特に、液晶表示装置などの表示装置のカラーフィルターに用いられる染料として有用である。

【0097】

本発明の染料は、本発明の化合物を有効成分とする染料である。

本発明の着色組成物は、着色剤(以下「着色剤(A)」という場合がある)として本発明の染料を含み、さらに樹脂(B)を含むことが好ましい。本発明の着色組成物は、さらに重合性化合物(C)、重合開始剤(D)及び溶剤(E)を含むことがより好ましい。

【0098】

着色剤(A)は、本発明の染料のほかに、さらに顔料及び/又は本発明の染料とは異なる染料を含んでいてもよい。

本発明の染料とは異なる染料としては、カラーインデックス(Colour Index)(The Society of Dyers and Colourists 出版)で、ソルベント(Solvent)、アシッド(Acid)、ベーシック(Basic)、リアクティブ(reactive)、ダイレクト(Direct)、ディスパース(Disperse)、又はバット(Vat)に分類されている染料等が挙げられる。より具体的には、以下のようなカラーインデックス(C.I.)番号の染料が挙げられるが、これらに限定されるわけではない。

C.I.ソルベントイエロー25, 79, 81, 82, 83, 89;

C.I.アシッドイエロー7, 23, 25, 42, 65, 76;

C.I.リアクティブイエロー2, 76, 116;

C.I.ダイレクトイエロー4, 28, 44, 86, 132;

C.I.ディスパースイエロー54, 76;

C.I.ソルベントオレンジ41, 54, 56, 99;

C.I.アシッドオレンジ56, 74, 95, 108, 149, 162;

C.I.リアクティブオレンジ16;

C.I.ダイレクトオレンジ26;

C.I.ソルベントレッド24, 49, 90, 91, 118, 119, 122, 124, 125, 127, 130, 132, 160, 218;

C.I.アシッドレッド73, 91, 92, 97, 138, 151, 211, 274, 289;

C.I.アシッドバイオレット102;

C.I.ソルベントグリーン1, 5;

C.I.アシッドグリーン3, 5, 9, 25, 28;

C.I.ベーシックグリーン1;

C.I.バットグリーン1等。

【0099】

顔料としては、顔料分散レジストに通常用いられる有機顔料又は無機顔料が挙げられる。無機顔料としては、金属酸化物や金属錯塩のような金属化合物が挙げられ、具体的には、鉄、コバルト、アルミニウム、カドミウム、鉛、銅、チタン、マグネシウム、クロム、亜鉛、アンチモン等の金属の酸化物又は複合金属酸化物が挙げられる。

また有機顔料及び無機顔料として具体的には、カラーインデックス(Colour Index)(The Society of Dyers and Colourists 出版)で、ピグメント(Pigment)に分類されている化合物が挙げられる。より具体的には、以下のようなカラーインデックス(C.I.)番号の顔料が挙げられるが、これらに限定されるわけではない。

【0100】

C.I.ピグメントイエロー20, 24, 31, 53, 83, 86, 93, 94, 109, 110, 117, 125, 137, 138, 139, 147, 148, 150, 153, 154, 166, 173及び180;

C.I.ピグメントオレンジ13, 31, 36, 38, 40, 42, 43, 51, 55, 59, 61, 64, 65及び71;

C.I.ピグメントレッド9, 97, 105, 122, 123, 144, 149, 166, 168, 176, 177, 180, 192, 215, 216, 224, 242, 254, 255及び264;

C.I.ピグメントバイオレット14, 19, 23, 29, 32, 33, 36, 37及び38;

C.I.ピグメントグリーン7, 10, 15, 25, 36, 47及び58等。

【0101】

着色剤(A)の含有量は、着色組成物中の固形分に対して、好ましくは5~60質量%

である。ここで、固形分とは、着色組成物中の、溶剤を除く成分の合計をいう。

着色剤（A）中に含まれる本発明の染料の含有量は、好ましくは3～100質量%である。

本発明の染料とは異なる染料、及び顔料は、それぞれ単独でも2種以上を組み合わせ本発明の染料と共に用いてもよい。

【0102】

樹脂（B）としては、特に限定されるものではなく、どのような樹脂を用いてもよい。樹脂（B）は、アルカリ可溶性樹脂であることが好ましく、（メタ）アクリル酸から導かれる構造単位を含む樹脂であることがより好ましい。ここで、（メタ）アクリル酸は、アクリル酸及び/又はメタクリル酸を表す。

