

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4172834号
(P4172834)

(45) 発行日 平成20年10月29日 (2008.10.29)

(24) 登録日 平成20年8月22日 (2008.8.22)

(51) Int.Cl. F I
C O 9 B 57/04 (2006.01) C O 9 B 57/04
C O 7 D 403/06 (2006.01) C O 7 D 403/06
C O 7 D 403/12 (2006.01) C O 7 D 403/12
C O 7 D 413/06 (2006.01) C O 7 D 413/06
C O 7 D 413/12 (2006.01) C O 7 D 413/12

請求項の数 4 (全 25 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平9-156037
 (22) 出願日 平成9年5月30日 (1997.5.30)
 (65) 公開番号 特開平10-81833
 (43) 公開日 平成10年3月31日 (1998.3.31)
 審査請求日 平成16年2月25日 (2004.2.25)
 (31) 優先権主張番号 19622356.3
 (32) 優先日 平成8年6月4日 (1996.6.4)
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(73) 特許権者 591063187
 バイエル アクチエンゲゼルシャフト
 Bayer Aktiengesellschaft
 ドイツ連邦共和国 レーフェルクザーゼン (番地なし)
 D-51368 Leverkusen, Germany
 (74) 代理人 110000741
 特許業務法人小田島特許事務所
 (74) 代理人 100060782
 弁理士 小田島 平吉
 (72) 発明者 マンフレート・ロレンツ
 ドイツ51061ケルン・ハフアーカンブ 1

最終頁に続く

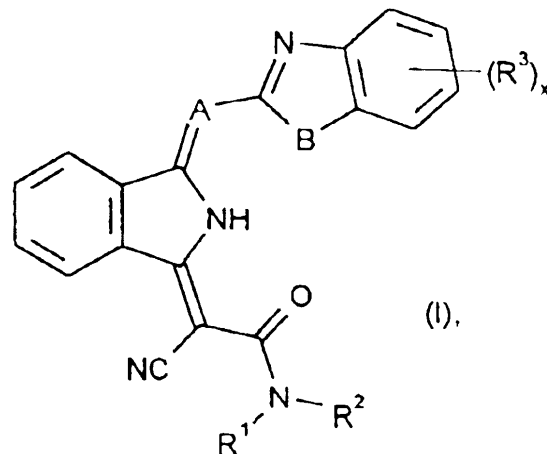
(54) 【発明の名称】 イソインドレニンアミド染料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 (I)

【化 1】



〔式中、

A は、N またはシアノメチレン基を表し、

B は、S、O または NH を表し、

R^1 は、アルコキシ、アシルオキシ、ハロゲン、CN、アリールから成る群から選択される1つ以上の同一もしくは異なる置換基で置換されているか或は未置換でありそして／または酸素原子が1個以上割り込んでいるか或は割り込んでいないC原子数が1から12の飽和もしくは不飽和脂肪族基を表し、

R^2 は、水素またはアリールを表すか或は R^1 で与えた意味の1つを取り、ここで

R^1 と R^2 は同じか或は異なってもよく、或は

R^1 と R^2 、それらが結合しているN原子と一緒に、複素環式環を形成しており、

R^3 は、C1、F、およびBrのいずれかを表すか、或は $C_1 - C_4$ -アルキルを表すか、或はC原子数が1から4の飽和もしくは不飽和脂肪族アルコキシ基を表し、ここで、これは $C_1 - C_4$ -アルコキシ、CNまたは NO_2 で置換されているか或は不置換であり、そしてxは、0から4の数を表す]

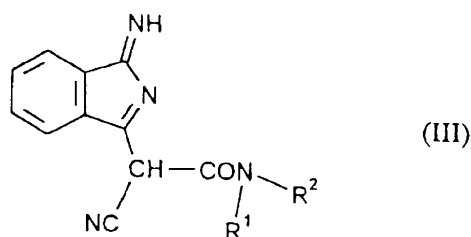
10

で表される化合物。

【請求項2】

請求項1記載の化合物を製造する方法であって、式(III)

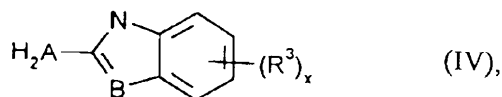
【化2】



20

で表される化合物を式(IV)

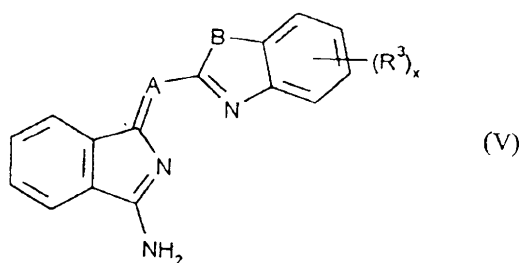
【化3】



で表される化合物と縮合させるか、或は式(V)

30

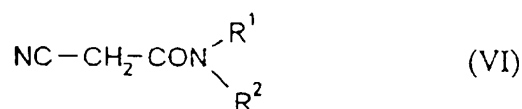
【化4】



で表されるアミノイソインドレニンを式(VI)

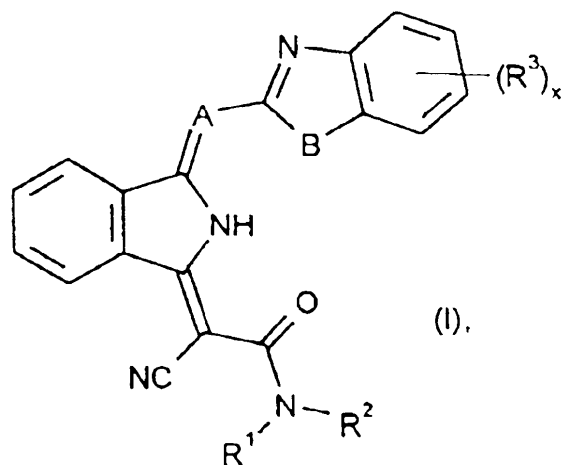
40

【化5】



で表されるシアノアセトアミドと縮合させることで式(I)

【化 6】



10

[式中、

Aは、Nまたはシアノメチレン基を表し、

Bは、S、OまたはNHを表し、

R¹は、アルコキシ、アシルオキシ、ハロゲン、CN、アリールから成る群から選択される1つ以上の同一もしくは異なる置換基で置換されているか或は未置換でありそして／または酸素原子が1個以上割り込んでいるか或は割り込んでいないC原子数が1から12の飽和もしくは不飽和脂肪族基を表し、

20

R²は、水素またはアリールを表すか或はR¹で与えた意味の1つを取り、ここでR¹とR²は同じか或は異なってもよく、或はR¹とR²、それらが結合しているN原子と一緒に、複素環式環を形成しており、

R³は、Cl、F、およびBrのいずれかを表すか、或はC₁-C₄-アルキルを表すか、或はC原子数が1から4の飽和もしくは不飽和脂肪族アルコキシ基を表し、ここで、これはC₁-C₄-アルコキシ、CNまたはNO₂で置換されているか或は不置換であり、そしてxは、0から4の数を表す]

で表される化合物を生じさせる方法。

【請求項 3】

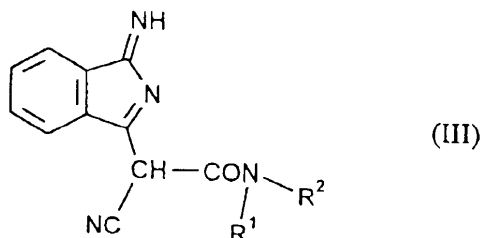
30

完全に合成か或は半合成の高分子量材料を染色または印刷する方法であって、請求項 1 記載の化合物を用いる方法。

【請求項 4】

式 (III)

