

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2022年3月3日(03.03.2022)



(10) 国際公開番号

**WO 2022/045236 A1**

(51) 国際特許分類:  
*C09B 47/06* (2006.01) *C09B 67/22* (2006.01)  
*C09B 67/20* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2021/031298

(22) 国際出願日: 2021年8月26日(26.08.2021)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願 2020-143407 2020年8月27日(27.08.2020) JP

(71) 出願人: D I C 株式会社(DIC CORPORATION)  
[JP/JP]; 〒1748520 東京都板橋区坂下三丁目3番58号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: フー シオンワン (FOO Siongwan);  
〒3140193 茨城県神栖市東深芝18番地 D I C 株式会社 鹿島工場内 Ibaraki (JP). 江波戸博 (EBATO Hiroshi); 〒1038233 東京都中央区日本橋三丁目7番20号 D I C 株式会社内 Tokyo (JP). 櫻井 宗矩 (SAKURAI Munenori); 〒1038233 東京都中央区日本橋三丁目7番20号 D I C 株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 小川 眞治 (OGAWA Shinji); 〒1038233 東京都中央区日本橋三丁目7番20号 D I C 株式会社内 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: PHTHALOCYANINE PRODUCTION METHOD

(54) 発明の名称: フタロシアニンの製造方法

(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing a production method capable of producing a high-performance phthalocyanine compound and composition that can be used in a pigment composition, a pigment dispersion, a printing ink, a coating material, a printed object, a printed object laminate, a coated object, a color filter or the like from a biomass starting material in a manner such that it is possible to control the number of a variety of types of functional groups and the positions thereof. This problem can be solved by using a furan derivative and maleic anhydride as starting materials, performing a Diels-Alder (DA) reaction to obtain a DA intermediate, subjecting the DA intermediate to a ring-opening dehydration reaction to synthesize a phthalic anhydride derivative that is used in conventional phthalocyanine synthesis, and performing phthalocyanine synthesis.

(57) 要約: 本発明は、顔料組成物、顔料分散体、印刷インキ、塗料、印刷物、印刷物の積層体、塗装物及びカラーフィルタ等に使用可能な高性能なフタロシアニン化合物及び組成物を、様々な種類の官能基を数及び位置を制御可能で、かつバイオマス原料から製造できる、製造方法を提供することを課題とする。原料としてフラン誘導体、無水マレイン酸を使用し、Diels-Alder (DA) 反応によりDA中間体を得、DA中間体を開環脱水することで、従来のフタロシアニン合成に使用していた無水フタル酸誘導体を合成しフタロシアニン合成を行うことで、上記課題を解決できる。



WO 2022/045236 A1

## 明 細 書

発明の名称：フタロシアニンの製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明はフタロシアニンの製造方法に関する。

### 背景技術

[0002] フタロシアニンは青色から緑色の色相を呈し、幅広い用途を持つ優れた顔料である。現在フタロシアニンは無水フタル酸、フタル酸又はフタロニトリルから合成されるのが一般的である。フタルイミド又は1,3-ジイミノイソインドリンを用いた合成アプローチもあるが一般的ではない。フタロシアニン合成の出発物質であるフタル酸誘導体は種類が限られているため、最終生成物であるフタロシアニンの誘導体化方法も限定される。従って、工業的には、一般的に官能基を有さないフタロシアニンが生産されている。

[0003] フタロシアニン骨格に結合する官能基はその電子供与性、電子吸引力によって色相を微調整することができるため、非常に重要である。さらに、官能基を有するフタロシアニンは顔料形成中の結晶成長を制御する添加剤としても働く。こうした重要性から、フタロシアニンに直接官能基を導入する方法が開発された。特に成功した事例としては、フタロシアニンのハロゲン化、スルホン化及びイミド化である（特許文献1、2及び3）。しかしながらこれら方法では官能基の数及び位置を制御することができず、また使用できる官能基の種類も非常に限られているという問題が未だに残っている。したがって、フタロシアニンの官能基の数や位置を制御可能で新たな官能基を導入することができる技術の開発が望まれている。

[0004] 加えて、近年持続可能な開発に向けた石油資源の保存、二酸化炭素排出量の削減という観点から、化学工業製品の原料として石油由来の原料からバイオマス原料へと切り替えるカーボンニュートラルに向けた動きも活発化しており、非可食バイオマスに含まれる（ヘミ）セルロース由来の糖から製造できることが現在広く知られているフルフラール（FF）やヒドロキシメチル

フルフラール（HMF）の利用が検討されている（特許文献4及び5）。有機顔料においてもバイオリニューアブルな材料へと転換していく流れは例外ではないが、現状バイオマス原料由来の有機顔料というものは達成されていない。

## 先行技術文献

### 特許文献

- [0005] 特許文献1：特開2020-33526号  
特許文献2：特開平10-140025号  
特許文献3：特開2016-23222号  
特許文献4：特許第5791838号  
特許文献5：特許第6328990号

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

- [0006] 本発明が解決しようとする課題は、顔料組成物、顔料分散体、印刷インキ、塗料、印刷物、印刷物の積層体、塗装物及びカラーフィルタ等に使用可能な高性能なフタロシアニン化合物及び組成物を、様々な種類の官能基を数及び位置を制御可能で、かつバイオマス原料から製造できる、製造方法を提供することにある。

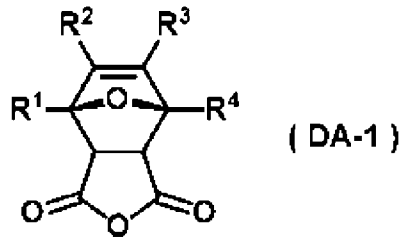
### 課題を解決するための手段

- [0007] 発明者らは上記の課題を解決すべく鋭意研究した結果、原料としてフラン誘導体、無水マレイン酸を使用し、Dieils-Alder (DA) 反応によりDA中間体を得、DA中間体を開環脱水することで従来のフタロシアニン合成に使用していた無水フタル酸誘導体を合成しフタロシアニン合成を行うことで、上記の課題を解決できることを見出した。

- [0008] すなわち本発明は、下記式 (DA-1)

- [0009]

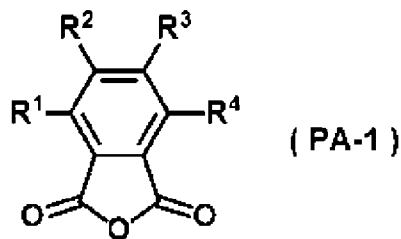
[化1]



[0010] (式中 $R^1 \sim R^4$ は互いに独立して水素原子、炭素原子数1～12の直鎖又は分岐のアルキル基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、シクロヘキシル基、フェニル基を表し、前記アルキル基中に存在する1個又は隣接しない2個以上の $-CH_2-$ は $-C \equiv C-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 又は $-CO-$ により置き換えられていても良く、これらの基中に存在する水素原子はフッ素原子又はフェニル基に置換されていても良く、前記シクロヘキシル基中に存在する1個の又は隣接していない2個以上の $-CH_2-$ は $-O-$ 又は $-S-$ に置き換えられていても良く、前記フェニル基中に存在する1個の又は隣接していない2個以上の $-CH=$ は $-N=$ に置き換えられていても良く、この基中に存在する1個又は2個以上の水素原子はフッ素原子に置換されていても良い。)

で表される化合物から下記式 (PA-1)

[0011] [化2]

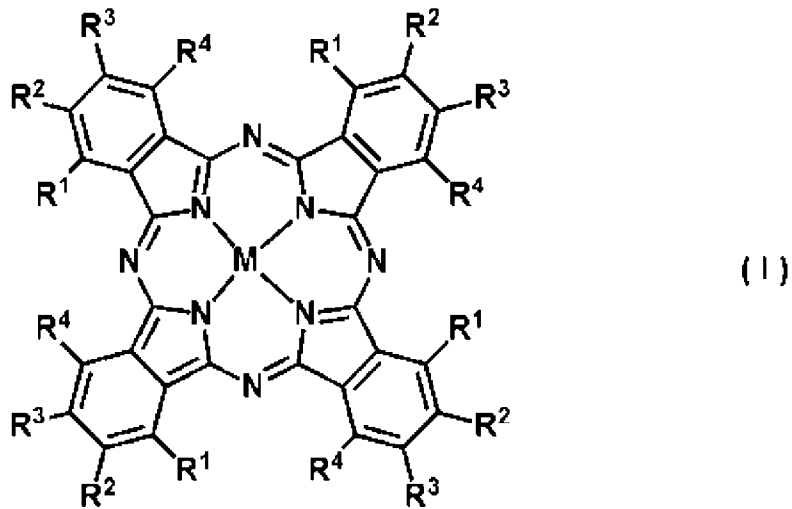


[0012] (式中 $R^1 \sim R^4$ は前記 $R^1 \sim R^4$ と同じ意味を表す。)

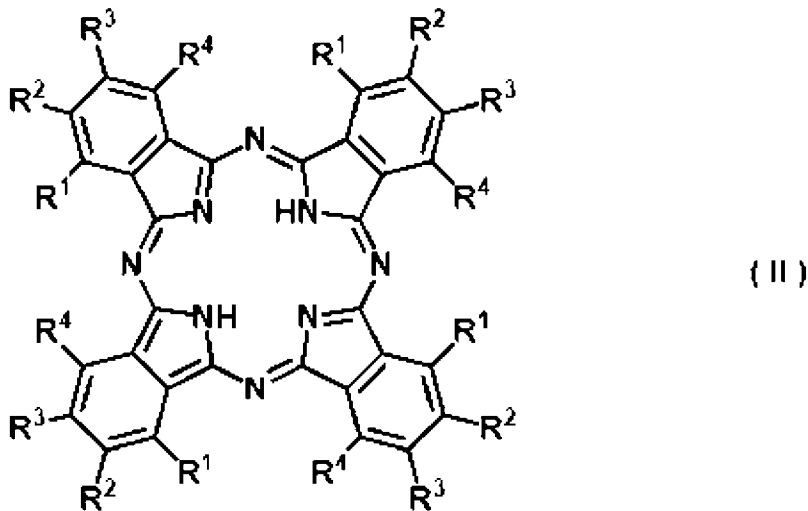
で表される化合物を得、この式 (PA-1) で表される化合物から下記式 (I) 又は (II)

[0013]

[化3]



[0014] [化4]



[0015] (式中R<sup>1</sup>~R<sup>4</sup>は前記R<sup>1</sup>~R<sup>4</sup>と同じ意味を表し、Mは金属原子を表す。)

で表される化合物を得る製造方法に関する。

### 発明の効果

[0016] 本発明は、出発物質にフラン誘導体を使用することで最終生成物としてフタロシアニン骨格に数、位置を制御しながら官能基を導入したフタロシアニン誘導体及びそのフタロシアニン誘導体を含有する組成物を得られる製造方法を提供することができる。またフラン誘導体、無水マレイン酸はバイオマスから入手可能であり、本発明によりバイオマス由来のフタロシアニン化合

物及び組成物を提供可能となり環境負荷低減に貢献できる。加えてDA中間体を得る工程において副生する化合物に由来する前記式(IA)～(IE)で表される化合物により、顔料結晶化、樹脂分散性及び色相を制御することが可能フタロシアニン組成物の高性能化にもつながる。

### 図面の簡単な説明

- [0017] [図1]顔料化前の比較例1の顔料のTEM観察結果を示す図である。  
 [図2]顔料化後の比較例1の顔料のTEM観察結果を示す図である。  
 [図3]顔料化前の実施例1の顔料のTEM観察結果を示す図である。  
 [図4]顔料化後の実施例1の顔料のTEM観察結果を示す図である。  
 [図5]顔料化前の実施例2の顔料のTEM観察結果を示す図である。  
 [図6]顔料化後の実施例2の顔料のTEM観察結果を示す図である。

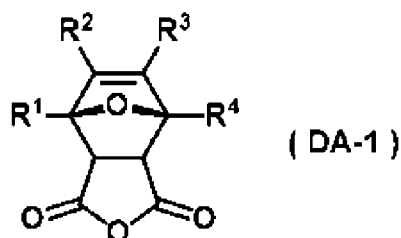
### 発明を実施するための形態

[0018] 以下に示す本発明の実施形態は本発明の一部の実施形態を表すにすぎず、要旨を大幅に逸脱しない限りにおいて記載内容のみには限定されない。

[0019] <化合物(I)又は(II)の製造方法>

本発明の化合物(I)又は(II)の製造方法について以下に記載する。  
 下記式(DA-1)

[0020] [化5]

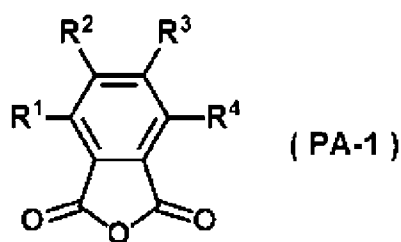


[0021] (式中R<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>は互いに独立して水素原子、炭素原子数1～12の直鎖又は分岐のアルキル基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、シクロヘキシル基、フェニル基を表し、前記アルキル基中に存在する1個又は隣接しない2個以上の-CH<sub>2</sub>-は-C≡C-、-CH=CH-、-O-、-S-、-COO-、-OCO-又は-CO-により置き換えられていても良く、

これらの基中に存在する水素原子はフッ素原子又はフェニル基に置換されていても良く、前記シクロヘキシル基中に存在する1個の又は隣接していない2個以上の $-CH_2-$ は $-O-$ 又は $-S-$ に置き換えられていても良く、前記フェニル基中に存在する1個の又は隣接していない2個以上の $-CH=$ は $-N=$ に置き換えられていても良く、この基中に存在する1個又は2個以上の水素原子はフッ素原子に置換されていても良い。）

で表される化合物から下記式（PA-1）

[0022] [化6]



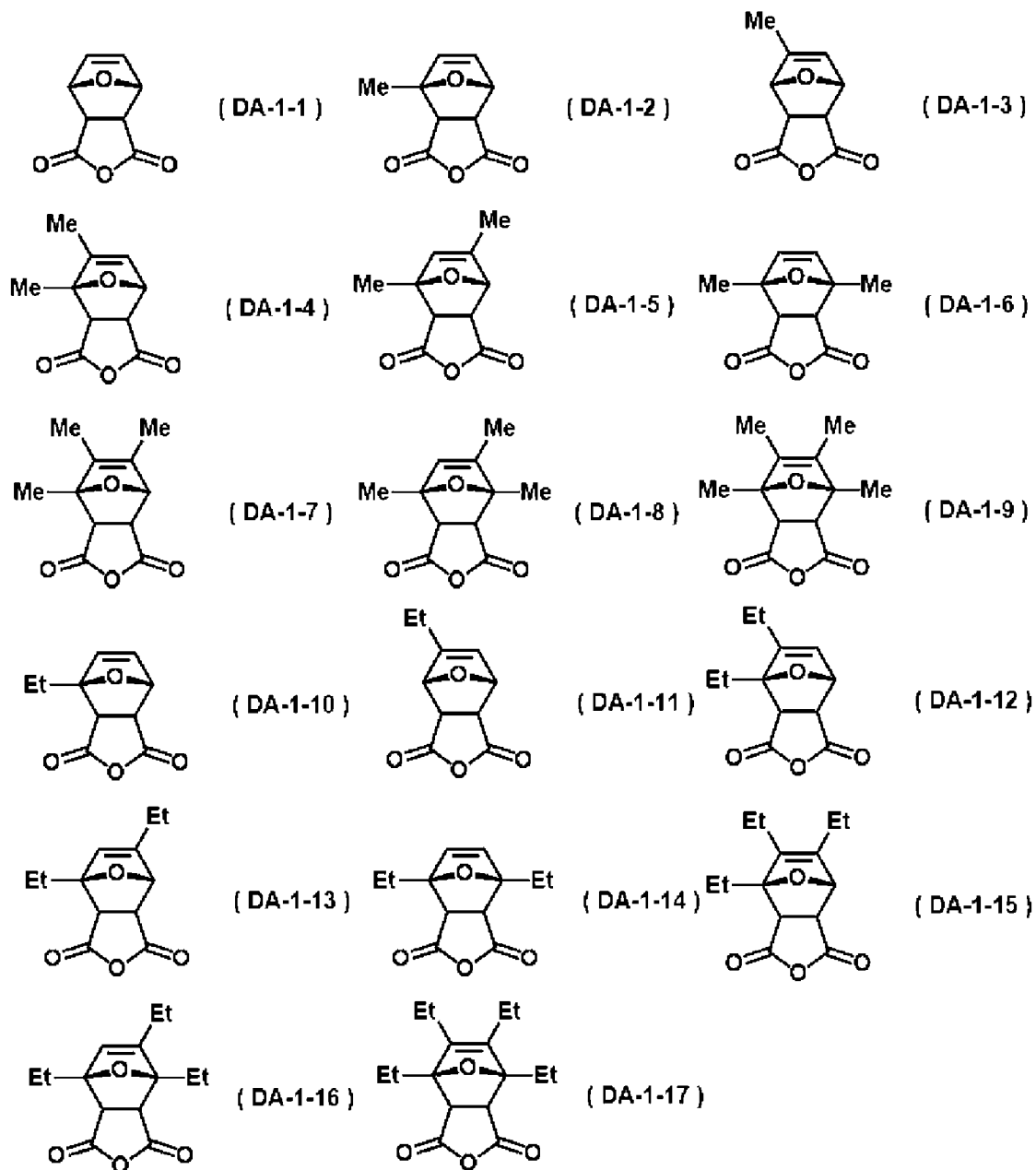
[0023] (式中 $R^1 \sim R^4$ は前記 $R^1 \sim R^4$ と同じ意味を表す。)

で表される化合物を得、この式（PA-1）で表される化合物から本発明の前記式（I）又は（II）で表される化合物を得ることができる。

前記式（DA-1）で表される化合物としては限定されるわけではないが、下記化合物（DA-1-1）～（DA-1-17）等が挙げられる。

[0024]

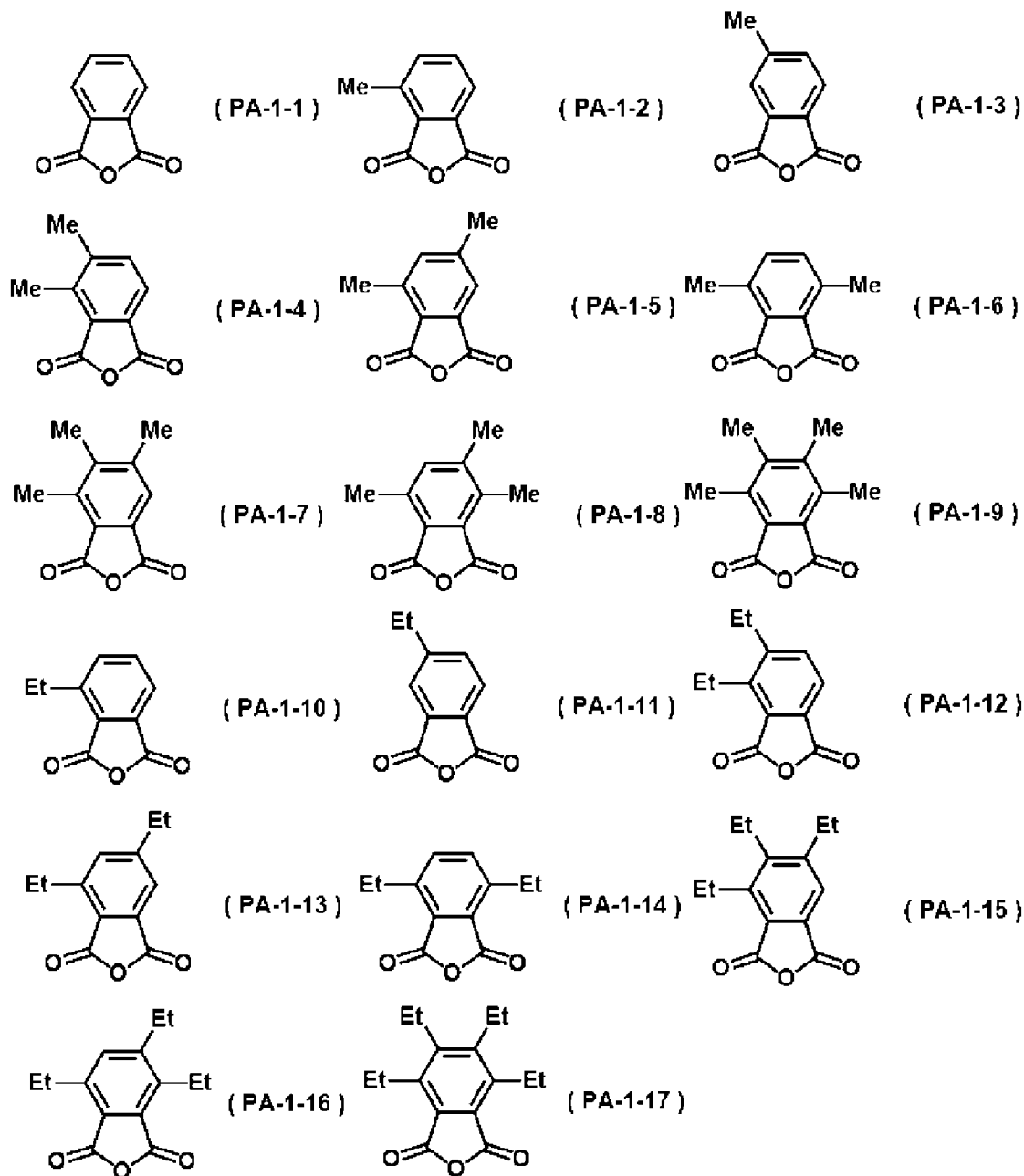
[化7]



