201942256

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 201942256 A

(43)公開日： 中華民國 108 (2019) 年 11 月 01 日

(21)申請案號：108110603 (22)申請日： 中華民國 108 (2019) 年 03 月 27 日

(51)Int. Cl.： *C09B45/26 (2006.01)* *C25D11/24 (2006.01)*

(30)優先權：2018/03/27 日本 2018-059352

(71)申請人：日商保土谷化學工業股份有限公司 (日本) HODOGAYA CHEMICAL CO., LTD. (JP)
日本

(72)發明人：吉田哲也 YOSHIDA, TETSUYA (JP) ；村上智耶 MURAKAMI, TOMOYA (JP) ；永山力丸 NAGAYAMA, RIKIMARU (JP) ；関根和彦 SEKINE, KAZUHIKO (JP) ；阿部勝美 ABE, KATSUMI (JP)

(74)代理人：陳長文

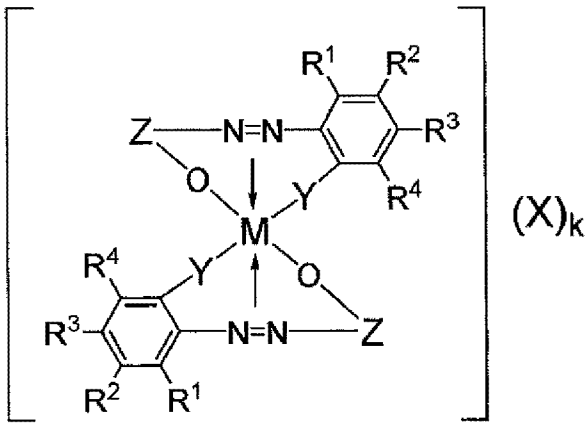
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：9 項 圖式數：0 共 54 頁

(54)名稱

錯鹽化合物、染料組合物、陽極氧化鋁用著色劑及著色方法、以及該化合物之製造方法

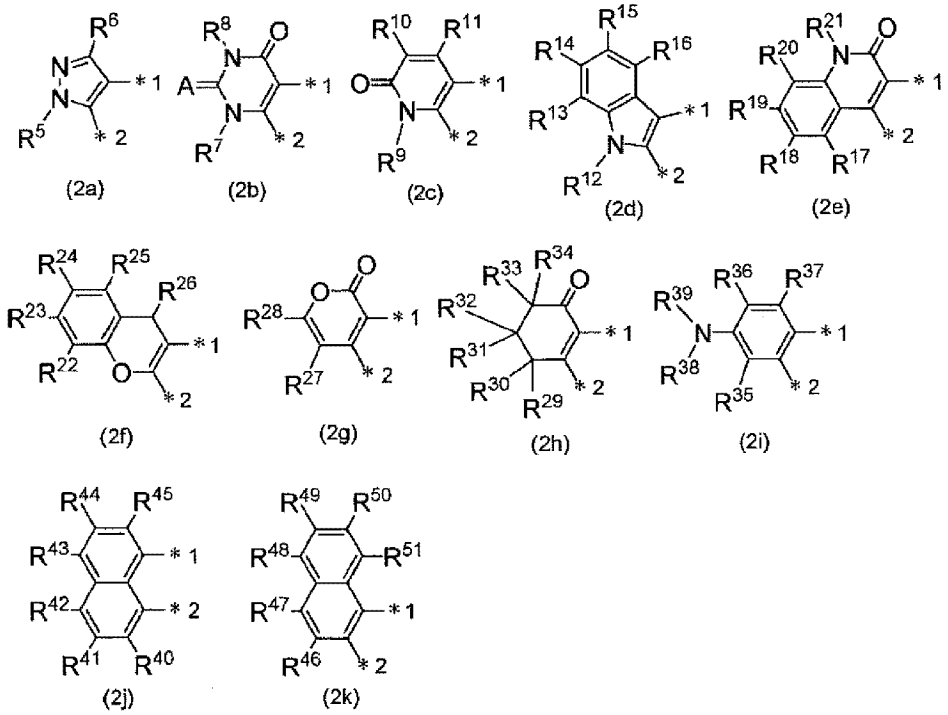
(57)摘要

本發明係關於一種下述通式(1)所示之化合物，



(1)

[式(1)中，R^1 ～ R^4 分別獨立地表示-H、$-SO_3^-$、$-NO_2$ 等，R^1 ～ R^4 亦可相鄰之基彼此相互鍵結而形成環，M 表示 Cr 原子等，X 表示非顯色陽離子，k 表示 1 ～ 8 之整數，Y 表示-O-等，Z 表示下述通式(2a)～(2k)所示之基]，



[式中，R^5 ～ R^{47} 分別獨立地表示-H、-CN、-COOH、亦可具有取代基之碳原子數 1 ～ 20 之直鏈狀或支鏈狀之烷基、亦可具有取代基之碳原子數 6 ～ 30 之芳香族烴基等，R^{48} ～ R^{51} 分別獨立地表示-H、或-SO_3^-，A 表示氧原子等，＊1 表示與氮原子之鍵結鍵，＊2 表示與氧原子之鍵結鍵]。

【發明說明書】

【中文發明名稱】

錯鹽化合物、染料組合物、陽極氧化鋁用著色劑及著色方法、以及該化合物之製造方法

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種錯鹽化合物、含有該化合物之染料組合物、包含該染料組合物之陽極氧化鋁用著色劑及使用該染料組合物之陽極氧化鋁之著色方法、以及該化合物之製造方法。

【先前技術】

【0002】 先前，作為對鋁(亦包括鋁氧化物或鋁合金等)表面之著色方法，於包含水及適當之酸之電解液中以鋁為陽極進行通電，進行使鋁表面成為多孔質之氧化鋁層(氧化皮膜、通稱氧化鋁膜)之處理(以下，簡稱為陽極氧化或陽極氧化處理、氧化鋁膜處理等)後，使用：利用無機化合物、或金屬化合物進行之電解著色法；將無機染料、有機染料(偶氮染料、染料分子與金屬原子等之錯鹽化合物染料、酸性染料、直接染料等)用作著色劑之染色法(參照專利文獻1～14)。

【0003】 將染料用於著色劑者存在耐光性較差之問題，為了提昇著色鋁之耐光性等，而開發有各種錯鹽化合物之染料，但其等之顏色大多為黑色或灰色(例如專利文獻1～6等)，為了應對近年來各種各樣之著色鋁需求，而開發有能夠應對各種顏色之染料之染色方法(例如專利文獻7～10等)。又，用於提昇使用有機染料之情形時之耐光性之添加劑之開發亦正在推進(例如參照專利文獻8等)。

【0004】 另一方面，亦開發有不使用通常之染料而藉由使用包含有

機酸或無機酸之電解液並改變陽極氧化之電壓條件來將陽極氧化鋁著色為藍、綠、黃、紅等顏色的方法(專利文獻11～13等)，但顏色之種類存在限制。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0005】 [專利文獻1]日本專利特開昭55-60562號公報

[專利文獻2]日本專利特開昭55-97492號公報

[專利文獻3]日本專利特開平9-302256號公報

[專利文獻4]日本專利特開昭60-235867號公報

[專利文獻5]日本專利特開平6-93195號公報

[專利文獻6]日本專利特表2002-522617號公報

[專利文獻7]日本專利特表2013-506053號公報

[專利文獻8]日本專利特開2009-91622號公報

[專利文獻9]日本專利特表2003-504426號公報

[專利文獻10]日本專利特開2000-290524號公報

[專利文獻11]日本專利特開昭59-6397號公報

[專利文獻12]日本專利特開平10-158890號公報

[專利文獻13]日本專利特開2000-96293號公報

[專利文獻14]日本專利特開2016-216803號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

【0006】 於著色鋁市場，例如橙色系染料由於淡色且可賦予金色系之色相故而有用，但氧化鋁膜染料通常有淡色較濃色更容易褪色之傾向，

先前之橙色系染料於以淡色進行染色時無法充分確保其耐光性。又，就顏色之穩定性(無色差、褪色性)之方面而言，要求使用單色染料顯色成期望之顏色之著色劑。鑒於上述情況，期望顯色成橙色系之顏色之單色染料且具有較高之耐光性之陽極氧化鋁用染料。

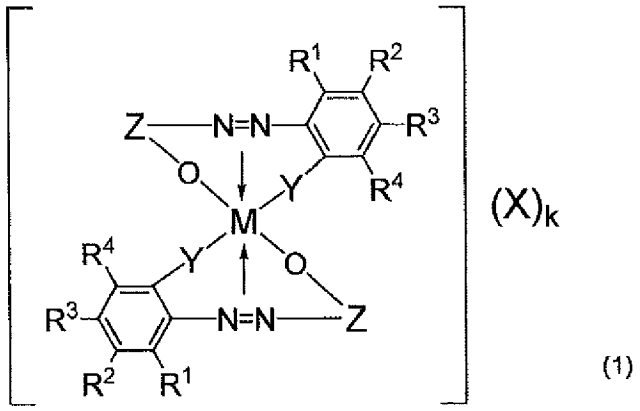
【0007】 本發明之一態樣之目的在於提供一種能夠於鋁、鋁氧化物或鋁合金之表面形成耐光性優異且以單色呈現橙色系之顏色之陽極氧化皮膜的新穎結構之錯鹽化合物。本發明之另一態樣之目的在於提供一種含有上述錯鹽化合物之染料組合物、使用該染料組合物之陽極氧化鋁用著色劑及著色方法、以及上述錯鹽化合物之製造方法。

[解決問題之技術手段]

【0008】 為了解決上述問題，發明人等對鋁陽極氧化用之色素(染料)進行了努力研究，結果發現藉由將具有特定之結構之錯鹽化合物(偶氮染料)用作陽極氧化鋁用著色劑，能夠於陽極氧化鋁上形成以單色之染料著色成黃、橙、紅、桃、茶色、青銅等橙色系之色系且耐光性優異之皮膜。即，本發明係關於以下之各發明。

【0009】 [1]一種化合物，其係由下述通式(1)所示。

[化1]



(1)

[式(1)中，

R^1～R^4分別獨立地表示-H、$-SO_3^-$、$-NO_2$、-NO、-CN、-OH、$-COO^-$、-COOH、-SH、

亦可具有取代基之碳原子數0～20之胺基、

亦可具有取代基之碳原子數0～20之磺醯基、

亦可具有取代基之碳原子數1～20之直鏈狀或支鏈狀之烷基、

亦可具有取代基之碳原子數3～20之環烷基、

亦可具有取代基之碳原子數1～20之直鏈狀或支鏈狀之烷氧基、

亦可具有取代基之碳原子數3～20之環烷氧基、

亦可具有取代基之碳原子數2～20之直鏈狀或支鏈狀之烯基、

亦可具有取代基之碳原子數1～20之醯基、

亦可具有取代基之碳原子數6～30之芳香族烴基、或

亦可具有取代基之成環原子數5～30之雜環基，

R^1～R^4亦可相鄰之基彼此相互鍵結而形成環，

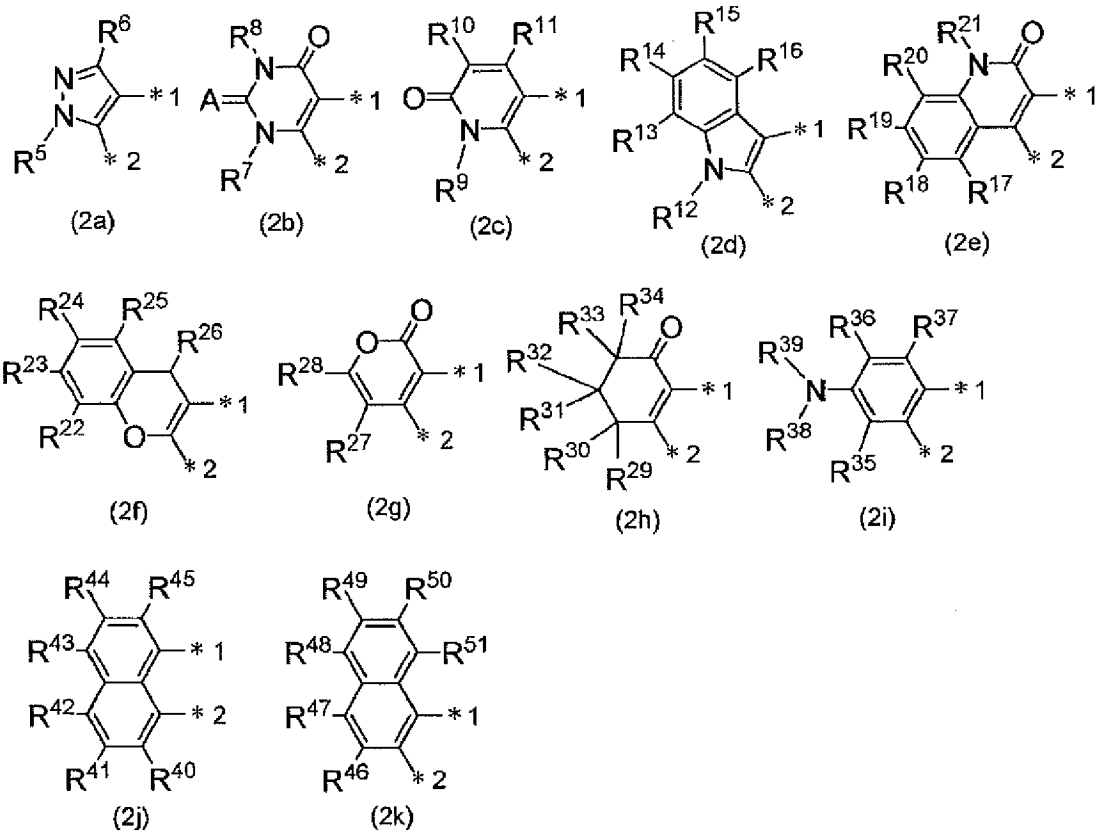
M表示Cr、Fe、Co、Si或Al原子，

X表示非顯色陽離子，k表示1～8之整數，

Y表示-O-或-O-(C=O)-，

Z表示下述式通式(2a)～(2k)所示之基]，

[化2]