【化 7】



40

[式中、

R¹は、アルコキシ、アシルオキシ、ハロゲン、CN、アリールから成る群から選択される1つ以上の同一もしくは異なる置換基で置換されているか或は未置換でありそして／または酸素原子が1個以上割り込んでいるか或は割り込んでいないC原子数が1から12の飽和もしくは不飽和脂肪族基を表し、

R²は、アリールを表すか或はR¹で与えた意味の1つを取り、ここで、R¹とR²は同じか或は異なってもよく、或は

50

R^1 と R^2 は、それらが結合しているN原子と一緒に、複素環式環を形成している]で表される化合物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明はイソインドレニンアミド染料、その製造方法およびそれを疎水性合成材料の染色で用いることに関する。

【0002】

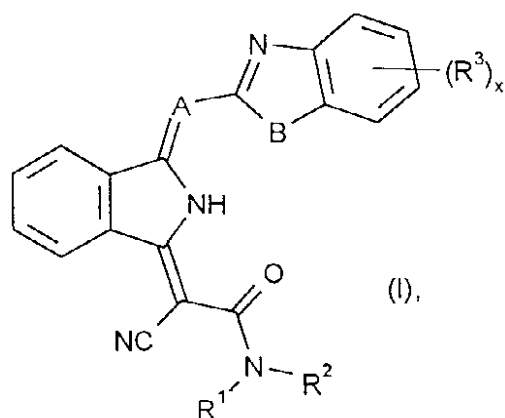
式(I)で表されるイソインドレニンアミド染料に類似した染料は既にドイツ特許出願公開第1,670,748号に開示されているが、そのような染料は実用の点でまだ欠点を有する。実用の点で欠点を有するということは、例えばポリエステル染色におけるエキゾースト性(exhaustion)またはビルドアップ(build-up)特性が劣っているか或は光堅牢度、特に熱光堅牢度、即ちそのような染料で染色した織物を自動車分野で用いる時に要求される特性などが劣っていることを意味するとして理解する。

【0003】

式(I)

【0004】

【化8】



【0005】

[式中、

Aは、Nまたはシアノメチレン基を表し、

Bは、S、OまたはNHを表し、

R^1 は、アルコキシ、アシルオキシ、ハロゲン、CN、アリール、特にフェニルから成る群から選択される1つ以上の同一もしくは異なる置換基で置換されているか或は未置換でありそして/または酸素原子が1個以上割り込んでいるか或は割り込んでいないC原子数が1から12、特にC原子数が1から10の飽和もしくは不飽和脂肪族もしくは環状脂肪族基を表し、

R^2 は、水素またはアリールを表すか或は R^1 で与えた意味の1つを取り、ここで、 R^1 と R^2 は同じか或は異なってもよく、或は

R^1 と R^2 は、それらが結合しているN原子と一緒に、複素環式環を形成しており、 R^3 は、ハロゲン、特にCl、FおよびBrを表すか、或は C_1-C_4 -アルキルを表すか、或はC原子数が1から4の飽和もしくは不飽和脂肪族アルコキシ基、特に C_1-C_4 -アルコキシを表し、ここで、これは C_1-C_4 -アルコキシ、CNまたは NO_2 で置換されているか或は未置換であり、そして

xは、0から4の数を表す]

で表されるか或はその互変異性形態に相当するイソインドレニンアミド類を見出した。

【0006】

適切な基 R^1 および R^2 の例は、メチル、エチル、n-プロピル、アリル、n-ブチル、n

ーペンチル、*n*ーヘキシル、*n*ーヘプチル、*n*ーオクチル、*n*ーデシル、*n*ードデシル、2ーアセトキシエチル、2ープロピオニルオキシエチル、2ーアセトキシプロピル、2ーメトキシエチル、2ーエトキシエチル、2ーブトキシエチル、3ーメトキシプロピル、3ーエトキシプロピル、3ーブトキシプロピル、3ーアリルオキシプロピル、2ーエチルーヘキシル、3ー(2ーエチルーヘキシルオキシ)ープロピル、フェニル、ベンジルおよびシクロヘキシルである。適切な分枝基 R^1 は、好適には、メチル側鎖を有する基、例えばイソブチルまたはイソペンチルなどである。好適な複素環式環の例は5員、6員または7員の脂肪族環である。

【0007】

式 I で表される好適な化合物は、基 R^1 と R^2 がそれらが結合している N 原子と一緒に以下に示す第二級アミンを形成している化合物である：ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジブチルアミン、ジイソブチルアミン、メチルーブチルアミン、メチルー(2ーアセトキシエチル)ーアミン、エチルー(2ーアセトキシエチル)ーアミン、メチルー(2ーアセトキシプロピル)ーアミン、ビスー(2ーアセトキシエチル)ーアミン、ビスー(2ーアセトキシプロピル)ーアミン、ピロリジン、ピペリジン、2ーメチルピペリジン、4ーメチルピペリジン、ヘキサメチレンイミン、モルホリン、ベンジルーメチルアミンおよびシクロヘキシルーメチルアミン。

【0008】

好適な基 R^3 は塩素、メチル、メトキシおよびエトキシである。

【0009】

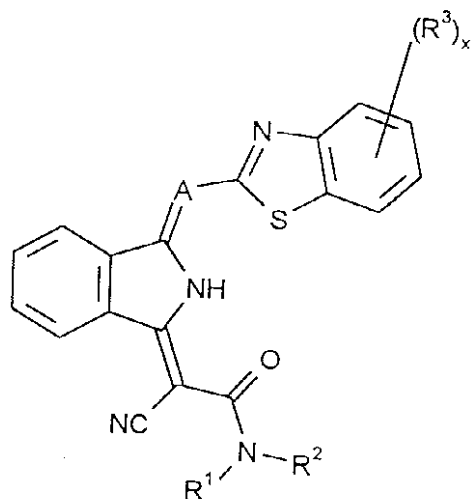
式 (I) で表される特に好適な染料は x が 0 または 1 を表す染料である。

【0010】

非常に特に好適な染料は、式 (II)

【0011】

【化 9】



(II),

【0012】

[式中、

A および R^1 ー R^3 は上述した意味を有し、 x は、好適には 0 を表す] で表されるか或はその互変異性形態に相当する染料である。

【0013】

式 (I) で表される好適なイソインドレニンアミド類は、A が N を表すイソインドレニンアミド類である。

【0014】

本出願に記述する式全部において、互変異性形態がいくつか存在し得る場合でも当該化合物(類)をただ 1 つの互変異性形態で表すが、それらは存在し得る全互変異性形態の 1 例である。

【0015】

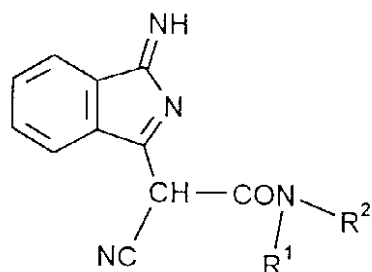
更にまた1つの式で記述するEまたはZ異性体の場合も、特に環外二重結合（類）に関して、各場合とも他の異性体を包含する。特に明記しない限り、これを適用する。

【0016】

更にまた本発明は式（I）で表される化合物の製造方法も提供し、この方法は、式（I I I）

【0017】

【化10】



(III)