[0025] 前記式 (PA-1) で表される化合物としては限定されるわけではないが、下記化合物 (PA-1-1) ~ (PA-1-17) 等が挙げられる。

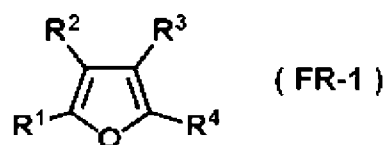
[0026]

[化8]



また前記式 ( DA - 1 ) で表される化合物は反応を好適に進行させるものであればいずれでも構わないが下記式 ( FR - 1 )

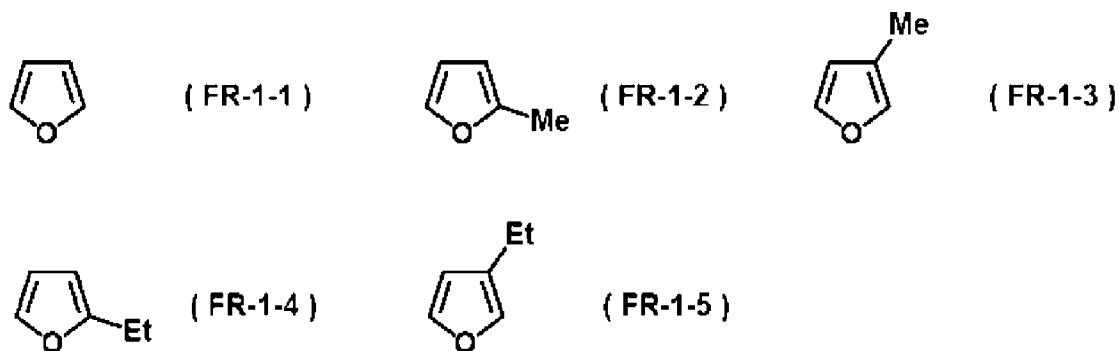
[0027] [化9]



[0028] ( 式中 R<sup>1</sup> ~ R<sup>4</sup> は前記 R<sup>1</sup> ~ R<sup>4</sup> と同じ意味を表す。 )

で表される化合物と無水マレイン酸を反応させて得ることが好ましい。  
前記式 (FR-1) で表される化合物としては限定されるわけではないが、  
下記化合物 (FR-1-1) ~ (FR-1-5) 等が挙げられる。

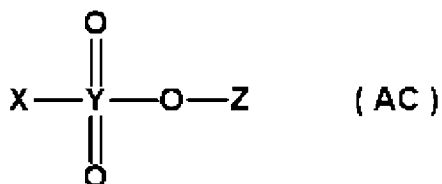
[0029] [化10]



[0030] 前記式 (DA-1) で表される化合物から前記式 (PA-1) で表される化合物を得る際には反応を好適に進行させるものであればいずれでも構わないが、触媒を用いることが好ましい。

前記触媒としては反応を好適に進行させるものであればいずれでも構わないが、塩酸、硫酸、p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ポリリン酸、ニリン酸、トリフルオロ酢酸、又は下記式 (AC)

[0031] [化11]



[0032] (式中Xは-OH、-ONa、-OK、-R<sup>5</sup>を表し、R<sup>5</sup>は前記R<sup>1</sup>~R<sup>4</sup>と同じ意味を表し、Yは硫黄原子又はリン原子を表し、Zは水素原子、-COR<sup>6</sup>、-COH又は-CO-CF<sub>3</sub>を表し、R<sup>6</sup>は前記R<sup>1</sup>~R<sup>4</sup>と同じ意味を表す。)

で表される化合物であることが好ましい。

[0033] 上記触媒の量としては、前記式 (DA-1) で表される化合物に対して0.1~3000mol%が好ましく、0.5~2500mol%が好ましく

、1～2000mol%が好ましく、5～1500mol%が好ましく、10～1000mol%が好ましく、20～500mol%が好ましく、50～500mol%が好ましく、70～500mol%が好ましく、100～500mol%が好ましく、150～500mol%が好ましく、200～500mol%が好ましく、250～500mol%が好ましく、300～500mol%が好ましい。下限値としては0.1mol%以上が好ましく、0.5mol%以上が好ましく、1mol%以上が好ましく、5mol%以上が好ましく、10mol%が好ましく、20mol%以上が好ましく、50mol%以上が好ましく、70mol%以上が好ましく、100mol%以上が好ましく、150mol%以上が好ましく、200mol%以上が好ましく、250mol%以上が好ましく、300mol%以上が好ましい。上限値としては3000mol%以下が好ましく、2500mol%以下が好ましく、2000mol%以下が好ましく、1500mol%以下が好ましく、1000mol%以下が好ましく、500mol%以下が好ましい。これらの上限値と下限値はいずれの組み合わせでも用いられる。本製造方法においては前記R<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>はいずれも水素原子を表すことが好ましい。

[0034] 前記無水マレイン酸はバイオマス由来であることが好ましい。

前記式(FR-1)で表される化合物はバイオマス由来であることが好ましい。

前記無水マレイン酸と前記式(FR-1)で表される化合物は共にバイオマス由来であることがより好ましい。

[0035] ここでバイオマスとは、代替エネルギーの供給源としての植物をいう。バイオマスは、主にリグニンと(ヘミ)セルロースの2つの成分で構成されている。リグニンと(ヘミ)セルロースはどちらも高分子であり、リグニンは芳香族モノマーで構成され、(ヘミ)セルロースは炭素数5の糖と炭素数6の糖で構成される。上記製造方法では、リグニン由来の原料、および(ヘミ)セルロース由来の原料のどちらも原料として用いることができる。上記製

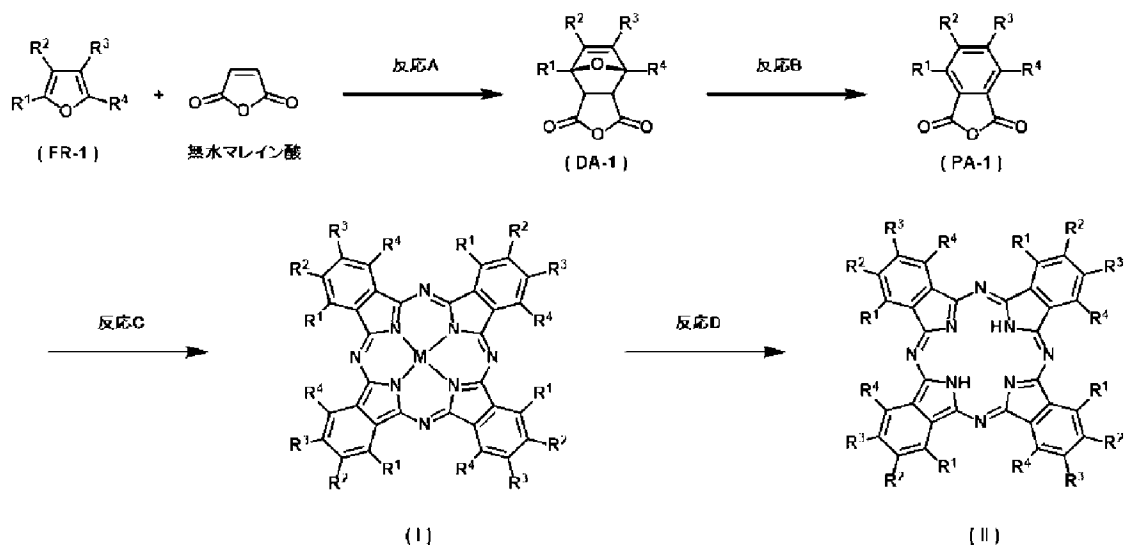
造方法に用いる原料のバイオマス度は1%以上が好ましく、5%以上が好ましく、10%以上が好ましく、15%以上が好ましく、20%以上が好ましく、25%以上が好ましく、30%以上が好ましく、35%以上が好ましく、40%以上が好ましく、45%以上が好ましく、50%以上が好ましく、55%以上が好ましく、60%以上が好ましく、65%以上が好ましく、70%以上が好ましく、75%以上が好ましく、80%以上が好ましく、85%以上がより好ましく、90%以上がさらに好ましく、95%以上が特に好ましい。

[0036] ここで言うバイオマス度はASTM-D6866-18に従った測定によって算出された、全炭素中におけるバイオマス期限の炭素の含有量（質量%）を言う。

バイオマス由来の無水マレイン酸としては、例えば特許文献4又は5に記載の方法により得られるFFやHMFを酸化することにより得られるマレイン酸を脱水環化することによって得られ、又は直接酸化することによっても得ることができる。バイオマス由来の式(FR-1)で表される化合物としては、例えば特許文献4又は5に記載の方法により得られるFFやHMFに対し脱カルボニル反応、還元反応及び脱水反応等を適宜組み合わせて行うことにより得ることができる。

[0037] 上記製造方法の具体的な反応経路を以下に示す。

[0038] [化12]



## [0039] (反応A)

化合物 (FR-1) 及び無水マレイン酸を Dieis-Alder 反応に供することにより化合物 (DA-1) を製造することができる。

反応溶媒としては、反応を好適に進行させるものであればいずれでも構わないがクロロホルム、ジオキサン、酢酸エチル、アルキルベンゼン、トルエン、キシレン、ジエチルエーテルが好ましい。

[0040] 反応温度は反応を好適に進行させるものであればいずれでも構わないが、 $-10\sim 100^{\circ}\text{C}$ が好ましく、 $0^{\circ}\text{C}\sim 80^{\circ}\text{C}$ がより好ましく、 $10^{\circ}\text{C}\sim 70^{\circ}\text{C}$ がさらに好ましく、 $15\text{度}\sim 50^{\circ}\text{C}$ が特に好ましい。下限値としては $-10^{\circ}\text{C}$ 以上が好ましく、 $0^{\circ}\text{C}$ 以上がより好ましく、 $10^{\circ}\text{C}$ 以上がさらに好ましく、 $15^{\circ}\text{C}$ 以上が特に好ましい。上限値としては $100^{\circ}\text{C}$ 以下が好ましく、 $80^{\circ}\text{C}$ 以下がより好ましく、 $70^{\circ}\text{C}$ 以下がさらに好ましく、 $50^{\circ}\text{C}$ 以下が特に好ましい。

[0041] 反応圧力は反応を好適に進行させるものであればいずれでも構わないが、 $0.1\sim 5\text{MPa}$ が好ましく、 $0.1\sim 3\text{MPa}$ がより好ましく、 $0.1\sim 1\text{MPa}$ がさらに好ましく、 $0.1\sim 0.5\text{MPa}$ が特に好ましい。下限値としては $0.1\text{MPa}$ 以上が好ましく、 $0.2\text{MPa}$ 以上が好ましく、 $0.3\text{MPa}$ 以上が好ましく、 $0.4\text{MPa}$ 以上が好ましい。上限値としては $5\text{MPa}$ 以下が好ましく、 $3\text{MPa}$ 以下が好ましく、 $1\text{MPa}$ 以下が好ましく、 $0.9\text{MPa}$ 以下が好ましく、 $0.8\text{MPa}$ 以下が好ましく、 $0.7\text{MPa}$ 以下が好ましく、 $0.6\text{MPa}$ 以下が好ましく、 $0.5\text{MPa}$ 以下が好ましい。

## [0042] (反応B)

反応Aで得られた化合物 (DA-1) を開環脱水反応を行うことにより、化合物 (PA-1) を製造することができる。

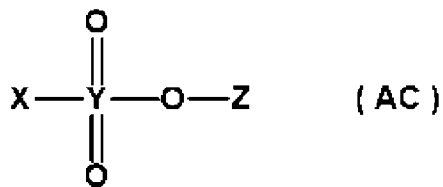
[0043] 反応溶媒としては反応を好適に進行させるものであればいずれでも構わないが、水、アセトニトリル、トルエン、キシレン、アルキルベンゼン、或はそれぞれの混合溶剤、無溶剤が好ましい。

[0044] 反応温度は反応を好適に進行させるものであればいずれでも構わないが、  
20～150℃が好ましく、30～120℃がより好ましく、40～100℃がより好ましい。

下限値としては20℃以上が好ましく、25℃以上が好ましく、30℃以上が好ましく、35℃以上が好ましく、40℃以上が好ましい。上限値としては150℃以下が好ましく、140℃以下が好ましく、130℃以下が好ましく、120℃以下が好ましく、110℃以下が好ましく、100℃以下が好ましい。

[0045] 上記反応は触媒を使用することが好ましい。触媒としては、反応を好適に進行させるものであればいずれでも構わないが、塩酸、硫酸、p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ポリリン酸、ニリン酸、トリフルオロ酢酸、又は下記式 (AC)

[0046] [化13]



[0047] (式中Xは-OH、-ONa、-OK、-R<sup>5</sup>を表し、R<sup>5</sup>は前記R<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>と同じ意味を表し、Yは硫黄原子又はリン原子を表し、Zは水素原子、-COR<sup>6</sup>、-COH又は-CO-CF<sub>3</sub>を表し、R<sup>6</sup>は前記R<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>と同じ意味を表す。)

で表される化合物であることが好ましい。

[0048] 上記触媒の量としては、前記式 (DA-1) で表される化合物に対して0.1～3000mol%が好ましく、0.5～2500mol%が好ましく、1～2000mol%が好ましく、5～1500mol%が好ましく、10～1000mol%が好ましく、20～500mol%が好ましく、50～500mol%が好ましく、70～500mol%が好ましく、100～500mol%が好ましく、150～500mol%が好ましく、200～500mol%が好ましく、250～500mol%が好ましく、300～

500mol%が好ましい。下限値としては0.1mol%以上が好ましく、0.5mol%以上が好ましく、1mol%以上が好ましく、5mol%以上が好ましく、10mol%以上が好ましく、20mol%以上が好ましく、50mol%以上が好ましく、70mol%以上が好ましく、100mol%以上が好ましく、150mol%以上が好ましく、200mol%以上が好ましく、250mol%以上が好ましく、300mol%以上が好ましい。上限値としては3000mol%以下が好ましく、2500mol%以下が好ましく、2000mol%以下が好ましく、1500mol%以下が好ましく、1000mol%以下が好ましく、500mol%以下が好ましい。これらの上限値と下限値はいずれの組み合わせでも用いられる。

[0049] (反応C)

反応Bで得られた化合物(PA-1)を尿素及びMXと触媒存在下反応させることによって化合物(I)を製造することができる。

[0050] 反応溶媒としては反応を好適に進行させるものであればいずれでも構わないが、無溶剤、アルキルベンゼンが好ましい。

[0051] 反応温度は反応を好適に進行させるものであればいずれでも構わないが、100~250℃が好ましく、110~240℃が好ましく、120~230℃が好ましく、130~220℃が好ましく、140~210℃が好ましく、150~200℃が好ましい。下限値としては100℃以上が好ましく、110℃以上が好ましく、120℃以上が好ましく、130℃以上が好ましく、140℃以上が好ましく、150℃以上が好ましい。上限値としては250℃以下が好ましく、240℃以下が好ましく、230℃以下が好ましく、220℃以下が好ましく、210℃以下が好ましく、200℃以下が好ましい。

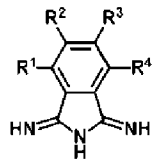
[0052] Mは金属原子を表すが、Al、Si、Sc、Ti、V、Mg、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Y、Zr、Nb、In、Sn又はPbであることが好ましく、Al、Fe、Cu、Znであることがより好ましく、Cu、Znであることがさらに好ましい。

[0053] Xはハロゲン原子を表すが、塩素原子であることがより好ましい。

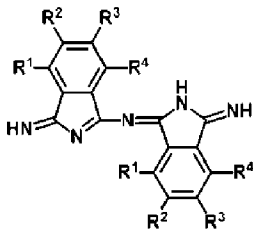
触媒としては反応を好適に進行させるものであればいずれでも構わないが、モリブデン触媒が好ましく、モリブデン(IV)酸アンモニウム四水和物がより好ましい。

本反応により下記(i-1)~(i-5)で表される化合物を製造することもできる。

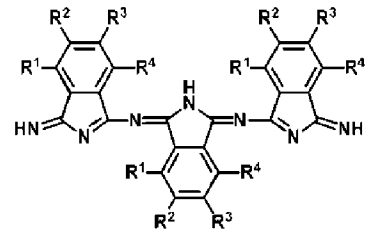
[0054] [化14]



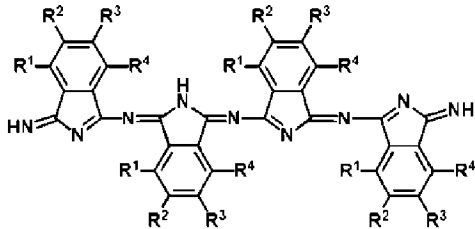
(i-1)



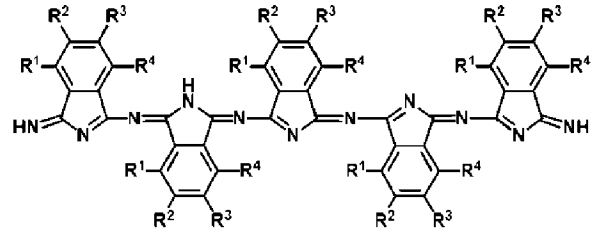
(i-2)



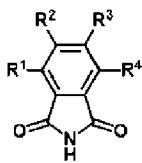
(i-3)



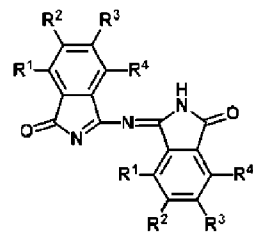
(i-4)



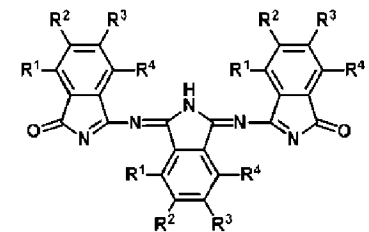
(i-5)



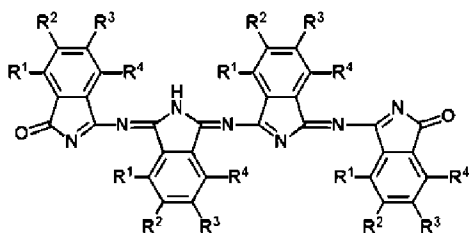
(i-6)



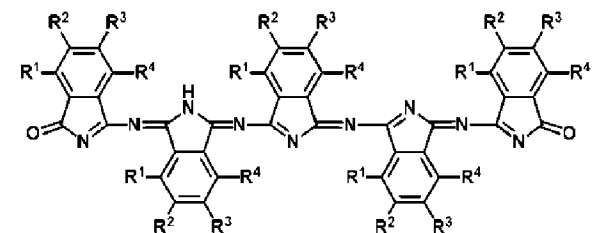
(i-7)



(i-8)



(i-9)



(i-10)

[0055] (式中式中R<sup>1</sup>~R<sup>4</sup>は互いに独立して前記式(1)中のR<sup>1</sup>~R<sup>4</sup>と同じ意味を表す。)

