



(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 202432724 A

(43) 公開日：中華民國 113 (2024) 年 08 月 16 日

(21) 申請案號：112135081

(22) 申請日：中華民國 112 (2023) 年 09 月 14 日

(51) Int. Cl. :

C09B31/02 (2006.01)

C09B31/068 (2006.01)

C09B31/078 (2006.01)

C09B31/14 (2006.01)

C09B33/10 (2006.01)

C09B67/20 (2006.01)

C09B67/44 (2006.01)

C25D11/18 (2006.01)

(30) 優先權：2022/09/30 日本

2022-159139

2023/02/24 日本

2023-027834

(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：大倉友也 OHKURA, YUYA (JP)；吉田哲也 YOSHIDA, TETSUYA (JP)；田口大介 TAGUCHI, DAISUKE (JP)；佐藤剛 SATO, TSUYOSHI (JP)

(74) 代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：0 共 48 頁

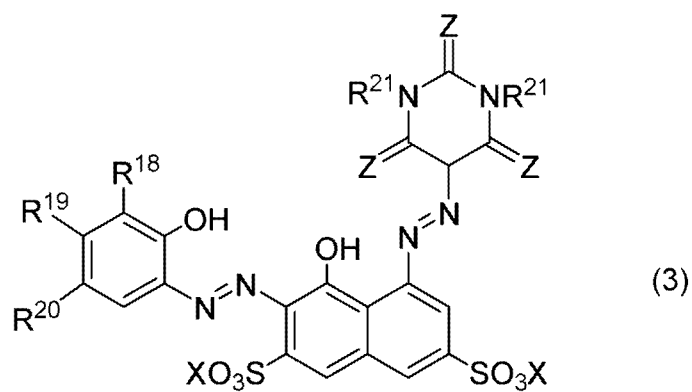
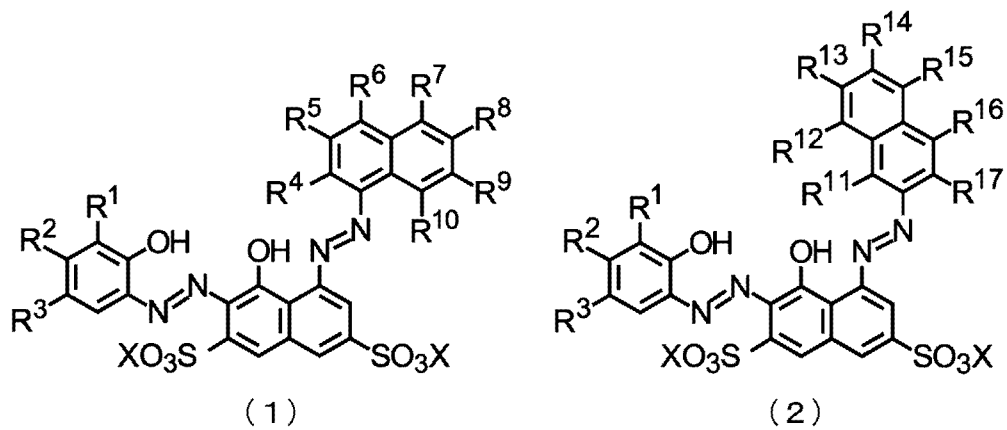
(54) 名稱

偶氮色素、染料組合物、陽極氧化鋁用著色劑及著色方法、與該色素之製造方法

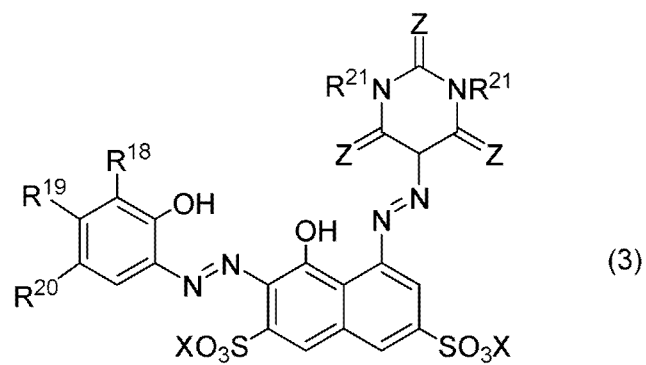
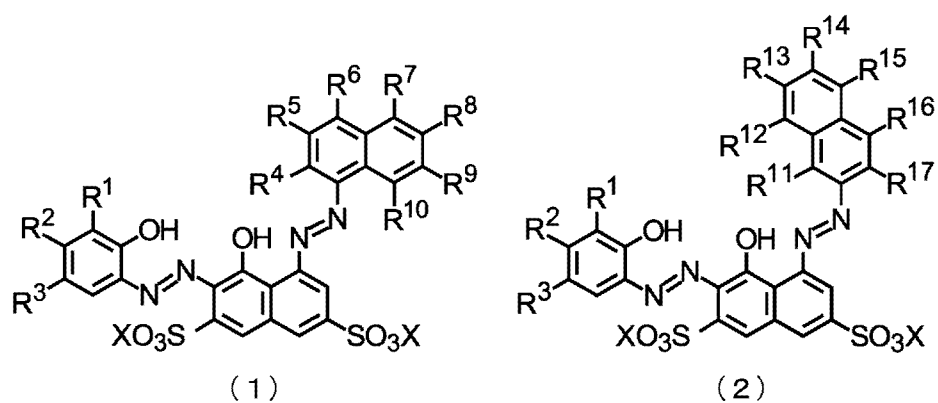
(57) 摘要

本發明係關於一種由下述通式(1)、(2)或(3)表示之偶氮色素。

[化 1]