[式中，

R^5～R^{47}分別獨立地表示-H、$-SO_3^-$、$-NO_2$、-NO、-CN、-OH、$-COO^-$、-COOH、-SH、

亦可具有取代基之碳原子數0～20之胺基、

亦可具有取代基之碳原子數0～20之磺醯基、

亦可具有取代基之碳原子數1～20之直鏈狀或支鏈狀之烷基、

亦可具有取代基之碳原子數3～20之環烷基、

亦可具有取代基之碳原子數1～20之直鏈狀或支鏈狀之烷氧基、

亦可具有取代基之碳原子數3～20之環烷氧基、

亦可具有取代基之碳原子數2～20之直鏈狀或支鏈狀之烯基、

亦可具有取代基之碳原子數1～20之醯基、

亦可具有取代基之碳原子數6～30之芳香族烴基、或

亦可具有取代基之成環原子數5～30之雜環基，

R^{48}～R^{51}分別獨立地表示-H、或-SO_3^-，

R^{10}及R^{11}、R^{12}～R^{16}、R^{17}～R^{21}、R^{22}～R^{26}、R^{27}及R^{28}、R^{29}～R^{34}、R^{35}～R^{39}、R^{40}～R^{45}、以及R^{46}及R^{47}亦可相鄰之基彼此相互鍵結而形成環，

A表示氧原子、或硫原子，

＊1表示與氮原子之鍵結鍵，＊2表示與氧原子之鍵結鍵]

[2]如[1]之化合物，其中

於通式(1)中，R^1～R^4分別獨立地為-H、-SO_3^-、-NO_2、

亦可具有取代基之碳原子數0～10之胺基、

亦可具有取代基之碳原子數1～10之直鏈狀或支鏈狀之烷基、

亦可具有取代基之碳原子數2～10之直鏈狀或支鏈狀之烯基、或

亦可具有取代基之碳原子數1～10之醯基。

[3]如[1]或[2]之化合物，其中

於通式(2a)～(2k)中，

R^5為亦可具有取代基之碳原子數1～10之直鏈狀或支鏈狀之烷基、或亦可具有取代基之碳原子數6～20之芳香族烴基，R^6為-COO^-、-COOH、亦可具有取代基之碳原子數1～10之直鏈狀或支鏈狀之烷基、或亦可具有取代基之碳原子數1～10之醯基，

R^7或R^8分別獨立地為-H、亦可具有取代基之碳原子數1～10之直鏈狀或支鏈狀之烷基、或亦可具有取代基之碳原子數6～20之芳香族烴基，

R^9～R^{11}分別獨立地為-H、-CN、亦可具有取代基之碳原子數1～10之直鏈狀或支鏈狀之烷基、或亦可具有取代基之碳原子數6～20之芳香族

烴基，

R^{12}～R^{16}分別獨立地為-H、亦可具有取代基之碳原子數1～10之直鏈狀或支鏈狀之烷基、或亦可具有取代基之碳原子數6～20之芳香族烴基，

R^{17}～R^{21}分別獨立地為-H、亦可具有取代基之碳原子數1～10之直鏈狀或支鏈狀之烷基、或亦可具有取代基之碳原子數6～20之芳香族烴基，

R^{22}～R^{26}分別獨立地為-H、亦可具有取代基之碳原子數0～20之胺基、或亦可具有取代基之碳原子數1～10之直鏈狀或支鏈狀之烷基，

R^{27}及R^{28}分別獨立地為-H、亦可具有取代基之碳原子數1～10之直鏈狀或支鏈狀之烷基、或亦可具有取代基之碳原子數2～20之直鏈狀或支鏈狀之烯基，

R^{29}～R^{34}分別獨立地為-H或亦可具有取代基之碳原子數1～10之直鏈狀或支鏈狀之烷基，

R^{35}～R^{39}分別獨立地為-H或亦可具有取代基之碳原子數1～10之直鏈狀或支鏈狀之烷基，

R^{40}～R^{42}及R^{48}～R^{49}中之任一個或兩個為$-SO_3^-$或$-COO^-$，R^{47}為亦可具有取代基之碳原子數0～10之胺基，R^{50}～R^{55}中之任一個或兩個為$-SO_3^-$或$-COO^-$。

[4]如[1]至[3]中任一項之化合物，其中Z為上述式(2a)、(2b)或(2c)所示之基。

[5]一種染料組合物，其含有如[1]至[4]中任一項之化合物。

[6]一種陽極氧化鋁用著色劑，其含有如[5]之染料組合物。

[7]一種陽極氧化鋁、陽極氧化鋁氧化物或陽極氧化鋁合金之著色方法，其特徵在於使用含有如[1]至[4]中任一項中之化合物0.02～10質量%

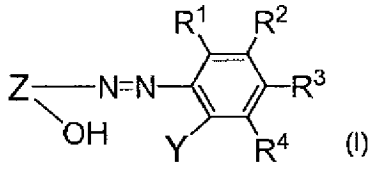
之染料組合物。

[8]一種製造方法，

其係如[1]至[4]中任一項之化合物之製造方法，且

具備使下述通式(I)：

[化3]



(I)

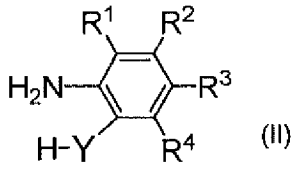
[式(I)中，R^1～R^4、Y及Z表示與上述定義相同之意義]

所示之化合物與含有Cr、Fe、Co、Si或Al原子之化合物進行反應而獲得通式(1)所示之化合物之步驟。

[8]如[7]之製造方法，其中

通式(I)所示之化合物係藉由使下述式(II)：

[化4]



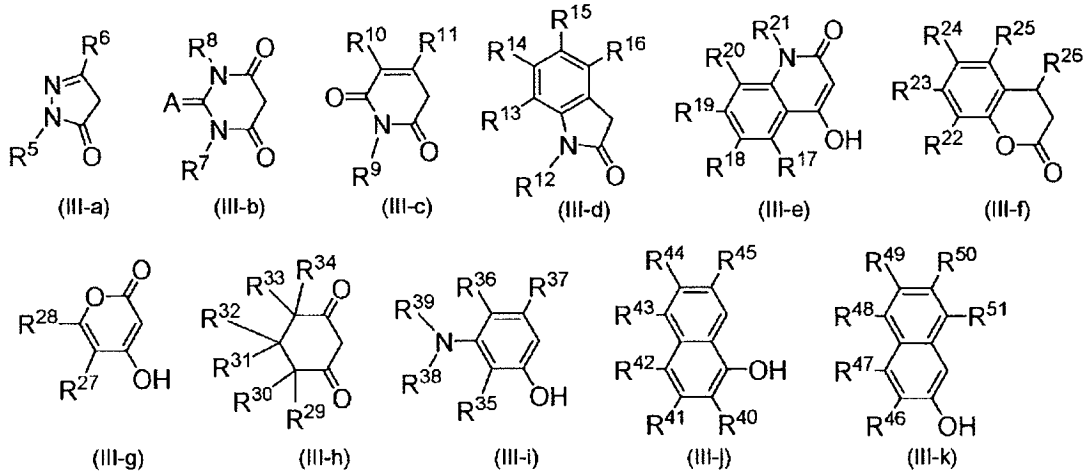
(II)

[式(II)中，R^1～R^4、及Y表示與上述定義相同之意義]

所示之化合物及/或其鹽進行重氮化所獲得之重氮化物與偶合成分之重氮偶合反應所獲得者，且

偶合成分係下述通式(III-a)～(III-k)：

[化5]



[式中，R^5～R^{55}及A表示與上述定義相同之意義]

中任一者所示之化合物及/或其鹽。

[發明之效果]

【0010】 根據本發明，能夠提供一種可於鋁、鋁氧化物或鋁合金之表面形成耐光性優異且以單色呈現橙色系之顏色之陽極氧化皮膜的新穎結構之錯鹽化合物。根據含有本發明之化合物之染料組合物，可獲得能夠形成耐光性優異之呈現黃、橙、紅、桃、茶色、青銅等橙色系之單色之著色皮膜的陽極氧化鋁用著色劑。又，藉由使用該著色劑，能夠獲得著色為黃、橙、紅、桃、茶色、青銅等橙色系之耐光性優異之陽極氧化鋁皮膜。根據含有本發明之化合物之染料組合物，能夠形成除耐光性以外耐熱性亦優異之陽極氧化鋁皮膜。

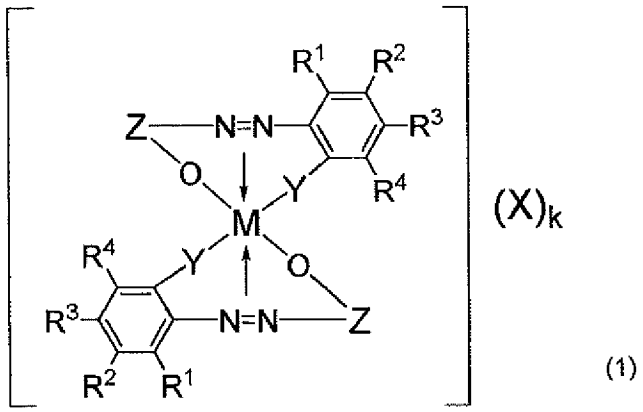
【實施方式】

【0011】 以下，對本發明之實施形態進行詳細說明。再者，本發明並不限定於以下之實施形態，可於其主旨之範圍內實施各種變化。通式(1)所示之化合物中之方括弧[]內之部分係陰離子，與通式(1)中X所示之非顯色陽離子形成錯合物。

【0012】 本實施形態之化合物係下述通式(1)所示之化合物(以下亦

稱作「化合物(1)」)。

[化6]



(1)

R^1～R^4分別獨立地表示-H、$-SO_3^-$、$-NO_2$、-NO、-CN、-OH、$-COO^-$、-COOH、-SH、亦可具有取代基之碳原子數0～20之胺基、亦可具有取代基之碳原子數0～20之磺醯基、亦可具有取代基之碳原子數1～20之直鏈狀或支鏈狀之烷基、亦可具有取代基之碳原子數3～20之環烷基、亦可具有取代基之碳原子數1～20之直鏈狀或支鏈狀之烷氧基、亦可具有取代基之碳原子數3～20之環烷氧基、亦可具有取代基之碳原子數2～20之直鏈狀或支鏈狀之烯基、亦可具有取代基之碳原子數1～20之醯基、亦可具有取代基之碳原子數6～30之芳香族烴基、或亦可具有取代基之成環原子數5～30之雜環基，R^1～R^4亦可相鄰之基彼此相互鍵結而形成環，M表示Cr、Fe、Co、Si或Al原子，X表示非顯色陽離子，k表示1～8之整數，Y表示-O-或-O-(C=O)-，Z表示下述通式(2a)～(2k)所示之基。

【0013】 以下，具體地對化合物(1)進行說明，但本發明並不限定於該等。陰離子部可為通式(1)之範圍之1種結構，亦可為互不相同之複數種結構，較佳為1種結構。即，複數個存在之R^1～R^{55}及Y可分別為相同種類亦可為不同種類。又，非顯色陽離子部可為1種亦可為複數種混合而成

者，較佳為1種。於k為2～8之情形時，複數個存在之X可為相同種類亦可為不同種類。

【0014】 於通式(1)中，作為R^1～R^4所示之「亦可具有取代基之碳原子數0～20之胺基」，例如，可列舉未經取代之胺基(-NH_2)、一取代胺基、二取代胺基等。一取代胺基或二取代胺基中之碳原子數例如為1～20，可為1～10，可為2～6。亦可具有取代基之碳原子數0～20之胺基亦可為經由-NH-而鍵結有下述碳原子數6～30之芳香族烴基、或成環原子數5～30之雜環基之基。作為一取代胺基，可列舉乙基胺基、乙醯胺基、苯基胺基等。作為二取代胺基，可列舉二乙基胺基、苯基胺基、二苯基胺基、乙醯基苯基胺基等。一取代胺基亦可為-NHCO-R所示之基。取代基R例如可為烷基、或芳基。

【0015】 於通式(1)中，R^1～R^4所示之「碳原子數0～20之亦可具有取代基之磺醯基」係指具有-SO_2-R^{100}(或-S(=O)$_2$-R^{100})所示之取代基R^{100}之磺醯基。取代基R^{100}可為包含碳原子之基，亦可為不含碳原子之基。於取代基R^{100}為包含碳原子之基之情形時，取代基R^{100}之碳原子數為1～20，可為1～10，可為1～7。作為碳原子數0～20之亦可具有取代基之磺醯基之具體例，例如可列舉磺醯胺基(-S(=O)$_2$-NH_2)、甲磺醯基、甲苯磺醯基。

【0016】 於通式(1)中，作為R^1～R^4所示之「亦可具有取代基之碳原子數1～20之直鏈狀或支鏈狀之烷基」中之「碳原子數1～20之直鏈狀或支鏈狀之烷基」，具體而言可列舉：甲基、乙基、正丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基等直鏈狀之烷基；異丙基、異丁基、第二丁基、第三丁基、異辛基、第三辛基等支鏈狀之烷基。

【0017】 於通式(1)中，作為R^1～R^4所示之「亦可具有取代基之碳原子數3～20之環烷基」中之「碳原子數3～20之環烷基」，具體而言可列舉環丙基、環丁基、環戊基、環己基、環庚基、環辛基、環癸基、環十二烷基等。

【0018】 於通式(1)中，作為R^1～R^4所示之「亦可具有取代基之碳原子數1～20之直鏈狀或支鏈狀之烷氧基」中之「碳原子數1～20之直鏈狀或支鏈狀之烷氧基」，具體而言可列舉：甲氧基、乙氧基、丙氧基、正丁氧基、正戊氧基、正己氧基、庚氧基、辛氧基、壬氧基、癸氧基等直鏈狀之烷氧基；異丙氧基、異丁氧基、第二丁氧基、第三丁氧基、異辛氧基、第三辛氧基等支鏈狀之烷氧基。

【0019】 於通式(1)中，作為R^1～R^4所示之「亦可具有取代基之碳原子數3～20之環烷氧基」中之「碳原子數3～20之環烷氧基」，具體而言可列舉環丙氧基、環丁氧基、環戊氧基、環己氧基等。

【0020】 於通式(1)中，作為R^1～R^4所示之「亦可具有取代基之碳原子數2～20之直鏈狀或支鏈狀之烯基」中之「碳原子數2～20之直鏈狀或支鏈狀之烯基」，具體而言可列舉乙烯基、烯丙基、異丙烯基、2-丁烯基、1-己烯基、或該等烯基鍵結複數個而成之直鏈狀或支鏈狀之基。

【0021】 於通式(1)中，R^1～R^4所示之「亦可具有取代基之碳原子數1～20之醯基」係-C=O-R^{101}所示之基。取代基R^{101}可為包含碳原子之基，亦可為不含碳原子之基。於取代基R^{101}為包含碳原子之基之情形時，取代基R^{101}之碳原子數例如可為1～20，可為1～10。亦可具有取代基之碳原子數1～20之醯基亦可為經由醯基而鍵結有下述碳原子數6～30之芳香族烴基、或成環原子數5～30之雜環基之基。作為取代基R^{101}，例如可列舉-