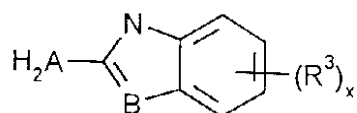
10

【0018】

で表される化合物を式（I V）

【0019】

【化11】



(IV),

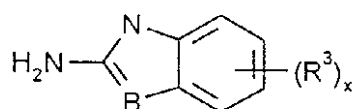
20

【0020】

で表される化合物〔これは式 I V a または I V b

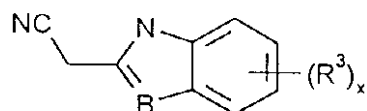
【0021】

【化12】



(IVa),

30



(IVb),

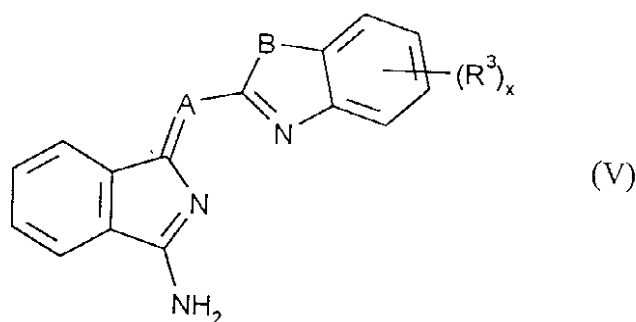
【0022】

で表されるか或はそれらの互変異性形態で表される化合物の形態で存在する〕と一緒に縮合させるか或は式（V）

【0023】

【化13】

40



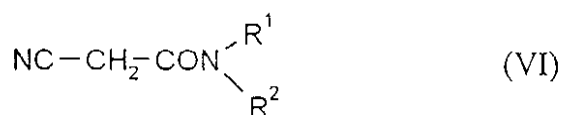
【0024】

10

で表されるアミノイソインドレニンを式 (V I)

【0025】

【化14】



【0026】

で表されるシアノアセトアミドと一緒に縮合させることを特徴とし、ここで、 R^1 、 R^2 、 R^3 、A、Bおよびxは、上述した意味を有する。

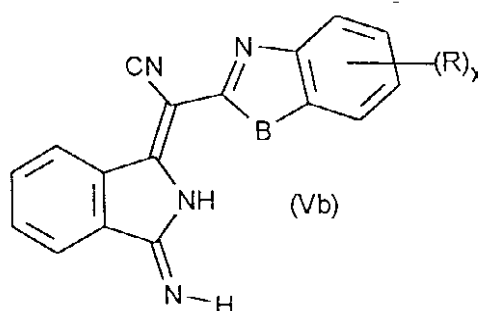
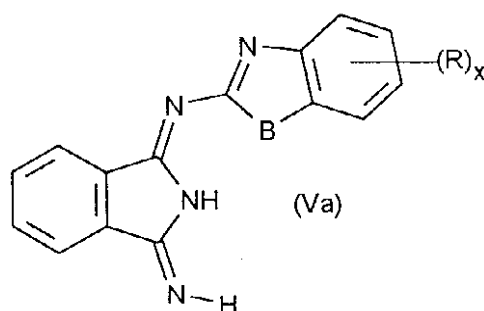
20

【0027】

式 (I I I) で表される化合物の個々の例は、式 (V a) および (V b)

【0028】

【化15】



30

【0029】

で表されるか或はその互変異性式で表され得る。

【0030】

式 (I I I) で表される化合物は、ドイツ特許出願公開第1, 670, 748号またはドイツ特許出願公開第2, 041, 999号に記述されている類似化合物の方法と同様な方法で製造可能である。

【0031】

40

この式 (I I I) で表される特に好適な化合物は、 R^2 が水素でない化合物である。この種類の化合物は新規である。

【0032】

この製造方法では、アミノイミノイソインドリンを式 (V I) で表されるシアノアセトアミドと反応させるが、この反応を好適には極性溶媒、特に親水性の有機溶媒中で実施する。また、水および水と溶媒の混合物も適切である。極性溶媒の例には、アミド類、例えばジメチルホルムアミド、ホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、更にジメチルスルホキシド、アセトニトリル、酢酸、或は好適にはアルコール類、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、メチルグリコールまたはエチルグリコールなどが含まれる。加うるにまた上記溶媒の混合物も

50

使用可能である。

【0033】

必要な反応温度は約0から100℃、好適には20から80℃である。

【0034】

式(III)で表される化合物の別の製造方法では、最初に触媒としてアルコキサイドを存在させてアルコールにフタロジニトリルによる付加反応を受けさせることで中間体を生じさせる(I. Chembrier および M. J. Cook, J. Chem. Research, 322 (1990) および F. Baumann 他, Angew. Chem., 68, 133 (1956) およびヨーロッパ特許第510, 436号参照)。次に、前以て単離することなく上記中間体を更に式(VI)で表されるシアノアセトアミドと反応させてもよく、ここで有機酸を添加すると反応が助長され得る。適切なアルコールは特に低級アルコール、例えばメタノール、エタノール、プロパノールおよびイソプロパノールなどである。必要な反応温度は好適には20から80℃である。

10

【0035】

この式(III)で表される化合物は中間体として単離可能である。しかしながら、また、これに縮合を直接受けさせることも可能であり、この縮合を、望まれるならば反応バッチで得た中間体に更に溶媒および／または水を添加した後に行う。

【0036】

式(Va)および(Vb)で表される化合物もまたドイツ特許出願公開第1, 670, 748号に記述されている。

【0037】

20

式(I)で表される化合物の製造を行う本発明に従う方法の好適な態様では、縮合を水中でか、或は極性溶媒、特に親水性有機溶媒中でか、或はそれらの混合物中で実施する。

【0038】

極性溶媒の例には、アミド類、例えばジメチルホルムアミド、ホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、更にジメチルスルホキサイド、アセトニトリル、酢酸、或は好適にはアルコール類、例えばメタノール、エタノール、ブタノール、メチルグリコールまたはエチルグリコールなどが含まれる。加うるにまた上記溶媒の混合物も使用可能である。

【0039】

特に好適には、本発明に従う方法を有機酸の存在下で実施する。有機酸を存在させると反応が促進され、そしてまたしばしば、結果として収率が高くなりかつ純度が高くなる。適切な有機酸の例は、低級脂肪族の飽和もしくは不飽和モノもしくはジカルボン酸、例えば蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、しゅう酸、フマル酸、マレイン酸、こはく酸、グルタル酸、アジピン酸などばかりでなくまた芳香族酸、例えば安息香酸、フタル酸、フェニル酢酸、イソフタル酸およびテレフタル酸などである。この酸を0.2-3モル当量、好適には1-2モル当量の量で加える。しかしながら、また、より多い量で酸を用いることも可能であり、好適には酸、例えば酢酸などをまた溶媒として使用する場合には、より多い量で用いることができる。

30

【0040】

これらの成分は当量でか或は過剰量で使用可能である。

40

【0041】

本発明に従う方法の反応温度は、好適には10から140℃、特に20から120℃であり、出発材料の反応性に応じて多様であり得る。

【0042】

式(III)で表される化合物と式(IVa)で表される化合物の反応を、好適には90から140℃の温度で実施し、好ましくは反応温度またはそれ以上の温度で沸騰する有機溶媒中で実施する。