特徵化學式：



## 【發明摘要】

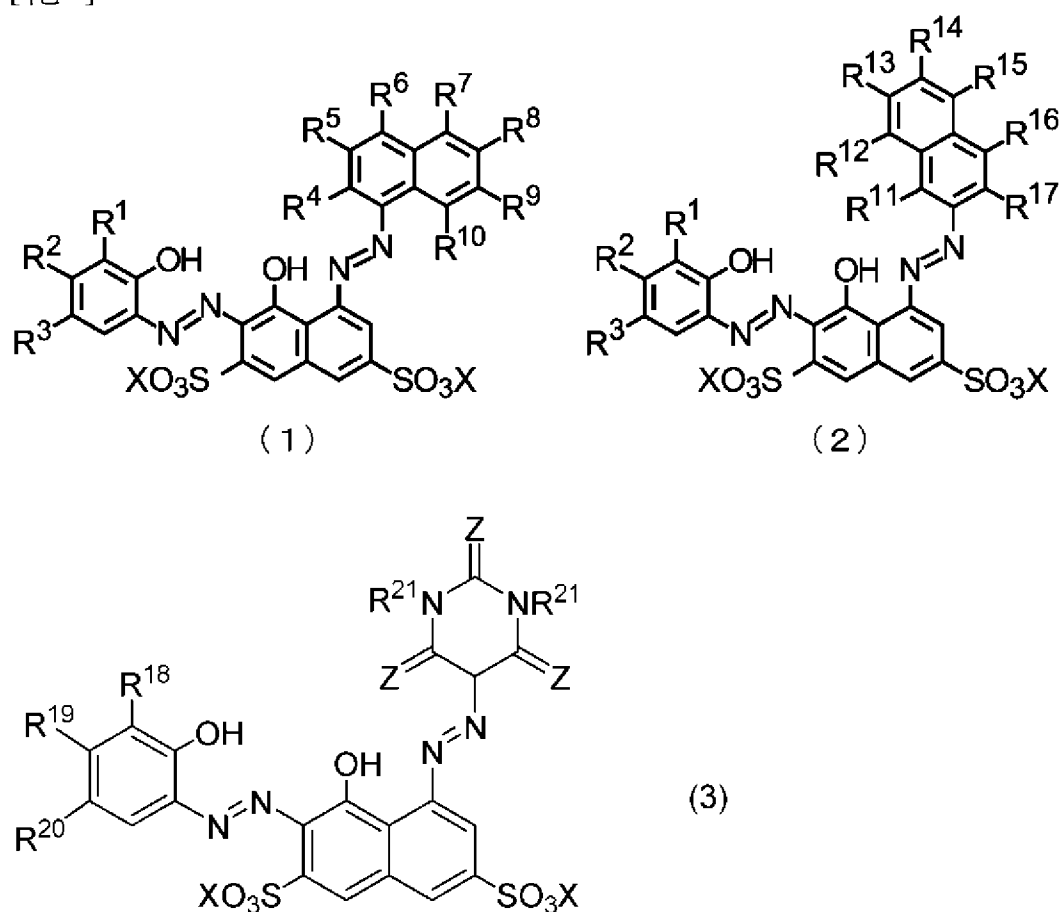
### 【中文發明名稱】

偶氮色素、染料組合物、陽極氧化鋁用著色劑及著色方法、與該色素之製造方法

### 【中文】

本發明係關於一種由下述通式(1)、(2)或(3)表示之偶氮色素。

[化1]



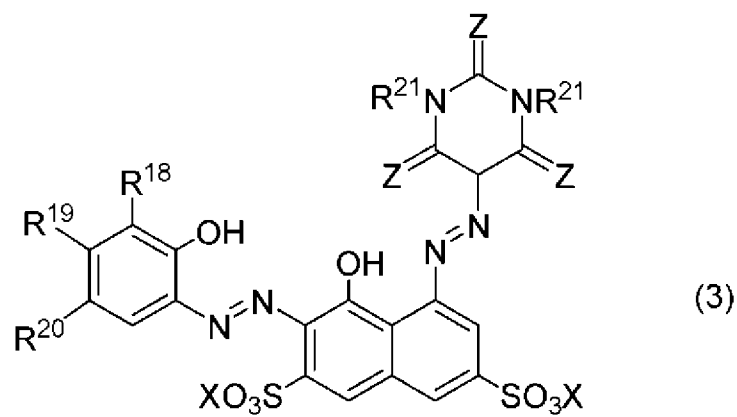
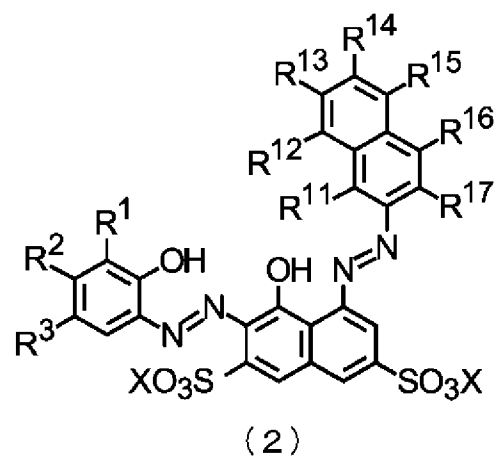
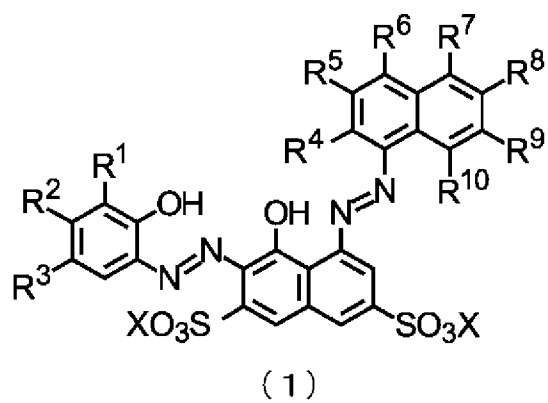
### 【指定代表圖】

無

### 【代表圖之符號簡單說明】

無

### 【特徵化學式】



## 【發明說明書】

### 【中文發明名稱】

偶氮色素、染料組合物、陽極氧化鋁用著色劑及著色方法、與該色素之製造方法

### 【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種適於陽極氧化鋁用著色劑之偶氮色素及染料組合物。又，本發明係關於一種使用該色素及染料組合物之陽極氧化鋁之著色方法、與該色素之製造方法。

### 【先前技術】

【0002】 先前，作為對鋁(亦包括其氧化物或合金)表面之著色方法，使用有如下方法：於包含水及適當之酸之電解液中，以鋁為陽極進行通電(陽極氧化)，於表面形成多孔之氧化鋁皮膜(耐酸鋁皮膜)後，將有機色素(或有機染料)作為著色劑對表面進行著色(專利文獻1~6)。

【0003】 雖然耐酸鋁皮膜用之含鉻染料(專利文獻1~6等)之耐光性或耐熱性優異，被廣泛使用，但近年來，從環境方面考慮，要求一種不包含鉻等重金屬、及氯或溴等鹵素之具有各種色相之色素。

【0004】 雖然存在不含有重金屬及鹵素之黃色、藍色、紅色等之耐酸鋁皮膜用染料，但不含有重金屬之黑色或棕色系之染料較少。因此，亦有時必須以複數個色素之混色來製備深色。

【0005】 作為不含有重金屬之耐酸鋁皮膜用黑色系染料，已知有Clariant公司之Sanodye(註冊商標)Black OA。然而，雖然該染料染成深色時耐光性較佳，但染成淺色時耐光性不充分(專利文獻7)。

先前技術文獻

## 專利文獻

【0006】 [專利文獻1]日本專利特開平9-302256號公報

[專利文獻2]國際公開第2019/189209號

[專利文獻3]國際公開第2019/189211號

[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]美國專利第2580867號說明書

## 【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

【0007】 本發明之目的之一在於提供一種偶氮色素，其可於鋁或鋁合金之表面形成耐光性優異、不含有鉻等重金屬及鹵素且以單色(單一色素)呈現黑色系或棕色系之陽極氧化皮膜。又，本發明之目的之一在於提供一種含有上述偶氮色素之染料組合物、含有該染料組合物之陽極氧化鋁用著色劑、使用該染料之陽極氧化鋁或陽極氧化鋁合金之著色方法、及上述偶氮色素之製造方法。