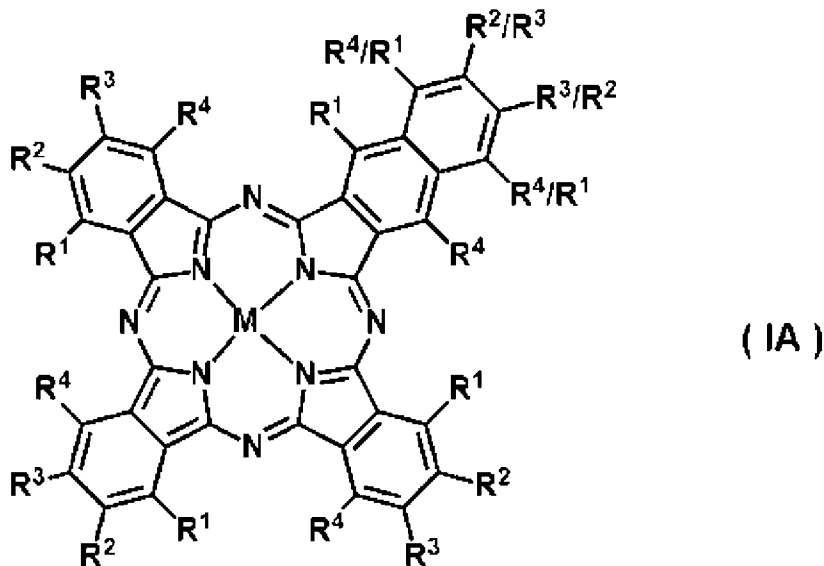
[0056] (反応D)

反応Cで得られた化合物(1)は脱金属反応を行うことにより化合物(11)を製造することができる。脱金属反応としては反応を好適に進行させるものであればいずれでも構わないが、例えばChemical Communication, 2009, 1970-1971に記載の方法が挙げられる。

[0057] <フタロシアニン組成物の製造方法>

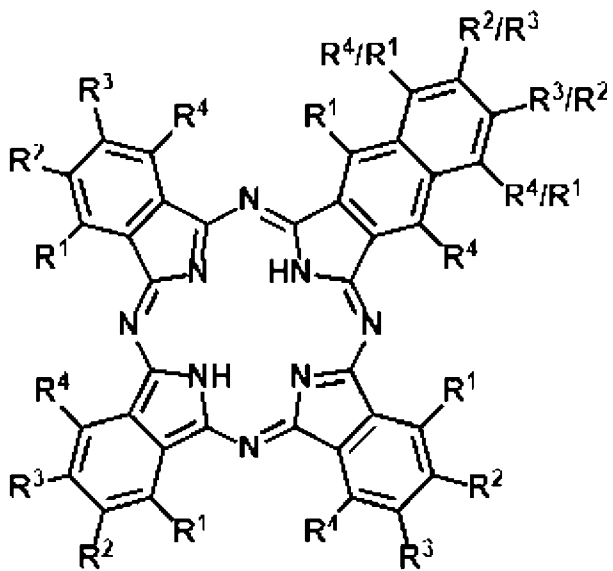
本発明の製造方法により、前記化合物(1)及び(11)で表される化合物群から選択される化合物を1種又は2種以上含有し、下記式(IA)~(IE)

[0058] [化15]



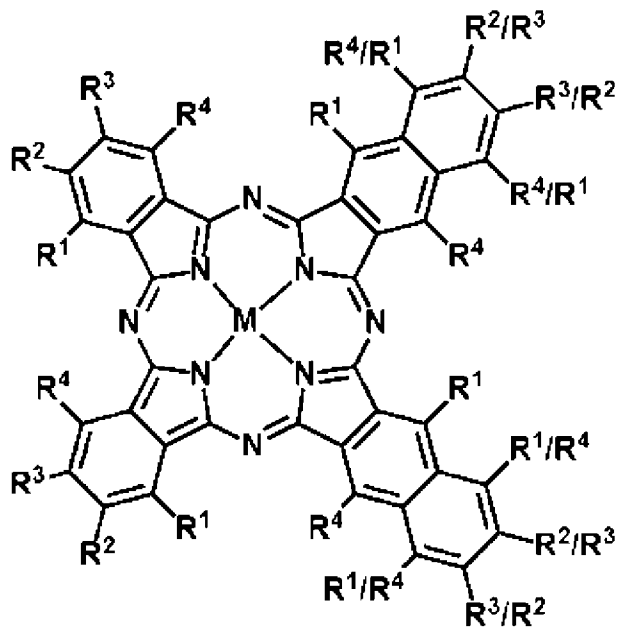
[0059]

[化16]



( IIA )

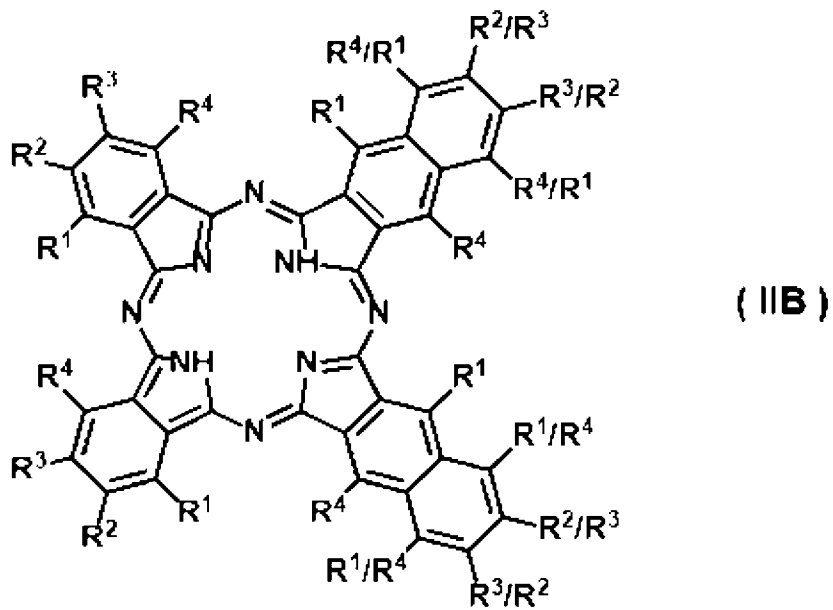
[0060] [化17]



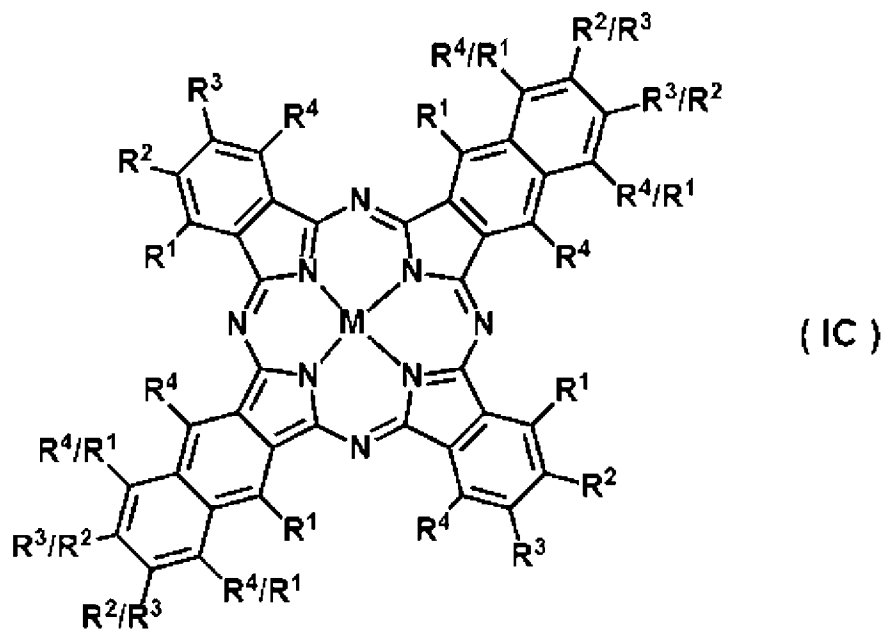
( IB )

[0061]

[化18]

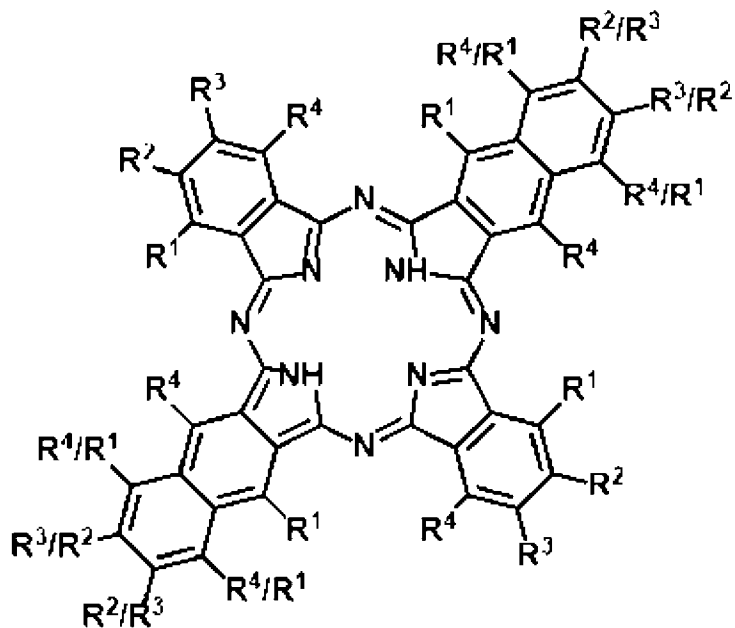


[0062] [化19]



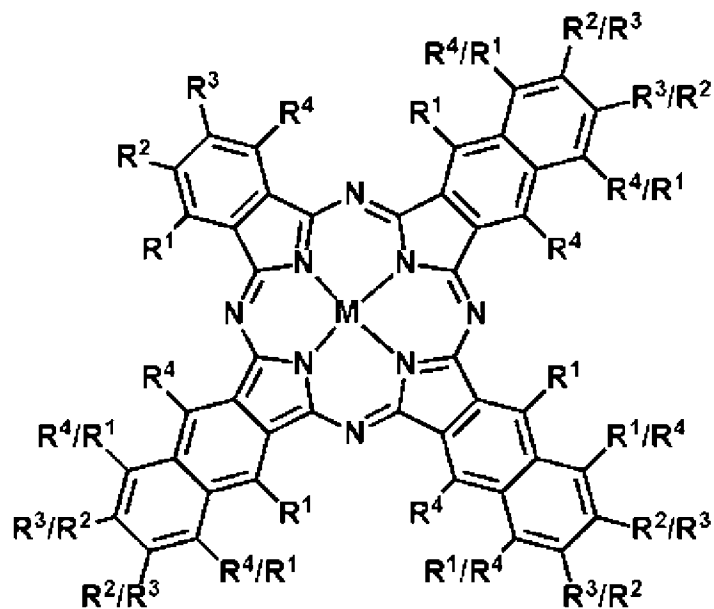
[0063]

[化20]



( IIC )

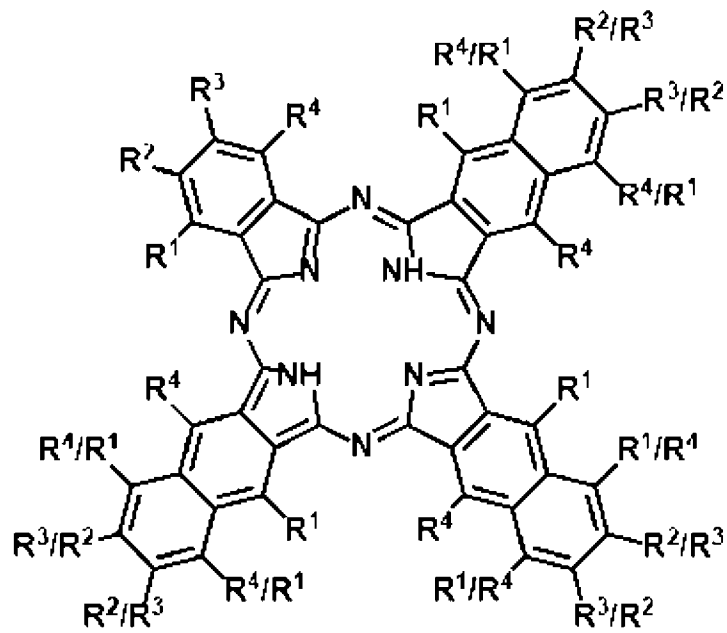
[0064] [化21]



( ID )

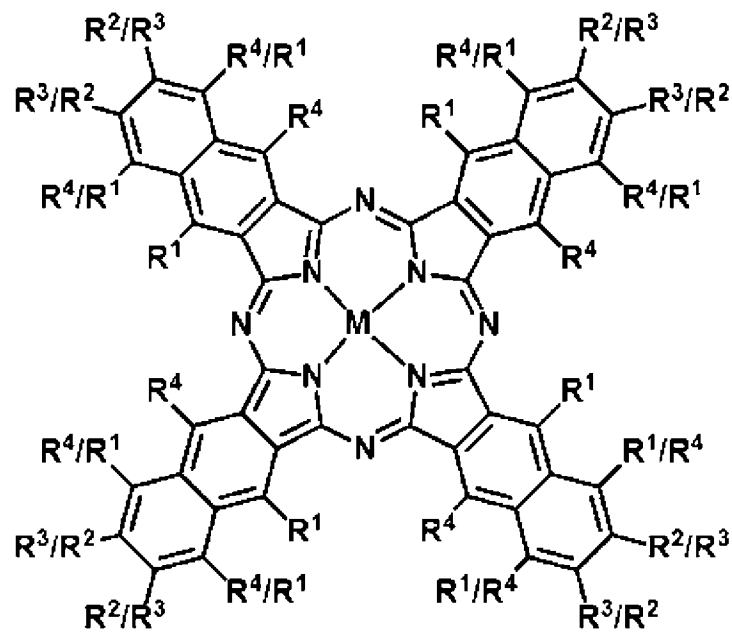
[0065]

[化22]



( IID )

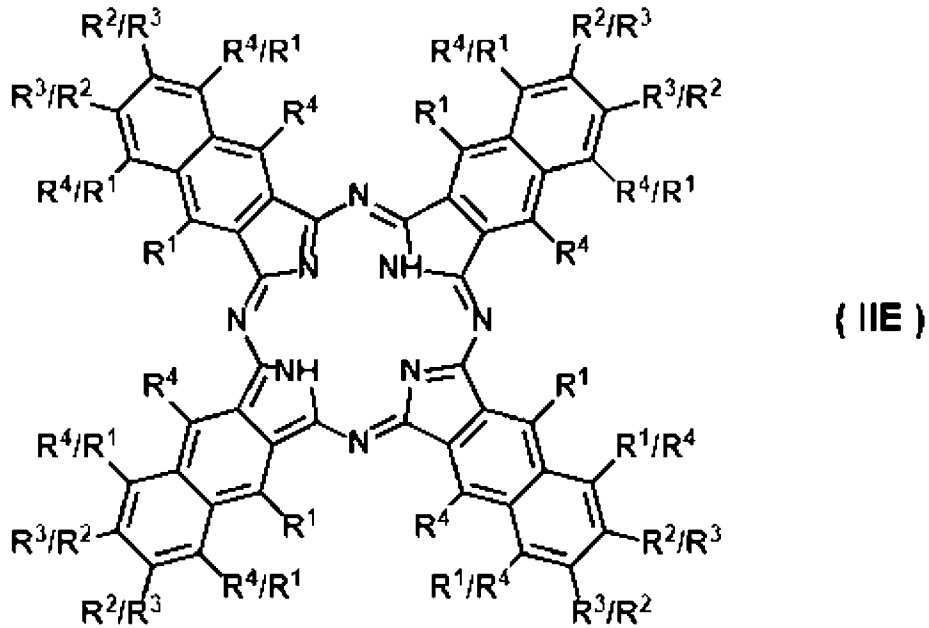
[0066] [化23]



( IE )

[0067]

[化24]

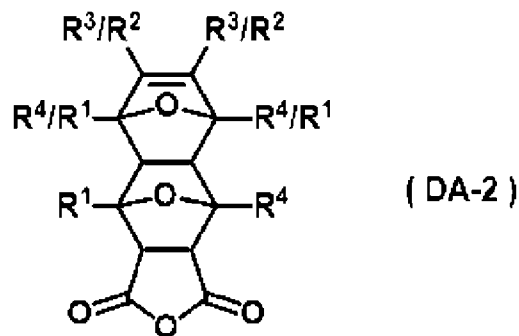


[0068] (式中R<sup>1</sup>~R<sup>4</sup>は前記R<sup>1</sup>~R<sup>4</sup>と同じ意味を表し、Mは前記Mと同じ意味を表す。)

で表される化合物群から選択される1種又は2種以上を含有する組成物を製造することができる。前記式(IA)、(IIA)、(IB)、(IIB)、(IC)、(IIC)、(ID)、(IID)、(IE)又は(II E)で表される化合物の製造方法について以下に記載する。

下記式(DA-2)

[0069] [化25]

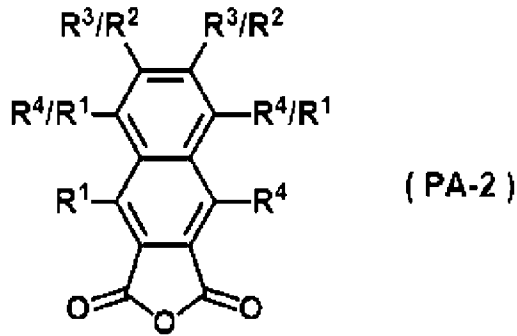


[0070] (式中R<sup>1</sup>~R<sup>4</sup>は前記R<sup>1</sup>~R<sup>4</sup>と同じ意味を表す。)

で表される化合物から下記式(PA-2)

[0071]

[化26]

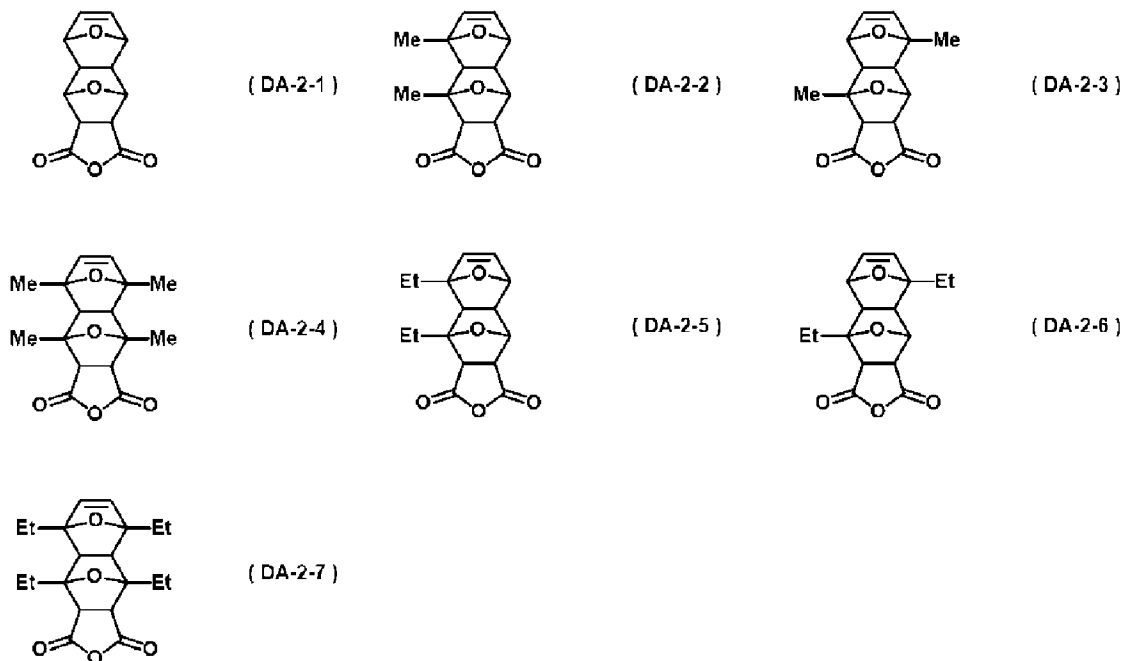


[0072] (式中R<sup>1</sup>~R<sup>4</sup>は前記R<sup>1</sup>~R<sup>4</sup>と同じ意味を表す。)

で表される化合物を得、この式 ( PA - 2 ) で表される化合物から前記式 ( I A )、( I I A )、( I B )、( I I B )、( I C )、( I I C )、( I D )、( I I D )、( I E ) 又は ( I I E ) で表される化合物を得ることができる。