【0043】

式(III)で表される化合物と式(IVb)で表される化合物の反応そして式(Va)または(Vb)で表される化合物と式(VI)で表される化合物の反応を好適には10か

50

ら100℃の温度で実施し、好ましくは水中でか或は水と有機溶媒の混合物中で縮合を実施する。

【0044】

この反応を水中でか或は水を含有する反応媒体中で実施すると、染料の単離が容易になり、かつかなり多量で有機溶媒を処理する必要性が回避される。このような変法では、この反応を、水含有量が使用する反応媒体の量を基準にして好適には20から100%、特に50から100%になるように実施する。

【0045】

この使用する反応媒体が水であるか或は主に水系の媒体である場合、表面活性を示す物質、例えば界面活性剤、分散剤、乳化剤および湿潤剤などを添加するのが有利である。適切な薬剤には公知のノニオン、アニオンおよびカチオン助剤が含まれる。このような化合物の例には、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルフェノールスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、フェノールスルホン酸類とホルムアルデヒドと尿素の縮合生成物の塩、リグノスルホン酸塩、エチレンオキサイドおよび／またはプロピレンオキサイドとアルカノール類、アルカンジオール類、フェノール類、カルボン酸類、アミン類、カルボキサミド類および／またはそれらの硫酸モノエステルとの付加体などが含まれ、また、上記化合物の混合物を用いることも可能である。しかしながら、リグノスルホン酸塩、例えばWestvacoから入手可能なReaxクラフトリグニン類またはBorregaardから入手可能なUfoxaneスルファイトリグニン類などが特に好適である。

【0046】

本発明は更に式(I)で表される化合物を完全合成もしくは半合成高分子量材料の染色で用いることにも関する。これらは特に合成繊維材料、特に芳香族ポリエステルおよび／または酢酸セルロースで作られた材料の染色または印刷で用いるに適切である。その結果として生じる染料は高い色強度を有しかつ優れた光堅牢度、特に高熱光堅牢度を示し、このことから、これらは自動車用織物材料の染色および印刷そしてマイクロ繊維の染色で用いるに特に適切である。これらはまた織物および非織物基質の伝熱印刷(thermal transfer printing)、例えば画像記録用のD2T2染料拡散伝熱方法などで用いるにも適切である。更に、本染料は、プラスチック、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリカーボネートおよびプラスチックブレンド物、例えばABSなどの大量彩色(mass coloration)でも使用可能である。本染料のいくつか、特にAがシアノメチレン基を表す染料は蛍光を示し、このことからこれらは蛍光染料として用いるに適切である。

【0047】

本発明に従う染料でポリエステル織物材料を染色する時、スピン染色(spin-dyeing)で用いられる手順が利用可能であるが、好適には水懸濁液を用いてこれの染色を行う。この目的で、本染料を、一般に知られている方法を用い、例えば分散剤および／または充填材存在下の水中で製粉を行うことなどで、染料調合物に変換する。任意に真空乾燥またはスプレー乾燥を行うことも可能であり、このようにして乾燥させた調合物に水を添加した後、これを短浴(short liquor)または長浴(long liquor)中で行う染色、埋め込み(padding)または印刷などで用いることができる。

【0048】

製造を行っている間か或は分散度合を改良する目的で、表面活性を示す薬剤またはそのような助剤の混合物を添加してもよく、これらは合成中か或は製粉中に添加可能である。勿論、合成中または合成後に行う製粉処理、例えばパールミル(pearl mill)を用いた湿式製粉などで、本染料の粒子サイズに所望通りの影響を与えてこれを要求値に調整することも可能である。

【0049】

適切な分散剤はアニオン型またはノニオン型の分散剤である。1つの群または他の群由来の分散剤とは別に、また、分散剤の混合物を用いることも可能であり、このことは主にノ

10

20

30

40

50

ニオン分散剤とアニオン分散剤の混合物を意味する、と言うのは、アニオン分散剤とカチオン分散剤を互いに混合すると沈澱物の生成がもたらされるからである。

【0050】

アニオン分散剤の中でも特に芳香族スルホン酸とホルムアルデヒドの縮合生成物、例えばホルムアルデヒドとアルキルナフタレンスルホン酸の縮合生成物、またはホルムアルデヒドとナフタレンスルホン酸とベンゼンスルホン酸の縮合生成物など、そして置換もしくは未置換フェノールとホルムアルデヒドと重亜硫酸ナトリウムの縮合生成物が有効であることを確かめた。

【0051】

他の適切な化合物は特にリグノスルホン酸塩、例えばスルファイトまたはクラフト方法で得られるリグノスルホン酸塩である。これらは、好適には、部分的に加水分解、酸化、プロポキシ化または脱スルホン化を受けさせそして公知方法、例えば分子量またはスルホン化度などで分別した生成物である。スルファイトリグニン類とクラフトリグノスルホン酸塩の混合物もまた非常に有効である。

10

【0052】

特に適切なリグノスルホン酸塩は、平均分子量が1000から100,000で活性リグノスルホン酸塩含有量が少なくとも80%で好適には多価カチオン含有量が低いリグノスルホン酸塩である。

【0053】

幅広い範囲に渡ってスルホン化度を変化させることができる。

20

【0054】

ノニオン分散剤または乳化剤の例には、アルキレンオキサイドとアルキル化可能化合物、例えば脂肪アルコール類、脂肪アミン類、脂肪酸類、フェノール類、アルキルフェノール類、アリーラルアルキルフェノール類およびカルボキサミド類などとの反応生成物が含まれる。

【0055】

これらは、例えば、エチレンオキサイドを

- a) C原子数が6から20の飽和および／または不飽和脂肪アルコール類とか、或は
- b) アルキル基中のC原子数が4から12のアルキルフェノール類とか、或は
- c) C原子数が14から20の飽和および／または不飽和脂肪アミン類とか、或は
- d) C原子数が14から20の飽和および／または不飽和脂肪酸とか、或は
- e) 水添および／または未水添樹脂酸と、

30

反応させた生成物の種類のエチレンオキサイド付加体であってもよい。

【0056】

個々のエチレンオキサイド付加体には、

- a) C原子数が6から20の飽和および／または不飽和脂肪アルコール類を5から30モルのエチレンオキサイドと反応させた生成物、
 - b) C原子数が4から12のアルキルフェノール類を5から20モルのエチレンオキサイドと反応させた生成物、
 - c) C原子数が14から20の飽和および／または不飽和脂肪アミン類を5から20モルのエチレンオキサイドと反応させた生成物、
 - d) C原子数が14から20の飽和および／または不飽和脂肪酸を5から20モルのエチレンオキサイドと反応させた生成物、
- が含まれる。

40

【0057】

好適なさらなる分散剤はアルコキシ化スチレン／フェノール縮合生成物であり、これらは任意にそれらの無機エステルとの混合物の状態で使用可能であり、このような混合物は、上記アルコキシ化スチレン／フェノール縮合生成物を無機酸、例えばスルファミン酸などと反応させると得られる。

【0058】

50

特にポリエステル染色ではまた上記式 (I) で表される染料の混合物も適切であり、このような混合物を用いると、恐らくは、結果として染料のエキゾースト性およびビルドアップ性が向上しかつ分散性が向上するであろう。

【0059】

この新規な染料混合物は以下に示す如きいろいろな方法で調製可能である：

1. 個別に製造して仕上げした個々の染料成分を混合する方法、
2. 個別に製造した個々の成分を一緒にして仕上げを行う方法、
3. 例えば x が 0 または 1 を表す式 (I) で表される染料と式 (II) で表される染料の混合物を異なる前駆体の混合物から一緒に合成する方法。