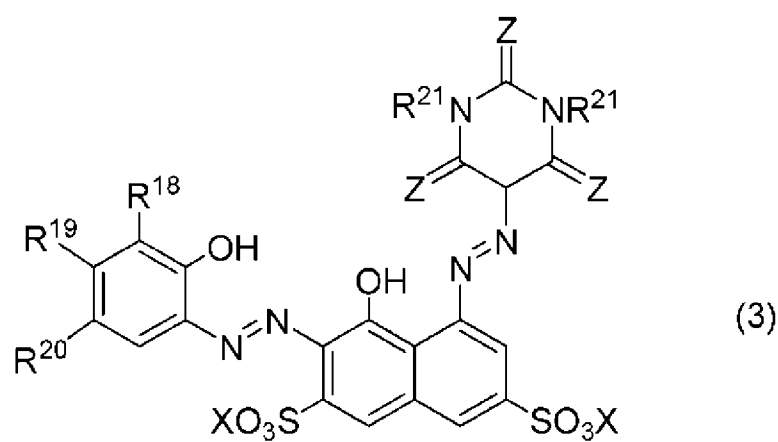
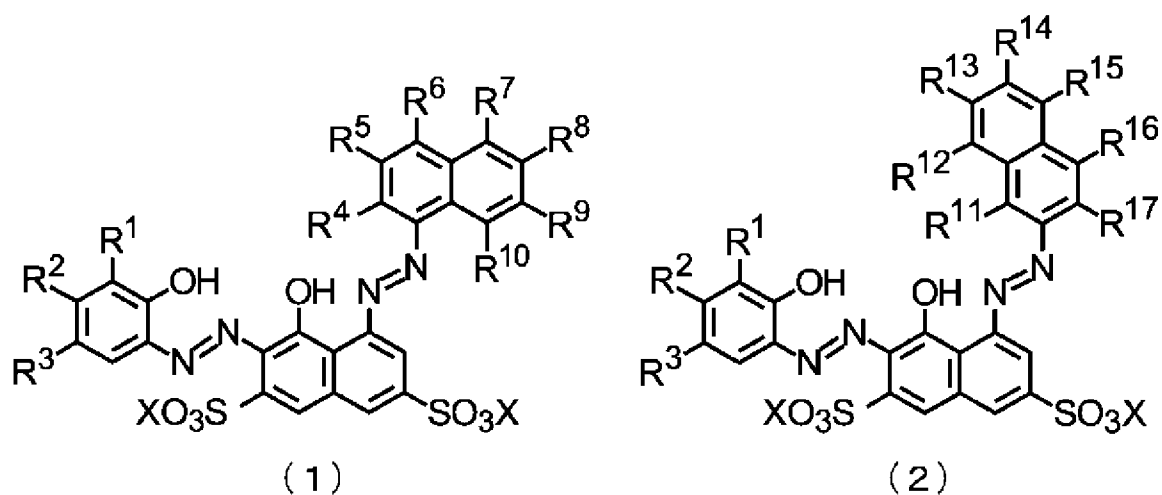
[解決問題之技術手段]

【0008】 發明人等發現一種可於陽極氧化鋁上形成以單色著色成黑色或棕色系且耐光性優異之皮膜的偶氮色素(染料)、染料組合物及陽極氧化鋁用著色劑。即，本發明包括以下內容。

【0009】 [1]一種偶氮色素，其由下述通式(1)、(2)或(3)表示。

【0010】

[化1]



【0011】 [式(1)、(2)及(3)中，

$R^1 \sim R^3$  分別獨立地表示 -H、碳原子數 1 ~ 3 之烷基、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{SO}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$  或  $-\text{COOX}$ ，

$R^4 \sim R^{17}$  分別獨立地表示 -H、-OH、 $-\text{SO}_3\text{X}$ 、 $-\text{COOX}$ 、或可具有取代基之碳原子數 7 ~ 12 之醯胺基，

$R^{18} \sim R^{20}$  分別獨立地表示 -H、碳原子數 1 ~ 3 之烷基、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{SO}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{SO}_3\text{X}$  或  $-\text{COOX}$ ，

$R^{21}$  分別獨立地表示碳原子數 1 ~ 3 之烷基、或非顯色陽離子，

X 分別獨立地表示非顯色性陽離子，

Z 分別獨立地表示氧原子或硫原子]

【0012】 [2] 如 [1] 所記載之偶氮色素，其由上述通式 (1) 或 (2) 表示，

$R^1 \sim R^3$ 中之1個或2個為 $-\text{NO}_2$ 。

【0013】 [3]如[1]或[2]所記載之偶氮色素，其由上述通式(1)或(2)表示， $R^3$ 為 $-\text{CH}_3$ 或 $-\text{SO}_2\text{CH}_3$ 。

【0014】 [4]如[1]至[3]中任一項所記載之偶氮色素，其由上述通式(1)表示， $R^4 \sim R^{10}$ 中之任1個或2個為 $-\text{OH}$ ，或 $R^4 \sim R^{10}$ 中之任1個或2個為 $-\text{SO}_3\text{Na}$ 。

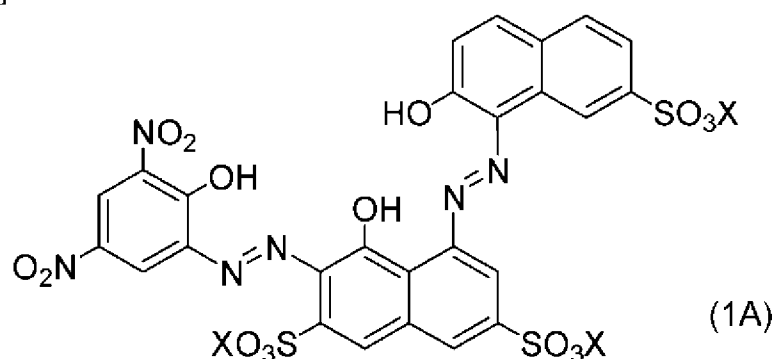
【0015】 [5]如[1]至[3]中任一項所記載之偶氮色素，其由上述通式(2)表示， $R^{11} \sim R^{17}$ 中之任1個或2個為 $-\text{OH}$ ，或 $R^{11} \sim R^{17}$ 中之任1個或2個為 $-\text{SO}_3\text{Na}$ 。

【0016】 [6]如[1]所記載之偶氮色素，其由上述通式(3)表示， $R^{18} \sim R^{20}$ 分別獨立地為 $-\text{H}$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{SO}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{SO}_3\text{Na}$ 、 $-\text{COOH}$ 或 $-\text{COONa}$ 。

【0017】 [7]如[1]至[6]中任一項所記載之偶氮色素，其中X分別獨立地為 $\text{H}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 或 $\text{NH}_4^+$ 。

【0018】 [8]如[1]至[4]及[7]中任一項所記載之偶氮色素，其由下述通式(1A)表示。

[化2]