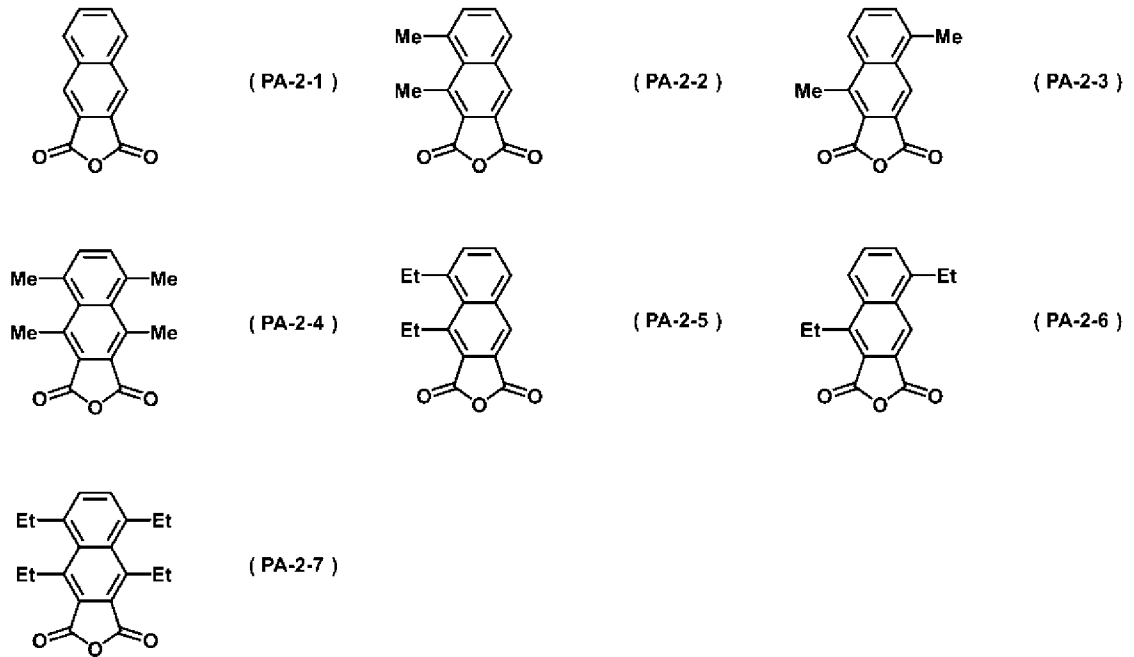
前記式 ( DA - 2 ) で表される化合物としては限定されるわけではないが、下記化合物 ( DA - 2 - 1 ) ~ ( DA - 2 - 7 ) 等が挙げられる。

[0073] [化27]



[0074] 前記式 ( PA - 2 ) で表される化合物としては限定されるわけではないが、下記化合物 ( PA - 2 - 1 ) ~ ( PA - 2 - 7 ) 等が挙げられる。

[0075] [化28]



[0076] 前記式 (DA-2) で表される化合物は反応を好適に進行させるものであればいずれでも構わないが、前記式 (FR-1) で表される化合物と無水マレイン酸を反応させて得ることが好ましい。この際、前記式 (FR-1) で表される化合物を無水マレイン酸に対してモル比で過剰量使用することが好ましい。

前記式 (DA-2) で表される化合物から前記式 (PA-2) で表される化合物を得る際には反応を好適に進行させるものであればいずれでも構わないが、触媒を用いることが好ましい。

[0077] 前記触媒としては反応を好適に進行させるものであればいずれでも構わないが、塩酸、硫酸、p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ポリリン酸、ニリン酸、トリフルオロ酢酸、又は下記式 (AC)

[0078] [化29]



[0079] (式中Xは-OH、-ONa、-OK、-R<sup>5</sup>を表し、R<sup>5</sup>は前記R<sup>1</sup>~R<sup>4</sup>と同じ意味を表し、Yは硫黄原子又はリン原子を表し、Zは水素原子、-COR<sup>6</sup>、-COH又は-CO-CF<sub>3</sub>を表し、R<sup>6</sup>は前記R<sup>1</sup>~R<sup>4</sup>と同じ意味を表す。)

で表される化合物であることが好ましい。

上記触媒の量としては、前記式(DA-2)で表される化合物に対して0.1~3000mol%が好ましく、0.5~2500mol%が好ましく、1~2000mol%が好ましく、5~1500mol%が好ましく、10~1000mol%が好ましく、20~500mol%が好ましく、50~500mol%が好ましく、70~500mol%が好ましく、100~500mol%が好ましく、150~500mol%が好ましく、200~500mol%が好ましく、250~500mol%が好ましく、300~500mol%が好ましい。下限値としては0.1mol%以上が好ましく、0.5mol%以上が好ましく、1mol%以上が好ましく、5mol%以上が好ましく、10mol%が好ましく、20mol%以上が好ましく、50mol%以上が好ましく、70mol%以上が好ましく、100mol%以上が好ましく、150mol%以上が好ましく、200mol%以上が好ましく、250mol%以上が好ましく、300mol%以上が好ましい。上限値としては3000mol%以下が好ましく、2500mol%以下が好ましく、2000mol%以下が好ましく、1500mol%以下が好ましく、1000mol%以下が好ましく、500mol%以下が好ましい。これらの上限値と下限値はいずれの組み合わせでも用いられる。

本製造方法において前記R<sup>1</sup>~R<sup>4</sup>はいずれも水素原子を表すことが好ましい。

[0080] 前記無水マレイン酸はバイオマス由来であることが好ましい。

[0081] 前記式(FR-1)で表される化合物はバイオマス由来であることが好ましい。

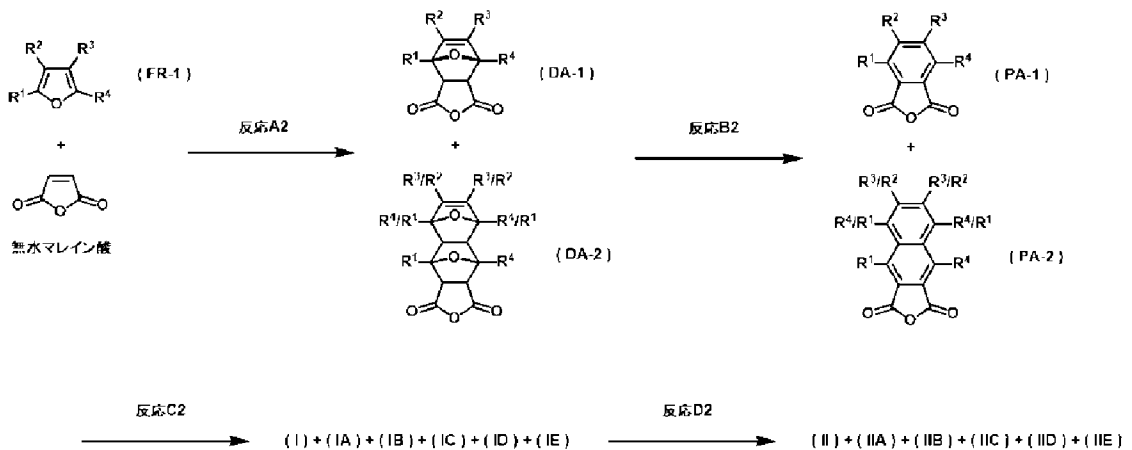
前記無水マレイン酸と前記式(FR-1)で表される化合物は共にバイオ

マス由来であることがより好ましい。

[0082] 前記式 (I) 及び (II) で表される化合物群から選択される化合物を 1 種又は 2 種以上含有し、前記式 (IA)、(IIA)、(IB)、(IIB)、(IC)、(IIC)、(ID)、(IID)、(IE) 及び (IIE) で表される化合物群から選択される化合物を 1 種又は 2 種以上含有する組成物は、本発明の製造方法により製造した (I) 又は (II) と前記製造方法により製造した前記式 (IA)、(IIA)、(IB)、(IIB)、(IC)、(IIC)、(ID)、(IID)、(IE) 又は (IIE) で表される化合物を別々に製造した後混合することにより得ることができ、また同時に得ることもできる。

同時に得る場合の具体的な反応経路を以下に示す。

[0083] [化30]



[0084] (式中 R<sup>1</sup>~R<sup>4</sup>は前記 R<sup>1</sup>~R<sup>4</sup>と同じ意味を表す。)

(反応A2)

化合物 (FR-1) 及び無水マレイン酸を Diels-Alder 反応に供することにより化合物 (DA-1) 及び (DA-2) を含む組成物を製造することができる。

反応溶媒としては、反応を好適に進行させるものであればいずれでも構わないがクロロホルム、ジオキサン、酢酸エチル、アルキルベンゼン、トルエン、キシレン、ジエチルエーテルが好ましい。

反応温度は反応を好適に進行させるものであればいずれでも構わないが、一

10～100℃が好ましく、0℃～80℃がより好ましく、10℃～70℃がさらに好ましく、15度～50℃が特に好ましい。下限値としては-10℃以上が好ましく、0℃以上がより好ましく、10℃以上がさらに好ましく、15℃以上が特に好ましい。上限値としては100℃以下が好ましく、80℃以下がより好ましく、70℃以下がさらに好ましく、50℃以下が特に好ましい。化合物(DA-2)の生成を促進するためには0～100℃が好ましく、10～100℃が好ましく、15～100℃がより好ましく、20～100℃がさらに好ましく、25～100℃が特に好ましい。下限値としては0℃以上が好ましく、10℃以上が好ましく、15℃以上がより好ましく、20℃以上がさらに好ましく、25℃以上が特に好ましい。化合物(DA-2)の生成を抑制するためには-10～90℃が好ましく、-10～80℃が好ましく、-10～70℃がより好ましく、-10～60℃がさらに好ましく、-10～50℃が特に好ましい。上限値としては90℃以下が好ましく、80℃以下が好ましく、70℃以下がより好ましく、60℃以下がさらに好ましく、50℃以下が特に好ましい。

[0085] 反応圧力は反応を好適に進行させるものであればいずれでも構わないが、0.1～5MPaが好ましく、0.1～3MPaがより好ましく、0.1～1MPaがさらに好ましく、0.1～0.5MPaが特に好ましい。下限値としては0.1MPa以上が好ましく、0.2MPa以上が好ましく、0.3MPa以上が好ましく、0.4MPa以上が好ましい。上限値としては5MPa以下が好ましく、3MPa以下が好ましく、1MPa以下が好ましく、0.9MPa以下が好ましく、0.8MPa以下が好ましく、0.7MPa以下が好ましく、0.6MPa以下が好ましく、0.5MPa以下が好ましい。化合物(DA-2)の生成を促進するためには0.15～5MPaが好ましく、0.2～3MPaがより好ましく、0.25～1MPaがさらに好ましく、0.3～1MPaが特に好ましい。下限値としては0.15MPa以上が好ましく、0.2MPa以上がより好ましく、0.25MPa以上がさらに好ましく、0.3MPa以上が特に好ましい。化合物(DA-2)

の生成を抑制するためには0.1~3MPaが好ましく、0.1~1MPaがより好ましく、0.1~0.5MPaがさらに好ましく、0.1~0.4MPaが特に好ましい。上限値としては3MPa以下が好ましく、1MPa以下がより好ましく、0.5MPa以下がさらに好ましく、0.4MPa以下が特に好ましい。

[0086] また化合物(FR-1)及び無水マレイン酸の当量を変化させることによって化合物(DA-1)及び化合物(DA-2)の生成比率を制御することができる。化合物(DA-2)の生成を促進するためには反応を好適に進行させるものであればいずれでも構わないが、無水マレイン酸に対する化合物(FR-1)の当量は2.0~15.0が好ましく、4.0~14.0がより好ましく、6.0~13.0がさらに好ましく、8.0~12.0が特に好ましい。下限値としては2.0以上が好ましく、4.0以上がより好ましく、6.0以上がさらに好ましく、8.0以上が特に好ましい。上限値としては15.0以下が好ましく、14.0以下がより好ましく、13.0以下がさらに好ましく、12.0以下が特に好ましい。化合物(DA-2)の生成を抑制するためには反応を好適に進行させるものであればいずれでも構わないが、無水マレイン酸に対する化合物(FR-1)の当量は1.0~2.0が好ましく、1.0~1.5がより好ましく、1.0~1.4がさらに好ましく1.0~1.2が特に好ましい。上限値としては2.0以下が好ましく、1.5以下がより好ましく、1.4以下がさらに好ましく、1.2以下が特に好ましい。

[0087] (反応B2)

反応A2で得られた化合物(DA-1)及び(DA-2)を含む組成物を開環脱水反応を行うことにより、化合物(PA-1)及び(PA-2)を含む組成物を製造することができる。

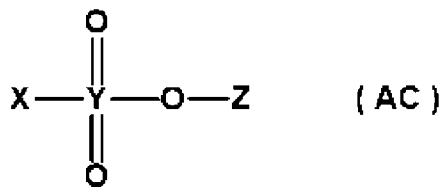
[0088] 反応溶媒としては反応を好適に進行させるものであればいずれでも構わないが、水、アセトニトリル、トルエン、キシレン、アルキルベンゼン、或はそれぞれの混合溶剤、無溶剤が好ましい。

[0089] 反応温度は反応を好適に進行させるものであればいずれでも構わないが、20～150℃が好ましく、30～120℃がより好ましく、40～100℃がより好ましい。

下限値としては20℃以上が好ましく、25℃以上が好ましく、30℃以上が好ましく、35℃以上が好ましく、40℃以上が好ましい。上限値としては150℃以下が好ましく、140℃以下が好ましく、130℃以下が好ましく、120℃以下が好ましく、110℃以下が好ましく、100℃以下が好ましい。

上記反応は触媒を使用することが好ましい。触媒としては、反応を好適に進行させるものであればいずれでも構わないが、塩酸、硫酸、p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ポリリン酸、ニリン酸、トリフルオロ酢酸、又は下記式 (AC)

[0090] [化31]



[0091] (式中Xは-OH、-ONa、-OK、-R<sup>5</sup>を表し、R<sup>5</sup>は前記R<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>と同じ意味を表し、Yは硫黄原子又はリン原子を表し、Zは水素原子、-COR<sup>6</sup>、-COH又は-CO-CF<sub>3</sub>を表し、R<sup>6</sup>は前記R<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>と同じ意味を表す。)

で表される化合物であることが好ましい。

[0092] 上記触媒の量としては、前記式 (DA-1) 及び (DA-2) で表される化合物の総量に対して0.1～3000mol%が好ましく、0.5～2500mol%が好ましく、1～2000mol%が好ましく、5～1500mol%が好ましく、10～1000mol%が好ましく、20～500mol%が好ましく、50～500mol%が好ましく、70～500mol%が好ましく、100～500mol%が好ましく、150～500mol%が好ましく、200～500mol%が好ましく、250～500mol%

%が好ましく、300~500mol%が好ましい。下限値としては0.1mol%以上が好ましく、0.5mol%以上が好ましく、1mol%以上が好ましく、5mol%以上が好ましく、10mol%が好ましく、20mol%以上が好ましく、50mol%以上が好ましく、70mol%以上が好ましく、100mol%以上が好ましく、150mol%以上が好ましく、200mol%以上が好ましく、250mol%以上が好ましく、300mol%以上が好ましい。上限値としては3000mol%以下が好ましく、2500mol%以下が好ましく、2000mol%以下が好ましく、1500mol%以下が好ましく、1000mol%以下が好ましく、500mol%以下が好ましい。これらの上限値と下限値はいずれの組み合わせでも用いられる。

[0093] (反応C2)

反応B2で得られた化合物(PA-1)及び(PA-2)を含む組成物を尿素及びMXと触媒存在下反応させることによって式(1)で表される化合物群から選択される化合物を1種又は2種以上含有し、式(1A)、(1B)、(1C)、(1D)及び(1E)で表される化合物群から選択される化合物を1種又は2種以上含有する組成物を製造することができる。

[0094] 反応溶媒としては反応を好適に進行させるものであればいずれでも構わないが、無溶剤、アルキルベンゼンが好ましい。

[0095] 反応温度は反応を好適に進行させるものであればいずれでも構わないが、100~250℃が好ましく、110~240℃が好ましく、120~230℃が好ましく、130~220℃が好ましく、140~210℃が好ましく、150~200℃が好ましい。下限値としては100℃以上が好ましく、110℃以上が好ましく、120℃以上が好ましく、130℃以上が好ましく、140℃以上が好ましく、150℃以上が好ましい。上限値としては250℃以下が好ましく、240℃以下が好ましく、230℃以下が好ましく、220℃以下が好ましく、210℃以下が好ましく、200℃以下が好ましい。

Mは金属原子を表すが、Al、Si、Sc、Ti、V、Mg、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Y、Zr、Nb、In、Sn又はPbであることが好ましく、Al、Fe、Cu、Znであることがより好ましく、Cu、Znであることがさらに好ましい。

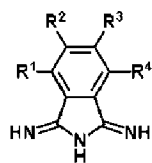
[0096] Xはハロゲン原子を表すが、塩素原子であることがより好ましい。

触媒としては反応を好適に進行させるものであればいずれでも構わないが、モリブデン触媒が好ましく、モリブデン(IV)酸アンモニウム四水和物がより好ましい。

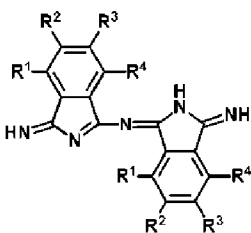
本反応により下記(i-1)～(i-5)で表される化合物を製造することもできる。

[0097]

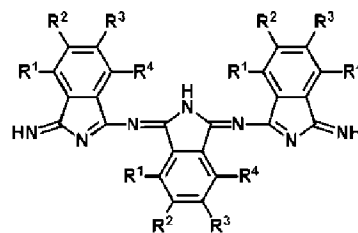
## [化32]



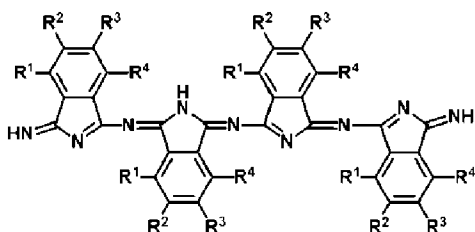
(i-1)



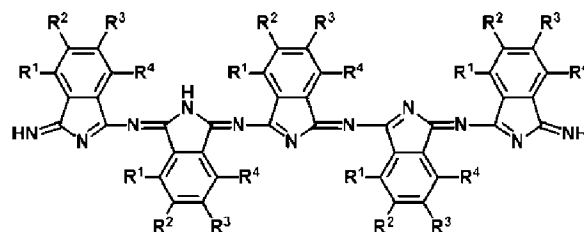
(i-2)



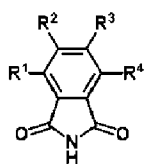
(i-3)



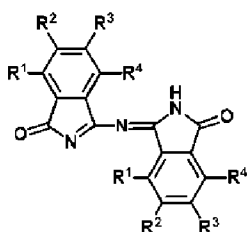
(i-4)



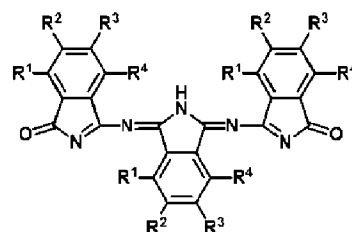
(i-5)



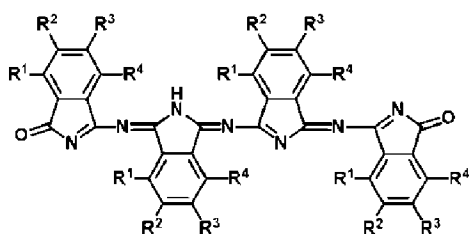
(i-6)



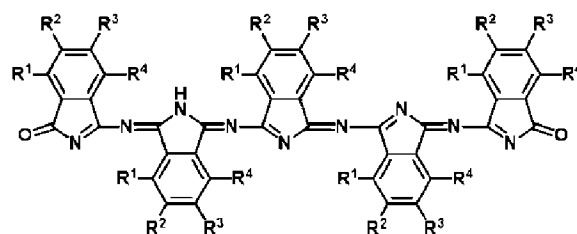
(i-7)



(i-8)



(i-9)



(i-10)

[0098] (式中式中R<sup>1</sup>~R<sup>4</sup>は互いに独立して前記式(1)中のR<sup>1</sup>~R<sup>4</sup>と同じ意味を表す。)

## (反応D2)

反応C2で得られた式(1)で表される化合物を1種又は2種以上含有し、式(IA)、(IB)、(IC)、(ID)及び(IE)で表される化合物群から選択される化合物を1種又は2種以上含有する組成物は脱金属反応を

行うことにより、式(11)で表される化合物を1種又は2種以上含有し、前記式(11A)、(11B)、(11C)、(11D)及び(11E)で表される化合物群から選択される化合物を1種又は2種以上含有する組成物を製造することができる。脱金属反応としては反応を好適に進行させるものであればいずれでも構わないが、例えばChemical Communication, 2009, 1970-1971に記載の方法が挙げられる。上記のフタロシアニン組成物は前記式(1)及び(11)で表される化合物群から選択される化合物を1種又は2種以上含有し、前記式(1A)~(11E)で表される化合物群から選択される化合物を1種又は2種以上含有する組成物であるが、R<sup>1</sup>~R<sup>4</sup>は水素原子、炭素原子数1~12の直鎖又は分岐のアルキル基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子が好ましく、水素原子、炭素原子数1~12の直鎖又は分岐のアルキル基、塩素原子、臭素原子がより好ましく、水素原子、炭素原子数1~12の直鎖又は分岐のアルキル基、臭素原子がさらに好ましく、水素原子、臭素原子が特に好ましい。