10

【0103】

樹脂（B）としては、具体的には、メタクリル酸/ベンジルメタクリレート共重合体、メタクリル酸/ベンジルメタクリレート/スチレン共重合体、メタクリル酸/ベンジルメタクリレート/イソボルニルメタクリレート共重合体、メタクリル酸/スチレン/ベンジルメタクリレート/N-フェニルマレイミド共重合体、メタクリル酸/スチレン/グリシジルメタクリレート共重合体等が挙げられる。

【0104】

樹脂（B）のポリスチレン換算重量平均分子量は、5,000～35,000が好ましく、より好ましくは6,000～30,000である。

樹脂（B）の酸価は、50～150が好ましく、より好ましくは60～135である。

20

樹脂（B）の含有量は、着色組成物の固形分に対して、好ましくは7～65質量%であり、より好ましくは13～60質量%である。

【0105】

重合性化合物（C）は、重合開始剤（D）から発生した活性ラジカル、酸等によって重合しうる化合物であれば、特に限定されるものではない。例えば、重合性のエチレン性不飽和結合を有する化合物等が挙げられる。

【0106】

前記の重合性化合物（C）としては、重合性基を3個以上有する光重合性化合物であることが好ましい。重合性基を3以上有する光重合性化合物としては、例えば、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート等が挙げられる。前記の光重合性化合物（C）は、単独でも2種以上を組み合わせ用いてもよい。

30

重合性化合物（C）の含有量は、着色組成物の固形分に対して、5～65質量%であることが好ましく、より好ましくは10～60質量%である。

【0107】

前記の重合開始剤（D）としては、活性ラジカル発生剤、酸発生剤等が挙げられる。活性ラジカル発生剤は熱又は光の作用によって活性ラジカルを発生する。前記の活性ラジカル発生剤としては、アルキルフェノン化合物、チオキサントン化合物、トリアジン化合物、オキシム化合物等が挙げられる。

40

前記のアルキルフェノン化合物としては、例えば、2-メチル-2-モルホリノ-1-(4-メチルスルファニルフェニル)プロパン-1-オン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、ベンジルジメチルケタール、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]プロパン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン等が挙げられる。

【0108】

前記のチオキサントン化合物としては、例えば、2-イソプロピルチオキサントン、4-イソプロピルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2,4-ジクロロチオキサントン、1-クロロ-4-プロポキシチオキサントン等が挙げられる。

50

【0109】

前記のトリアジン化合物としては、例えば、2,4-ビス(トリクロロメチル)-6-(4-メトキシフェニル)-1,3,5-トリアジン、2,4-ビス(トリクロロメチル)-6-(4-メトキシナフチル)-1,3,5-トリアジン、2,4-ビス(トリクロロメチル)-6-(4-メトキシスチリル)-1,3,5-トリアジン、2,4-ビス(トリクロロメチル)-6-[2-(5-メチルフラン-2-イル)エテニル]-1,3,5-トリアジン、2,4-ビス(トリクロロメチル)-6-[2-(フラン-2-イル)エテニル]-1,3,5-トリアジン、2,4-ビス(トリクロロメチル)-6-[2-(4-ジエチルアミノ-2-メチルフェニル)エテニル]-1,3,5-トリアジン、2,4-ビス(トリクロロメチル)-6-[2-(3,4-ジメトキシフェニル)エテニル]-1,3,5-トリアジン等が挙げられる。

10

【0110】

前記のオキシム化合物としては、例えば、O-アシルオキシム系化合物が挙げられ、その具体例としては、N-ベンゾイルオキシ-1-(4-フェニルスルファニルフェニル)ブタン-1-オン-2-イミン、N-ベンゾイルオキシ-1-(4-フェニルスルファニルフェニル)オクタン-1-オン-2-イミン、N-アセトキシ-1-[9-エチル-6-(2-メチルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]エタン-1-イミン、N-アセトキシ-1-[9-エチル-6-{2-メチル-4-(3,3-ジメチル-2,4-ジオキサシクロペンタニルメチルオキシ)ベンゾイル}-9H-カルバゾール-3-イル]エタン-1-イミン等が挙げられる。