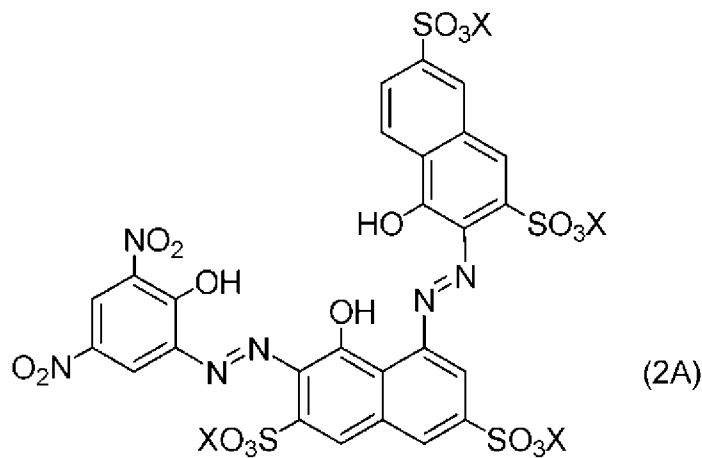


[式(1A)中，X表示與上述通式(1)中記載之定義相同之意義]

【0019】 [9]如[1]至[3]、[5]及[7]中任一項所記載之偶氮色素，其

由下述通式(2A)表示。

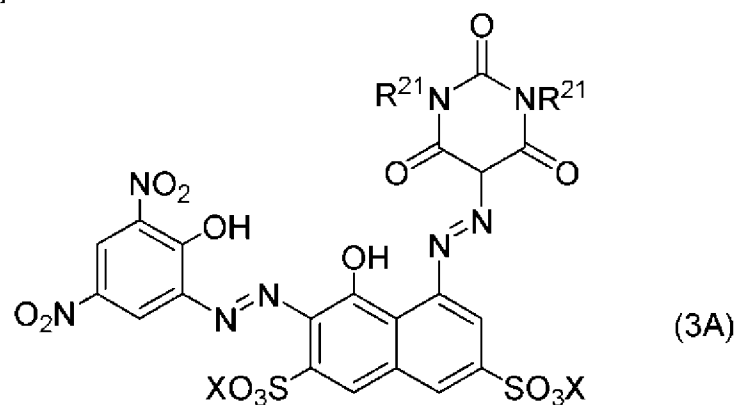
[化3]



[式(2A)中，X表示與上述通式(2)中記載之定義相同之意義]

【0020】 [10]如[1]、[6]及[7]中任一項所記載之偶氮色素，其由下述通式(3A)表示。

[化4]



[式(3A)中，X表示與上述通式(3)中記載之定義相同之意義]

【0021】 [11]一種染料組合物，其含有如[1]至[10]中任一項所記載之偶氮色素。

【0022】 [12]一種陽極氧化鋁用著色劑，其含有如[11]所記載之染料組合物。

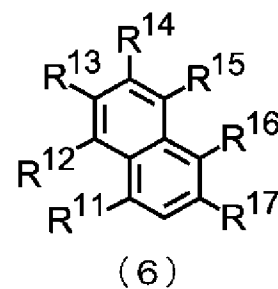
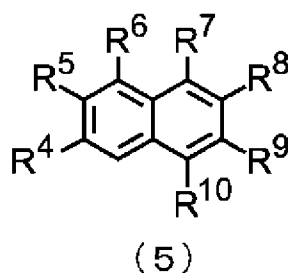
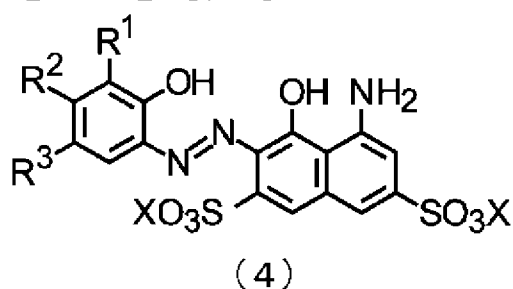
【0023】 [13]一種陽極氧化鋁或陽極氧化鋁合金之著色方法，其特徵在於使用含有0.02~10質量%之如[1]至[10]中任一項所記載之偶氮色素

之染料組合物。

【0024】 [14]一種如[1]至[10]中任一項所記載之偶氮色素之製造方法，其中

由上述通式(1)或(2)表示之偶氮色素係藉由使下述通式(4)所表示之化合物重氮化而獲得之重氮化物與下述通式(5)或(6)所表示之化合物及/或其鹽之重氮偶合反應而獲得。

【0025】 [化5]

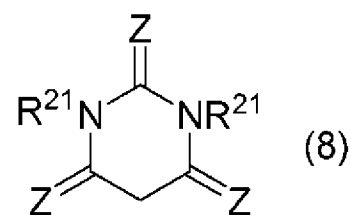
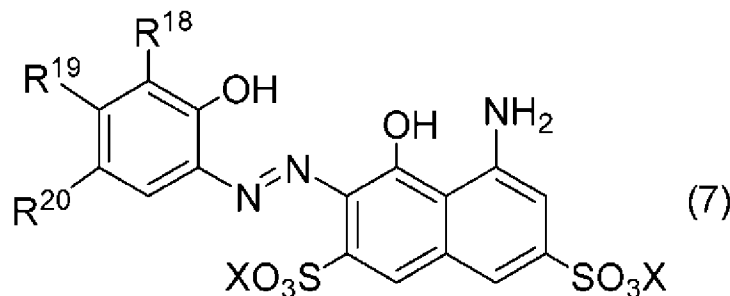


【0026】 [式(4)~(6)中，R<sup>1</sup>~R<sup>17</sup>及X表示與上述通式(1)及(2)中記載之定義相同之意義]

【0027】 [15]一種如[1]至[10]中任一項所記載之偶氮色素之製造方法，其中

由上述通式(3)表示之偶氮色素係藉由使下述通式(7)所表示之化合物重氮化而獲得之重氮化物與下述通式(8)所表示之化合物及/或其鹽之重氮偶合反應而獲得。

【0028】 [化6]



【0029】 [式(7)及式(8)中，R<sup>18</sup>~R<sup>21</sup>、X及Z表示與上述通式(3)中

記載之定義相同之意義]

[發明之效果]

【0030】藉由本發明，可提供一種偶氮色素，其可於鋁或鋁合金之表面，形成耐光性優異、不含有鉻等重金屬及鹵素之且以單色(單一色素)呈現黑色至棕色系之陽極氧化皮膜。又，藉由本發明，可提供一種含有上述偶氮色素之染料組合物、含有該染料組合物之陽極氧化鋁用著色劑、使用該染料之陽極氧化鋁或陽極氧化鋁合金之著色方法、及上述偶氮色素之製造方法。

【實施方式】

【0031】以下，對本發明之實施方式詳細地進行說明。再者，本發明並不限於以下實施方式，可於其主旨之範圍內實施各種變化。以下，對由上述通式(1)、(2)或(3)表示之偶氮色素具體地進行說明，但本發明並不限於該等。

【0032】於通式(1)、(2)及(3)中，作為由 $R^1 \sim R^3$ 、 $R^{18} \sim R^{21}$ 表示之「碳原子數1~3之烷基」，具體而言，可例舉：甲基、乙基、正丙基、異丙基。