【0060】

本染料の混合を有利には適切なミル、例えばボールミルまたはサンドミルなど中で実施する。しかしながら、また、個別に仕上げした個々の染料を染浴に攪拌しながら入れることでこれらを混合することも可能である。

【0061】

基 R^1 と R^2 のみが異なる式 (I) で表される染料混合物が特に適切である。

【0062】

しかしながら、本染料は、また、これを他の分散染料と一緒にして、例えば繊維に褐色、灰色または緑色の色合いをもたらす混合物の調製で用いるにも非常に適切である。

【0063】

本発明の好適なさらなる態様は、上記式 (I) で表される 1 種以上の染料と自動車カバー生地用ポリエステル繊維またはポリエステル織物材料の染色で通常用いられる 1 種以上の染料との混合物に関する。自動車用カバー生地の染色で用いられる染料は、特にアゾ、ジスアゾ、アントラキノン、ニトロ、ナフタルイミドおよびテレナフタルイミド染料であり得る。この種類の混合物で用いるに特に好適な染料の例は、カラーインデックス染料のイエロー 23、42、51、59、65、71、86、108、122、163、182、211、オレンジ 29、30、32、41、44、45、61、73、レッド 60、82、86、91、92、127、134、138、159、167、191、202、258、279、284、302、323、ブルー 27、54、56、60、73、77、79、79:1、87、266、333、361、バイオレット 27、28、57 および 95 であり、このような染料混合物の重量比は望まれる色合いに依存する。

【0064】

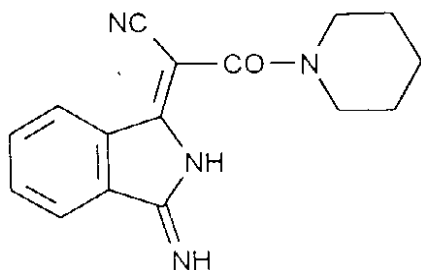
【実施例】

実施例 1：

800 ml のメタノールに、攪拌しながら、純度が 92.8% の工業グレードのアミノイミノイソインドレニン (234.7 g (1.5 モル)) を入れ、そして R^1 と R^2 が一緒になってペンタメチレン基を形成している式 (VI) で表されるシアノアセトピペリジンを 228.2 g 入れ、その結果として生じた混合物を室温に 6 時間維持した後、5 時間還流させた。沈澱してきた物質を室温で吸引濾別した後、メタノールそして水で洗浄した。乾燥後、式

【0065】

【化 16】



【0066】

で表される生成物を 199.8 g (理論値の 87.5%) 得た。

【0067】

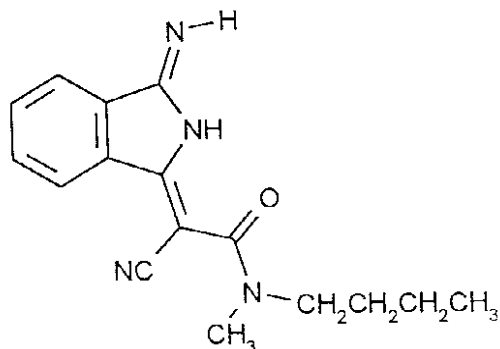
実施例 2：

100 ml の N-メチルピロリドンに実施例 1 で得た生成物を 28 g (0.1 モル)、2-シアノ-メチルベンゾトリアゾールを 17.4 g (0.1 モル) そして氷酢酸を 6 ml 入れて室温で一晩攪拌した。次に、メタノールを 50 ml 加えた後、そのバッチを更に 3 時間還流させた。沈澱してきた生成物を室温で吸引濾別した後、水そしてメタノールで洗浄することにより、式

【0068】

【化 17】

10



20

【0069】

で表される染料を 29.8 g 得た。この染料はポリエステル繊維を優れた光堅牢度で蛍光黄色色合いに染める。

【0070】

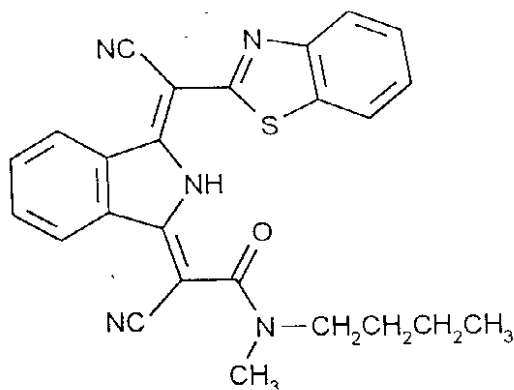
実施例 3：

132 ml (1.5 モル) のシアノ酢酸メチルと 182 ml (1.575 モル) のメチルブチルアミンを 8 時間還流させた後、メタノールを 400 ml そして純度が 92.8% の工業グレードのアミノ-イミノ-イソインドレニン を 234.7 g (1.5 モル) 加えた。このバッチを室温に 1 時間維持した後、更に 5 時間還流させた。氷浴中で冷却した後、沈澱してきた物質を吸引濾別し、氷冷メタノールそして水で洗浄した。乾燥後、下記の式

30

【0071】

【化 18】



40

【0072】

で表される生成物を 325 g (理論値の 76.9%) 得た。

【0073】

実施例 4：

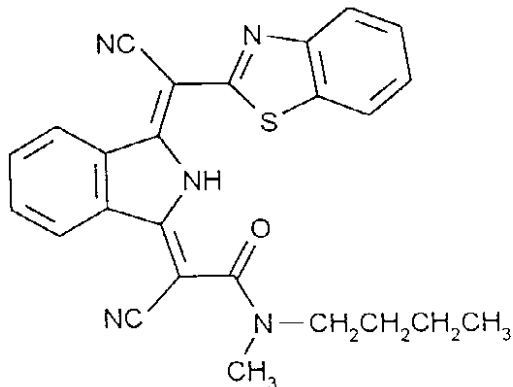
実施例 3 で得た生成物 28.2 g (0.1 モル)、2-シアノメチルベンゾチアゾール 17.4 g (0.1 モル)、氷酢酸 100 ml および水 50 ml を室温で 2 時間そして 50

50

℃で更に4時間攪拌した。沈澱してきた生成物を室温で吸引濾別した後、水そしてメタノールで洗浄することにより、式

【0074】

【化19】



10

【0075】

で表される染料を32.5g得た。この染料も同様にポリエステル繊維を優れた光堅牢度で蛍光黄色色合いに染める。

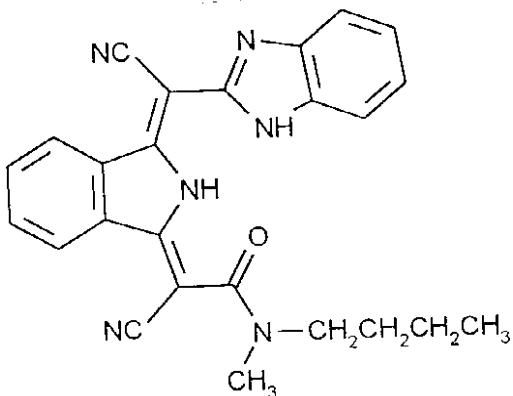
【0076】

実施例5：

2-シアノメチルベンゾチアゾールの代わりに2-シアノメチルベンズイミダゾールを用いる以外は実施例4の手順を繰り返すことにより、式

【0077】

【化20】



30

【0078】

で表される染料を34.3g得た。この染料も同様にポリエステル繊維を優れた光堅牢度で黄色色合いに染める。

【0079】

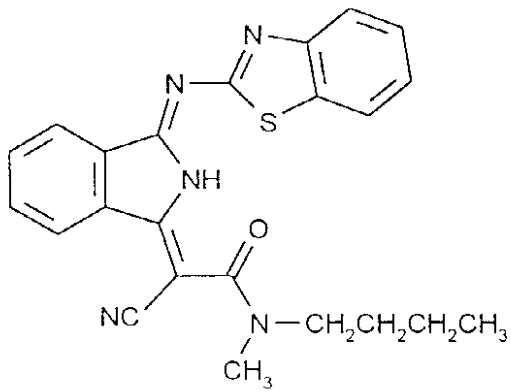
実施例6：

実施例3で得た物質28.2g(0.1モル)、2-アミノベンゾチアゾール17g(0.11モル)、氷酢酸6mlおよびn-ブタノール150mlを7時間還流させた。室温に冷却した後、沈澱してきた染料を濾別し、メタノールそして水で洗浄することにより、下記の式