20

【0111】

また、活性ラジカル発生剤としては、例えば、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、2,2'-ビス(o-クロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニル-1,2'-ビイミダゾール、10-ブチル-2-クロロアクリドン、2-エチルアントラキノン、ベンジル、9,10-フェナンスレンキノン、カンファークイノン、フェニルグリオキシル酸メチル、チタノセン化合物等を用いてもよい。

【0112】

前記の酸発生剤としては、例えば、4-ヒドロキシフェニルジメチルスルホニウムp-トルエンスルホナート、4-ヒドロキシフェニルジメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-アセトキシフェニルジメチルスルホニウムp-トルエンスルホナート、4-アセトキシフェニル・メチル・ベンジルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムp-トルエンスルホナート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジフェニルヨードニウムp-トルエンスルホナート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート等のオニウム塩類や、ニトロベンジルトシレート類、ベンゾイントシレート類等を挙げることができる。

30

前記の重合開始剤(D)は、単独でも2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0113】

重合開始剤(D)の含有量は、樹脂(B)及び重合性化合物(C)の合計量100質量部に対して、好ましくは0.1~30質量部であり、より好ましくは1~20質量部である。重合開始剤の含有量が、前記の範囲にあると、高感度化して露光時間が短縮され生産性が向上することから好ましい。

40

【0114】

溶剤(E)としては、例えば、エーテル類、芳香族炭化水素類、ケトン類、アルコール類、エステル類、アミド類等が挙げられる。

【0115】

前記のエーテル類としては、例えば、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、1,4-ジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエ

50

ーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、ジエチレングリコールジブピルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブピルエーテルアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート等が挙げられる。

【0116】

前記の芳香族炭化水素類としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン等が挙げられる。

前記のケトン類としては、例えば、アセトン、2-ブタノン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノン、4-メチル-2-ペンタノン、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン等が挙げられる。

前記のアルコール類としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、エチレングリコール、グリセリン等が挙げられる。

【0117】

前記のエステル類としては、例えば、酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸イソブチル、ギ酸アミル、酢酸イソアミル、酢酸イソブチル、プロピオン酸ブチル、酪酸イソブピル、酪酸エチル、酪酸ブチル、アルキルエステル類、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチル、メトキシ酢酸メチル、メトキシ酢酸エチル、メトキシ酢酸ブチル、エトキシ酢酸メチル、エトキシ酢酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、2-メトキシプロピオン酸メチル、2-メトキシプロピオン酸エチル、2-メトキシプロピオン酸ブピル、2-エトキシプロピオン酸メチル、2-エトキシプロピオン酸エチル、2-メトキシ-2-メチルプロピオン酸メチル、2-エトキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、ピルピン酸メチル、ピルピン酸エチル、ピルピン酸ブピル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、-ブチロラクトン等が挙げられる。

【0118】

前記のアミド類としては、例えば、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等が挙げられる。

これらの溶剤は、単独でも2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

【0119】

着色組成物における溶剤(E)の含有量は、着色組成物に対して、好ましくは70~95質量%であり、より好ましくは75~90質量%である。

【0120】

本発明の着色組成物は、必要に応じて、界面活性剤、充填剤、他の高分子化合物、密着促進剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、連鎖移動剤等の種々の添加剤を含んでもよい。

【0121】

本発明の化合物は、染料として有用である。モル吸光係数が高く、かつ有機溶媒への溶解性を示すことから、特に、液晶表示装置等の表示装置のカラーフィルタに用いられる染料として有用である。

また、本発明の化合物を含む着色組成物は、カラーフィルタをその構成部品の一部として備える表示装置(例えば、公知の液晶表示装置、有機EL装置等)、固体撮像素子等の種々の着色画像に関連する機器に、公知の態様で利用することができる。