[0099] MはAl、Si、Sc、Ti、V、Mg、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Y、Zr、Nb、In、Sn又はPbであることが好ましく、Al、Fe、Cu、Znであることがより好ましく、Cu、Znであることがさらに好ましい。

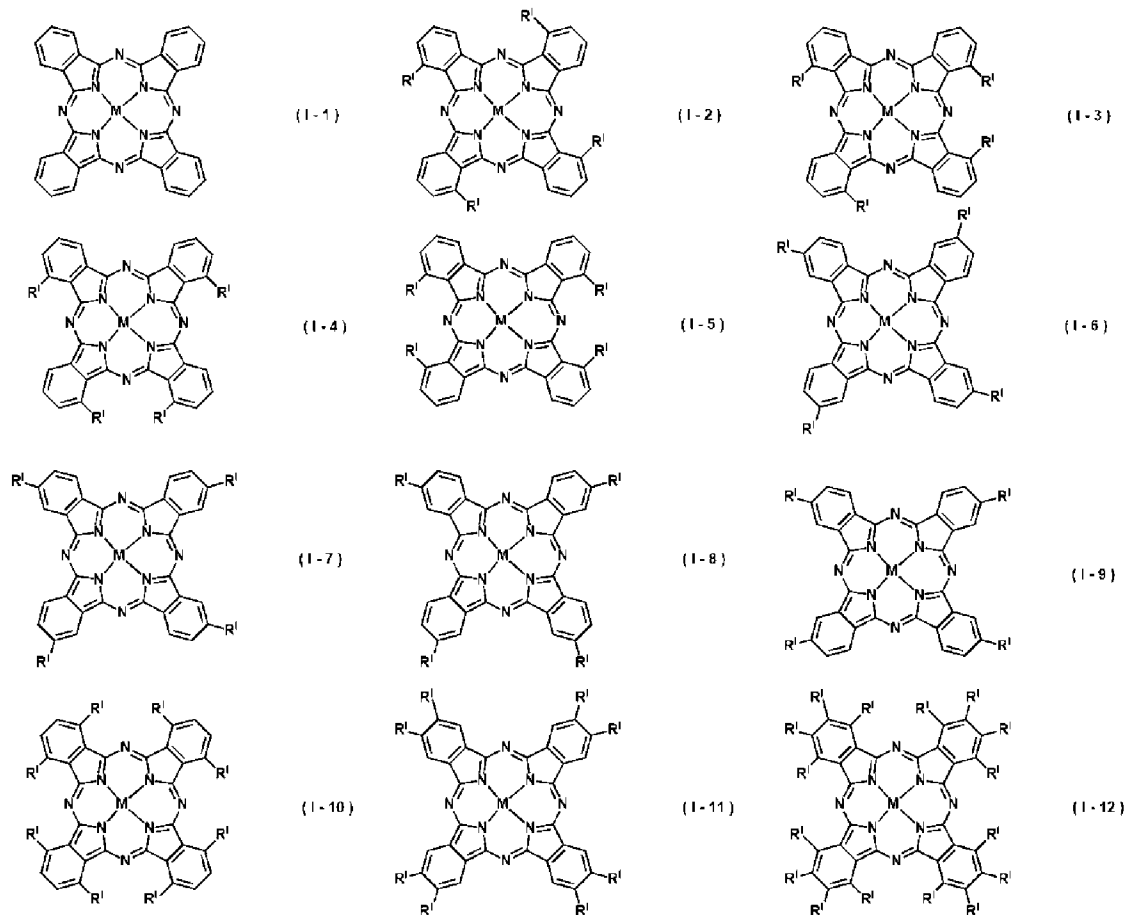
[0100] (1A)~(11E)で表される化合物群から選択される化合物としては、(1A)~(11D)で表される化合物群から選択される化合物であることが好ましく、(1A)~(11C)で表される化合物群から選択される化合物であることがより好ましく、(1A)及び(11A)で表される化合物群から選択される化合物であることがさらに好ましい。

[0101] (1A)~(11E)で表される化合物の含有量としては0.1~40重量%であることが好ましく、0.1~30重量%であることが好ましく、0.1~20重量%であることがより好ましく、0.1~15重量%であることがさらに好ましく、0.1~10重量%であることが特に好ましい。下限値としては0.1重量%以上であることが好ましく、0.5重量%以上であ

ることが好ましく、1. 0重量%以上であることがより好ましく、1. 5重量%以上であることがさらに好ましく、2. 0重量%以上であることが特に好ましい。上限値としては40重量%以下であることが好ましく、30重量%以下であることが好ましく、20重量%以下であることがより好ましく、15重量%以下であることがさらに好ましく、10重量%以下であることが特に好ましい。

[0102] 式(1)で表される化合物としては下記式(1-1)～(1-12)で表される化合物が好ましい。

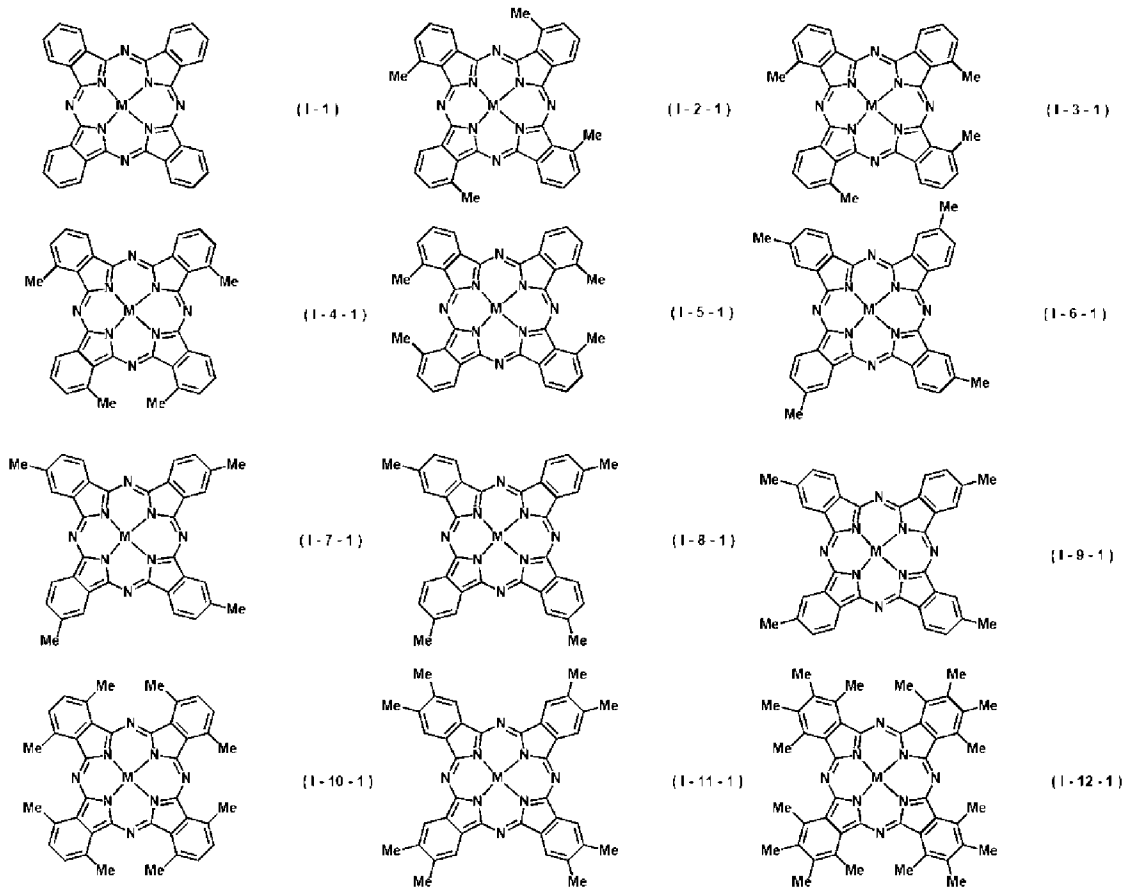
[0103] [化33]



[0104] (式中R<sup>1</sup>は前記R<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>と同じ意味を表し、Mは前記Mと同じ意味を表す。)

式(1)で表される化合物としては限定されるわけではないが下記式(1-1)～(1-12-2)で表される化合物等が挙げられる。

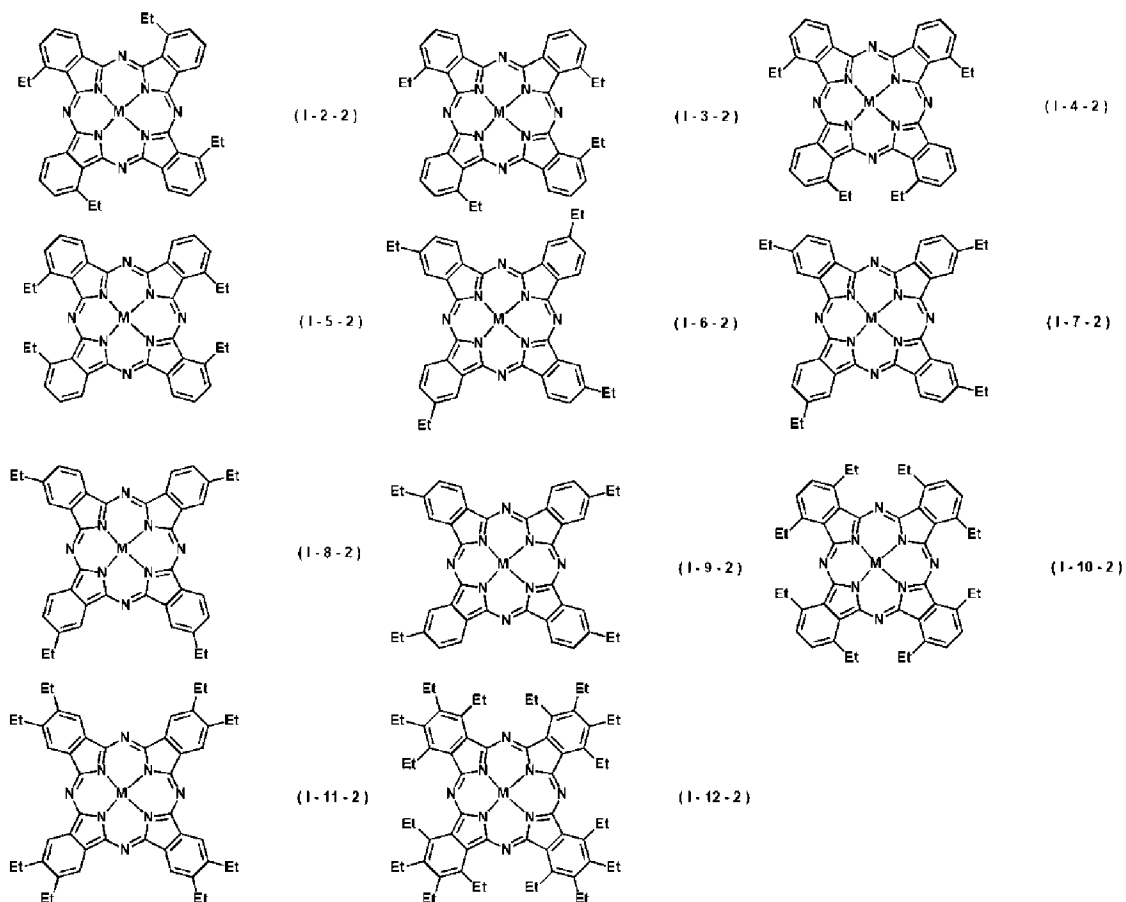
[0105] [化34]



(式中Mは前記Mと同じ意味を表す。)

[0106]

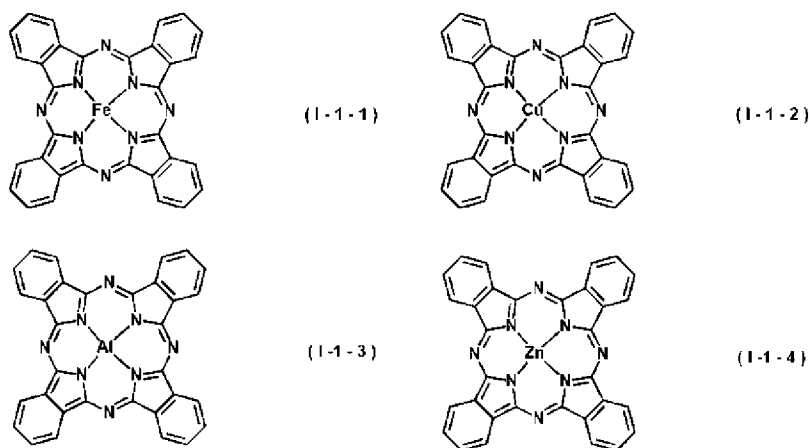
[化35]



[0107] (式中Mは前記Mと同じ意味を表す。)

上記式(1-1)～(1-12)で表される化合物としては下記式(1-1-1)～(1-1-4)で表される化合物が好ましい。

[0108] [化36]

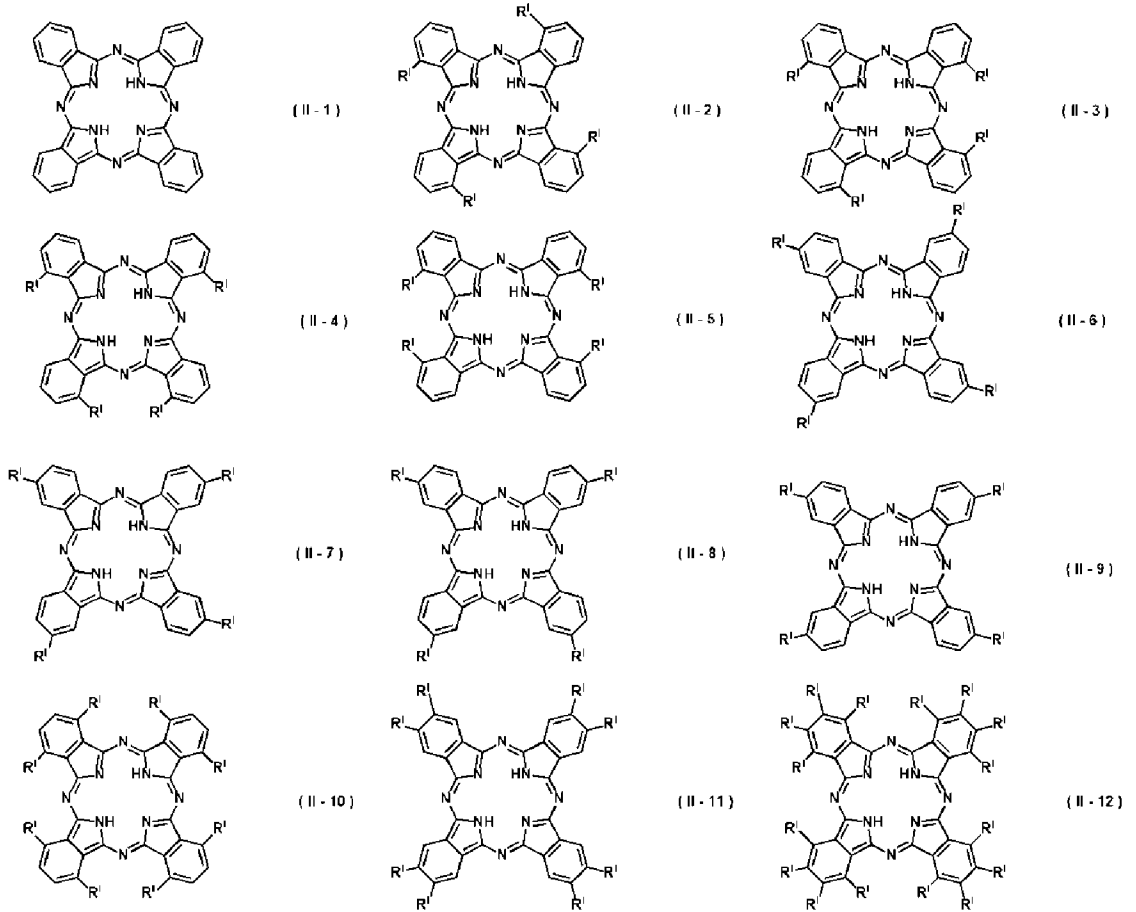


[0109] 上記式(1-1-1)～(1-1-4)で表される化合物としては(1-

1-2) で表される化合物がより好ましい。

[0110] 式(11)で表される化合物としては下記式(11-1)~(11-12)で表される化合物が好ましい。

[0111] [化37]

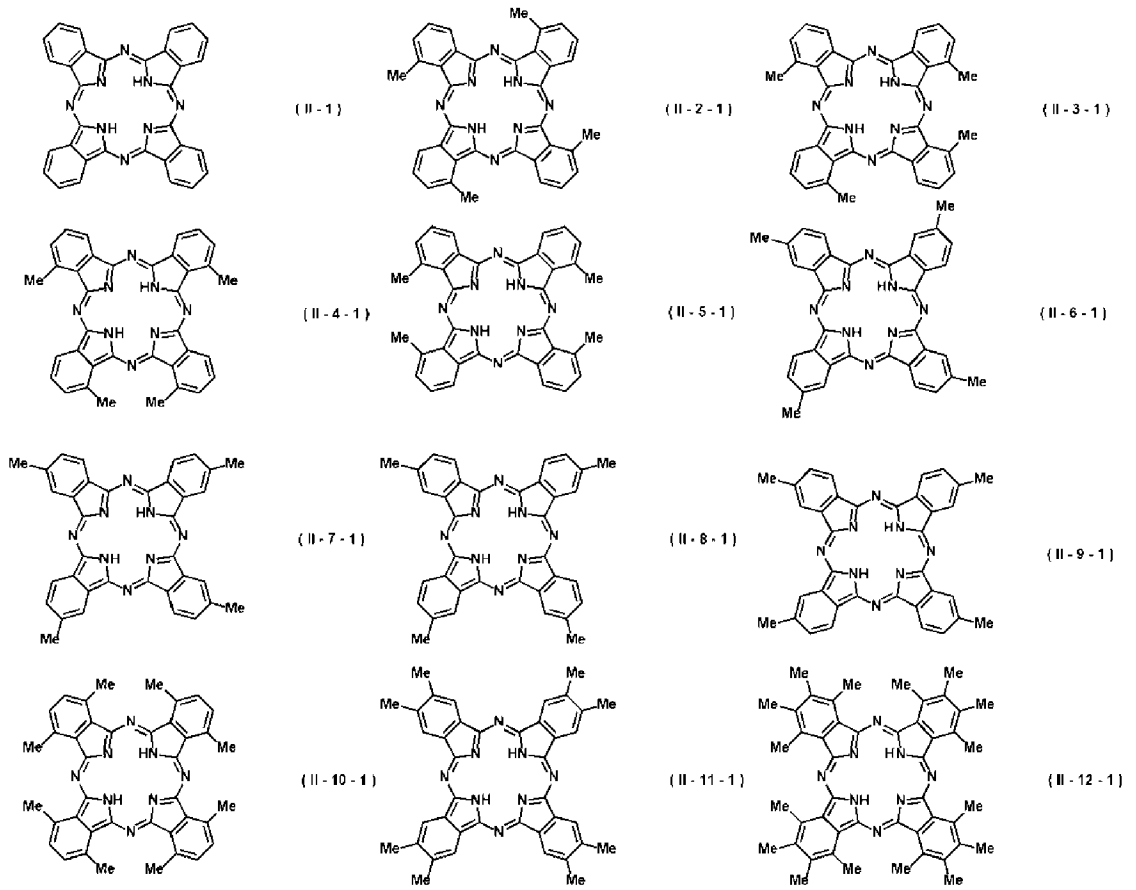


[0112] (式中R<sup>1</sup>は前記R<sup>1</sup>~R<sup>4</sup>と同じ意味を表し、Mは前記Mと同じ意味を表す。)