【0033】通式(1)、(2)及(3)中之「X」、「 $-\text{SO}_3\text{X}$ 」或「 $-\text{COOX}$ 」中含有之「X」所表示之「非顯色陽離子」係不具有顯色團(例如硝基、偶氮基、羰基)之陽離子。作為非顯色陽離子，具體而言，可例舉：氫離子( $\text{H}^+$ )、鋰離子( $\text{Li}^+$ )、鈉離子( $\text{Na}^+$ )、鉀離子( $\text{K}^+$ )等鹼金屬離子； $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{N}^+\text{R}^{22}\text{R}^{23}\text{R}^{24}\text{R}^{25}$ 所表示之銨離子。作為 $\text{R}^{22} \sim \text{R}^{25}$ ，可分別獨立地例舉碳原子數1~3之烷基(甲基、乙基、正丙基、異丙基)。又，於通式(1)、(2)及(3)中，存在複數個之X可分別相同，亦可不同。作為X，較佳為分別獨立

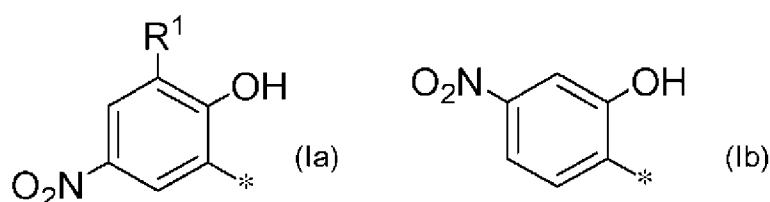
地為 $H^+$ 、 $Na^+$ 或 $NH_4^+$ 。

【0034】於通式(1)及(2)中，「可具有取代基之碳原子數7~12之醯胺基」可表示為「 $-(C=O)-NR^{31}R^{32}$ 」。此處，「 $R^{31}$ 」及「 $R^{32}$ 」表示「可具有取代基之碳原子數7~12之醯胺基」中之「取代基」。具體而言，關於 $R^{31}$ 或 $R^{32}$ ，可例舉： $-H$ 、 $-OH$ 、 $-SO_3X$ 、 $-COOX$ 、甲基、乙基、正丙基、異丙基、 $-NO_2$ 、 $-SO_2CH_3$ 、 $-SO_2CH_2CH_3$ 或苯基。由 $R^{31}$ 及 $R^{32}$ 表示之「苯基」亦可進而具有上述「取代基」。於 $R^{31}$ 及 $R^{32}$ 所表示之苯基具有取代基之情形時，該取代基較佳為甲基、乙基或 $-NO_2$ 。再者，於通式(1)及(2)中，「可具有取代基之碳原子數7~12之醯胺基」中之「碳原子數7~12」包含「取代基」中含有之碳原子數。

【0035】於通式(1)及(2)中， $R^1 \sim R^3$ 分別獨立地表示 $-H$ 、碳原子數1~3之烷基、 $-NO_2$ 、 $-SO_2CH_3$ 、 $-SO_2CH_2CH_3$ 或 $-COOX$ 。作為本發明之偶氮色素之一形態，於通式(1)及(2)中， $R^1 \sim R^3$ 中之1個或2個較佳為 $-NO_2$ 。作為偶氮色素之另一形態，於通式(1)及(2)中， $R^3$ 較佳為碳原子數1~3之烷基(特佳為 $-CH_3$ )或 $-SO_2CH_3$ 。

【0036】 $R^1 \sim R^3$ 中之1個或2個為 $-NO_2$ 之通式(1)或(2)所表示之偶氮色素較佳為具有由下述通式(Ia)或式(Ib)表示之結構。於通式(Ia)及式(Ib)中，\*表示與偶氮基( $-N=N-$ )之鍵結部位。通式(Ia)中之 $R^1$ 表示與上述通式(1)及(2)中之 $R^1$ 相同之意義。通式(Ia)中之 $R^1$ 較佳為 $-H$ 或 $-NO_2$ ，更佳為 $-NO_2$ 。

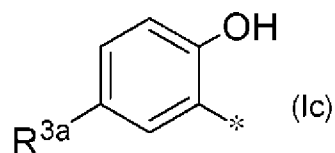
[化7]



第 8 頁(發明說明書)

【0037】  $R^3$  為碳原子數 1~3 之烷基或  $-\text{SO}_2\text{CH}_3$  之通式(1)或(2)所表示之偶氮色素較佳為具有由下述通式(Ic)表示之結構。於通式(Ic)中， $R^{3a}$  表示碳原子數 1~3 之烷基或  $-\text{SO}_2\text{CH}_3$ ，\*表示與偶氮基( $-\text{N}=\text{N}-$ )之鍵結部位。 $R^{3a}$ 較佳為  $-\text{CH}_3$  或  $-\text{SO}_2\text{CH}_3$ ，更佳為  $-\text{SO}_2\text{CH}_3$ 。

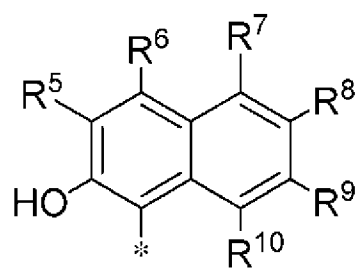
[化8]



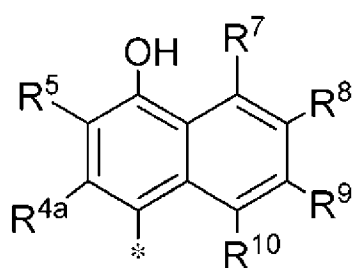
【0038】 於通式(1)及(2)中， $R^4 \sim R^{17}$  分別獨立地表示  $-\text{H}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{SO}_3\text{X}$ 、 $-\text{COOX}$ 、或可具有取代基之碳原子數 7~12 之醯胺基， $\text{X}$  分別獨立地表示非顯色性陽離子。作為本發明之偶氮色素之一形態，於通式(1)中，較佳為  $R^4 \sim R^{10}$  中之任 1 個或 2 個為  $-\text{OH}$ ，或較佳為  $R^4 \sim R^{10}$  中之任 1 個或 2 個為  $-\text{SO}_3\text{Na}$ 。同樣地，作為本發明之偶氮色素之一形態，於通式(2)中，較佳為  $R^{11} \sim R^{17}$  中之任 1 個或 2 個為  $-\text{OH}$ ，或較佳為  $R^{11} \sim R^{17}$  中之任 1 個或 2 個為  $-\text{SO}_3\text{Na}$ 。

【0039】 由通式(1)表示之偶氮色素較佳為  $R^4$  或  $R^6$  為  $-\text{OH}$ 。例如，由通式(1)表示之偶氮色素較佳為具有由下述通式(IIa)或(IIb)表示之結構。於式(IIa)及(IIb)中，\*表示與偶氮基( $-\text{N}=\text{N}-$ )之鍵結部位， $R^5 \sim R^{10}$  表示與上述通式(1)中之  $R^5 \sim R^{10}$  相同之意義， $R^{4a}$  表示  $-\text{H}$ 、 $-\text{SO}_3\text{X}$ 、 $-\text{COOX}$ 、或可具有取代基之碳原子數 7~12 之醯胺基。