【実施例】

【0122】

次に実施例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明する。

実施例及び比較例中、含有量ないし使用量を表す%及び部は、特記ない限り、質量基準である。

【0123】

以下の実施例において、化合物の構造はNMR (JMM-ECA-500; 日本電子(株)製)、質量分析(LC; Agilent製1200型、MASS; Agilent製LC/MSD型)及び元素分析(VARIO-EL; (エレメンタル(株)製))で確認した。

【0124】

〔実施例1〕

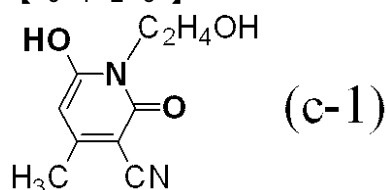
2-アミノ-4-トリフルオロメチル安息香酸(東京化成工業(株)製)15.3部に水80部を加えた後、水酸化ナトリウム0.4部を加え、溶解させた。氷冷下、35%亜硝酸ナトリウム水溶液19.7部を加え、ついで35%塩酸26.2部を少しずつ加えて溶解させ2時間攪拌し、ジアゾニウム塩を含む懸濁液を得た。

10

【0125】

一方、アセト酢酸エチルエステル(東京化成工業(株)製)26.0部、シアノ酢酸メチル(東京化成製)20.8部及び2-アミノエタノール(和光純薬工業(株)製)24.4部を混合し、95で24時間攪拌した。上記の反応液を室温まで冷却後、水304部、35%塩酸35部の混合液中に添加し室温で1時間攪拌した。析出した結晶を吸引ろかす残渣として取得後乾燥し、式(c-1)で表される20.4部を得た。

【0126】



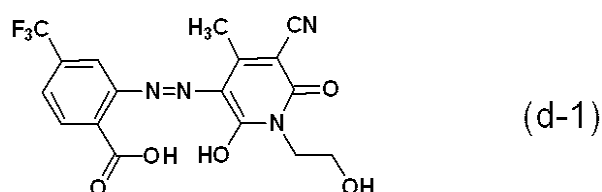
20

【0127】

ついで、式(c-1)で表される化合物20.4部を水100部に懸濁させ、水酸化ナトリウムを用いて、pHを9.0に調整した。ここに、前記ジアゾニウム塩を含む懸濁液を15分かけてポンプで滴下した。滴下終了後、さらに30分間攪拌することで黄色の懸濁液を得た。1時間攪拌した。濾過して得た黄色固体を減圧下60で乾燥し、式(d-1)で表される化合物を39.7部得た。

30

【0128】



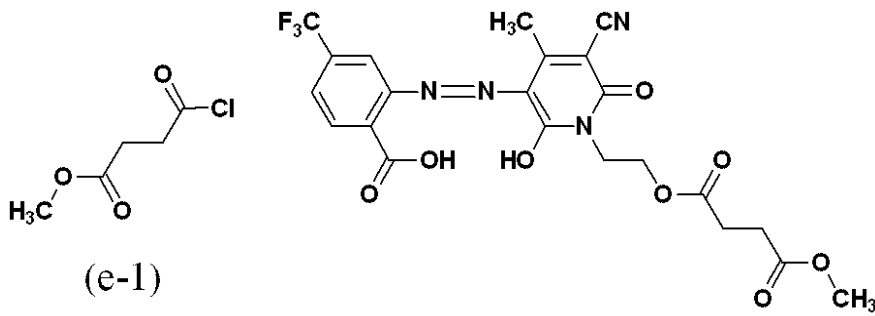
【0129】

次に式(d-1)で表される化合物41.0部に、式(e-1)で表される酸クロライド(和光純薬工業(株)製)27.28部を加え、N-メチルピロリドン中、70で、3時間攪拌した。反応終了後、水にチャージし、式(d-2)で表される化合物を48.7部得た。得られた化合物は黄色を呈し、エチルラクトレート溶媒中で極大吸収波長(max)を測定したところ、422nmを示した。また、¹H-NMRにて構造を確認した。