式(11)で表される化合物としては限定されるわけではないが下記式(11-1)~(11-12-2)で表される化合物等が挙げられる。

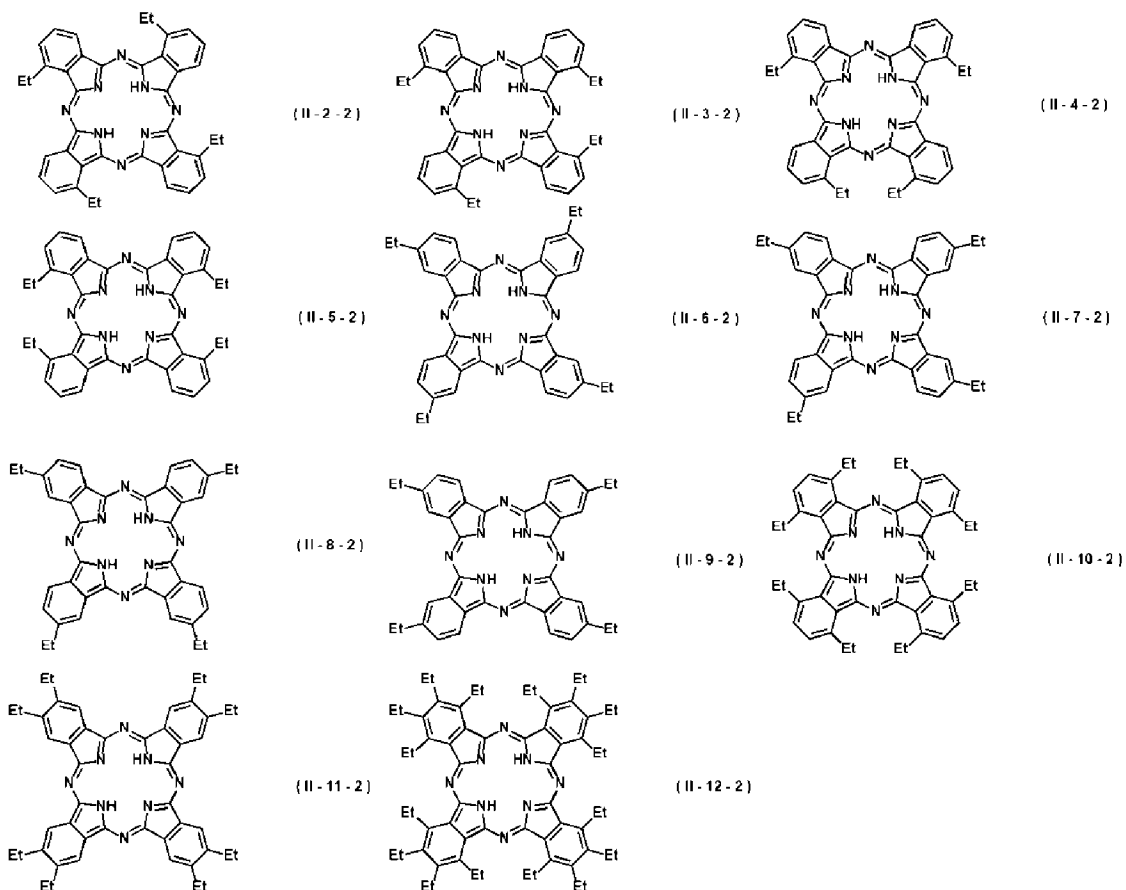
[0113]

[化38]



[0114]

[化39]



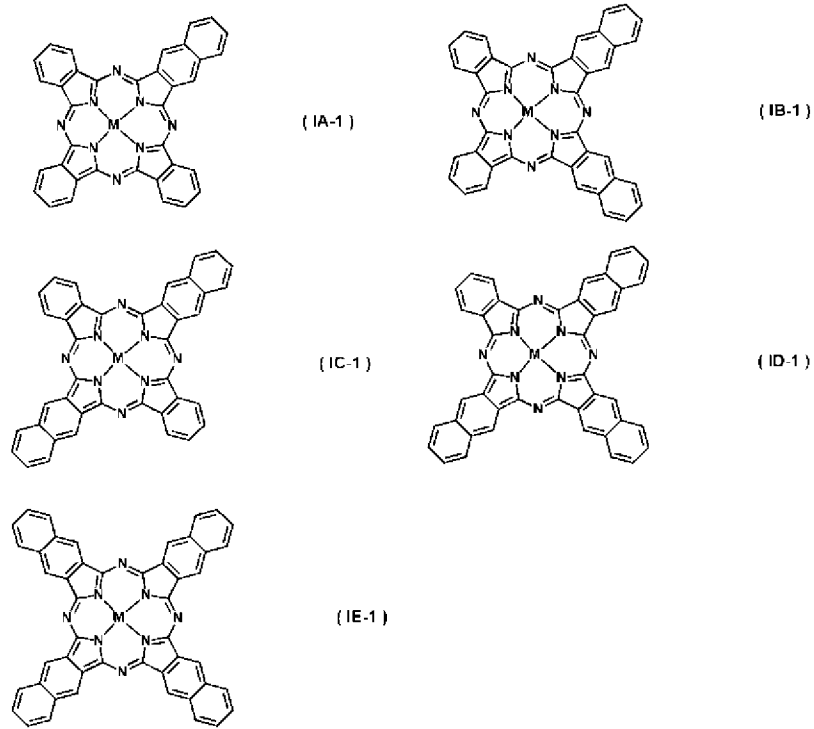
[0115] 上記式 (II-1) ~ (II-12) で表される化合物としては式 (II-1) で表される化合物が好ましい。

[0116] 式 (IA)、(IB)、(IC)、(ID) 及び (IE) で表される化合物としては下記式 (IA-1) ~ (IE-1) で表される化合物が好ましい

。

[0117]

[化40]

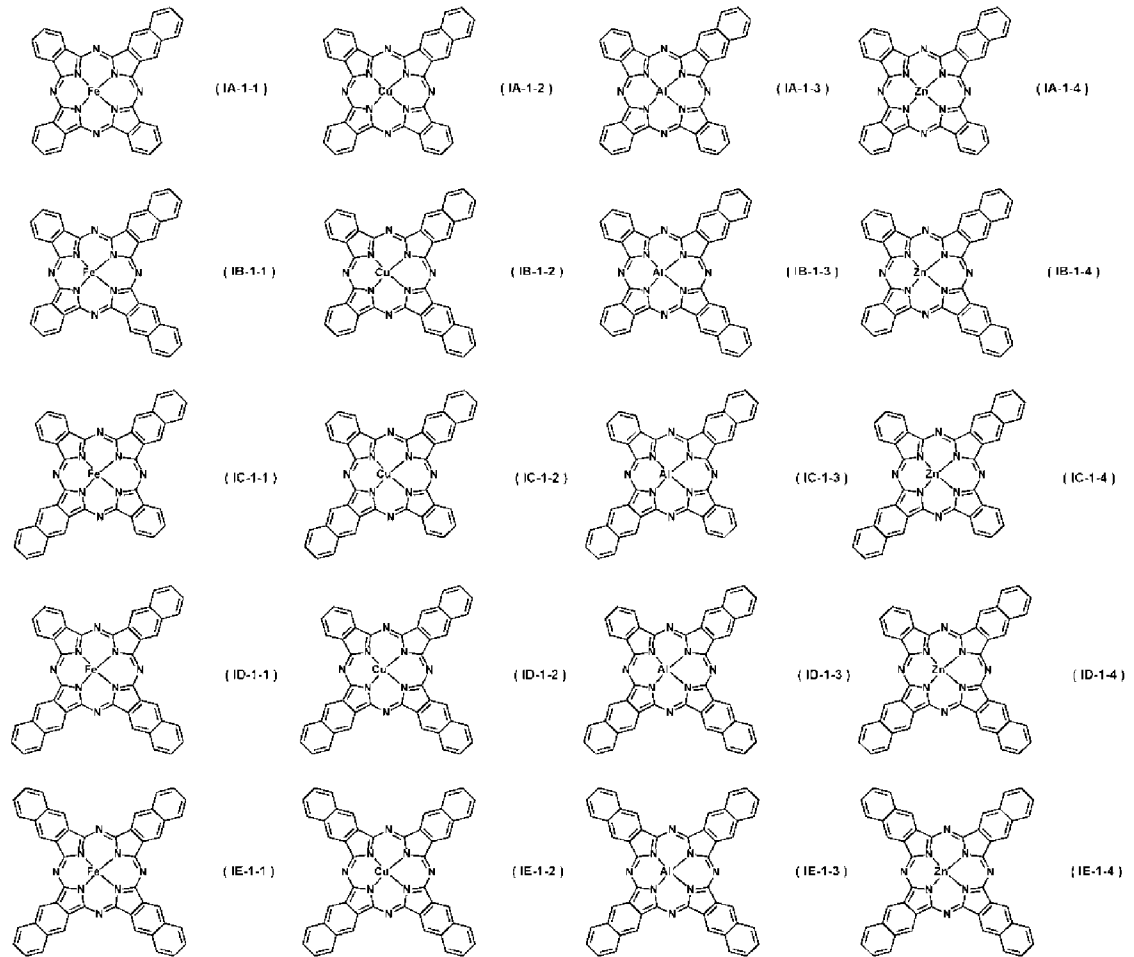


[0118] (式中Mは前記Mと同じ意味を表す。)

上記式 (IA-1) ~ (IE-1) で表される化合物としては下記式 (IA-1-1) ~ (IE-1-4) で表される化合物が好ましい。

[0119]

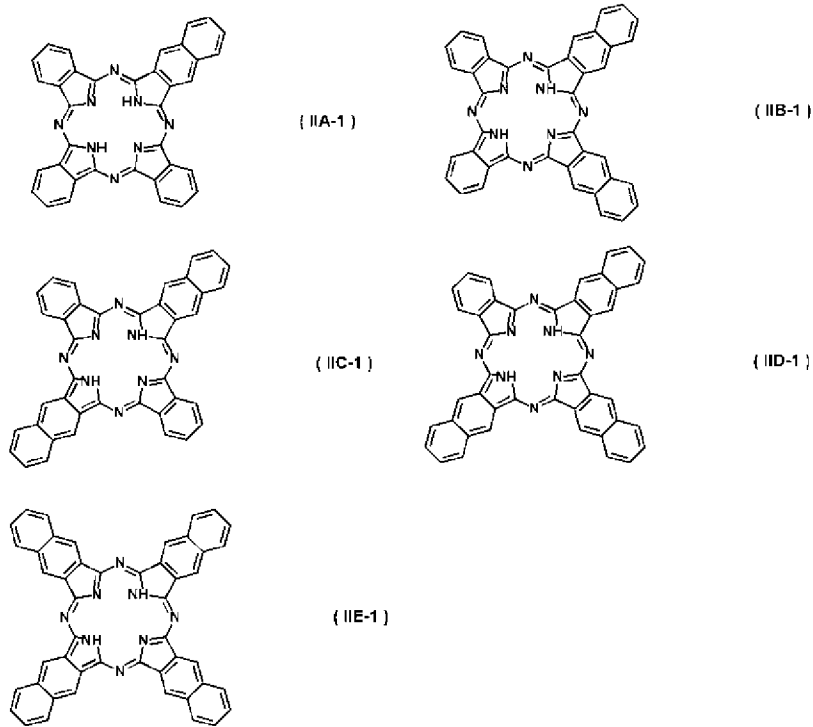
## [化41]



[0120] 上記式 (IA-1-1) ~ (IE-1-4) で表される化合物としては (IA-1-2)、(IB-1-2)、(IC-1-2)、(ID-1-2) 及び (IE-1-2) で表される化合物が好ましい。前記化合物としては (IA-1-2) ~ (ID-1-2) が好ましく、(IA-1-2) ~ (IC-1-2) がより好ましく、(IA-1-2) がさらに好ましい。式 (IIA)、(IIB)、(IIC)、(IID) 及び (IIE) で表される化合物としては下記式 (IIA-1) ~ (IIE-1) で表される化合物が好ましい。

[0121]

[化42]



[0122] 上記式 (IIA-1) ~ (IIE-1) で表される化合物としては下記式 (IIA-1) ~ (IID-1) で表される化合物が好ましく、(IIA-1) ~ (IIC-1) で表される化合物がより好ましく、(IIA-1) で表される化合物がさらに好ましい。

前記式 (IA) ~ (IE) で表される化合物により、顔料結晶化、樹脂分散性及び色相を制御することが可能であり、フタロシアニン組成物の高性能化につながる。

上記方法により製造した式 (I)、(II) 又は (IA) ~ (IE) で表される化合物はさらに公知慣用の方法により精製を行い、式 (I) 又は (II) で表される化合物のみを取り出すことも可能である。

上記方法により製造した式 (I)、(II) 又は (IA) ~ (IE) で表される化合物、前記精製により取り出した式 (I) 又は (II) で表される化合物及び本発明の組成物に含まれる化合物はさらに公知慣用の方法によりハロゲン化、スルホン化、イミド化を行うことができる。

[0123] 本発明の製造方法により製造したフタロシアニン化合物及び組成物は特に

有機顔料としての性質を示すものであり、顔料粒子の微細化を施すことで、より好適に使用できる場合がある。このような処理は例えば、アシッドペー  
スト法、アシッドスラリー法、ドライミリング法、ソルベント法、ソルトミ  
リング法などの中から、一つもしくは複数組み合わせることで選択することができ  
る。

[0124] 本発明の製造方法により製造したフタロシアニン化合物及び組成物は追加  
の有機顔料、有機染料、有機顔料誘導体等の色材を、調色等の目的で併用し  
ても良い。これらは上述の用途に合わせて適宜選択されるべきものであり、  
用途によっては本発明の製造方法により製造したフタロシアニン化合物及び  
組成物を単独で用いてもよいし、複数を併用してもよい。

[0125] 併用可能な色材としては、公知の顔料染料等いずれのものでも構わない。  
<本発明の製造方法により製造したフタロシアニン化合物及び組成物の用途  
>

本発明の製造方法により製造したフタロシアニン化合物及び組成物は多様  
な用途に適用可能である。例えば顔料組成物として使用でき、必要に応じて  
、他の樹脂、ゴム、添加剤、顔料や染料等と混合され化粧品、医薬品または  
農薬のコーティング材または印字マーカー、文房具、筆記具、印刷インキ、  
インクジェットインキ、金属インキ、塗料、プラスチック着色剤、カラート  
ナー、カラーフィルタ、有機半導体材料や近赤外の強い吸収を生かしたレー  
ザー溶着用の近赤外吸収剤等に調整され使用される。以下、上記用途の一例  
を示す。

[0126] (化粧品用途)

本発明の製造方法により製造したフタロシアニン化合物及び組成物は、化  
粧品として使用できる。使用される化粧品には特に制限はなく、本発明の非  
水溶性色素組成物は、様々なタイプの化粧品に使用することができる。

[0127] 前記化粧品は、機能を有効に発現することができる限り、いかなるタイプ  
の化粧品であってもよい。前記化粧品は、ローション、クリームゲル、スプ  
レー等であってもよい。前記化粧品としては、洗顔料、メイク落とし、化粧水

、美容液、パック、保護用乳液、保護用クリーム、美白化粧品、紫外線防止化粧品等のスキンケア化粧品、ファンデーション、白粉、化粧下地、口紅、アイメイクアップ、頬紅、ネイルエナメル等のメイクアップ化粧品、シャンプー、ヘアリンス、ヘアトリートメント、整髪剤、パーマメント・ウェーブ剤、染毛剤、育毛剤等のヘアケア化粧品、身体洗浄用化粧品、デオドラント化粧品、浴用剤等のボディケア化粧品などを挙げることができる。

[0128] 前記化粧品に使用される本発明の製造方法により製造したフタロシアニン化合物及び組成物の量は、化粧品の種類に応じて適宜設定することができる。前記化粧品中の含有量が通常0.1～99質量%の範囲であり、一般的には、0.1～10質量%の範囲となるような量であることが好ましい。一方で、着色が目的のメイクアップ化粧品では、好ましくは5～80質量%の範囲、さらに好ましくは10～70質量%の範囲、最も好ましくは20～60質量%の範囲となるような量であることが好ましい。前記化粧品に含まれる本発明の製造方法により製造したフタロシアニン化合物及び組成物の量が前記範囲であると、着色性等の機能を有効に発現することができ、かつ化粧品に要求される機能も保持することができる。

[0129] 前記化粧品は、化粧品の種類に応じて、本発明の製造方法により製造したフタロシアニン化合物及び組成物の他、化粧品成分として許容可能な、担体、顔料、油、ステロール、アミノ酸、保湿剤、粉体、着色剤、pH調整剤、香料、精油、化粧品活性成分、ビタミン、必須脂肪酸、スフィンゴ脂質、セルフトanning剤、賦形剤、充填剤、乳化剤、酸化防止剤、界面活性剤、キレート剤、ゲル化剤、濃厚剤、エモリエント剤、湿潤剤、保湿剤、鉱物、粘度調整剤、流動調整剤、角質溶解剤、レチノイド、ホルモン化合物、アルファヒドロキシ酸、アルファケト酸、抗マイコバクテリア剤、抗真菌剤、抗菌剤、抗ウイルス剤、鎮痛剤、抗アレルギー剤、抗ヒスタミン剤、抗炎症剤、抗刺激剤、抗腫瘍剤、免疫系ブースト剤、免疫系抑制剤、抗アクネ剤、麻酔剤、消毒剤、防虫剤、皮膚冷却化合物、皮膚保護剤、皮膚浸透増強剤、剥脱剤 (exfoliant)、潤滑剤、芳香剤、染色剤、脱色剤、色素沈着低

下剤 (hypopigmenting agent)、防腐剤、安定剤、医薬品、光安定化剤、及び球形粉末等を含むことができる。

[0130] 前記化粧品は、本発明の製造方法により製造したフタロシアニン化合物及び組成物およびその他の化粧品成分を混合することによって製造することができる。

また、本発明の製造方法により製造したフタロシアニン化合物及び組成物を含む化粧品は、該化粧品のタイプ等に応じて、通常の化粧品と同様に使用することができる。

[0131] (印刷インキ用途)

本発明の製造方法により製造したフタロシアニン化合物及び組成物は、流動性に優れた低粘度のインキの製造が可能であり、グラビア印刷インキやフレキソ印刷インキ用の顔料として好適である。インキは、バインダー樹脂、溶媒、顔料、各種添加剤からなる。バインダー樹脂には、例えば、ニトロセルロース樹脂、ポリアミド樹脂、ポリウレタン樹脂、アクリル樹脂、溶剤には、例えば、トルエン、キシレンなどの芳香族有機溶剤、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノンなどのケトン系溶剤、酢酸エチル、酢酸n-プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸イソブチルなどのエステル系溶剤、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール、t-ブタノールなどのアルコール系溶剤、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n-プロピルエーテル、エチレングリコールモノi-プロピルエーテル、エチレングリコールモノn-ブチルエーテル、エチレングリコールモノi-ブチルエーテル、エチレングリコールモノt-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、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノn-プロピルエーテル、プロピレングリコールモノi-プロピルエーテル、プロピレングリコールモノn-ブチルエーテル、プロピレ

ングリコールモノ-*t*-ブチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジ-*n*-プロピルエーテル、エチレングリコールジ-*i*-プロピルエーテル、エチレングリコールジ-*n*-ブチルエーテル、エチレングリコールジ-*i*-ブチルエーテル、エチレングリコールジ-*t*-ブチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールジ-*n*-プロピルエーテル、プロピレングリコールジ-*i*-プロピルエーテル、プロピレングリコールジ-*n*-ブチルエーテル、プロピレングリコールジ-*i*-ブチルエーテル、プロピレングリコールジ-*t*-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-*n*-プロピルエーテル、ジエチレングリコールモノ-*i*-プロピルエーテル、ジエチレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-*i*-ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-*t*-ブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、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ジ-*n*-プロピルエーテル、ジエチレングリコールジ-*i*-プロピルエーテル、ジエチレングリコールジ-*n*-ブチルエーテル、ジエチレングリコールジ-*i*-ブチルエーテル、ジエチレングリコールジ-*t*-ブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノ-*n*-プロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノ-*i*-プロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノ-*i*-ブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノ-*t*-ブチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、ジプロピレングリコールジ-*n*-プロピルエーテル、ジプロピレングリコールジ-*i*-プロピルエーテル、ジプロピレングリコールジ-*n*-ブチルエーテル、ジプロピレングリコールジ-*i*-ブチルエーテル、ジプロピレングリコールジ-*t*-ブチルエーテル、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、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メチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメ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などのグリコールエーテル系溶剤、添加剤には、アニオン性、ノニオン性、カチオン性、両イオン性などの界面活性剤、ガムロジン、重合ロジン、不均化ロジン、水添ロジン、マレイン化ロジン、硬化ロジン、フタル酸アルキッド樹脂などロジン類、顔料誘導体、分散剤、湿潤剤、接着補助剤、レベリング剤、消泡剤、帯電防止剤、トラッピング剤、ブロッキング防止剤、ワックス成分などを使用することができる。