H、-CH_3、-$CH_2CH_2CH_3$、-$CH{=}CH_2$、-C_6H_5(-Ph)。作為「亦可具有取代基之碳原子數1～20之醯基」中之「碳原子數1～20之醯基」，具體而言可列舉甲醯基、乙醯基、丙醯基、丙烯醯基、苯甲醯基等。

【0022】 於通式(1)中，作為R^1～R^4所示之「亦可具有取代基之碳原子數6～30之芳香族烴基」中之「碳原子數6～30之芳香族烴基」，具體而言可列舉苯基、萘基、聯苯基、蒽基、菲基、芘基、聯三苯基、茚基、茀基等。本說明書中之「芳香族烴基」係指芳香族烴基及縮合多環芳香族基，該等之中，較佳為苯基或萘基。

【0023】 於通式(1)中，作為R^1～R^4所示之「亦可具有取代基之成環原子數5～30之雜環基」中之「成環原子數5～30之雜環基」，具體而言可列舉吡啶基、嘧啶基、三嗪基、吡咯基、咪唑基、吡唑基、三唑基、喹啉基、異喹啉基、萘啶基、吲哚基、苯并咪唑基、咔唑基、咔啉基、吖啶基、啡啉基、乙內醯脲基、呋喃基、苯并呋喃基、二苯并呋喃基、噻吩基、苯并噻吩基、二苯并噻吩基、噁唑基、苯并噁唑基、噻唑基、苯并噻唑基等。

【0024】 作為通式(1)中R^1～R^4所示之「具有取代基之碳原子數0～20之胺基」、「具有取代基之碳原子數0～20之磺醯基」、「具有取代基之碳原子數1～20之直鏈狀或支鏈狀之烷基」、「具有取代基之碳原子數3～20之環烷基」、「具有取代基之碳原子數1～20之直鏈狀或支鏈狀之烷氧基」、「具有取代基之碳原子數3～20之環烷氧基」、「具有取代基之碳原子數2～20之直鏈狀或支鏈狀之烯基」、「具有取代基之碳原子數1～20之醯基」、「具有取代基之碳原子數6～30之芳香族烴基」或「具有取代基之成環原子數5～30之雜環基」中之「取代基」，具體而言可列舉：-SO_3^-、硝

基(-NO_2)、亞硝基(-NO)、氰基(-CN)、羥基(-OH)、-COO^-、羧基(-COOH)、硫醇基(-SH)、

未經取代胺基；甲基胺基、二甲基胺基、二乙基胺基、乙基甲基胺基、甲基丙基胺基、二-第三丁基胺基、二苯基胺基等具有碳原子數1～17之直鏈狀或支鏈狀之烷基或碳原子數6～24之芳基之一取代或二取代胺基；

磺醯胺(-$S(=O)_2$-NH_2)基、甲磺醯基、甲苯磺醯基等具有磺醯基(-$S(=O)_2$-)之基；

甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、戊基、正己基、異己基、庚基、正辛基、第三辛基、異辛基、壬基、癸基等碳原子數1～17之直鏈狀或支鏈狀之烷基；

環丙基、環丁基、環戊基、環己基、環庚基、環辛基、環癸基、環十二烷基等碳原子數3～17之環烷基；

甲氧基、乙氧基、丙氧基、第三丁氧基、正戊氧基、正己氧基等碳原子數1～17之直鏈狀或支鏈狀之烷氧基；

環丙氧基、環丁氧基、環戊氧基、環己氧基等碳原子數3～17之環烷氧基；

乙烯基、1-丙烯基、烯丙基、1-丁烯基、2-丁烯基、1-戊烯基、1-己烯基、異丙烯基、異丁烯基、或該等烯基鍵結複數個而成之碳原子數2～19之直鏈狀或支鏈狀之烯基；

甲醯基、乙醯基、丙醯基、丙烯醯基、苯甲醯基等醯基；

苯基、萘基、蒽基、菲基、芘基、聯三苯基、茚基、茀基等碳原子數6～24之芳香族烴基；

吡啶基、嘧啶基、三嗪基、吡咯基、咪唑基、吡唑基、三唑基、吡咔基、嗒咔基、哌啶基、哌嗪基、喹啉基、異喹啉基、萘啶基、吲哚基、苯并咪唑基、咔唑基、咔啉基、吖啶基、啡啉基、啡啶基、乙內醯脲基、呋喃基、苯并呋喃基、二苯并呋喃基、吡喃基、香豆素基、異苯并呋喃基、吩 噁基、氧蒽基、吡喃基、噻吩基、噻喃基、苯并噻吩基、二苯并噻吩基、9-氧硫吩 噁基、噁唑基、苯并噁唑基、嗎啉基、噻唑基、苯并噻唑基等成環原子數5～24之雜環基；

環丙烯基、環丁烯基、環戊烯基、環己烯基、環庚烯基、(1,3-或1,4-)環己二烯基、1,5-環辛二烯基等碳原子數3～24之環狀烯烴基等。該等「取代基」可僅含有1個，亦可含有複數個，於含有複數個之情形時，可相同亦可不同。又，該等「取代基」亦可具有上述例示之取代基，進而，該等取代基彼此亦可經由單鍵、經取代或未經取代之亞甲基、氧原子或硫原子相互鍵結而形成環。

【0025】 於通式(1)中，R^1～R^4較佳為-H、$-SO_3^-$、$-NO_2$、亦可具有取代基之碳原子數0～10之胺基、亦可具有取代基之碳原子數1～10之直鏈狀或支鏈狀之烷基、亦可具有取代基之碳原子數2～10之直鏈狀或支鏈狀之烯基、或亦可具有取代基之碳原子數1～10之醯基，更佳為-H、$-SO_3^-$、$-NO_2$、甲基、乙烯基、或$-N(CH_3)_2$。

【0026】 於通式(1)中，R^1～R^4表示如上所述之取代基，但亦可相鄰之基彼此藉由單鍵、或經由氧原子之鍵(-O-)或經由硫原子之鍵(-S-)相互鍵結而形成環。例如，R^1～R^4亦可相鄰之基彼此相互鍵結而形成苯環，亦可R^1及R^2相互鍵結而形成苯環。

【0027】 於通式(1)中，「M」表示鉻原子(Cr)、鐵原子(Fe)、鈷原子

(Co)、矽原子(Si)或鋁原子(Al)，較佳為Cr原子或Co原子，更佳為Cr原子。

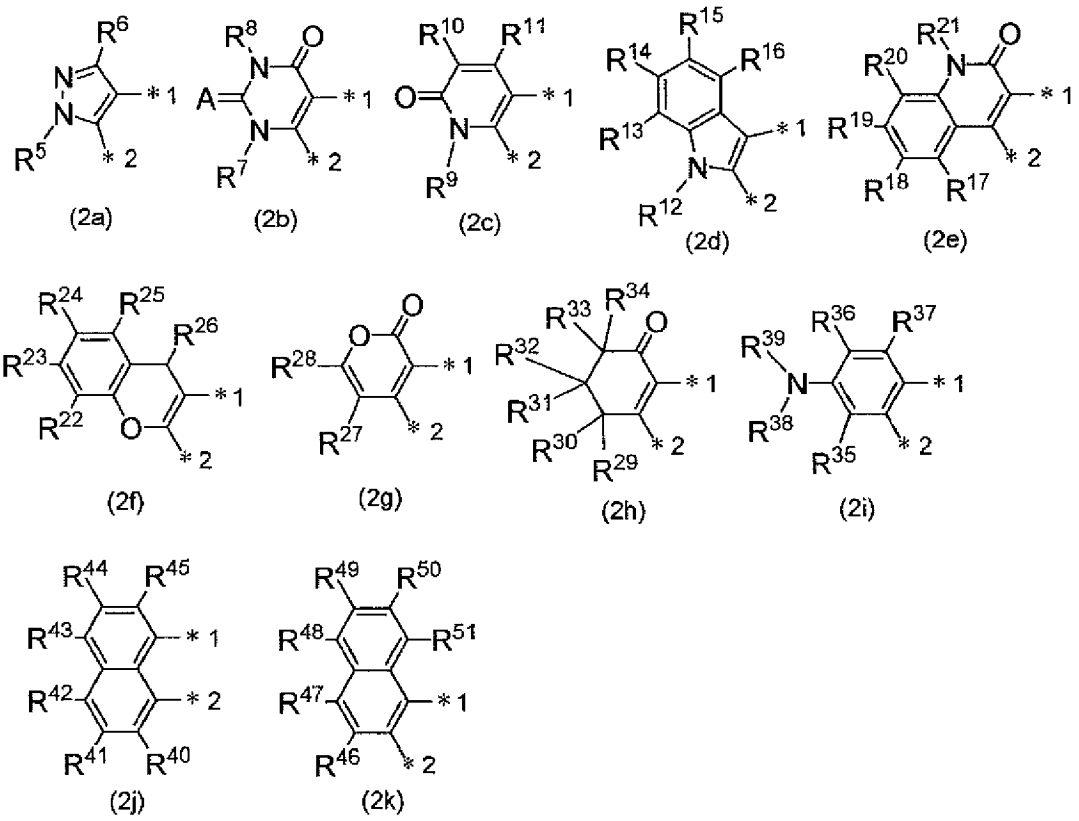
【0028】 於通式(1)中，「X」係非顯色陽離子，具體而言可列舉氫離子(H^+)、鋰離子(Li^+)、鈉離子(Na^+)、鉀離子(K^+)等鹼金屬離子、包含有機化合物之陽離子等。該等之中，更佳為鹼金屬離子，尤佳為K^+或Na^+。

【0029】 k表示非顯色陽離子「X」之數量，表示1～8之整數，較佳為3～7之整數。

【0030】 於通式(1)中，「Y」表示「-O-」或「-O-(C=O)-」，於表示「-O-(C=O)-」之情形時，較佳為如「M」及「M-O-(C=O)-」般進行鍵結。

【0031】 於通式(1)中，「Z」係下述通式(2a)～(2k)所示之2價之基。

[化7]



【0032】 式中，R^5～R^{47}分別獨立地表示-H、$-SO_3^-$、$-NO_2$、-NO、-CN、-OH、$-COO^-$、-COOH、-SH、碳原子數0～20之胺基、碳原子數0～20之磺醯基、碳原子數1～20之直鏈狀或支鏈狀之烷基、碳原子數3～20之環烷基、碳原子數1～20之直鏈狀或支鏈狀之烷氧基、碳原子數3～20之環烷氧基、碳原子數2～20之直鏈狀或支鏈狀之烯基、碳原子數1～20之醯基、碳原子數6～30之芳香族烴基、或成環原子數5～30之雜環基，R^1～R^{47}中之胺基、磺醯基、烷基、環烷基、烷氧基、環烷氧基、烯基、醯基、芳香族烴基、及雜環基可分別獨立地具有取代基，亦可不具有取代基。

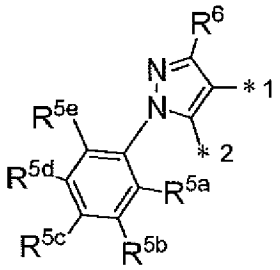
【0033】 R^{10}及R^{11}、R^{12}～R^{16}、R^{17}～R^{21}、R^{22}～R^{26}、R^{27}及R^{28}、R^{29}～R^{34}、R^{35}～R^{39}、R^{40}～R^{45}、以及R^{46}及R^{47}亦可相鄰之基彼此相互鍵結而形成環。

【0034】 R^5～R^{47}亦可分別獨立地為例如R^1～R^4中例示之基。

【0035】 R^{48}～R^{51}分別獨立地表示-H、或-SO_3^-。A表示氧原子、或硫原子。式中，＊1表示與氮原子之鍵結鍵，＊2表示與氧原子之鍵結鍵。

【0036】 於式(2a)中，R^6較佳為-COO^-、-COOH、亦可具有取代基之碳原子數1～10之直鏈狀或支鏈狀之烷基、或亦可具有取代基之碳原子數1～10之醯基，更佳為-COO-、-COOH或甲基。於式(2a)中，R^5較佳為亦可具有取代基之碳原子數1～10之直鏈狀或支鏈狀之烷基、或亦可具有取代基之碳原子數6～20之芳香族烴基。式(2a)所示之基亦可為例如下述式(2a')所示之基。

[化8]



(2a')

【0037】 式(2a')中，R^{5a}～R^{5e}表示與R^5～R^{47}中之定義相同之意義。R^{5a}～R^{5e}亦可相鄰之基彼此相互鍵結而形成環。R^{5a}～R^{5e}較佳為任一個或兩個為-SO_3^-、-NO_2、-SO_2NH_2、或亦可具有取代基之碳原子數1～10之直鏈狀或支鏈狀之烷基。

【0038】 於式(2b)中，R^7或R^8較佳為分別獨立地為-H、亦可具有取代基之碳原子數1～10之直鏈狀或支鏈狀之烷基、或亦可具有取代基之碳原子數6～20之芳香族烴基，R^7及R^8更佳為分別獨立地為-H、甲基或苯基。

【0039】 於式(2c)中，R^9～R^{11}較佳為分別獨立地為-H、-CN、亦可具有取代基之碳原子數1～10之直鏈狀或支鏈狀之烷基、或亦可具有取代

基之碳原子數6～20之芳香族烴基，更佳為R^9為乙基、R^{10}為-CN、R^{11}為甲基。

【0040】 於式(2d)中，R^{12}～R^{16}較佳為分別獨立地為-H、亦可具有取代基之碳原子數1～10之直鏈狀或支鏈狀之烷基、或亦可具有取代基之碳原子數6～20之芳香族烴基。

【0041】 於式(2e)中，R^{17}～R^{21}較佳為分別獨立地為-H、亦可具有取代基之碳原子數1～10之直鏈狀或支鏈狀之烷基、或亦可具有取代基之碳原子數6～20之芳香族烴基。

【0042】 於式(2f)中，R^{22}～R^{26}較佳為分別獨立地為-H、亦可具有取代基之碳原子數0～20之胺基、或亦可具有取代基之碳原子數1～10之直鏈狀或支鏈狀之烷基。

【0043】 於式(2g)中，R^{27}及R^{28}較佳為分別獨立地為-H、亦可具有取代基之碳原子數1～10之直鏈狀或支鏈狀之烷基、或亦可具有取代基之碳原子數2～20之直鏈狀或支鏈狀之烯基。R^{31}與R^{32}亦可鍵結而形成環，於形成環之情形時，較佳為6元環。