[化9]



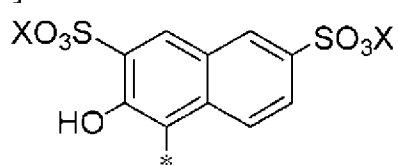
(IIa)



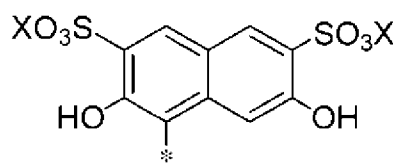
(IIb)

【0040】 由通式(1)表示之偶氮色素較佳為具有由通式(IIa)表示之結構，更佳為具有由下述通式(IIa-1)~(IIa-3)表示之結構。

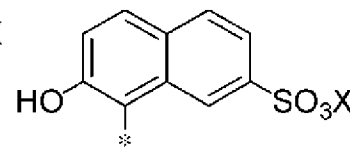
[化10]



(IIa-1)



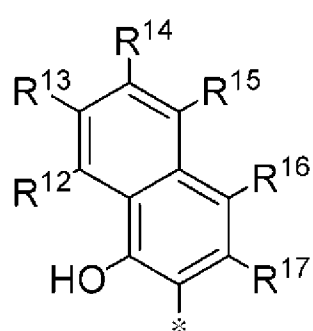
(IIa-2)



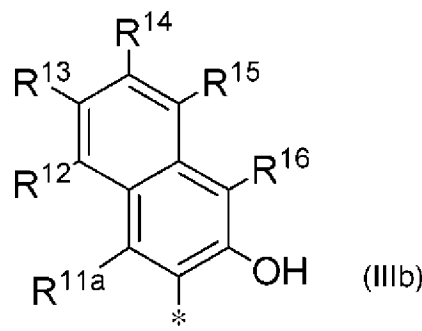
(IIa-3)

【0041】 由通式(2)表示之偶氮色素較佳為具有 $R^{11}$ 為-OH之下述通式(III)所表示之結構。於通式(III)中，\*表示與偶氮基(-N=N-)之鍵結部位， $R^{12} \sim R^{17}$ 表示與通式(1)中之 $R^{12} \sim R^{17}$ 相同之意義， $R^{11a}$ 表示-H、- $SO_3X$ 、- $COOX$ 、或可具有取代基之碳原子數7~12之醯胺基。

[化11]



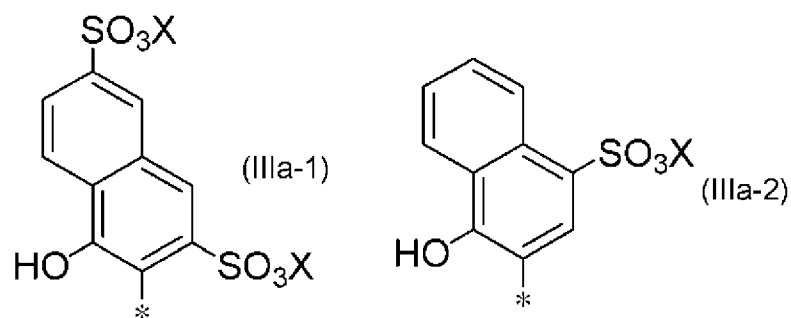
(IIIa)



(IIIb)

【0042】 由通式(2)表示之偶氮色素較佳為具有由通式(IIIa)表示之結構，更佳為具有由下述通式(IIIa-1)、或(IIIa-2)表示之結構。

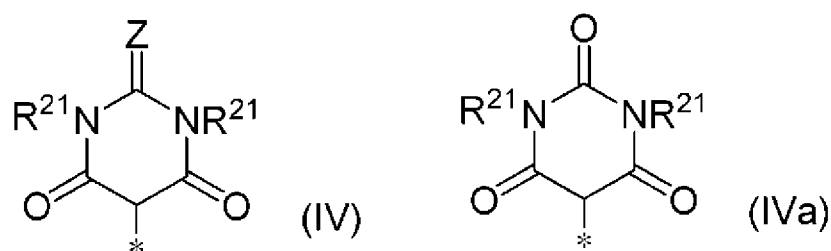
[化12]



【0043】於通式(3)中， $R^{21}$ 分別獨立地表示碳原子數1~3之烷基、或非顯色陽離子。存在複數個之 $R^{21}$ 可分別相同亦可不同。 $R^{21}$ 可全部為非顯色陽離子，就易於獲得耐光性更優異之陽極氧化皮膜之方面而言， $R^{21}$ 可全部為-H。

【0044】於通式(3)中，Z表示氧原子或硫原子。存在複數個之Z可分別相同亦可不同。於通式(3)中，1~3個Z可為氧原子，2~3個Z可為氧原子，就易於獲得耐光性更優異之陽極氧化皮膜之方面而言，3個Z可為氧原子。由通式(3)表示之偶氮色素較佳為具有由下述通式(IV)表示之結構，就易於獲得耐光性更優異之陽極氧化皮膜之方面而言，更佳為具有由下述通式(IVa)表示之結構。於式(IV)及(IVa)中，\*表示與偶氮基(-N=N-)之鍵結部位。

[化13]

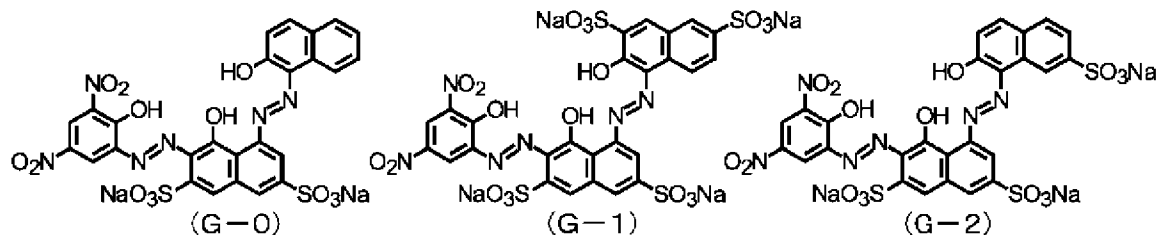


【0045】於通式(3)中，作為 $R^{18} \sim R^{20}$ ，較佳為分別獨立地為-H、-CH<sub>3</sub>、-NO<sub>2</sub>、-SO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>、-SO<sub>3</sub>H、-SO<sub>3</sub>Na、-COOH或-COONa。較佳為 $R^{18} \sim R^{20}$ 中之1個或2個為-NO<sub>2</sub>。由通式(3)表示之偶氮色素較佳為具有由上述通式(Ia)、(Ib)、或(Ic)表示之結構，更佳為具有由上述通式(Ia)表示