40

¹H-NMR (500 MHz、値(ppm、TMS基準)、DMSO-d₆): 2.50 (4H, m), 2.58 (3H, s), 3.53 (3H, s), 4.14 (2H, t), 4.25 (2H, t), 7.6 (1H, d), 8.18 (1H, s), 8.28 (1H, d), 15.5 (1H, s)

【0130】



(e-1)

(d-2)

10

【 0 1 3 1 】

次に、式 (d - 2) で表される化合物 1 1 . 0 部に N - メチルピロリドン 1 2 0 部を加えて 8 0 まで熱して溶解させた後、ギ酸クロムn水和物 1 . 0 部を加えて 1 1 0 にて約 1 時間攪拌した。次いで 8 0 まで温度を下げ、炭酸ナトリウムを 2 . 3 部添加した後、再度 1 1 0 にて約 3 . 5 時間攪拌して暗橙色溶液を得た。この溶液を 1 0 % 食塩水溶液 5 3 0 部中に注ぎこみ、得られた橙色固体を濾過して 6 0 にて真空乾燥することにより、式 (d - 3) で表される化合物を 7 . 6 部を得た。

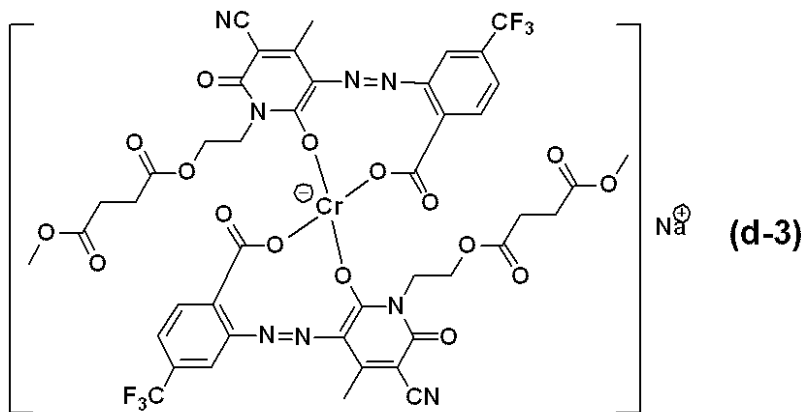
【 0 1 3 2 】

式 (d - 3) で表される化合物の同定

20

(質量分析) イオン化モード = E S I - : m / z = 1 0 9 6 . 1 [M - N a] ⁻
 E x a c t M a s s : 1 1 1 9 . 1 3

【 0 1 3 3 】



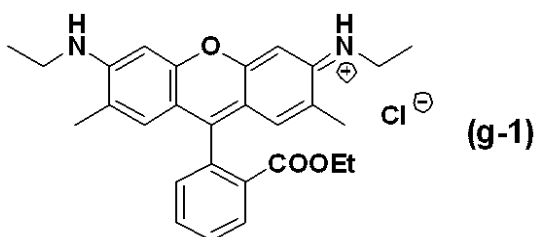
30

【 0 1 3 4 】

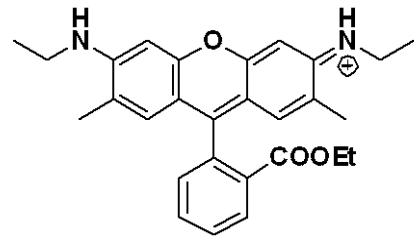
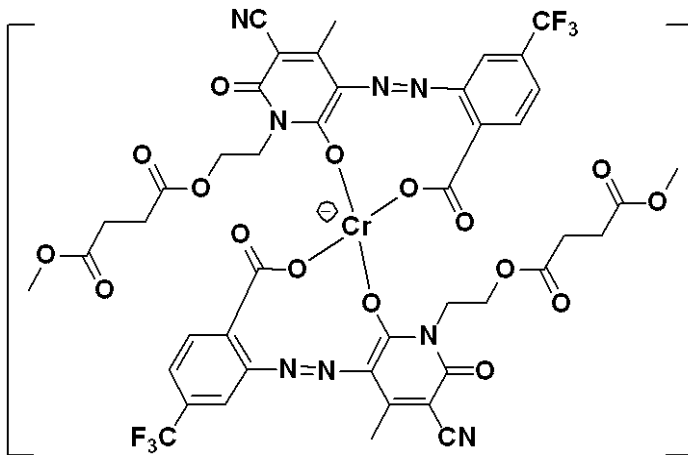
式 (d - 3) で表される化合物 3 . 1 部に、N - メチルピロリドン 3 1 . 5 部を加えて溶液 (s 1) を調整した。また、式 (g - 1) で表されるローダミン化合物 1 . 6 部に、メタノール 1 5 . 4 部を加えて溶液 (t 1) を調整した。その後室温にて溶液 (s 1) と溶液 (t 2) を混合し、約 1 時間攪拌した後、水 4 3 0 部へ注入した。濾過して得られた赤色固体を減圧下 6 0 で乾燥し、式 (I - 1) で表される化合物 3 . 4 部を得た。