【0044】 於式(2h)中，R^{29}～R^{34}較佳為分別獨立地為-H或亦可具有取代基之碳原子數1～10之直鏈狀或支鏈狀之烷基，更佳為全部為-H。

【0045】 於式(2i)中，R^{35}～R^{39}較佳為分別獨立地為-H或亦可具有取代基之碳原子數1～10之直鏈狀或支鏈狀之烷基，更佳為-H或甲基。

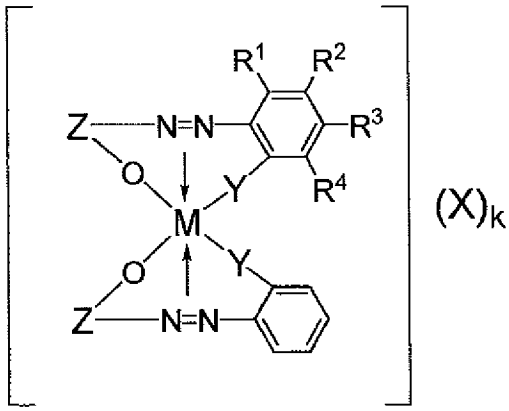
【0046】 於式(2j)中，較佳為R^{40}～R^{45}中之任一個或兩個為$-SO_3^-$或$-COO^-$，更佳為R^{45}為$-SO_3^-$。R^{47}較佳為亦可具有取代基之碳原子數0～10之胺基，更佳為$-NH_2$。

【0047】 於式(2k)中，較佳為R^{46}～R^{51}中之任一個或兩個為$-SO_3^-$或-

COO^-，更佳為R^{49}為$-SO_3^-$。R^{51}可為-H。

【0048】 通式(1)所示之化合物包括可能產生之全部立體異構物，任一異構物均可較佳地用作本發明之化合物。例如，於相對於通式(1)之化合物存在下述通式(1-a)所示之化合物之情形時，本發明之化合物包括通式(1)及通式(1-a)所示之化合物，又，亦可為選自該等立體異構物中之2種以上之混合物。

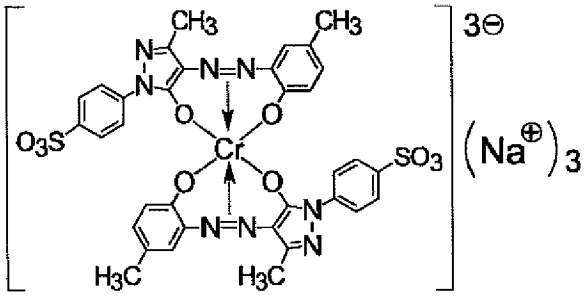
【0049】 [化9]



(1-a)

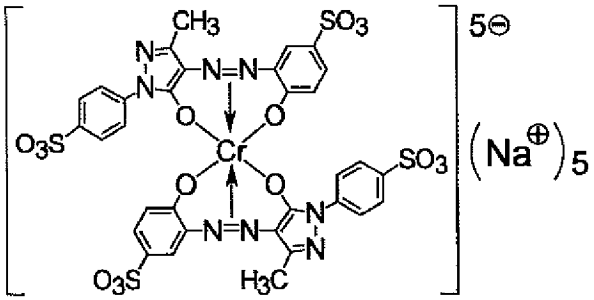
【0050】 將於以下之式表示通式(1)所示之本發明之化合物之具體例，但本發明並不限定於該等。再者，例示化合物中記載有通式(1)之方括弧[]內之陰離子部整體之電荷，而結構式中將氫原子省略一部分而記載。

【0051】 [化10]



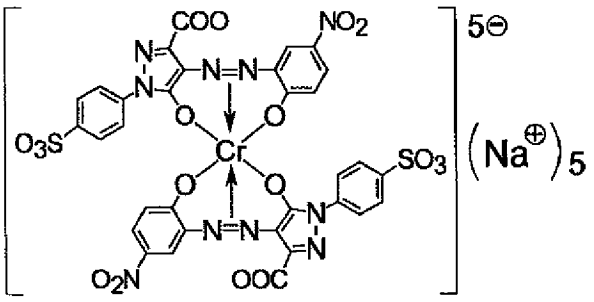
(3－1)

【0052】 [化11]



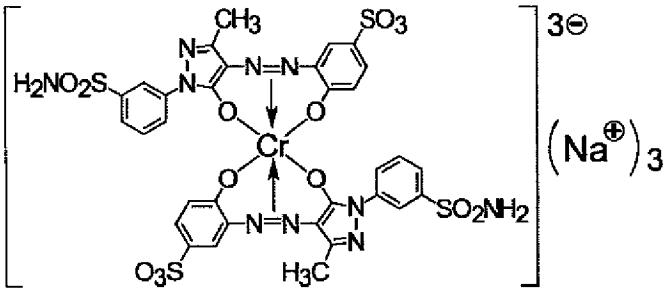
（3－2）

【0053】 [化12]



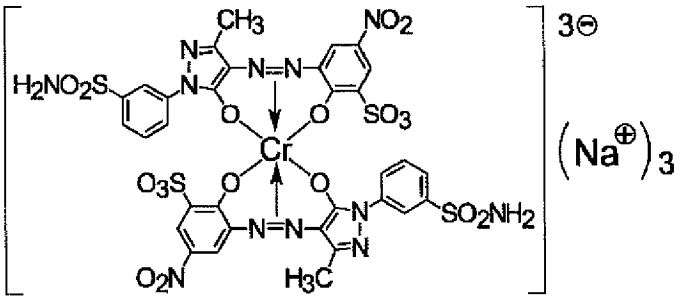
（3－3）

【0054】 [化13]



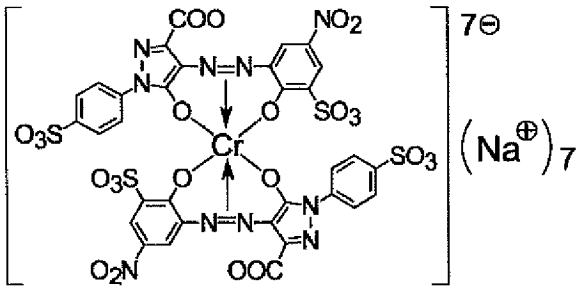
（3－4）

【0055】 [化14]



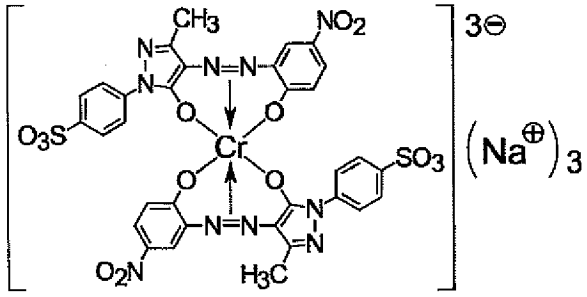
（3－5）

【0056】 [化15]



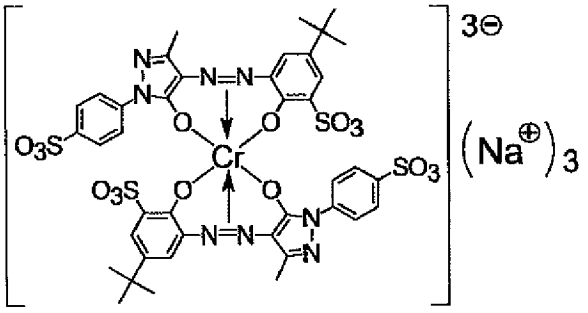
(3－6)

【0057】 [化16]



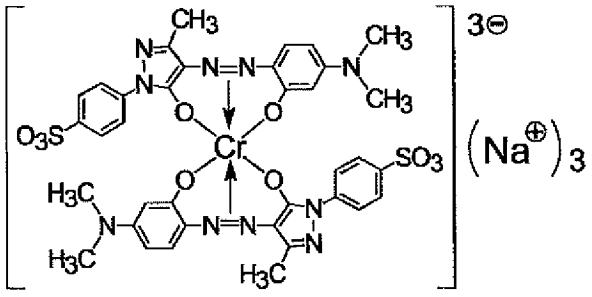
(3－7)

【0058】 [化17]



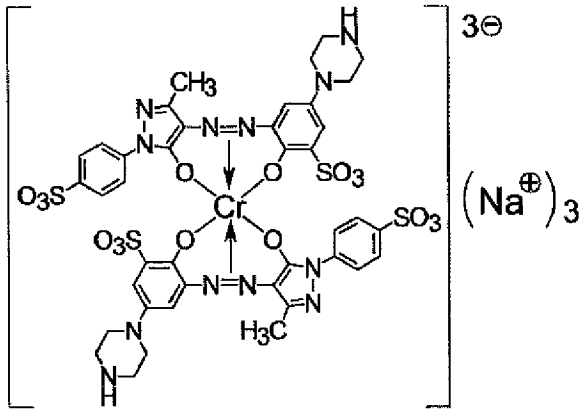
(3－8)

【0059】 [化18]



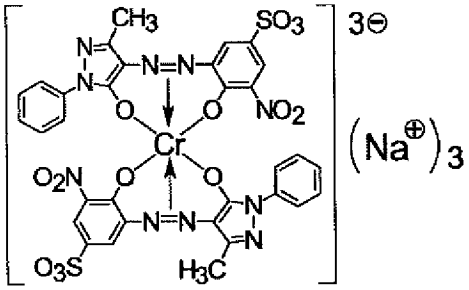
(3－9)

【0060】 [化19]



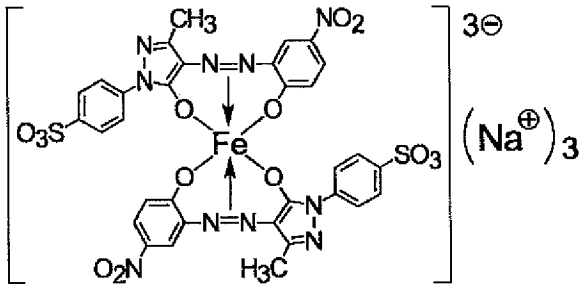
（3－10）

【0061】 [化20]



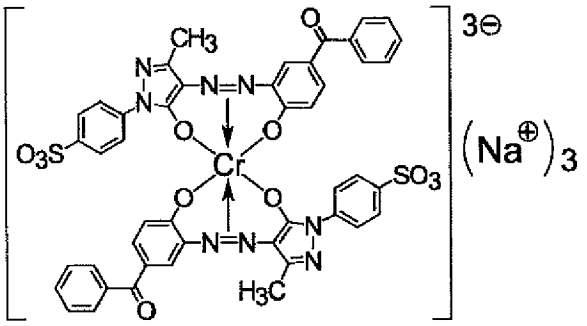
（3－11）

【0062】 [化21]



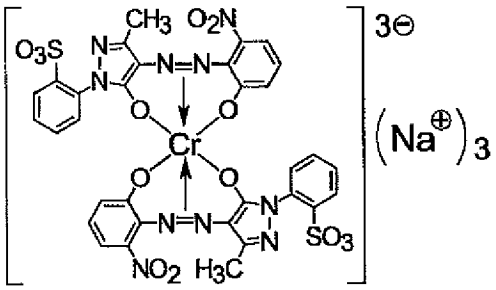
（3－12）

【0063】 [化22]



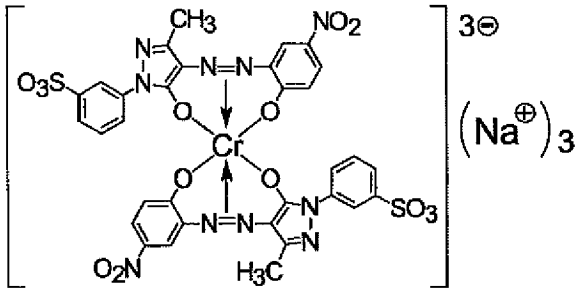
（3－13）

【0064】 [化23]



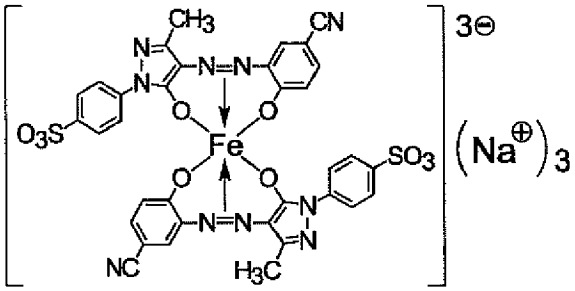
（3－14）

【0065】 [化24]



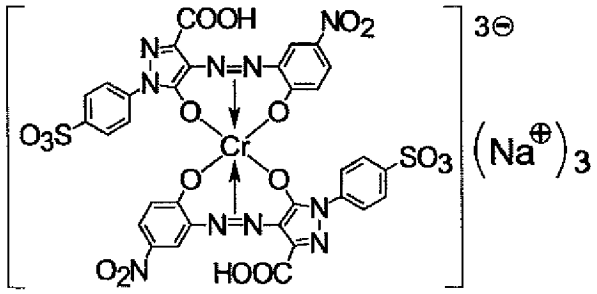
（3－15）

【0066】 [化25]



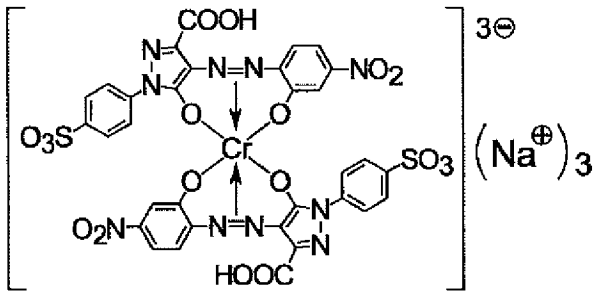
（3－16）

【0067】 [化26]



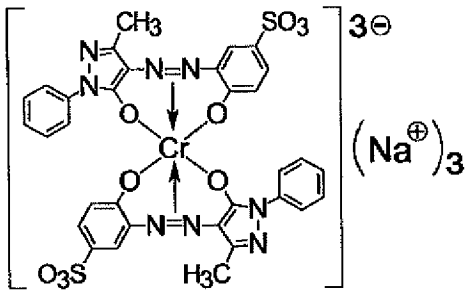
（3－17）

【0068】 [化27]