【0080】

【化21】

40



10

【0081】

で表される染料を26.7g得た。この染料も同様にポリエステル繊維を優れた堅牢特性で緑がかった黄色色合いに染める。

【0082】

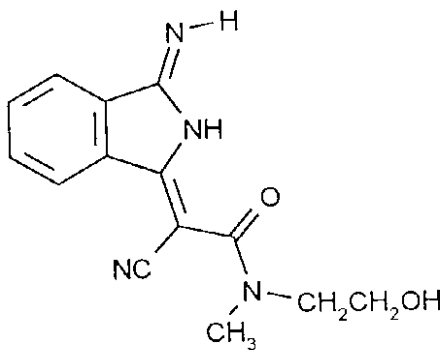
実施例7：

メチルプロチルアミンの代わりに(2-ヒドロキシエチル)ーメチルアミンを用いる以外は実施例3の手順を繰り返すことにより、式

【0083】

【化22】

20



30

【0084】

で表される生成物を匹敵する収率で得た。

【0085】

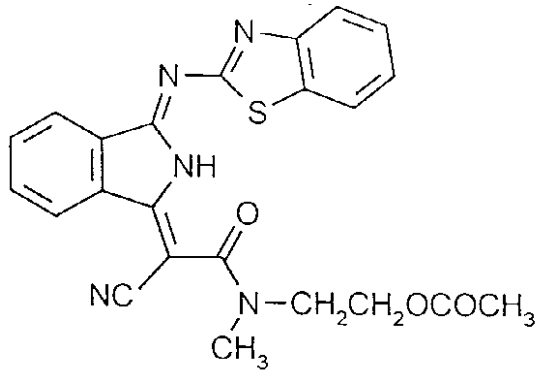
実施例8：

実施例7で得た生成物27g(0.1mol)を実施例6の手順で2-アミノベンゾチアゾールと反応させた後、その結果として生じた生成物を単離した。その乾燥させた物質を150mlの水酢酸と12mlの無水酢酸に入れて80℃で5時間加熱した。室温に冷却した後、水を少量添加することで沈澱を完結させ、その沈澱物を吸引濾別し、水で洗浄することにより、式

【0086】

【化23】

40



10

【0087】

で表される染料を19.3g得た。この染料は実施例6で得た染料のそれに類似した特性を示す。

【0088】

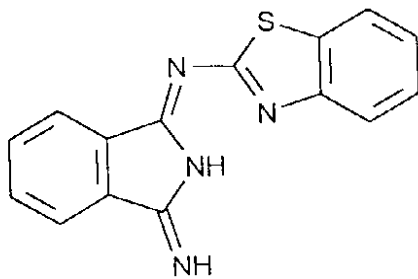
実施例9：

159.7g (1.1モル)のアミノイミノイソインドレニンと150.2g (1.0モル)の2-アミノベンゾチアゾールと750mlのメタノールを24時間還流させた。室温に冷却した後、沈澱してきた生成物を吸引濾別し、エタノールそして水で洗浄した。70℃で乾燥後、式：

20

【0089】

【化24】



30

【0090】

で表される生成物を226.9g (理論値の81.5%)得た。

【0091】

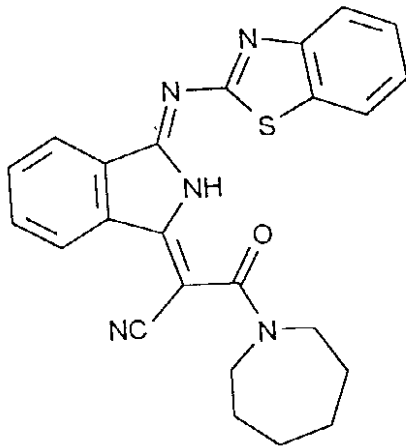
実施例10：

150mlのメチルグリコールに、攪拌しながら、実施例9で調製した化合物を27.8g (0.1モル)入れ、そしてシアノ酢酸メチルとヘキサメチレンイミンの反応生成物を16.7g (0.1モル)入れ、その結果として生じた混合物を110℃で10時間加熱した。単離することで下記の式：

【0092】

【化25】

40



10

【0093】

で表される染料を30.3 g得た。この染料もポリエステル繊維を実施例5で得た染料のそれに匹敵する堅牢特性で同様な色合いに染める。

【0094】

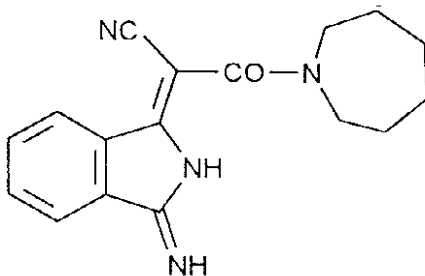
実施例11：

シアノアセトピペリジドをシアノ酢酸メチルとヘキサメチレンイミンの類似反応生成物で置き換える以外は実施例1の手順を繰り返すことにより、式：

20

【0095】

【化26】



30

【0096】

で表される生成物を匹敵する収率で得た。

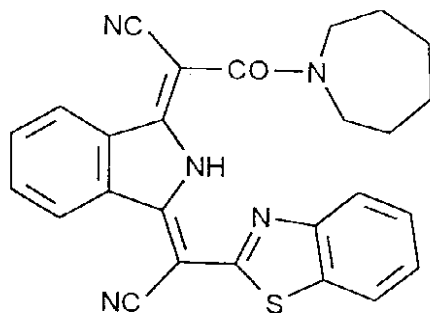
【0097】

実施例12：

実施例11で調製した化合物29.4 g (0.1 mol)、2-シアノメチル-ベンゾチアゾール17.4 g および氷酢酸150 mlを室温で2時間そして50℃で4時間攪拌した。その生成物を室温で吸引濾別し、メタノールそして水で洗浄した。このようにして、式