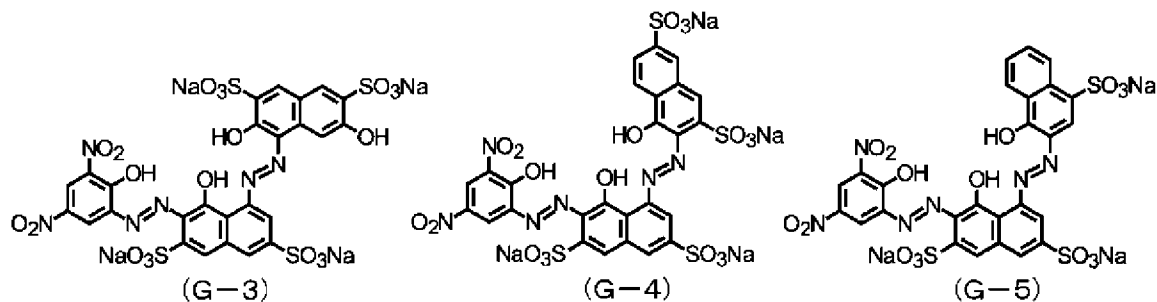
之結構。

【0046】 由通式(1)、(2)或(3)表示之作為本發明之偶氮色素之化合物(以下亦簡稱為色素(1)~(3))包含可產生之所有立體異構物及互變異構物，下述具體例化合物記載有平面結構式。將色素(1)~(3)之較佳之具體例示於下述式(G-0)~(G-105)、(A-1)~(A-39)，但本發明並不限於該等。

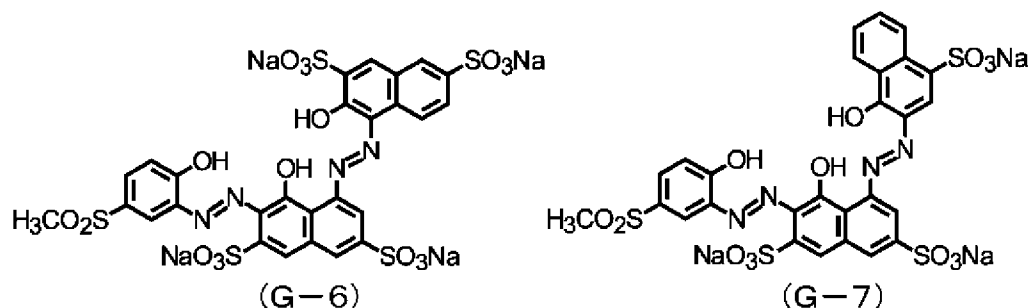
【0047】 [化14]



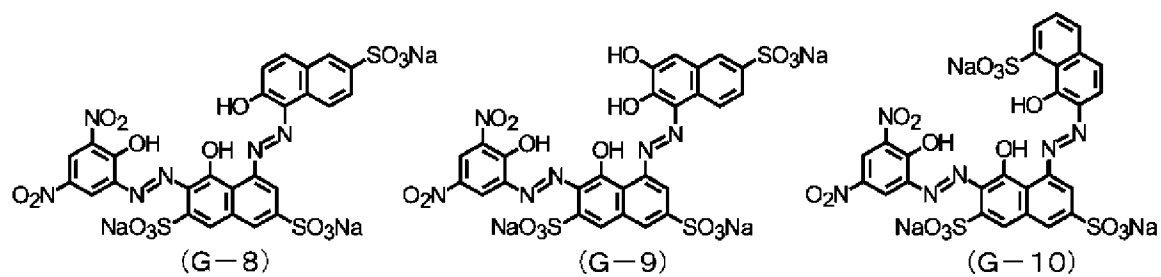
【0048】 [化15]



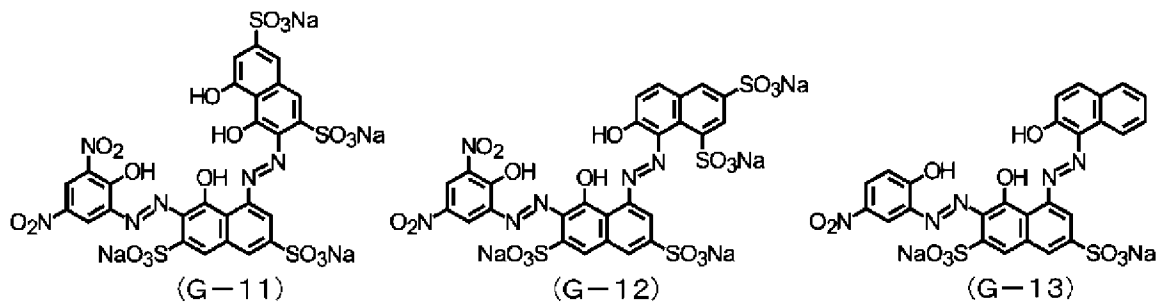
【0049】 [化16]



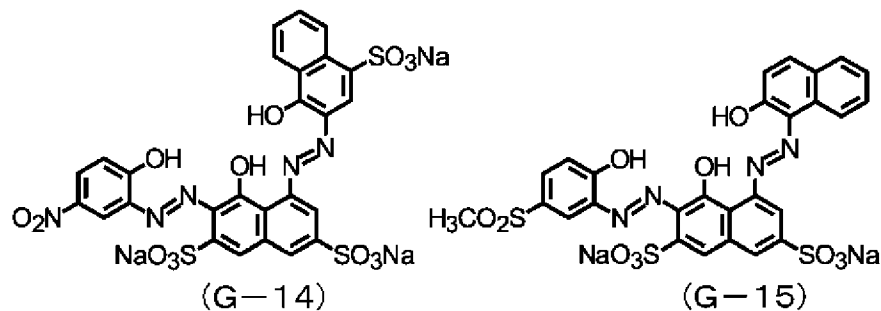
【0050】 [化17]



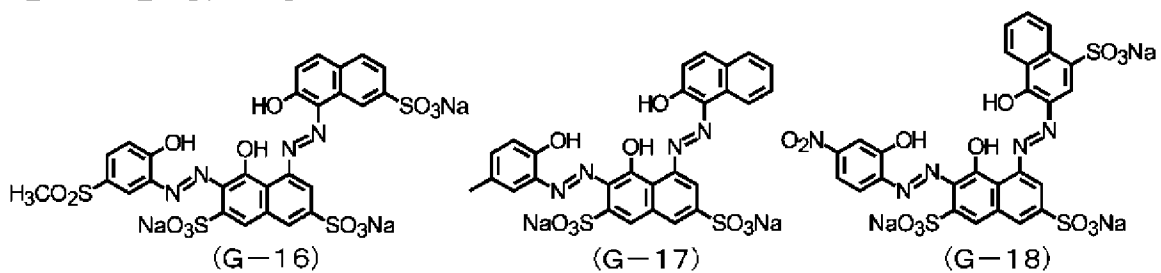
## 【0051】 [化18]