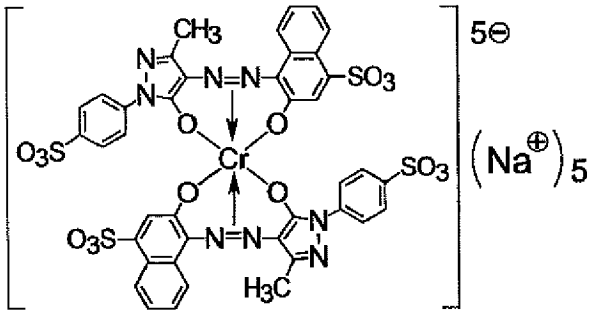
（3－18）

【0069】 [化28]



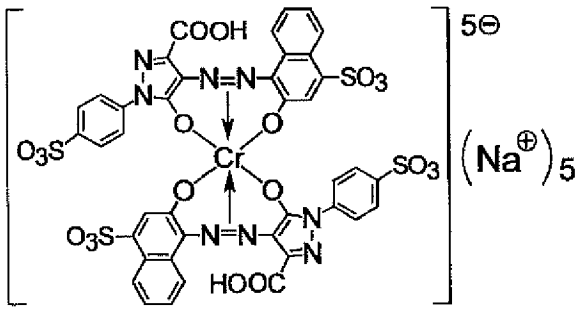
（3－19）

【0070】 [化29]



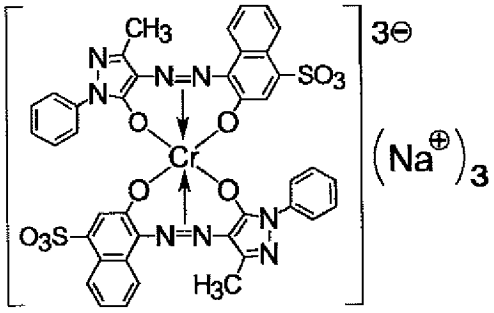
（3－20）

【0071】 [化30]



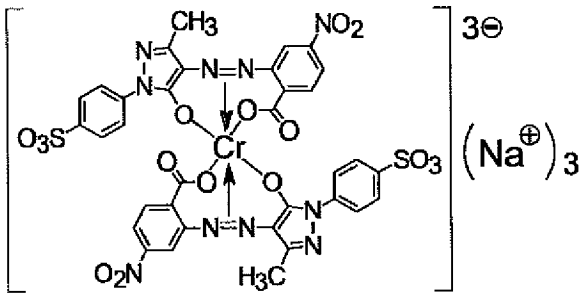
（3－21）

【0072】 [化31]



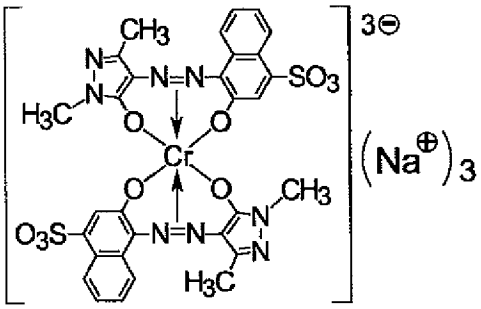
（3－22）

【0073】 [化32]



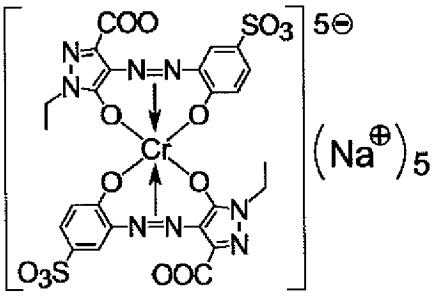
（3－23）

【0074】 [化33]



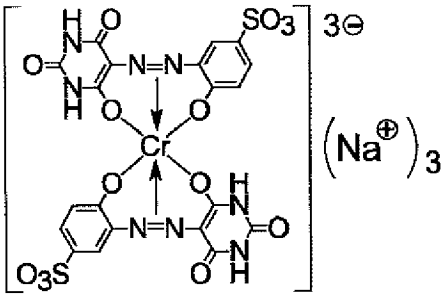
（3－24）

【0075】 [化34]



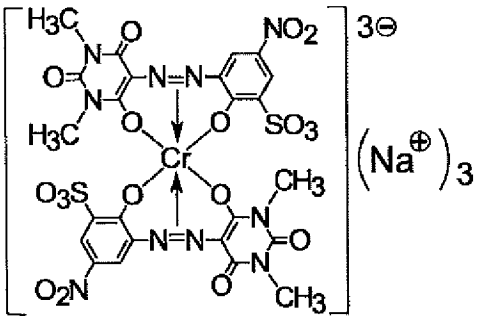
（3－25）

【0076】 [化35]



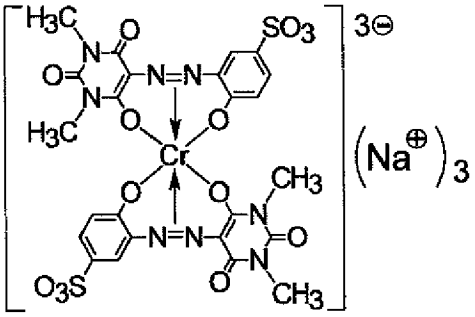
（4－1）

【0077】 [化36]



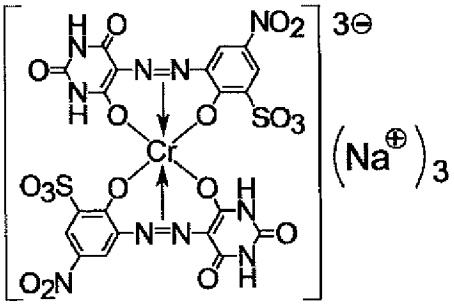
（4－2）

【0078】 [化37]



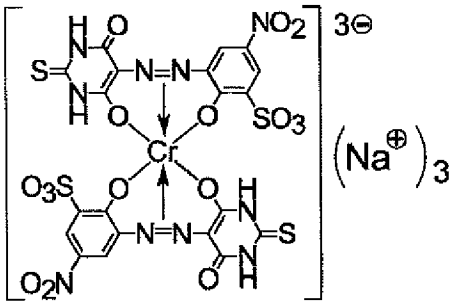
（4－3）

【0079】 [化38]



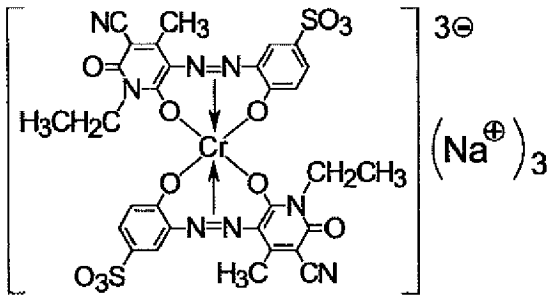
（4－4）

【0080】 [化39]



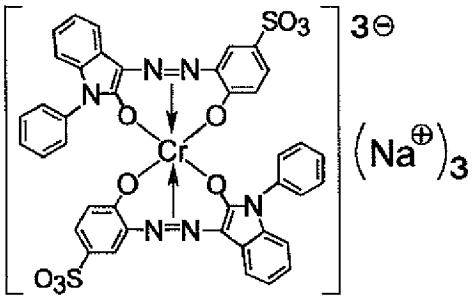
（4－5）

【0081】 [化40]



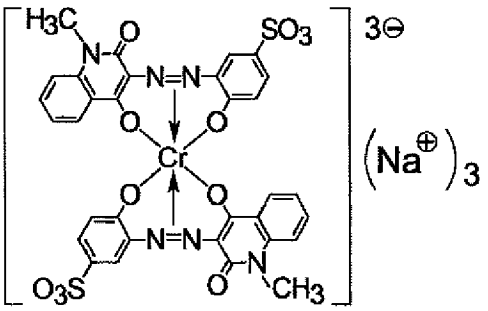
（5－1）

【0082】 [化41]



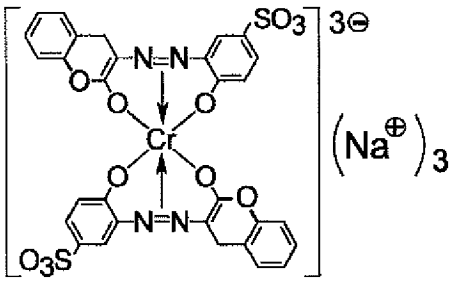
（6－1）

【0083】 [化42]



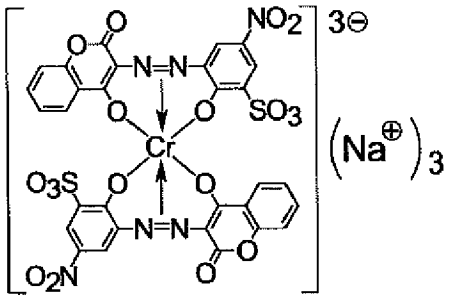
（7－1）

【0084】 [化43]



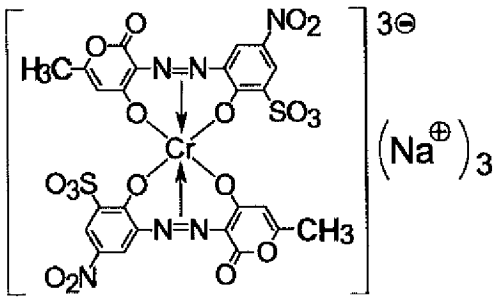
（8－1）

【0085】 [化44]



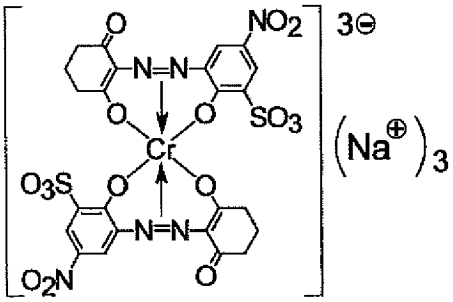
（9－1）

【0086】 [化45]



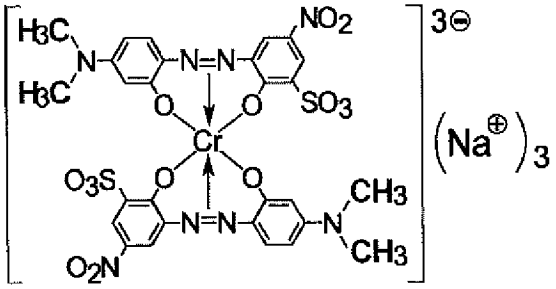
（9－2）

【0087】 [化46]



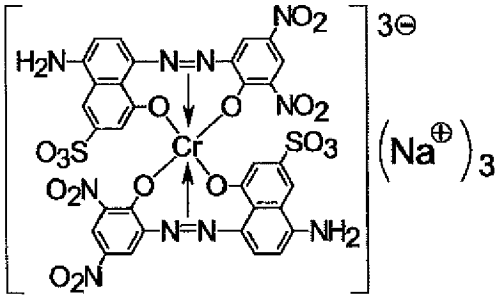
（10－1）

【0088】 [化47]



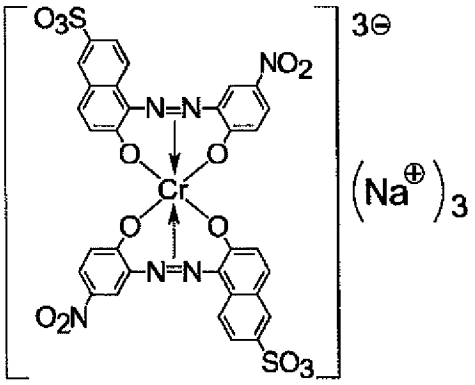
（１１－１）

【0089】 [化48]



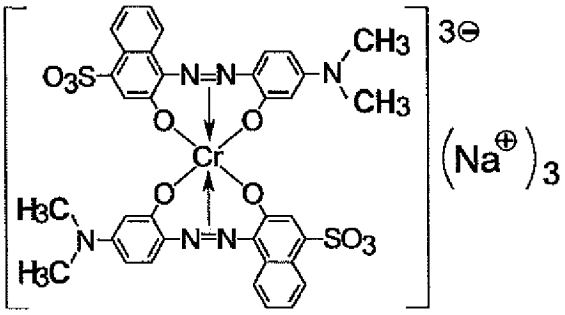
（１２－１）

【0090】 [化49]



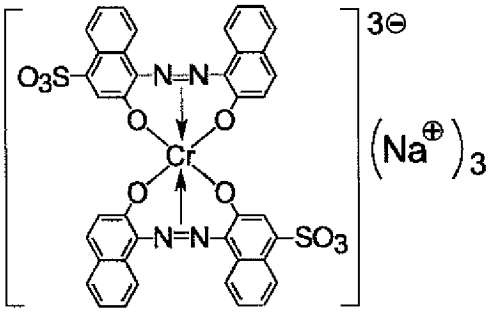
（１３－１）

【0091】 [化50]



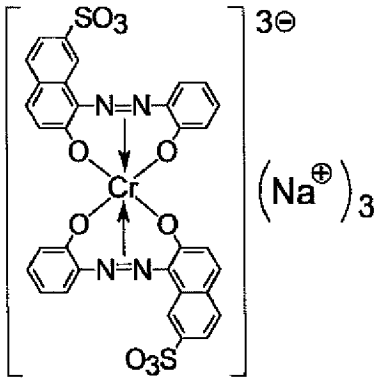
（１３－２）

【0092】 [化51]



（13－3）

【0093】 [化52]

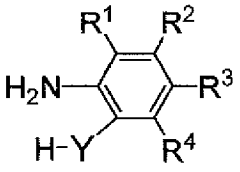


（13－4）

【0094】 化合物(1)可為式(3-1)～(13-4)中之任一者所示之化合物，就耐光性進而更優異之觀點及耐熱性進而更優異之觀點而言，可為式(3-1)～(5-1)中之任一者所示之化合物，可為式(3-17)、(3-24)、(4-1)、或(5-1)所示之化合物。

【0095】 以下表示通式(1)所示之化合物之製造方法之一例，但並不限定於該方法。具體而言，首先，藉由使下述通式(II)：

[化53]



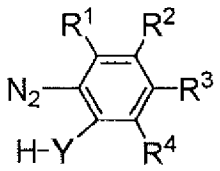
(II)

[式(II)中，R^1～R^4及Y表示與上述定義相同之意義]

所示且具有適當之取代基之芳香族胺衍生物及/或其鹽於鹽酸、硫酸等酸水溶液中與使用亞硝酸鈉等製備所得之鹼性水溶液以適當溫度進行反

應，而獲得下述通式(IV)：

[化54]



(IV)

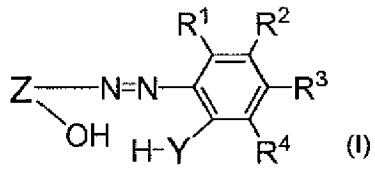
[式(IV)中，R^1～R^4及Y表示與上述定義相同之意義]