【0098】

【化27】



40

【0099】

で表される染料を34.7 g単離した。

50

【0100】

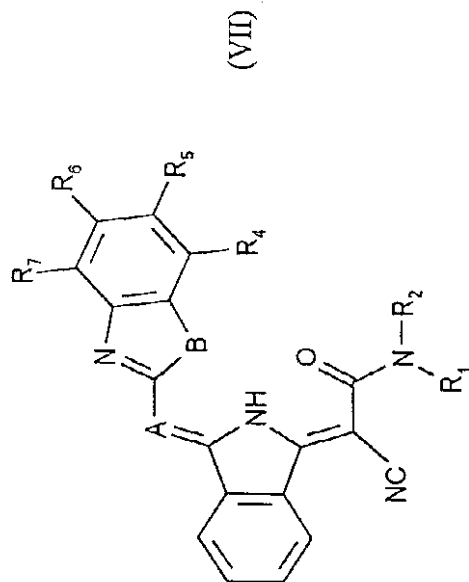
この染料はポリエステル繊維を蛍光黄色色合いに染める。

【0101】

以下の表に挙げる実施例の染料も同様に調製し、ここで、化合物VIIの置換基は表に示す意味を有する。

【0102】

【表1】



実施例	A	B	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	色合い
13	=C-CN	-S-	-CH ₂ CH ₃	-CH ₂ CH ₃	H	H	H	H	H	蛍光黄色
14	=C-CN	-S-	-CH ₂ CH ₃	-CH ₂ CH ₃	-OCH ₃	H	H	H	H	蛍光オレンジ色
15	-N-	-S-	-CH ₂ CH ₃	-CH ₂ CH ₃	H	H	H	H	H	緑色がかった黄色
16	-N-	-S-	-CH ₂ CH ₃	-CH ₂ CH ₃	-OCH ₃	H	H	H	H	黄色-オレンジ色
17	-N-	-O-	-CH ₂ CH ₃	-CH ₂ CH ₃	H	H	H	H	H	緑色がかった黄色
18	-N-	-O-	-CH ₂ CH ₃	-CH ₂ CH ₃	-CH ₃	H	H	H	H	緑色がかった黄色
19	=C-CN	-NH-	-CH ₂ CH ₃	-CH ₂ CH ₃	H	H	H	H	H	蛍光オレンジ色

【0103】

【表 2】

実施例	A	B	R ₁	R ₂	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	色合い
20	-N-	-NH-	-CH ₂ CH ₃	-CH ₂ CH ₃	H	H	H	H	緑色がかった黄色
21	=C-CN	-S-	-CH ₂ CH ₂ OCOCH ₃	-CH ₂ CH ₃	H	H	H	H	蛍光黄色
22	=C-CN	-NH-	-CH ₂ CH ₂ OCOCH ₃	-CH ₂ CH ₃	H	H	H	H	蛍光黄色
23	-N-	-S-	-CH ₂ CH ₂ OCOCH ₃	-CH ₂ CH ₃	H	H	H	H	緑色がかった黄色
24	-N-	-S-	-CH ₂ CH ₂ OCOCH ₃	-CH ₂ CH ₃	H	Cl	H	H	緑色がかった黄色
25	=C-CN	-S-	-CH ₂ CH ₂ OCOCH ₃	-CH ₃	H	H	H	H	蛍光黄色
26	=C-CN	-S-	-CH ₂ CH ₂ OCOCH ₃	-CH ₃	H	H	H	H	蛍光黄色
27	-N-	-S-	-CH ₂ CH ₂ OCOCH ₃	-CH ₃	H	H	H	-OCH ₃	黄色-オレンジ色
28	-N-	-S-	-CH ₂ CH ₂ OCOCH ₃	-CH ₃	H	-OCH ₃	H	H	黄色-オレンジ色
29	-N-	-S-	-CH ₂ CH ₂ OCOCH ₃	-CH ₃	H	Cl	H	H	緑色がかった黄色
30	=C-CN	-S-	-CH ₂ CH ₂ OCOCH ₃	-CH ₂ CH ₂ OCOCH ₃	H	H	H	H	蛍光黄色
31	-N-	-S-	-CH ₂ CH ₂ OCOCH ₃	-CH ₂ CH ₂ OCOCH ₃	H	H	H	H	緑色がかった黄色

【0104】

【表 3】

10

20

30

40

実施例	A	B	R ₁	R ₂	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	色合い
32	-N-	-S-	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	H	H	H	H	緑色がかった黄色
33	-N-	-NH-	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	H	H	H	H	緑色がかった黄色
34	-N-	-O-	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	H	H	H	H	緑色がかった黄色
35	-N-	-S-	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	H	-OCH ₃	H	H	黄色-オレンジ色
36	-N-	-S-	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	H	H	H	-OCH ₃	黄色-オレンジ色
37	-N-	-S-	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	H	-CH ₃	H	-CH ₃	黄色
38	=C-CN	-S-	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	H	H	-CH ₃	-CH ₃	黄色
39	=C-CN	-S-	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	H	-OCH ₂ CH ₃	H	H	蛍光オレンジ色
40	-N-	-S-	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	H	H	H	H	緑色がかった黄色
41	-N-	-S-	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	H	-OCH ₃	H	H	黄色
42	-N-	-O-	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	H	H	H	H	緑色がかった黄色
43	=C-CN	-S-	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	H	H	H	H	蛍光黄色
44	-N-	-NH-	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	H	H	H	H	緑色がかった黄色
45	-N-	-S-	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	H	H	H	H	緑色がかった黄色
46	-N-	-S-	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	H	-OCH ₃	H	H	黄色
47	-N-	-S-	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	H	Cl	H	H	緑色がかった黄色

【0105】

【表4】

10

20

30

40

実施例	A	B	R ₁	R ₂	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	色合い
48	-N-	-S-	-(CH ₂) ₇ CH ₃	H	H	H	H	H	緑色がかった黄色
49	-N-	-S-	-(CH ₂) ₉ CH ₃	H	H	H	H	H	緑色がかった黄色
50	=C-CN	-S-	benzyl	-CH ₃	H	H	H	H	緑色がかった黄色
51	=C-CN	-S-	cyclohexyl	-CH ₃	H	H	H	H	緑色がかった黄色

10

20

30

40

【0106】

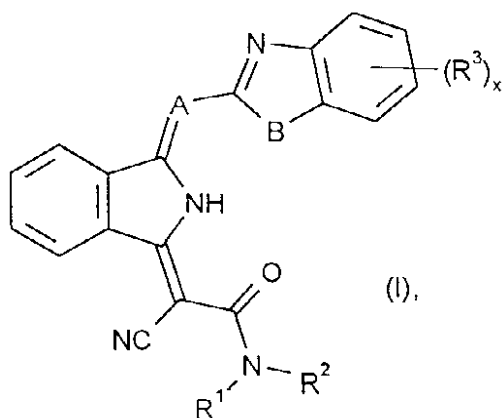
本発明の特徴および態様は以下の通りである。

【0107】

1. 式(I)

【0108】

【化28】



10

【0109】

[式中、

Aは、Nまたはシアノメチレン基を表し、

Bは、S、OまたはNHを表し、

R¹は、アルコキシ、アシルオキシ、ハロゲン、CN、アリールから成る群から選択される1つ以上の同一もしくは異なる置換基で置換されているか或は未置換でありそして／または酸素原子が1個以上割り込んでいるか或は割り込んでいないC原子数が1から12の飽和もしくは不飽和脂肪族基を表し、

20

R²は、水素またはアリールを表すか或はR¹で与えた意味の1つを取り、ここで、R¹とR²は同じか或は異なってもよく、或は

R¹とR²は、それらが結合しているN原子と一緒に、複素環式環を形成しており、

R³は、ハロゲン、特にCl、FおよびBrを表すか、或はC₁—C₄—アルキルを表すか、或はC原子数が1から4の飽和もしくは不飽和脂肪族アルコキシ基、特にC₁—C₄—アルコキシを表し、ここで、これはC₁—C₄—アルコキシ、CNまたはNO₂で置換されているか或は未置換であり、そして

xは、0から4の数を表す]