上記の通り調製した印刷インキは紙、合成紙、熱可塑性樹脂フィルム、プラスチック製品、鋼板等への印刷に使用することができるものであり、電子彫刻凹版等によるグラビア印刷版を用いたグラビア印刷用、又は樹脂版等によるフレキソ印刷版を用いたフレキソ印刷用のインキ等として有用である。当該印刷インキは、印刷インキを一旦印刷版又は印刷パターンに密着・転写した後、インキのみを再度基材に密着させ、必要に応じて乾燥させ印刷物とするものである。当該印刷物は他基材等との積層体の構成要素としても使用可能である。

[0132] (塗料用途)

本発明の製造方法により製造したフタロシアニン化合物及び組成物を着色剤として塗料とする場合、塗料として使用される樹脂としては、アクリル樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、フェノール樹脂など様々である。

[0133] 塗料に使用される溶媒としては、トルエンやキシレン、メトキシベンゼン等の芳香族系溶剤、酢酸エチルや酢酸ブチル、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等の酢酸エステル系溶剤、エトキシエチルプロピオネート等のプロピオネート系溶剤、メタノール、エタノール、プロパノール、n-ブタノール、

イソブタノール等のアルコール系溶剤、ブチルセロソルフ、プロピ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エチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル系溶剤、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤、ヘキサン等の脂肪族炭化水素系溶剤、N，N-ジメチルホルムアミド、γ-ブチロラクタム、N-メチル-2-ピロリドン、アニリン、ピリジン等の窒素化合物系溶剤、γ-ブチロラクトン等のラクトン系溶剤、カルバミン酸メチルとカルバミン酸エチルの48：52の混合物のようなカルバミン酸エステル、水等がある。溶媒としては、特にプロピオネート系、アルコール系、エーテル系、ケトン系、窒素化合物系、ラクトン系、水等の極性溶媒で水可溶のものが適している。

また、顔料添加剤及び／又は顔料組成物を、液状樹脂中で分散し又は混合し、塗料用樹脂組成物とする場合に、通常の添加剤類、例えば、分散剤類、充填剤類、塗料補助剤類、乾燥剤類、可塑剤類及び／又は補助顔料を用いることができる。これは、それぞれの成分を、単独又は幾つかを一緒にして、全ての成分を集め、又はそれらの全部を一度に加えることによって、分散又は混合して達成される。

上記のように用途にあわせて調製された本発明の製造方法により製造したフタロシアニン化合物及び組成物を含む組成物を分散する分散機としては、ディスパー、ホモミキサー、ペイントコンディショナー、スキャンデックス、ビーズミル、アトライター、ボールミル、二本ロール、三本ロール、加圧ニーダー等の公知の分散機が挙げられるが、これらに限定されるものではない。顔料組成物の分散は、これらの分散機にて分散が可能な粘度になるよう、樹脂、溶剤が添加され分散される。分散後の高濃度塗料ベースは固形分5～20%であり、これにさらに樹脂、溶剤を混合し塗料として使用に供される。

[0134] (インクジェットインキ用途)

本発明の製造方法により製造したフタロシアニン化合物及び組成物は、イ

ンクジェット用インクに好適に使用することができ、特に顔料分散剤などを用いて分散させた水性顔料分散液として、水性インクジェット用インクに好適に使用することができる。前記水性顔料分散液は、本発明の縮合多環系有機顔料の高濃度水分散液（顔料ペースト）を作成し、それを水溶性溶媒及び／または水で希釈し、必要に応じてその他の添加剤を添加して調製することができる。

[0135] 本発明の製造方法により製造したフタロシアニン化合物及び組成物を前記水溶性溶媒及び／または水に分散させて顔料ペーストを得る方法は特に限定はなく、公知の分散方法を使用することが好ましい。この時使用する分散剤も、公知の顔料分散剤を使用して水に分散してもよいし、界面活性剤を使用してもよい。前記顔料分散剤としては水性樹脂がよく、好ましい例としては、ポリビニルアルコール類、ポリビニルピロリドン類、アニオン性基やカチオン性基を有するウレタン樹脂、アニオン性基やカチオン性基を有するラジカル系共重合体樹脂等が挙げられる。アニオン性基やカチオン性基を有するラジカル系共重合体樹脂としては例えば、アクリル酸－アクリル酸エステル共重合体などのアクリル系樹脂、スチレン－アクリル酸共重合体、スチレン－メタクリル酸共重合体、スチレン－メタクリル酸－アクリル酸エステル共重合体、スチレン－ $\alpha$ －メチルスチレン－アクリル酸共重合体、スチレン－ $\alpha$ －メチルスチレン－アクリル酸－アクリル酸エステル共重合体などのスチレン－アクリル樹脂、スチレン－マレイン酸共重合体、スチレン－無水マレイン酸共重合体、ビニルナフタレン－アクリル酸共重合体、及び該水性樹脂の塩が挙げられる。

[0136] 前記共重合体の塩を形成するための化合物としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムなどの水酸化アルカリ金属類、およびジエチルアミン、アンモニア、エチルアミン、トリエチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、ジプロピルアミン、ブチルアミン、イソブチルアミン、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、アミノメチルプロパノール、モルホリンなどが挙げられる。これらの塩を形成するための化合物の

使用量は、前記共重合体の中和当量以上であることが好ましい。

また市販品を使用することも勿論可能である。市販品としては、味の素ファインテクノ（株）製品のアジスパーPBシリーズ、ビッケミー・ジャパン（株）のDisperbykシリーズ、BYK-シリーズ、BASFジャパン株式会社製のEFKAシリーズ等を使用できる。

[0137] また、分散方法としては、例えば以下（１）～（３）を示すことができる。

（１）顔料分散剤及び水を含有する水性媒体に、顔料を添加した後、攪拌・分散装置を用いて顔料を該水性媒体中に分散させることにより、顔料ペーストを調製する方法。

（２）顔料、及び顔料分散剤を２本ロール、ミキサー等の混練機を用いて混練し、得られた混練物を、水を含む水性媒体中に添加し、攪拌・分散装置を用いて顔料ペーストを調製する方法。

（３）メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン等のような水と相溶性を有する有機溶剤中に顔料分散剤を溶解して得られた溶液に顔料を添加した後、攪拌・分散装置を用いて顔料を有機溶液中に分散させ、次いで水性媒体を用いて転相乳化させた後、前記有機溶剤を留去し顔料ペーストを調製する方法。

[0138] 混練機としては、特に限定されることなく、例えば、ヘンシェルミキサー、加圧ニーダー、バンバリーミキサー、プラネタリミキサーなどがあげられる。また、攪拌・分散装置としても特に限定されることなく、例えば、超音波ホモジナイザー、高圧ホモジナイザー、ペイントシェーカー、ボールミル、ロールミル、サンドミル、サンドグラインダー、ダイノームル、ディスペーマット、SCミル、ナノマイザー等を挙げられる。これらのうちの１つを単独で用いてもよく、２種類以上装置を組み合わせ用いてもよい。前記顔料ペーストに占める縮合多環系有機顔料の量は５～６０質量％であることが好ましく、１０～５０質量％であることがより好ましい。顔料量が５質量％より少ない場合は、前記顔料ペーストから調製した水性インクの着色

が不十分であり、十分な画像濃度が得られない傾向にある。また、逆に60質量%よりも多い場合は、顔料ペーストにおいて顔料の分散安定性が低下する傾向がある。

また、粗大粒子が、ノズル詰まり、その他の画像特性を劣化させる原因になるため、インク調製前後に、遠心分離、あるいは濾過処理等により粗大粒子を除去することが好ましい。

[0139] 分散工程の後に、イオン交換処理や限外処理による不純物除去工程を経て、その後に後処理を行っても良い。イオン交換処理によって、カチオン、アニオンといったイオン性物質（2価の金属イオン等）を除去することができ、限外処理によって、不純物溶解物質（顔料合成時の残留物質、分散液組成中の過剰成分、有機顔料に吸着していない樹脂、混入異物等）を除去することができる。イオン交換処理は、公知のイオン交換樹脂を用いる。限外処理は、公知の限外ろ過膜を用い、通常タイプ又は2倍能力アップタイプのいずれでもよい。

[0140] 前記顔料ペーストを作成した後、適宜希釈し必要に応じた添加剤を添加して、目的に応じた水性顔料分散液を得る。前記水性顔料分散液をインクジェット記録用インクに適用する場合は、更に水溶性溶媒及び／または水、バインダー目的のアニオン性基含有有機高分子化合物等を加え、所望の物性に必要に応じて湿潤剤（乾燥抑止剤）、浸透剤、あるいはその他の添加剤を添加して調製する。インクの調整後に、遠心分離あるいは濾過処理工程を加えてもよい。

[0141] インクの物理特性については特に限定はされないが、インクジェットインクとしての吐出性に考慮して、粘度は1~10 (mPa·s) が好ましく、表面張力は20~50 (mN/m) が好ましく、顔料濃度は1~10質量%であることが好ましい。

前記湿潤剤は、インクの乾燥防止を目的として添加する。乾燥防止を目的とする湿潤剤のインク中の含有量は3~50質量%であることが好ましい。本発明で使用する湿潤剤としては特に限定はないが、水との混和性がありイン

クジェットプリンターのヘッドの目詰まり防止効果が得られるものが好ましい。例えば、グリセリン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、分子量2000以下のポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、イソプロピレングリコール、イソブチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、メソエリスリトール、ペンタエリスリトール、等が挙げられる。中でも、プロピレングリコール、1,3-ブチルグリコールを含むことが安全性を有し、かつインク乾燥性、吐出性能に優れた効果が見られる。

[0142] 前記浸透剤は、被記録媒体への浸透性改良や記録媒体上でのドット径調整を目的として添加する。浸透剤としては、例えばエタノール、イソプロピルアルコール等の低級アルコール、エチレングリコールヘキシルエーテルやジエチレングリコールブチルエーテル等のアルキルアルコールのエチレンオキシド付加物やプロピレングリコールプロピルエーテル等のアルキルアルコールのプロピレンオキシド付加物等が挙げられる。

前記界面活性剤は、表面張力等のインク特性を調整するために添加する。このために添加することのできる界面活性剤は特に限定されるものではなく、各種のアニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両性界面活性剤などが挙げられ、これらの中では、アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤が好ましい。

[0143] アニオン性界面活性剤としては、例えば、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルフェニルスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、高級脂肪酸塩、高級脂肪酸エステルの硫酸エステル塩、高級脂肪酸エステルのスルホン酸塩、高級アルコールエーテルの硫酸エステル塩及びスルホン酸塩、高級アルキルスルホコハク酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルカルボン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、アルキルリン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸塩等が挙げられ、これらの具

体例として、ドデシルベンゼンスルホン酸塩、イソプロピルナフタレンスルホン酸塩、モノブチルフェニルフェノールモノスルホン酸塩、モノブチルビフェニルスルホン酸塩、ジブチルフェニルフェノールジスルホン酸塩などを挙げるができる。

[0144] ノニオン性界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、シヨ糖脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレン脂肪酸アミド、脂肪酸アルキロールアミド、アルキルアルカノールアミド、アセチレングリコール、アセチレングリコールのオキシエチレン付加物、ポリエチレングリコールポリプロピレングリコールブロックコポリマー、等を挙げることができ、これらの中では、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンドデシルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、脂肪酸アルキロールアミド、アセチレングリコール、アセチレングリコールのオキシエチレン付加物、ポリエチレングリコールポリプロピレングリコールブロックコポリマーが好ましい。

[0145] その他の界面活性剤として、ポリシロキサンオキシエチレン付加物のようなシリコン系界面活性剤；パーフルオロアルキルカルボン酸塩、パーフルオロアルキルスルホン酸塩、オキシエチレンパーフルオロアルキルエーテルのようなフッ素系界面活性剤；スピクリスポール酸、ラムノリピド、リゾレシチンのようなバイオサーファクタント等も使用することができる。

[0146] これらの界面活性剤は、単独で用いることもでき、又2種類以上を混合して用いることもできる。界面活性剤を添加する場合は、その添加量はインク

の全質量に対し、0.001～2質量%の範囲が好ましく、0.001～1.5質量%であることがより好ましく、0.01～1質量%の範囲であることがさらに好ましい。界面活性剤の添加量が0.001質量%未満の場合は、界面活性剤添加の効果が得られない傾向にあり、2質量%を超えて用いると、画像が滲むなどの問題を生じやすくなる。

[0147] また、必要に応じて防腐剤、粘度調整剤、pH調整剤、キレート化剤、可塑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤等を添加することができる。

[0148] (プラスチック用途)

本発明の製造方法により製造したフタロシアニン化合物及び組成物はプラスチック着色用途にも使用できる。着色プラスチック成形品を得る場合には、たとえばポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンやポリ塩化ビニル樹脂等の、射出成形やプレス成形等の熱成形用の熱可塑性樹脂（プラスチック）が用いられるが、本発明の製造方法により製造したフタロシアニン化合物及び組成物はこれらの樹脂に従来公知の方法で練り込んで使用することができる。

[0149] (トナー用途)

本発明の製造方法により製造したフタロシアニン化合物及び組成物はトナー着色用途にも使用できる。

静電荷像現像用トナーを得る場合には、たとえばポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、スチレン樹脂、アクリル樹脂等の常温で固形の皮膜形成性の熱可塑性樹脂が分散用樹脂として使用される。

[0150] 本発明の製造方法により製造したフタロシアニン化合物及び組成物を構成成分として製造される静電荷像現像用トナーは、トナー中に磁性体を含有する1成分色磁性トナー（磁性一成分現像用カラートナー）、磁性体を含有しない非磁性1成分色カラートナー（非磁性一成分現像用カラートナー）、又は、キャリアーを混合した2成分色現像剤用カラートナー（二成分現像用カラートナー）として用いることができる。

[0151] 1成分色磁性トナーは、通常使用されているものと同様に、例えば着色剤

、結着樹脂、磁性粉、電荷制御剤（CCA）や離型剤に代表されるその他添加剤等から構成出来る。

[0152] 静電荷像現像用トナー中に占める本発明の組成物の使用量は特に限定されないが、結着樹脂100質量部に対し0.5～25質量部の割合で使用することが好ましく、着色剤自身の有する帯電性能を一層顕著ならしめる点から結着樹脂100質量部に対し4～10質量部であることが更に好ましい。

[0153] 静電荷像現像用トナーに用いられる結着樹脂としては、前記熱可塑性樹脂として例示した公知慣用のものがいずれも使用できるが、熱又は圧力の適用下で接着性を示す合成樹脂、天然樹脂、天然ゴム、合成ゴム、合成ワックス等がいずれも使用できる。

[0154] （カラーフィルタ用途）

本発明の製造方法により製造したフタロシアニン化合物及び組成物は、公知の方法でカラーフィルタの緑色画素部のパターンの形成に用いることが出来る。典型的には、本発明の製造方法により製造したフタロシアニン化合物及び組成物と、感光性樹脂とを必須成分して含むカラーフィルタ緑色画素部用感光性組成物を得ることが出来る。

カラーフィルタ緑色画素部用感光性組成物を調製するには、例えば、本発明の製造方法により製造したフタロシアニン化合物及び組成物と、感光性樹脂と、光重合開始剤と、前記樹脂を溶解する有機溶剤とを必須成分として混合する。その製造方法としては、本発明の製造方法により製造したフタロシアニン化合物及び組成物と有機溶剤と必要に応じて分散剤を用いて分散液を調製してから、そこに感光性樹脂等を加えて調製する方法が一般的である。

[0155] カラーフィルタ緑色画素部用感光性組成物に使用される本発明の製造方法により製造したフタロシアニン化合物及び組成物には必要に応じて黄色顔料を用いることができる。

必要に応じて用いる分散剤としては、例えばビッケミー社のディスパービック（DISPERBYK 登録商標）130、同161、同162、同163、同170、同LPN-6919、同LPN-21116等が挙げられ

る。また、レベリング剤、カップリング剤、カチオン系の界面活性剤なども併せて使用可能である。

有機溶剤としては、例えばトルエンやキシレン、メトキシベンゼン等の芳香族系溶剤、酢酸エチルや酢酸ブチル、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等の酢酸エステル系溶剤、エトキシエチルプロピオネート等のプロピオネート系溶剤、メタノール、エタノール等のアルコール系溶剤、ブチルセロソルフ、プロピ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エチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル系溶剤、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤、ヘキサン等の脂肪族炭化水素系溶剤、N，N-ジメチルホルムアミド、 $\gamma$ -ブチロラクタム、N-メチル-2-ピロリドン、アニリン、ピリジン等の窒素化合物系溶剤、 $\gamma$ -ブチロラクトン等のラクトン系溶剤、カルバミン酸メチルとカルバミン酸エチルの48：52の混合物のようなカルバミン酸エステル、水等がある。有機溶剤としては、特にプロピオネート系、アルコール系、エーテル系、ケトン系、窒素化合物系、ラクトン系、水等の極性溶媒で水可溶のものが適している。

[0156] 使用可能な感光性樹脂としては、例えばウレタン系樹脂、アクリル系樹脂、ポリアミド酸系樹脂、ポリイミド系樹脂、スチレンマレイン酸系樹脂、スチレン無水マレイン酸系樹脂等の熱可塑性樹脂や、例えば1，6-ヘキサンジオールジアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、ビス（アクリロキシエトキシ）ビスフェノールA、3-メチルペンタンジオールジアクリレート等のような2官能モノマー、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアネート、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ペンタアクリレート等のような多官能モノマー等の光重合性モノマーが挙げられる。

光重合開始剤としては、例えばアセトフェノン、ベンゾフェノン、ベンジルジメチルケタール、ベンゾイルパーオキシド、2-クロロチオキサントン、1,3-ビス(4'-アジドベンザル)-2-プロパン、1,3-ビス(4'-アジドベンザル)-2-プロパン-2'-スルホン酸、4,4'-ジアジドスチルベン-2,2'-ジスルホン酸等がある。

こうして調製されたカラーフィルタ緑色画素部用感光性組成物は、フォトマスクを介して紫外線によるパターン露光を行った後、未露光部分を有機溶剤やアルカリ水等で洗浄することによりカラーフィルタとなすことができる。

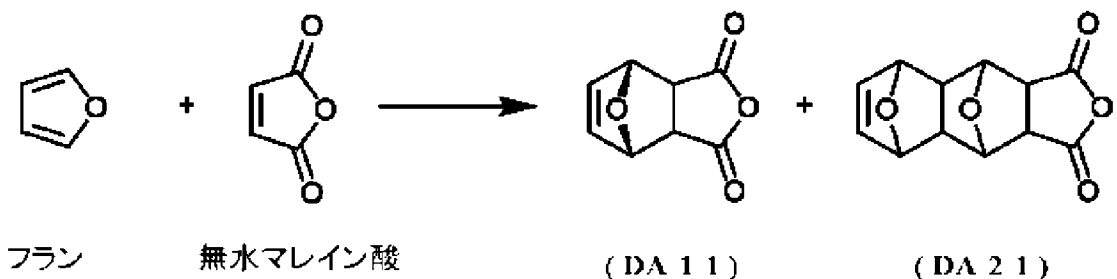
### 実施例

[0157] 以下、実施例を挙げて本発明を更に詳述するが、本発明はこれらの実施例に限定される

ものではない。また、以下の実施例の組成物における「%」は『質量%』を意味する。

[0158] (合成例1) フランと無水マレイン酸のDiels-Alder反応による化合物(DA-1-1)と化合物(DA-2-1)の混合物の合成

[0159] [化43]



[0160] 窒素雰囲気下、攪拌装置を備えた反応器に無水マレイン酸(24.01g)をジエチルエーテル(250ml)に溶解させ、バイオマス由来のフラン(25.00g)を投入し、室温、0.25MPaで18時間反応させた。その後白色粗体をフィルターで濾別し、ジエチルエーテルで洗浄した後、真空乾燥することで化合物(DA-1-1)と化合物(DA-2-1)の混合物(31.70g)を得た。化合物(DA-1-1)と化合物(DA-2-1)の比率は97%と0.94%であった。

[0161] (実施例1) 化合物(DA-1-1)と化合物(DA-2-1)の混合物からのフタロシアニン組成物(Pc-1)の合成

攪拌装置、温度計、滴下ロート、冷却管を備えた反応容器に、無水酢酸(21.0g)、メタンスルホン酸(148.0g)を加え、攪拌しながら氷冷した。反応混合物に合成例1で得た化合物(DA-1-1)と化合物(DA-2-1)の混合物(10.0g)をゆっくり滴下した。室温で2時間攪拌後、80℃に昇温しさらに4時間攪拌した。その後室温まで冷却し、トルエン(50ml)を加えた。有機層を分けとり、さらに水層をトルエン(50ml×2)で再抽出した。得られた有機層を合わせた後、水、飽和食塩水、炭酸水素ナトリウム水溶液の順に洗浄し、溶液を濃縮後、無水フタル酸と2,3-ナフタレンジカルボン酸無水物の混合物の白色固体が得られた。