所示之化合物及/或其鹽(重氮成分)。

【0096】 藉由使「Z-OH」或「Z=O」之式所示之化合物(詳情將於下文進行說明)溶解於氫氧化鈉等之水溶液中並進行反應，而獲得[Z-OH]或[Z=O]所示之化合物之鹽(偶合成分)。亦可將「Z-OH」或「Z=O」直接用作偶合成分。

【0097】 其次，藉由使上述重氮成分與上述偶合成分進行反應(重氮偶合反應)，而獲得下述通式所示之化合物及/或其鹽作為偶氮染料。

[化55]



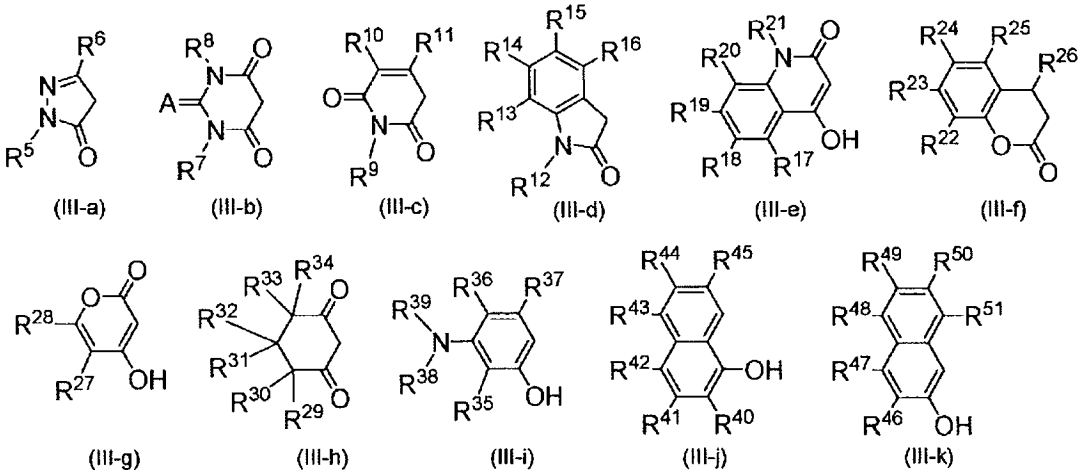
(I)

[式中，R^1～R^4、Y及Z表示與上述定義相同之意義]。

【0098】 繼而，以成為原子(M)：偶氮染料＝1：2之方式製備含有上述偶氮染料之反應液及含有包含M所示之原子之化合物之水溶液並使其等進行反應，而進行錯鹽化、鹽析，藉此能夠以1：2型錯鹽化合物之形式製造化合物(1)。含有M所示之原子之化合物係含有Cr、Fe、Co、Si或Al原子之化合物，可單獨使用1種化合物，亦可將2種以上之化合物組合而使用。作為含有M所示之原子之化合物之具體例，例如，可列舉乙酸鉻。

【0099】 作為「Z-OH」或「Z=O」，具體而言，可為下述通式(III-a)～(III-k)所示之化合物中之任一種。

[化56]



[式中，R^5～R^{51}及A表示與上述定義相同之意義]。

【0100】 本實施形態之上述通式(1)所示之化合物之製造方法具備使通式(I)所示之化合物與含有Cr、Fe、Co、Si或Al原子之化合物進行反應而獲得通式(1)所示之化合物之步驟。

【0101】 通式(I)所示之化合物係藉由使上述式(II)所示之化合物及/或其鹽進行重氮化所獲得之重氮化物與偶合成分之重氮偶合反應所獲得者，且偶合成分可為上述通式(III-a)～(III-k)中之任一者所示之化合物及/或其鹽。

【0102】 化合物(1)可藉由如下等公知之方法進行精製：利用管柱層析法進行之精製；利用矽膠、活性碳、活性白土等進行之吸附精製；利用溶劑之再結晶、晶析法。化合物之鑑定及物性評價可使用紫外可見光吸收光譜分析(UV-Vis)、熱重量測定-示差熱分析(TG-DTA)、氣相層析法分析(GC)、核磁共振分析(NMR)分析等而進行。

【0103】 化合物(1)可用作染料組合物之成分。化合物(1)即便單獨

使用1種，亦可對鋁、纖維等進行著色。即，化合物(1)可較佳地用作用於單獨使用1種單色染料對鋁、纖維等進行著色之色素化合物。化合物(1)亦可併用2種以上從而藉由混色獲得多種色彩。染料組合物亦可為了最佳之染色(使用染料之著色)而混合其他成分。具體而言，可列舉：水、醇、溶劑等液體(溶劑)；界面活性劑等添加劑等。作為溶劑，較佳為水。化合物(1)亦可與其他色素併用而用於染料組合物之成分。其他色素係化合物(1)以外之其他化合物、顏料、染料等，具體而言，可列舉釕錯合物、香豆素系色素、花青素系色素、部花青系色素、若丹菁系色素、酞菁系色素、卟啉系色素、吡 喔系色素等。於化合物(1)與其他成分組合而使用之情形時，較佳為將其他成分相對於化合物(1)之使用量設為10～200質量%，更佳為設為20～100質量%。

【0104】 本實施形態之染料組合物可用作陽極氧化鋁用之著色劑。將化合物(1)用作陽極氧化鋁等之著色劑時，於其著色(染色)方法中，含有化合物(1)之染料組合物中之化合物(1)之濃度相對於染料組合物總量，較佳為0.02～10質量%，更佳為0.05～1質量%。

【0105】 此處，陽極氧化鋁係指於酸水溶液等電解液中對經電解處理之鋁表面進行形成具有細孔之氧化物層之處理之鋁。陽極氧化鋁用著色劑係指可藉由使用含有化合物(1)之染料組合物於該具有細孔之鋁表面使化合物(1)吸附至細孔內而進行著色(染色)者。通常，為了提昇經著色之鋁表面之耐久性、耐光性，於著色後進行用於將細孔堵塞之封孔處理。

【0106】 作為陽極氧化鋁中之鋁，可列舉鋁、氧化鋁、或與其他金屬之鋁合金等、含有鋁之金屬或金屬化合物等。

【0107】 使用陽極氧化鋁用著色劑之鋁之著色方法可使用作為氧化

鋁膜染色法公知之方法。例如可使用日本工業標準(JIS H 8601：1999「鋁及鋁合金之陽極氧化皮膜」)、專利文獻1～3、8等中記載之方法。鋁之著色方法並無特別限定，以下表示一例。

【0108】 首先，使用硫酸、草酸、鉻酸、磺酸等酸水溶液對鋁板進行脫脂處理並進行水洗。其次，以經脫脂處理之鋁板為陽極，使用酸水溶液作為電解液進行電解，於鋁陽極表面上，使形成大量細孔之陽極氧化皮膜(氧化鋁膜皮膜)形成(陽極氧化處理)，並進行水洗。繼而，適當實施表面調整、水洗等後，浸漬於含有包含本發明之化合物之染料組合物之陽極氧化鋁用著色劑水溶液等中，使染料吸附(染色、電解著色)至細孔內，利用鋁氧化物水合物等將表面之細孔封孔而形成封孔物質，藉此能夠進行著色。

於將本發明之染料組合物併用2種以上之情形時或者將本發明之染料組合物與其他色素併用情形時，可製備要使用之全部色素之混合溶液並將陽極氧化鋁浸漬於其中，又，亦可分別製備各色素溶液並將陽極氧化鋁依序浸漬於各溶液中。

【0109】 著色時之電解條件可為直流電解亦可為交流電解，較佳為直流電解。電流密度較佳為0.1～10 A/dm^2，更佳為0.5～3 A/dm^2。通電時間較佳為10秒鐘～60分鐘。陽極氧化皮膜之厚度較佳為2～20 μm。

【0110】 上述各步驟之處理溫度較佳為各自合適之溫度，陽極氧化時之溫度較佳為0～80℃。染色時之溫度較佳為10℃～70℃。其他處理溫度較佳為10～80℃。

【0111】 本實施形態之染料組合物對使用鋁以外之金屬之陽極氧化物亦可同樣使用。例如，鎂、鋅、鈦、鋯等，只要為能夠使染料吸附於經

陽極氧化之細孔者，則亦可用於導電性塑膠等非金屬。

【0112】 本實施形態之陽極氧化鋁用著色劑可藉由針對使鋁著色之試樣之特性測定色相、耐光性、耐熱性等而進行評價。色相可目視評價色調或均勻性，亦可利用色差計以濃度(K/Sd)、色調(L^*、a^*、b^*)及色差(ΔE^*)之形式進行測定。

【0113】 根據本實施形態之陽極氧化鋁用著色劑，能夠顯示黃、橙、紅、桃、茶色、青銅、該等之淡色(淺桃等)、或濃色等濃淡不同者。根據本實施形態之陽極氧化鋁用著色劑，亦可顯示藉由將上述化合物與其他色素併用而混色而成者(黃紅、橙、紅、紫、綠、黃綠、墨藍、黑、灰、茶色、金色、青銅等中間色)。作為中間色，較佳為黑或灰。

【0114】 使用本實施形態之陽極氧化鋁用著色劑進行著色之鋁之耐光性試驗亦可使用模擬包含紫外光之太陽光之試驗機等，對試樣進行固定時間之光照射，利用色差計等測定試驗前後之著色鋁之色相之變化而進行評價。耐光性之判定亦可針對著色鋁之色相，按照日本工業標準(變褪色用灰度，JIS L 0804)中規定之方法，使用灰度，目視進行染色堅牢度判定。

【0115】 使用本實施形態之陽極氧化鋁用著色劑進行著色之鋁之耐熱性試驗例如可列舉於50～300℃之溫度範圍之恆溫器或熱風乾燥機內於30分鐘至50小時等範圍內加熱適當之固定時間之方法等與耐光性試驗同樣地評價試驗前後之色相之變化之方法。

【0116】 使用本實施形態之陽極氧化鋁用著色劑之著色鋁被用於各種各樣之鋁板材料、鋁製外裝等。

[實施例]

【0117】 以下，藉由實施例具體地對本發明進行說明，但並不限定於以下之實施例。

【0118】

[合成實施例1：化合物(3-1)之合成]

(重氮成分液體之製備)

於反應容器中，放入2-胺基-4-甲基苯酚8.7 g、水120 mL、及98%硫酸9.0 g。一面將所獲得之反應液於0℃下進行攪拌，一面滴加40質量%之亞硝酸鈉水溶液4.9 g，其後，進行2小時反應，而獲得重氮成分液體。

【0119】

(偶合成分液體之製備)

於反應容器中，放入3-甲基-1-(4-磺基苯基)-2-吡唑啉-5-酮20.1 g、水150 mL、48質量%之氫氧化鈉水溶液6.4 g，於10℃下攪拌2小時，而獲得偶合成分液體。

【0120】

(重氮偶合)

於攪拌中之偶合成分液體中放入重氮成分液體，攪拌18小時，進行重氮偶合反應。反應結束係藉由淺層層析法(TLC)進行確認。產物之純度係藉由高速液體層析法(HPLC)且利用觀測典型之偶氮染料所得之保持時間峰位置及面積進行確認。

【0121】

(錯鹽化)

對偶合結束後之反應液進行過濾，於反應容器中放入過濾收集之固體及水200 mL，使固體分散於水中。於分散液中放入乙酸鉻3.5 g，於95

℃下攪拌10小時。反應結束係藉由TLC進行確認。將反應液冷卻至25℃，放入食鹽20 g進行鹽析，其後，對反應液進行過濾。對過濾收集之固體進行減壓乾燥，而以固體粉末之形式獲得式(3-1)所示之化合物(化合物(3-1))(32.1 g，產率：100%)。

【0122】

[合成實施例2：化合物(3-7)之合成]

(重氮成分液體之製備)

於反應容器中，放入2-胺基-4-硝基苯酚9.8 g、水180 mL、及35%鹽酸9.3 g。一面將所獲得之反應液於0℃下進行攪拌，一面滴加40重量%亞硝酸鈉水溶液10.8 g，進行2小時反應，而獲得重氮成分液體。

【0123】

(偶合成分液體之製備)

於反應容器中，放入3-甲基-1-(4-磺基苯基)-2-吡唑啉-5-酮16.5 g、水180 mL、48質量%之氫氧化鈉水溶液12.6 mL，於10℃下攪拌2小時，而獲得偶合成分液體。

【0124】

(重氮偶合)

於攪拌中之偶合成分液體中放入重氮成分液體，攪拌18小時，進行重氮偶合反應。反應結束係藉由淺層層析法(TLC)進行確認。產物之純度係藉由高速液體層析法(HPLC)且利用觀測典型之偶氮染料所得之保持時間峰位置及面積進行確認。

【0125】

(錯鹽化)

對偶合結束後之反應液進行過濾，於反應容器中放入過濾收集之固體及水200 mL，使固體分散於水中。於分散液中放入乙酸鋰7.3 g，於95℃下攪拌10小時。反應結束係藉由TLC進行確認。將反應液冷卻至25℃，放入食鹽20 g進行鹽析，其後，對反應液進行過濾。對過濾收集之固體進行減壓乾燥，而以固體粉末之形式獲得上述式(3-7)所示之化合物(30.0 g，產率：98.9%)。

【0126】

[合成實施例3：化合物(3-2)之合成]

於重氮成分液體之製備中，使用3-胺基-4-羥基苯磺酸代替2-胺基-4-甲基苯酚，於偶合成分液體之製備中，使用3-甲基-1-(4-磺基苯基)-5-吡唑啉酮鈉代替3-甲基-1-(4-磺基苯基)-2-吡唑啉-5-酮，除此以外，以與合成實施例1相同之方式獲得化合物(3-2)。

【0127】

[合成實施例4：化合物(3-3)之合成]

於重氮成分液體之製備中，使用2-胺基-4-硝基苯酚代替2-胺基-4-甲基苯酚，於偶合成分液體之製備中，使用3-羧基-1-(4-磺基苯基)-5-吡唑啉酮鈉代替3-甲基-1-(4-磺基苯基)-2-吡唑啉-5-酮，於錯鹽化中，放入乙酸鈉代替食鹽進行鹽析，除此以外，以與合成實施例1相同之方式獲得化合物(3-3)。

【0128】

[合成實施例5：化合物(3-4)及(3-5)之合成]