40

【 0 1 3 5 】



【 0 1 3 6 】



(I-1)

10

【0137】

式(I-1)で表される化合物の同定；

(元素分析) C 55.0 H 4.2 N 8.9 F 7.4 Cr 3.2

【0138】

吸光度の測定

化合物 0.35 g を乳酸エチルに溶解して体積を 250 cm³ とし、そのうちの 2 cm³ を乳酸エチルで希釈して 100 cm³ として、濃度 0.028 g/L の溶液を調整した。該溶液について、紫外可視分光光度計 (V-650DS; 日本分光(株)製) (石英セル、光路長; 1 cm) を用いて極大吸収波長 (max) 及び極大吸収波長 (max) での吸光度を測定した。結果を表 2 に示す。

20

【0139】

【表 2】

	化合物	極大波長 (nm)	吸光度
実施例 1	(I-1)	480	1.15
比較例 1	(R-1)	435	0.84

【0140】

表 2 中、化合物 (R-1) は、C.I. Solvent Yellow 21 (Oleosol Fast Yellow 2G; 田岡化学工業(株)製) である。

30

【0141】

〔実施例 2〕

着色組成物の調製

- (A) 着色剤：化合物 (I-1)：実施例 1 で合成した化合物 20 部
 (B-1) 樹脂：メタクリル酸 / ベンジルメタクリレート 共重合体 (モル比; 30 / 70; 重量平均分子量 10700、酸価 70 mg KOH / g) 70 部
 (C-1) 重合性化合物：ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート (日本化薬社製) 30 部
 (D-1) 光重合開始剤：ベンジルジメチルケタール (イルガキュア 651; BASF ジャパン社製) 15 部
 (E-1) 溶剤：乳酸エチル 680 部

40

を混合して着色組成物を得る。

【0142】

カラーフィルタの作製

ガラス上に、上記で得た着色組成物をスピンコート法で塗布し、揮発成分を揮発させる。冷却後、パターンを有する石英ガラス製フォトマスク及び露光機を用いて光照射する。光照射後に、水酸化カリウム水溶液で現像し、オープンで 200 に加熱してカラーフィルタを得る。

50

【 0 1 4 3 】

表 2 の結果から、本発明の化合物は吸光度が高いことから、高い分光濃度を示すことがわかる。また、当該化合物を含む着色組成物は、優れた色性能を有し、高品質なカラーフィルタを作製することが可能である。

【 産業上の利用可能性 】

【 0 1 4 4 】

本発明の化合物は、染料として有用である。本発明の化合物は、モル吸光係数が高く、分光濃度が高いことから、特に、液晶表示装置等の表示装置のカラーフィルタに用いられる染料として有用である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード(参考)	
C 0 9 B	11/28	(2006.01)	C 0 9 B	11/28	E
C 0 9 B	45/14	(2006.01)	C 0 9 B	45/14	D
C 0 9 B	45/16	(2006.01)	C 0 9 B	45/16	D

(72)発明者 朴 昭妍

大阪市此花区春日出中三丁目1番9号 住友化学株式会社内

Fターム(参考) 4C055 AA04 AA10 BA03 BA42 CA03 CA54 CA59 CB17 DA05 DA06
GA01
4C062 HH21
4H056 BA02 BB05 BC01 BD01 BF26F FA01

【要約の続き】

【選択図】なし