[0162] その後攪拌装置、温度計、滴下ロート、冷却管を備えた反応容器に得られた白色固体、尿素(9.7g)、塩化銅(1.25g)、モリブデン(IV)酸アンモニウム四水和物(0.03g)、アルキルベンゼン(20ml)を加え、攪拌しながら190℃に加熱した。2時間攪拌後室温まで冷却し、粗体をフィルターで濾別し、水、酸の順に洗浄した後、中性になるまで洗浄し、オーブンで一晩乾燥させることでPc-1(8.5g)を得た。

[0163] (参考例1) フタロシアニン組成物(Pc-2)の合成

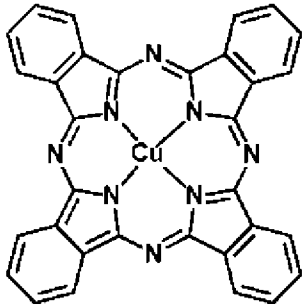
攪拌装置、温度計、滴下ロート、冷却管を備えた反応容器に無水フタル酸(9.7g)、2,3-ナフタレンジカルボン酸無水物(0.3g)、尿素(12.98g)、塩化銅(1.67g)、モリブデン(IV)酸アンモニウム四水和物(0.04g)を加え、攪拌しながら190℃に加熱した。2時間攪拌後室温まで冷却し、粗体をフィルターで濾別し、水、酸の順に洗浄した後、中性になるまで洗浄し、オーブンで一晩乾燥させることでPc-2(8.5g)を得た。

[0164] (比較例1) 比較フタロシアニン(RPc-1)の合成

ニトロベンゼンの代わりにアルキルベンゼン使用した以外はChem. Commun., 2009, 1970-1971に記載の方法に準拠し、式(

1) は含有するが、式 (1A) ~ (11E) は含まない比較フタロシアニン  
R P c - 1 ( 8 . 7 5 g ) を得た。

[0165] [化44]



( R P c - 1 )

[0166] (質量分析)

上記実施例で得られたフタロシアニン組成物等を質量分析した。分析方法としては得られた組成物等 5 m g を T H F に溶解させ、 F D - M S J M S - T 1 0 0 G C ( J E O L 製 ) に供した。結果を下記表に示す。

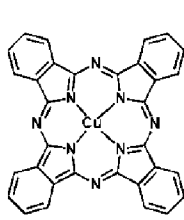
[0167] [表1]

組成物	m/z (m/z)											合計
	128	478	520	564	568	575	591	609	625	675	734	
Pc-1	0.2	0.1	0.1	0.5	1.1	94.6	0.1	0.3	2.8		0.2	100
Pc-2				0.5	0.8	86.3			12.0	0.4		100

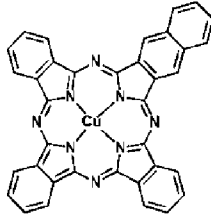
[0168] 上記表 1 の結果から、P c - 1 は前記式 ( 1 - 1 - 2 ) で表される化合物を 9 4 . 6 % 、前記式 ( 1 A - 1 - 2 ) で表される化合物を 2 . 8 % 含有していることが分かった。また P c - 2 は前記式 ( 1 - 1 - 2 ) で表される化合物を 8 6 . 3 % 、前記式 ( 1 A - 1 - 2 ) で表される化合物を 1 2 . 0 % 、前記式 ( 1 B - 1 - 2 ) 又は ( 1 C - 1 - 2 ) で表される化合物を 0 . 4 % 含有していることが分かった。

[0169]

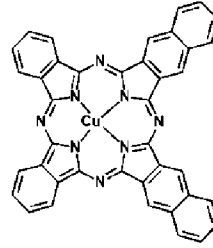
## [化45]



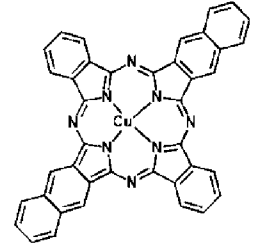
(I-1-2)

 $m/z = 575$ 

(IA-1-2)

 $m/z = 625$ 

(IB-1-2)

 $m/z = 675$ 

(IC-1-2)

 $m/z = 675$ 

## [0170] (X線結晶構造解析)

X線回折 (XRD) により P c - 1 及び P c - 2 の結晶構造を解析したところ、 $\beta$ 型フタロシアニンの結晶構造を有することを確認した。

## [0171] (TEM観察)

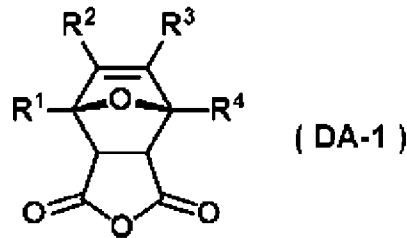
上記実施例及び比較例により得られた P c - 1、P c - 2、R P c - 1 の粗体及びそれらを顔料化したものの TEM 観察を行い粒子の状態を確認した。顔料化は粗体 (0.5 g) を塩化ナトリウム (1.5 g) とともにジエチレングリコール (0.6 g) に分散し、Hoover Muller を用いて粉碎し、水に分散させた後ろ過し 98°C のオーブンで一晩乾燥させることで調製した。結果を下記図 1 ~ 図 6 に示す。

[0172] 図 1 ~ 図 6 の TEM 観察結果より、本発明の実施例の製造方法により製造した銅フタロシアニン組成物は比較例の製造方法により製造した銅フタロシアニンと比較して顔料化後の粒子径を小さくすることができるため、樹脂への分散性、輝度を向上させることができ、高性能化へつながった。また、合成例 1 で使用したフランはバイオマス由来であり、本発明の実施例の製造方法により製造したフタロシアニン化合物及び組成物はバイオマス度を向上させることができる。加えて、合成例 1 で使用した原料のフランに置換基を導入しておくことで、実施例により置換位置及び数を制御しながらフタロシアニンを製造することが可能である。

## 請求の範囲

[請求項1] 下記式 (DA-1) :

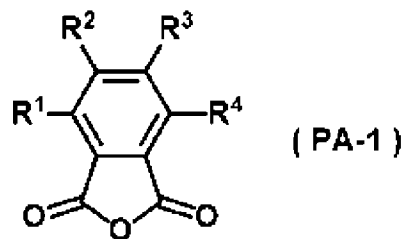
[化1]



(式中R<sup>1</sup>~R<sup>4</sup>は互いに独立して水素原子、炭素原子数1~12の直鎖又は分岐のアルキル基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、シクロヘキシル基、フェニル基を表し、前記アルキル基中に存在する1個又は隣接しない2個以上の-CH<sub>2</sub>-は-C≡C-、-CH=CH-、-O-、-S-、-COO-、-OCO-又は-CO-により置き換えられていても良く、これらの基中に存在する水素原子はフッ素原子又はフェニル基に置換されていても良く、前記シクロヘキシル基中に存在する1個の又は隣接していない2個以上の-CH<sub>2</sub>-は-O-又は-S-に置き換えられていても良く、前記フェニル基中に存在する1個の又は隣接していない2個以上の-CH=は-N=に置き換えられていても良く、この基中に存在する1個又は2個以上の水素原子はフッ素原子に置換されていても良い。)

で表される化合物から下記式 (PA-1) :

[化2]

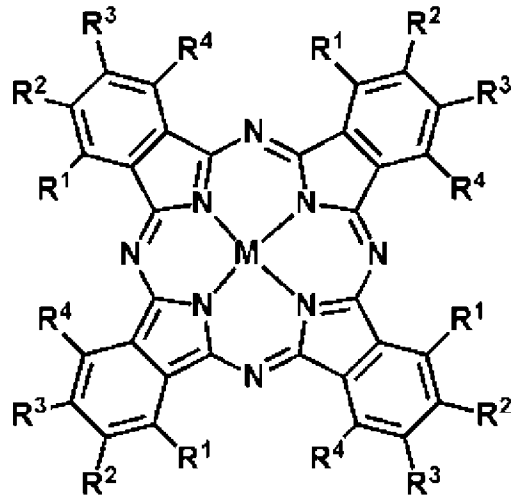


(式中R<sup>1</sup>~R<sup>4</sup>は前記R<sup>1</sup>~R<sup>4</sup>と同じ意味を表す。)

で表される化合物を得、この式 (PA-1) で表される化合物から下

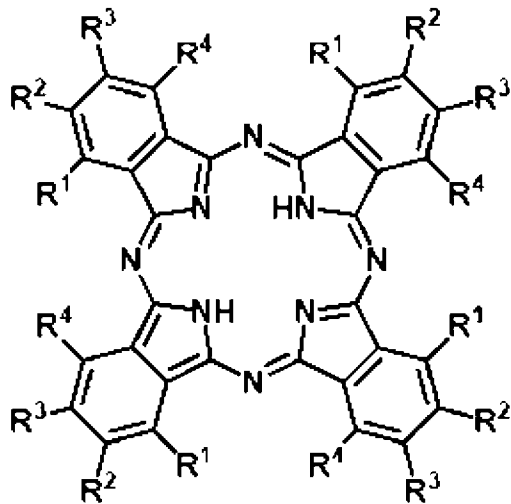
記式 (I) 又は (II) :

[化3]



(I)

[化4]



(II)

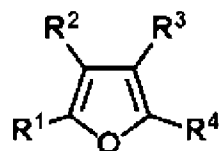
(式中R<sup>1</sup>~R<sup>4</sup>はは前記R<sup>1</sup>~R<sup>4</sup>と同じ意味を表し、Mは金属原子を表す。)

で表される化合物を得る、前記化合物 (I) 又は (II) で表される化合物の製造方法。

[請求項2]

前記式 (DA-1) で表される化合物が下記式 (FR-1) :

[化5]



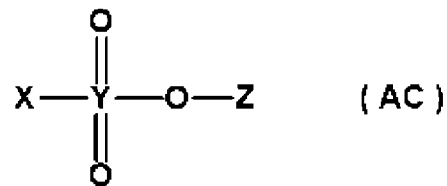
(FR-1)

(式中R<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>は前記R<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>と同じ意味を表す。)

で表される化合物と無水マレイン酸を反応させて得られる化合物である請求項1に記載の製造方法。

[請求項3] 前記式(DA-1)で表される化合物から前記式(PA-1)で表される化合物を得る際に触媒として塩酸、硫酸、p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ポリリン酸、ニリン酸、トリフルオロ酢酸、又は下記式(AC)：

[化6]



(式中Xは-OH、-ONa、-OK、-R<sup>5</sup>を表し、R<sup>5</sup>は前記R<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>と同じ意味を表し、Yは硫黄原子又はリン原子を表し、Zは水素原子、-COR<sup>6</sup>、-COH又は-CO-CF<sub>3</sub>を表し、R<sup>6</sup>は前記R<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>と同じ意味を表す。)

で表される化合物から選択される1種又は2種以上を用いる請求項1又は2に記載の製造方法。

[請求項4] 前記R<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>がいずれも水素原子である請求項1～3のいずれか1項に記載の製造方法。

[請求項5] 前記無水マレイン酸がバイオマス由来である請求項1～4のいずれか1項に記載の製造方法。

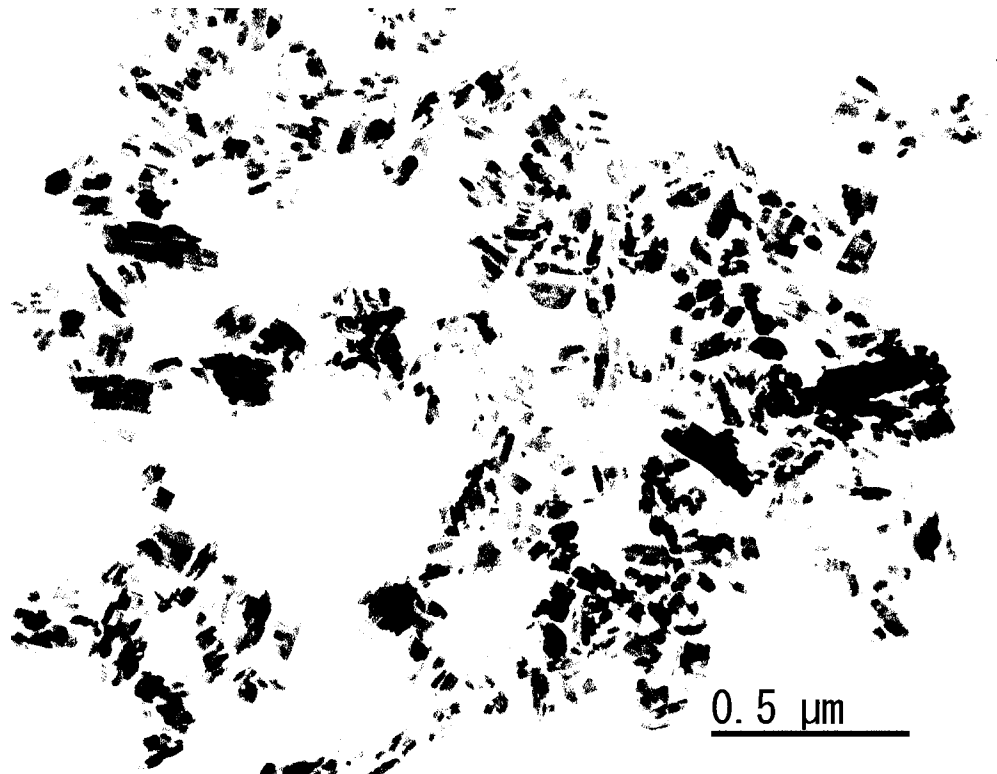
[請求項6] 前記式(FR-1)で表される化合物がバイオマス由来である請求項1～5のいずれか1項に記載の製造方法。

[請求項7] 前記無水マレイン酸及び前記式(FR-1)で表される化合物がともにバイオマス由来である請求項1～6のいずれか1項に記載の製造方法。

[図1]



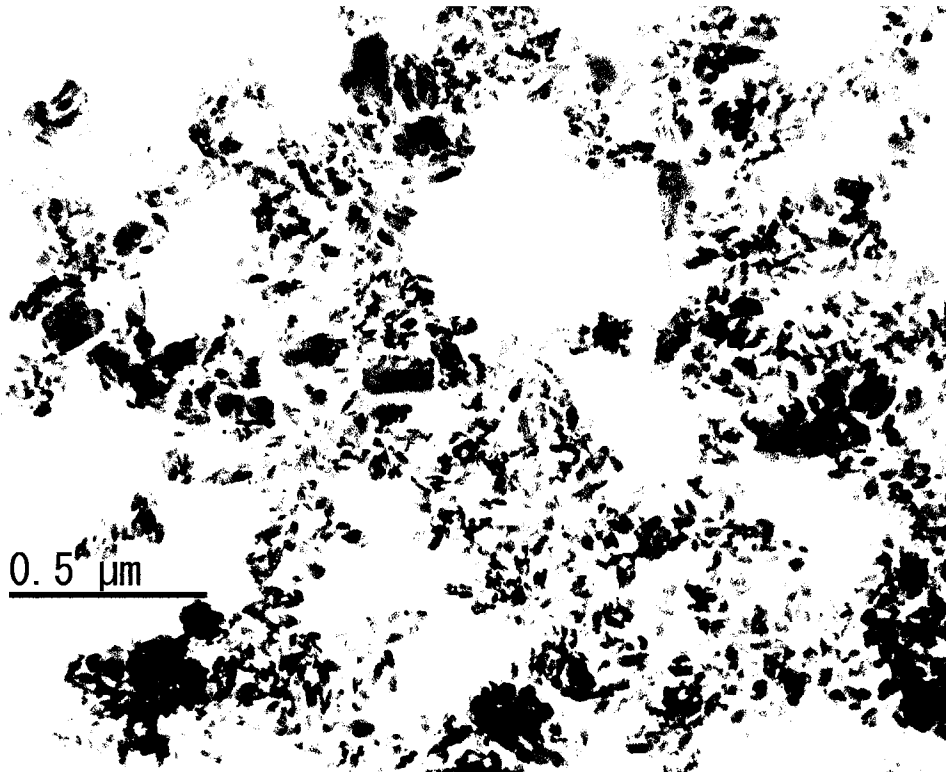
[図2]



[図3]

2 μm

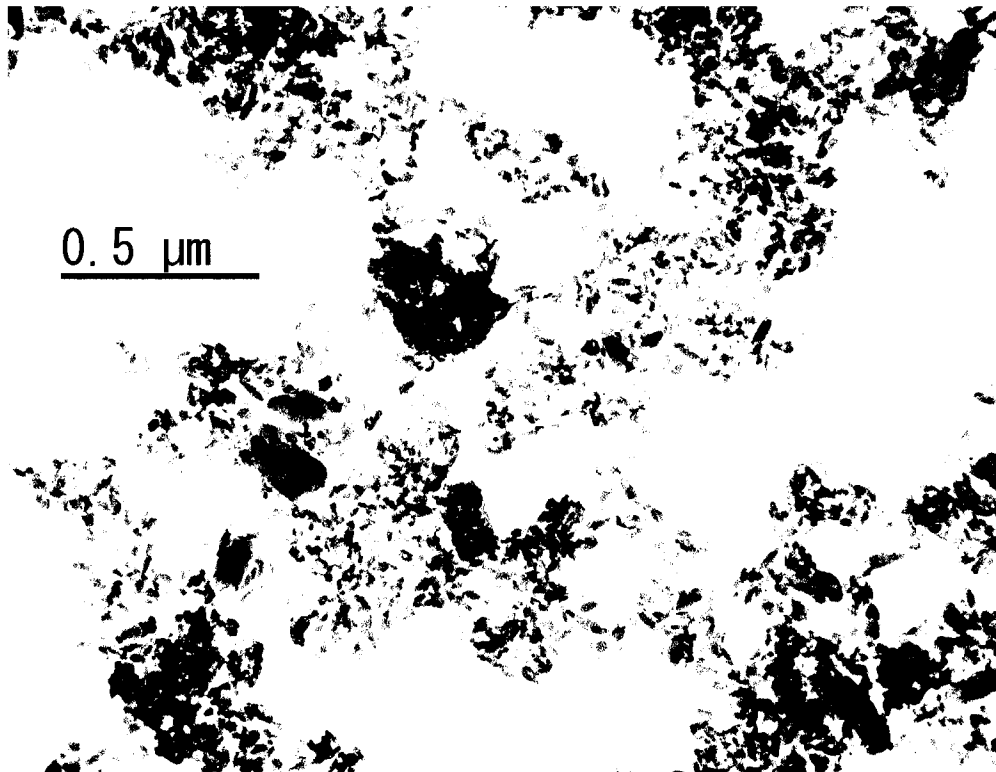
[図4]

0.5 μm

[図5]



[図6]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/031298

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<i>C09B 47/06</i> (2006.01)i; <i>C09B 67/20</i> (2006.01)i; <i>C09B 67/22</i> (2006.01)i FI: C09B47/06; C09B67/20 B; C09B67/22 F		
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) C09B47/06; C09B67/20; C09B67/22		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2021 Registered utility model specifications of Japan 1996-2021 Published registered utility model applications of Japan 1994-2021		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAplus/REGISTRY (STN); CASREACT (STN)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2020-38368 A (DIC CORP) 12 March 2020 (2020-03-12) paragraph [0104]	1-7
Y	JP 2016-193897 A (UNIV NAGASAKI) 17 November 2016 (2016-11-17) paragraphs [0041]-[0046]	1-7
<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 <b>28 October 2021</b>		Date of mailing of the international search report <b>09 November 2021</b>
Name and mailing address of the ISA/JP <b>Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan</b>		Authorized officer  Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/JP2021/031298**

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2020-38368	A	12 March 2020	(Family: none)
JP 2016-193897	A	17 November 2016	(Family: none)

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C09B 47/06(2006.01)i; C09B 67/20(2006.01)i; C09B 67/22(2006.01)i FI: C09B47/06; C09B67/20 B; C09B67/22 F		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C09B47/06; C09B67/20; C09B67/22 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2021年 日本国実用新案登録公報 1996-2021年 日本国登録実用新案公報 1994-2021年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） CAplus/REGISTRY (STN); CASREACT (STN)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2020-38368 A (D I C株式会社) 12.03.2020 (2020-03-12) 段落104	1-7
Y	JP 2016-193897 A (国立大学法人 長崎大学) 17.11.2016 (2016-11-17) 段落41-46	1-7
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日 28.10.2021	国際調査報告の発送日 09.11.2021	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 桜田 政美 4Z 3771 電話番号 03-3581-1101 内線 3480	

国際調査報告  
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/031298

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2020-38368 A	12.03.2020	(ファミリーなし)	
JP 2016-193897 A	17.11.2016	(ファミリーなし)	