於重氮成分液體之製備中，使用3-胺基-4-羥基苯磺酸或3-胺基-2-羥基-5-硝基苯磺酸代替2-胺基-4-甲基苯酚，於偶合成分液體之製備中，使

用3-甲基-1-(3'-磺醯胺苯基)-5-吡唑啉酮代替3-甲基-1-(4-磺基苯基)-2-吡唑啉-5-酮，除此以外，以與合成實施例1相同之方式獲得化合物(3-4)或(3-5)。

【0129】

[合成實施例6：化合物(3-6)之合成]

於重氮成分液體之製備中，使用3-胺基-2-羥基-5-硝基苯磺酸代替2-胺基-4-甲基苯酚，於偶合成分液體之製備中，使用3-羧基-1-(4-磺基苯基)-5-吡唑啉酮鈉代替3-甲基-1-(4-磺基苯基)-2-吡唑啉-5-酮，除此以外，以與合成實施例1相同之方式獲得化合物(3-6)。

【0130】

[合成實施例7：化合物(3-17)之合成]

於重氮成分液體之製備中，使用2-胺基-4-硝基苯酚代替2-胺基-4-甲基苯酚，於偶合成分液體之製備中，使用3-羧基-1-(4-磺基苯基)-5-吡唑啉酮鈉代替3-甲基-1-(4-磺基苯基)-2-吡唑啉-5-酮，除此以外，以與合成實施例1相同之方式獲得化合物(3-17)。

【0131】

[合成實施例8：化合物(3-24)之合成]

於重氮成分液體之製備中，使用1-胺基-2-萘酚-4-磺酸代替2-胺基-4-甲基苯酚，於偶合成分液體製備中，使用1,3-二甲基-5-吡唑啉酮代替3-甲基-1-(4-磺基苯基)-2-吡唑啉-5-酮，除此以外，以與合成實施例1相同之方式獲得化合物(3-24)。

【0132】

[合成實施例9：化合物(4-1)之合成]

於重氮成分液體之製備中，使用3-胺基-4-羥基苯磺酸代替2-胺基-4-甲基苯酚，於偶合成分液體之製備中，使用巴比妥酸代替3-甲基-1-(4-磺基苯基)-2-吡唑啉-5-酮，除此以外，以與合成實施例1相同之方式獲得化合物(4-1)。

【0133】

[合成實施例10：化合物(4-2)～(4-4)之合成]

於重氮成分液體之製備中，使用3-胺基-4-羥基苯磺酸或硝胺酸(3-胺基-2-羥基-5-硝基苯磺酸)代替2-胺基-4-甲基苯酚，於偶合成分液體之製備中，使用巴比妥酸或1,3-二甲基巴比妥酸代替3-甲基-1-(4-磺基苯基)-2-吡唑啉-5-酮，除此以外，以與合成實施例1相同之方式獲得化合物(4-2)～(4-4)。

【0134】

[合成實施例11：化合物(5-1)之合成]

於重氮成分液體之製備中，使用3-胺基-4-羥基苯磺酸代替2-胺基-4-甲基苯酚，於偶合成分液體之製備中，使用3-氰基-1-乙基-6-羥基-4-甲基-2-吡啶酮代替3-甲基-1-(4-磺基苯基)-2-吡唑啉-5-酮，除此以外，以與合成實施例1相同之方式獲得化合物(5-1)。

【0135】

＜色相及耐光性之評價＞

[實施例1]

按照以下之順序於鋁基板上進行陽極氧化處理而製作著色鋁。再者，於陽極氧化及染色之步驟中，設定改變處理時間及染料化合物濃度之兩種染色條件。

於(脫脂)容器中，將脫脂劑(奧野製藥工業股份有限公司製造，TOP ADD-100)150 mL、98%硫酸70 mL、水1000 mL混合，而製備脫脂液，將裁斷為適當尺寸之染色用鋁基板浸漬於其中，於60℃下進行3分鐘脫脂處理，處理後進行水洗。

(陽極氧化)使用98%硫酸製備180 g/L之電解液，將鋁基板與電解裝置之電極連接，並浸漬於電解液槽，於溫度20±1℃、電流密度1.0 A/dm^2之以下之通電時間之條件下進行陽極氧化，而獲得以下之厚度之陽極氧化皮膜。氧化後，進行水洗。

染色條件(1)：通電15分鐘 陽極氧化皮膜厚：5 μm

染色條件(2)：通電45分鐘 陽極氧化皮膜厚：15 μm

(表面調整)使用表面調整劑(奧野製藥工業股份有限公司製造，TAC SORMAL 121)及水，製備濃度50 mL/L之表面調整液，於45℃下將鋁基板於其中浸漬1分鐘。浸漬後對鋁基板進行水洗。

(染色)使用合成實施例1中獲得之化合物(A-1)作為色素，分別製備含有下述濃度之色素之染色用水溶液作為本發明之染料組合物，按以下之染色時間進行浸漬，均於溫度55℃下進行染色。染色後對鋁基板進行水洗。

染色條件(1)：色素濃度0.1重量% 染色時間：30秒鐘

染色條件(2)：色素濃度0.2重量% 染色時間：5分鐘

(封孔)使用封孔劑(奧野製藥工業股份有限公司製造，TOP Seal H-298)及水製備40 mL/L之封孔液，於約90℃下進行15分鐘封孔處理。封孔處理後，利用暖風進行乾燥。

【0136】(色相評價)化合物(3-1)使用進行著色之著色鋁板之色相目視評價。將評價結果示於表1。

【0137】(耐光性試驗)針對使用化合物(3-1)進行著色之著色鋁板，藉由以下方法進行耐光性試驗。使用氙衰減儀/ATLAS Ci3000＋Xenon Weather Ometer(Atlas公司製造)，於放射照度：300～400 nm、60 W/m^2、試驗槽內溫度：38℃、濕度：50%、黑面板(BP)溫度：63℃之條件下，對著色鋁板照射50小時，針對所得之結果，利用灰度之級數，目視判定染色堅牢度(變褪色用灰度，JIS L 0804)。級數係5級為最高、1級為最低，越高則表示顏色越濃而保持照射前之色相。於本發明之評價方法中，將級數之判定結果分為3個等級，按照以下之判定基準進行評價，將結果彙總示於表1。

灰度判定基準：級數與本發明中之評價(A、B、C)之對應

5級～4級：A(特別良好之耐光性)

3級：B(通常水準之耐光性)

2級以下：C(耐光性低)

【0138】

[實施例9～實施例15]

分別使用表2所示之化合物代替化合物(3-1)作為色素，除此以外，以與實施例1相同之方法製作著色鋁板，並對色相及耐光性進行評價。將測定結果彙總示於表2。

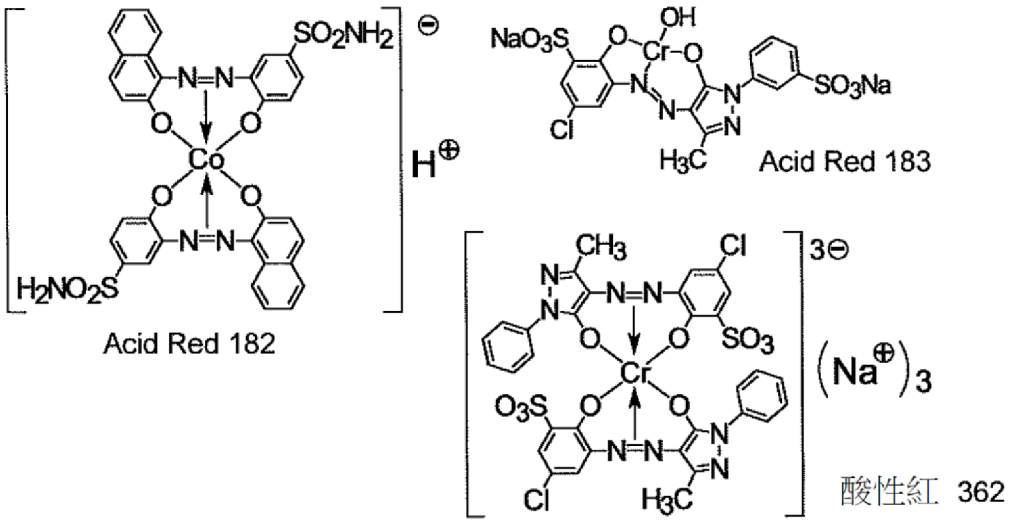
【0139】

[比較例1～比較例5]

作為色素，代替化合物(3-1)，針對如下述式之不屬於本發明之能夠以單色使用之公知之橙色系氧化鋁膜染料即酸性紅182、183、362、TAC Orange LH(301)(奧野製藥工業股份有限公司製造)、調配複數種染料而構

成之TAC Orange CH(302)(奧野製藥工業股份有限公司製造)，與實施例1同樣地對色相及耐光性進行評價，將結果彙總示於表2。

【0140】 [化57]



【0141】 [表1]

	化合物	染色條件1		染色條件2	
		色相	耐光性	色相	耐光性
實施例1	(3-1)	淺桃	A	紅	A
實施例2	(3-2)	淺橙	A	鮮明橙	A
實施例3	(3-3)	紅調橙	A	黃調紅	A
實施例4	(3-4)	淺紅	B	黃調橙	B
實施例5	(3-5)	鮮明橙	B	鮮明橙	B
實施例6	(3-6)	淺紅	B	紅	B
實施例7	(3-7)	黃調橙	B	橙	B
實施例8	(3-17)	紅調橙	A	黃調紅	A
實施例9	(3-24)	紅	A	紅	A
實施例10	(4-1)	青銅	A	橙	A
實施例11	(4-2)	黃	B	黃	A
實施例12	(4-3)	淡橙	B	橙	B
實施例13	(4-4)	淡橙	B	橙	A
實施例14	(5-1)	黃調紅	B	黃調紅	A
比較例1	酸性紅182	淡桃	C	桃	C
比較例2	酸性紅183	黃調橙	C	橙	C
比較例3	酸性紅362	淡黃紅	C	黃紅	B
比較例4	TAC Orange LH(301)	黃金	C	黃調橙	C
比較例5	TAC Orange CH(302)	黃調橙	C	橙	C

【0142】 根據表2之結果，藉由使用含有包含本發明之化合物之染料組合物之陽極氧化鋁著色劑，能夠於鋁上形成黃、橙、紅等橙色系且耐光性較高之皮膜。另一方面，利用比較例之色素所得者其耐光性差。

【0143】

＜耐熱性之評價＞

(耐熱性試驗)

針對使用化合物(3-17)於上述實施例之染色條件(2)下進行著色之著色鋁板(實施例9)，藉由以下方法進行耐熱性試驗。使用定溫乾燥機(AS ONE股份有限公司製造，型號：87L EOP-450V)，於下述暴露條件對試樣進行加熱。

乾燥機內溫度及加熱時間：200℃-5小時、250℃-3小時

本發明之耐熱性之評價方法係利用下述色差計測定加熱前後之著色鋁試樣之顏色差且按照以下之判定基準目視進行評價。將結果示於表2。

裝置：色差計(柯尼卡美能達股份有限公司製造之分光色差計，型號：CM-3700A)

色差：ΔE^*_{ab}($L^*a^*b^*$，CIE 1976)

及ΔE^*_{00}(CIE DE2000)

視野角：10°

耐熱性判定基準：

A：良好之耐熱性(無變色亦無褪色)

B：通常水準之耐熱性(無褪色但稍微變色)

C：耐熱性低(發生褪色及變色)

【0144】 使用(5-1)代替化合物(3-17)，除此以外，藉由與實施例9

相同之方法進行耐熱性試驗。將結果彙總示於表2。

【0145】

[比較例1～3]

使用先前之橙色系色素即上述式之酸性紅182、183、或362代替化合物(3-17)，除此以外，藉由與實施例9相同之方法進行耐熱性試驗。將結果彙總示於表2。

【0146】 [表2]

	化合物	加熱條件	
		200℃-5小時	250℃-3小時
實施例9	(3-17)	A	A
實施例15	(5-1)	B	B
比較例1	酸性紅182	B	C
比較例2	酸性紅183	A	B
比較例3	酸性紅362	A	B

【0147】 根據表2之結果，藉由使用含有包含本發明之化合物之染料組合物之陽極氧化鋁著色劑，能夠於鋁上形成橙色系且耐熱性較高之皮膜。使用實施例之色素之皮膜之耐熱性與使用先前之橙色系色素者相比並不遜色。

[產業上之可利用性]

【0148】 根據含有本發明之化合物之染料組合物，能夠獲得耐光性優異之能夠以單色形成橙色系之著色皮膜的陽極氧化鋁用著色劑。又，藉由使用該著色劑，能夠獲得以單色著色為橙色系之耐光性優異之陽極氧化鋁皮膜。使用含有本發明之化合物之染料組合物所獲得之著色皮膜其耐熱性亦優異。