で表される化合物。

【0110】

30

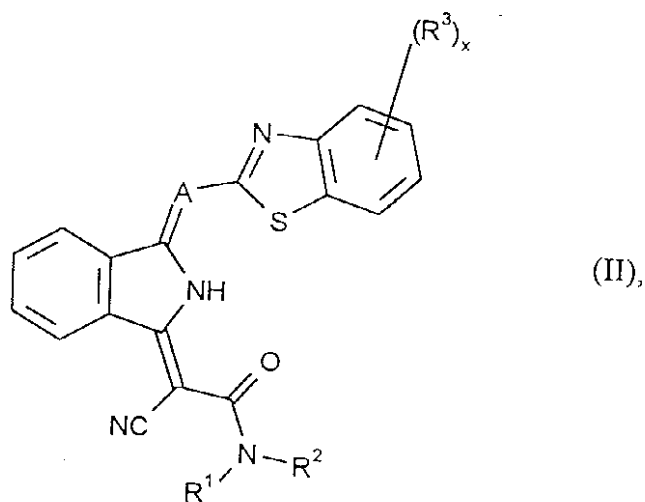
2. xが0または1を表す式(I)で表されるか或はその互変異性形態に相当する第1項記載の化合物。

【0111】

3. 式(II)

【0112】

【化29】



40

50

【0113】

〔式中、

A、 R^1-R^3 およびxが第1項で与えた意味を有する〕

で表されるか或はその互変異性形態に相当する第1項記載の化合物。

【0114】

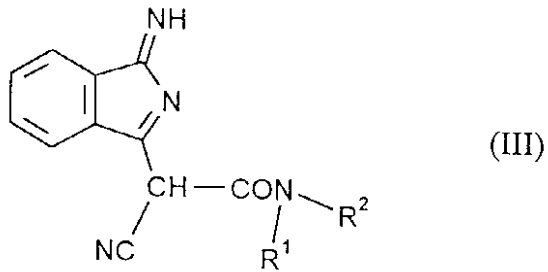
4. R^3 が塩素、メチル、メトキシまたはエトキシを表す式(I)で表されるか或はその互変異性形態に相当する第1項記載の化合物。

【0115】

5. 第1項記載の化合物を製造する方法であって、式(III)

【0116】

【化30】

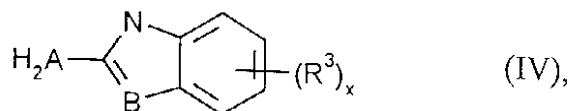


【0117】

で表される化合物を式(IV)

【0118】

【化31】

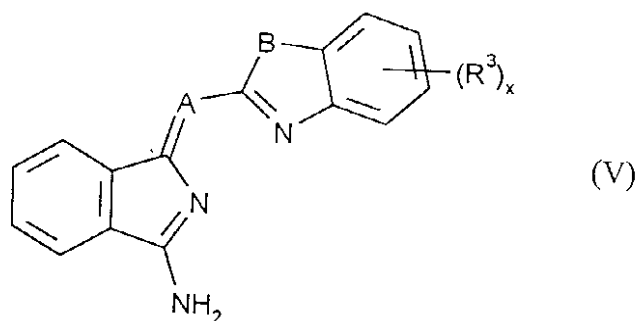


【0119】

で表される化合物と一緒に縮合させるか或は式(V)

【0120】

【化32】

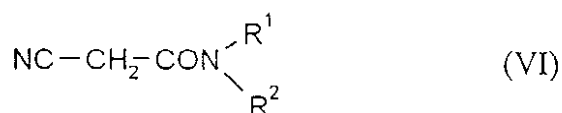


【0121】

で表されるアミノイソインドレニンを式(VI)

【0122】

【化33】



【0123】

で表されるシアノアセトアミドと一緒に縮合させることで式(I)

10

20

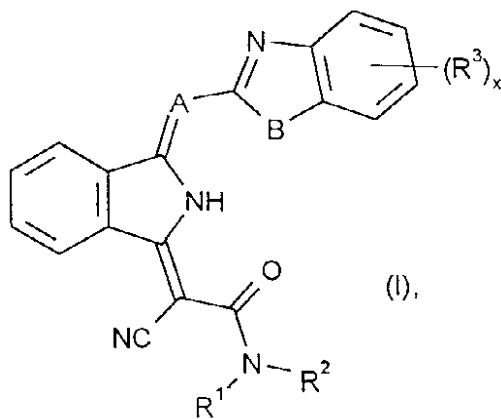
30

40

50

【0124】

【化34】



10

【0125】

[式中、

Aは、Nまたはシアノメチレン基を表し、

Bは、S、OまたはNHを表し、

R¹は、アルコキシ、アシルオキシ、ハロゲン、CN、アリールから成る群から選択される1つ以上の同一もしくは異なる置換基で置換されているか或は未置換でありそして／または酸素原子が1個以上割り込んでいるか或は割り込んでいないC原子数が1から12の飽和もしくは不飽和脂肪族基を表し、

20

R²は、水素またはアリールを表すか或はR¹で与えた意味の1つを取り、ここで、R¹とR²は同じか或は異なってもよく、或は

R¹とR²は、それらが結合しているN原子と一緒に、複素環式環を形成しており、

R³は、ハロゲン、特にCl、FおよびBrを表すか、或はC₁–C₄–アルキルを表すか、或はC原子数が1から4の飽和もしくは不飽和脂肪族アルコキシ基、特にC₁–C₄–アルコキシを表し、ここで、これはC₁–C₄–アルコキシ、CNまたはNO₂で置換されているか或は未置換であり、そして

xは、0から4の数を表す]

30

で表される化合物を生じさせる方法。

【0126】

6. 完全に合成か或は半合成の高分子量材料を染色または印刷する方法であって、第1項記載の化合物を用いる方法。

【0127】

7. 自動車用カバー生地を染色または印刷する第6項記載の方法。

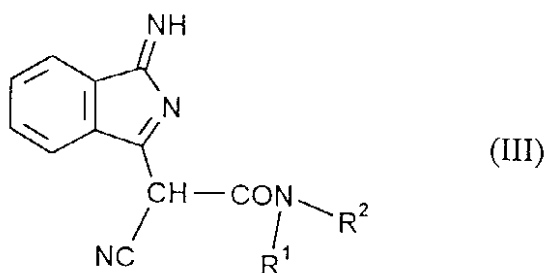
【0128】

8. 式(I I I)

【0129】

【化35】

40



【0130】

[式中、

50

R^1 は、アルコキシ、アシルオキシ、ハロゲン、CN、アリールから成る群から選択される1つ以上の同一もしくは異なる置換基で置換されているか或は未置換でありそして／または酸素原子が1個以上割り込んでいるか或は割り込んでいないC原子数が1から12の飽和もしくは不飽和脂肪族基を表し、

R^2 は、アリールを表すか或は R^1 で与えた意味の1つを取り、ここで、 R^1 と R^2 は同じか或は異なっているとしてもよく、或は

R^1 と R^2 は、それらが結合しているN原子と一緒にあって、複素環式環を形成している]で表される化合物。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
<i>C 0 7 D 417/06</i>	<i>(2006.01)</i>	C 0 7 D 417/06	
<i>C 0 7 D 417/12</i>	<i>(2006.01)</i>	C 0 7 D 417/12	
<i>D 0 6 P 1/16</i>	<i>(2006.01)</i>	D 0 6 P 1/16	Z
<i>D 0 6 P 3/54</i>	<i>(2006.01)</i>	D 0 6 P 3/54	Z

審査官 櫛引 智子

(56)参考文献 米国特許第03646033 (US, A)
特開平08-003467 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C09B 57/04
CAplus(STN)
REGISTRY(STN)