201942256

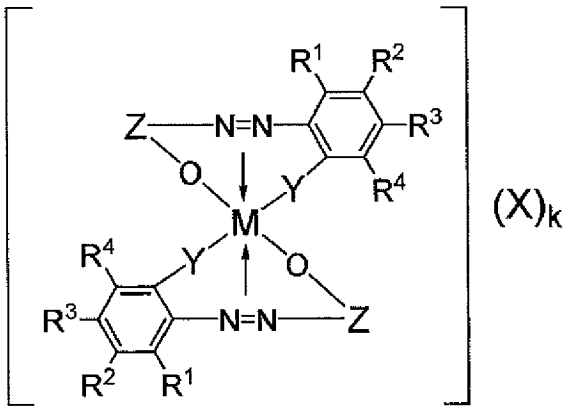
【發明摘要】

【中文發明名稱】

錯鹽化合物、染料組合物、陽極氧化鋁用著色劑及著色方法、以及該化合物之製造方法

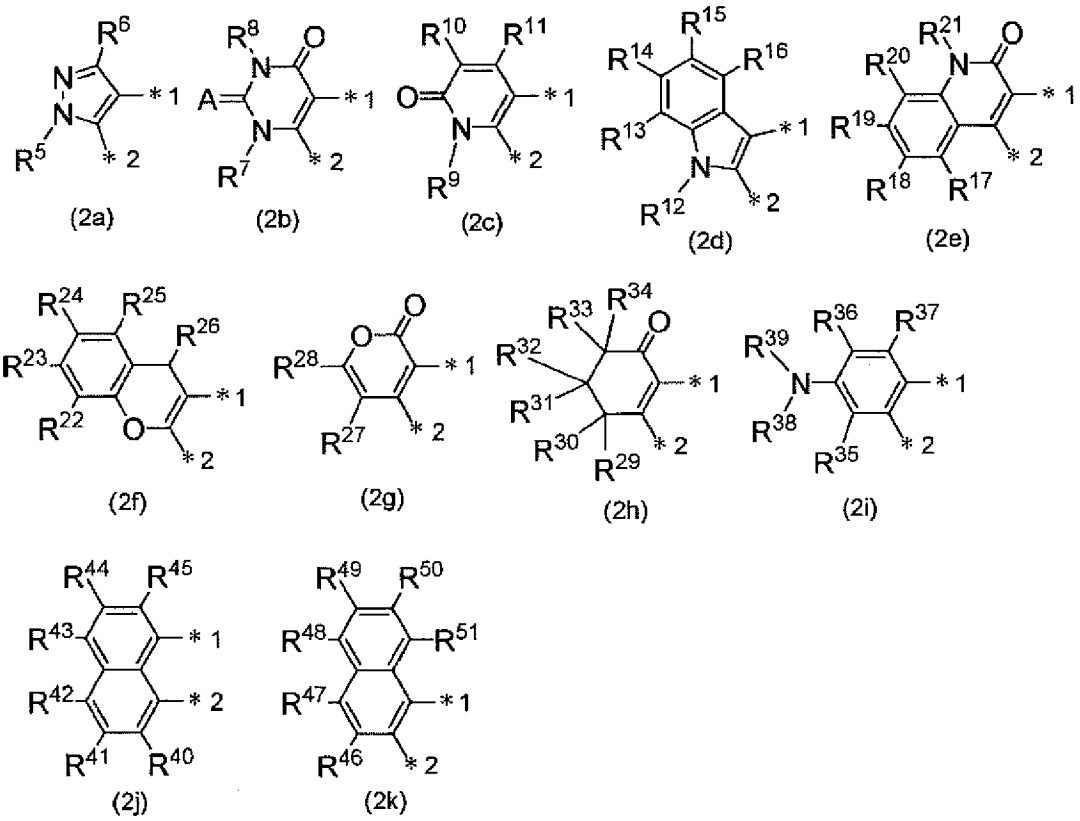
【中文】

本發明係關於一種下述通式(1)所示之化合物，



(1)

[式(1)中，R^1～R^4分別獨立地表示-H、$-SO_3^-$、$-NO_2$等，R^1～R^4亦可相鄰之基彼此相互鍵結而形成環，M表示Cr原子等，X表示非顯色陽離子，k表示1～8之整數，Y表示-O-等，Z表示下述通式(2a)～(2k)所示之基]，



[式中，R^5～R^{47}分別獨立地表示-H、-CN、-COOH、亦可具有取代基之碳原子數1～20之直鏈狀或支鏈狀之烷基、亦可具有取代基之碳原子數6～30之芳香族烴基等，R^{48}～R^{51}分別獨立地表示-H、或$-SO_3^-$，A表示氧原子等，＊1表示與氮原子之鍵結鍵，＊2表示與氧原子之鍵結鍵]。

【指定代表圖】

無

【代表圖之符號簡單說明】

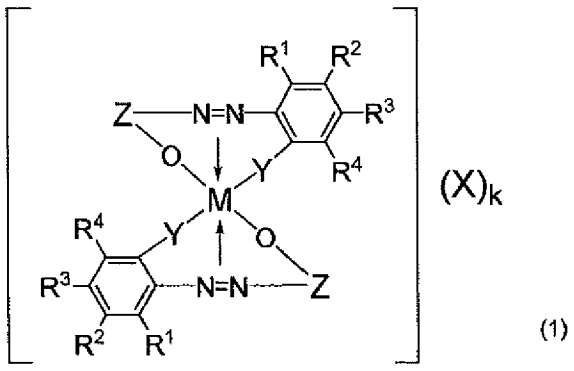
無

【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種化合物，其係由下述通式(1)所示，

[化1]



(1)

[式(1)中，

R^1～R^4分別獨立地表示-H、$-SO_3^-$、$-NO_2$、-NO、-CN、-OH、$-COO^-$、-COOH、-SH、

亦可具有取代基之碳原子數0～20之胺基、

亦可具有取代基之碳原子數0～20之磺醯基、

亦可具有取代基之碳原子數1～20之直鏈狀或支鏈狀之烷基、

亦可具有取代基之碳原子數3～20之環烷基、

亦可具有取代基之碳原子數1～20之直鏈狀或支鏈狀之烷氧基、

亦可具有取代基之碳原子數3～20之環烷氧基、

亦可具有取代基之碳原子數2～20之直鏈狀或支鏈狀之烯基、

亦可具有取代基之碳原子數1～20之醯基、

亦可具有取代基之碳原子數6～30之芳香族烴基、或

亦可具有取代基之成環原子數5～30之雜環基，

R^1～R^4亦可相鄰之基彼此相互鍵結而形成環，

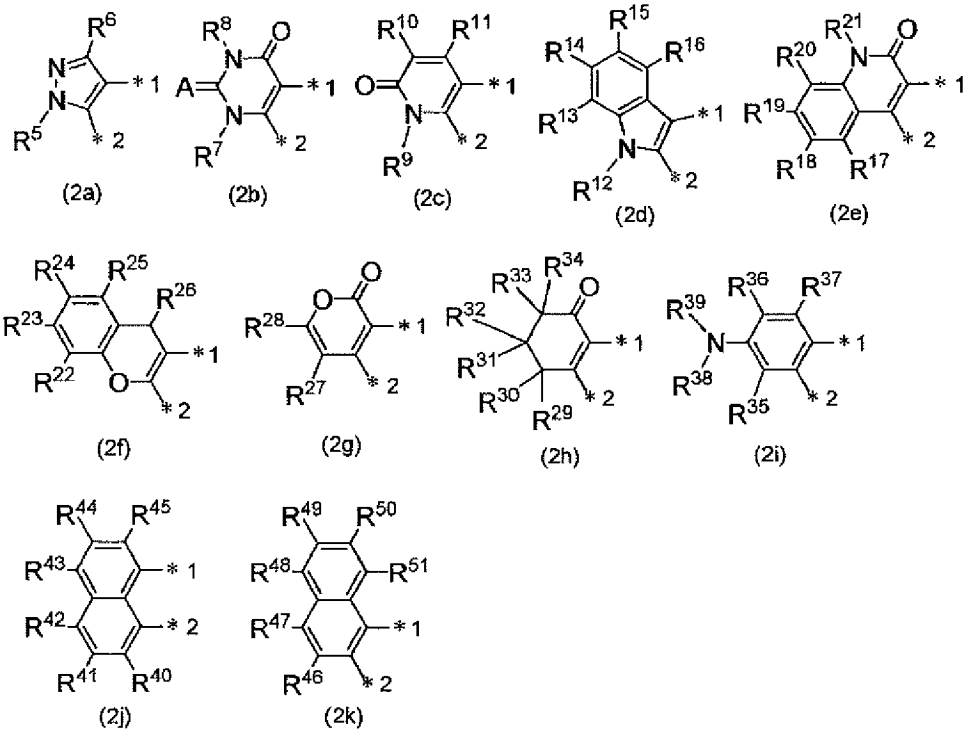
M表示Cr、Fe、Co、Si或Al原子，

X表示非顯色陽離子，k表示1～8之整數，

Y表示-O-或-O-(C=O)-，

Z表示下述通式(2a)～(2k)所示之基]，

[化2]



[式中，

R^5～R^{47}分別獨立地表示-H、$-SO_3^-$、$-NO_2$、-NO、-CN、-OH、$-COO^-$、-COOH、-SH、

亦可具有取代基之碳原子數0～20之胺基、

亦可具有取代基之碳原子數0～20之磺醯基、

亦可具有取代基之碳原子數1～20之直鏈狀或支鏈狀之烷基、

亦可具有取代基之碳原子數3～20之環烷基、

亦可具有取代基之碳原子數1～20之直鏈狀或支鏈狀之烷氧基、

亦可具有取代基之碳原子數3～20之環烷氧基、

亦可具有取代基之碳原子數2～20之直鏈狀或支鏈狀之烯基、

亦可具有取代基之碳原子數1～20之醯基、

亦可具有取代基之碳原子數6～30之芳香族烴基、或

亦可具有取代基之成環原子數5～30之雜環基，

R^{48}～R^{47}分別獨立地表示-H、或-SO_3^-，

R^{10}及R^{11}、R^{12}～R^{16}、R^{17}～R^{21}、R^{22}～R^{26}、R^{27}及R^{28}、R^{29}～R^{34}、R^{35}～R^{39}、R^{40}～R^{45}、以及R^{46}及R^{47}亦可相鄰之基彼此相互鍵結而形成環，

A表示氧原子、或硫原子，

＊1表示與氮原子之鍵結鍵，＊2表示與氧原子之鍵結鍵]。

【第2項】

如請求項1之化合物，其中

於上述通式(1)中，R^1～R^4分別獨立地為-H、-SO_3^-、-NO_2、

亦可具有取代基之碳原子數0～10之胺基、

亦可具有取代基之碳原子數1～10之直鏈狀或支鏈狀之烷基、

亦可具有取代基之碳原子數2～10之直鏈狀或支鏈狀之烯基、或

亦可具有取代基之碳原子數1～10之醯基。

【第3項】

如請求項1或2之化合物，其中

於上述通式(2a)～(2k)中，

R^5為亦可具有取代基之碳原子數1～10之直鏈狀或支鏈狀之烷基、或亦可具有取代基之碳原子數6～20之芳香族烴基，R^6為-COO^-、-COOH、

亦可具有取代基之碳原子數1～10之直鏈狀或支鏈狀之烷基、或亦可具有取代基之碳原子數1～10之醯基，

R^7或R^8分別獨立地為-H、亦可具有取代基之碳原子數1～10之直鏈狀或支鏈狀之烷基、或亦可具有取代基之碳原子數6～20之芳香族烴基，

R^9～R^{11}分別獨立地為-H、-CN、亦可具有取代基之碳原子數1～10之直鏈狀或支鏈狀之烷基、或亦可具有取代基之碳原子數6～20之芳香族烴基，

R^{16}～R^{20}分別獨立地為-H、亦可具有取代基之碳原子數1～10之直鏈狀或支鏈狀之烷基、或亦可具有取代基之碳原子數6～20之芳香族烴基，

R^{21}～R^{25}分別獨立地為-H、亦可具有取代基之碳原子數1～10之直鏈狀或支鏈狀之烷基、或亦可具有取代基之碳原子數6～20之芳香族烴基，

R^{26}～R^{30}分別獨立地為-H、亦可具有取代基之碳原子數0～20之胺基、或亦可具有取代基之碳原子數1～10之直鏈狀或支鏈狀之烷基，

R^{31}及R^{32}分別獨立地為-H、亦可具有取代基之碳原子數1～10之直鏈狀或支鏈狀之烷基、或亦可具有取代基之碳原子數2～20之直鏈狀或支鏈狀之烯基，

R^{33}～R^{38}分別獨立地為-H或亦可具有取代基之碳原子數1～10之直鏈狀或支鏈狀之烷基，

R^{39}～R^{43}分別獨立地為-H或亦可具有取代基之碳原子數1～10之直鏈狀或支鏈狀之烷基，

R^{44}～R^{46}及R^{48}～R^{49}中之任一個或兩個為$-SO_3^-$或$-COO^-$，R^{47}為亦可具有取代基之碳原子數0～10之胺基，

R^{50}～R^{55}中之任一個或兩個為$-SO_3^-$或$-COO^-$。

【第4項】

如請求項1至3中任一項之化合物，其中Z為上述式(2a)、(2b)或(2c)所示之基。

【第5項】

一種染料組合物，其含有如請求項1至4中任一項之化合物。

【第6項】

一種陽極氧化鋁用著色劑，其含有如請求項5之染料組合物。

【第7項】

一種陽極氧化鋁、陽極氧化鋁氧化物或陽極氧化鋁合金之著色方法，其特徵在於，使用含有如請求項1至4中任一項之化合物0.02～10質量%之染料組合物。

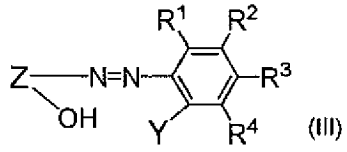
【第8項】

一種製造方法，

其係如請求項1至4中任一項之化合物之製造方法，且

具備使下述通式(I)：

[化3]



(III)

[式(III)中，R^1～R^4、Y及Z表示與上述定義相同之意義]

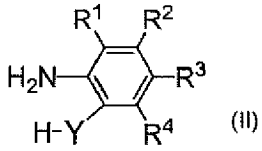
所示之化合物與含有Cr、Fe、Co、Si或Al原子之化合物進行反應而獲得上述通式(1)所示之化合物之步驟。

【第9項】

如請求項8之製造方法，其中

上述通式(I)所示之化合物係藉由使下述式(II)：

[化4]



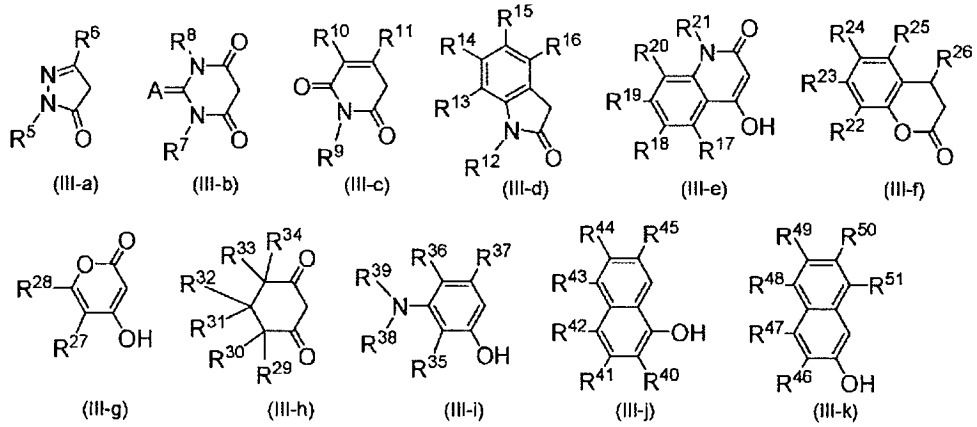
(II)

[式(II)中，R^1～R^4、及Y表示與上述定義相同之意義]

所示之化合物及/或其鹽進行重氮化所獲得之重氮化物與偶合成分之重氮偶合反應所獲得者，且

上述偶合成分係下述通式(III-a)～(III-k)：

[化5]



(III-a) (III-b) (III-c) (III-d) (III-e) (III-f)

(III-g) (III-h) (III-i) (III-j) (III-k)

[式中，R^5～R^{55}及A表示與上述定義相同之意義]

中之任一者所示之化合物及/或其鹽。