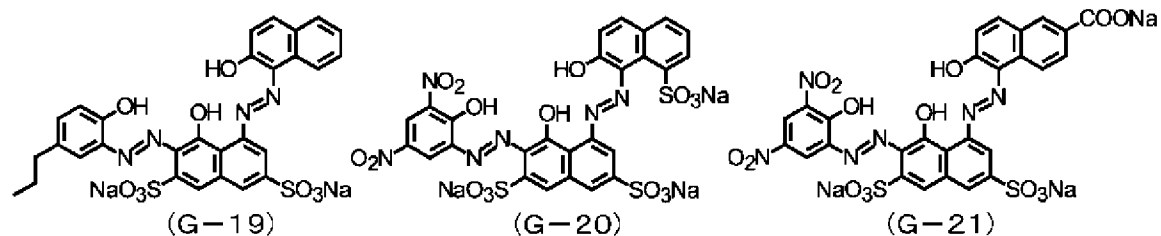
## 【0052】 [化19]



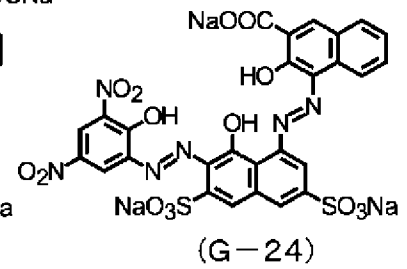
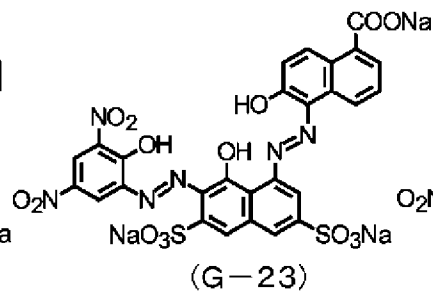
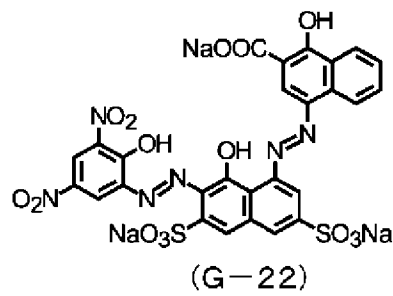
## 【0053】 [化20]



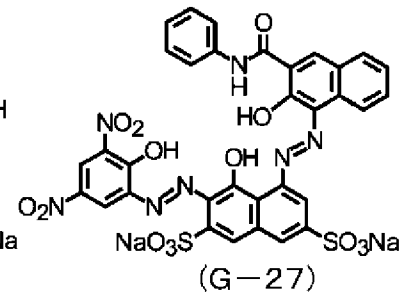
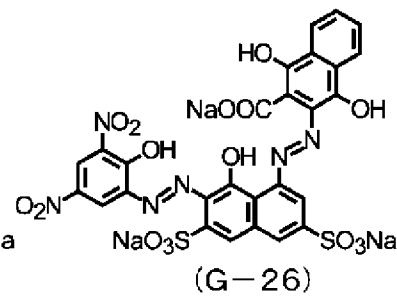
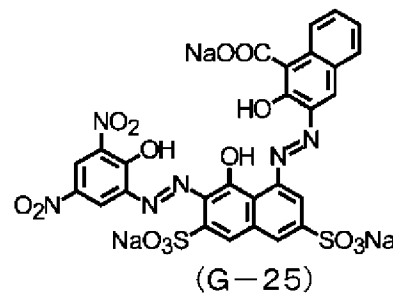
## 【0054】 [化21]



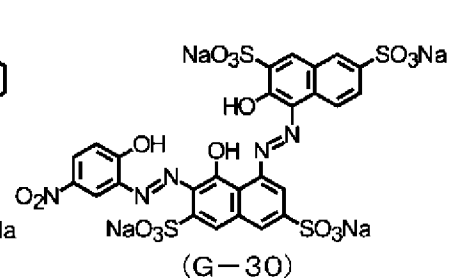
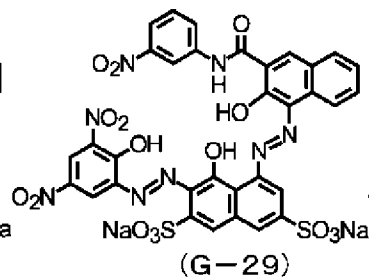
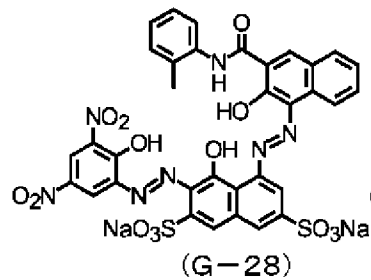
## 【0055】 [化22]



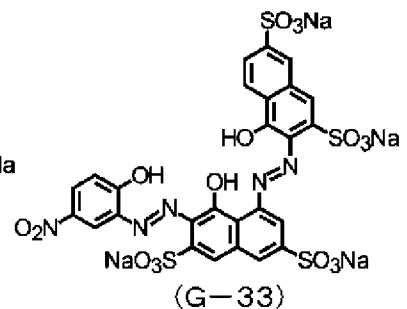
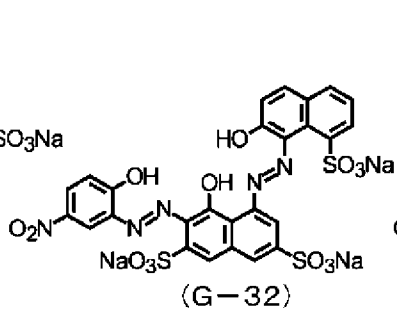
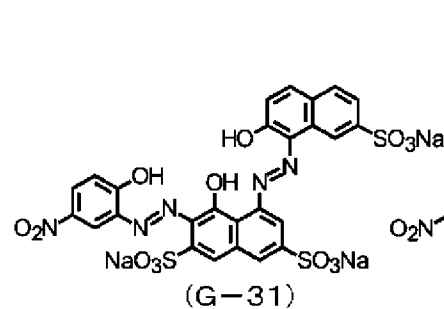
## 【0056】 [化23]



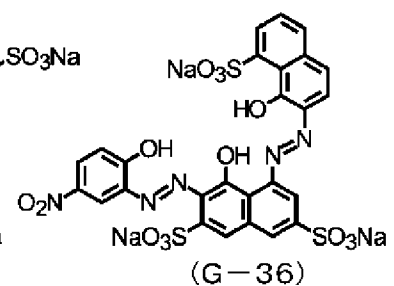
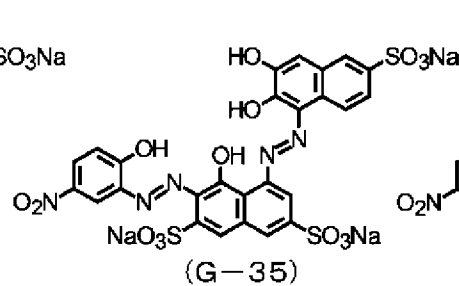
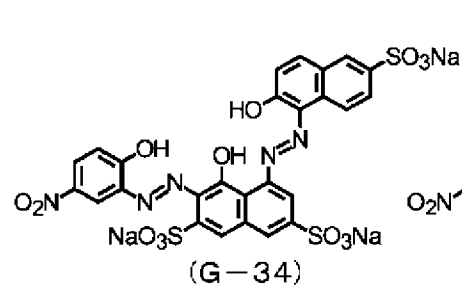
## 【0057】 [化24]



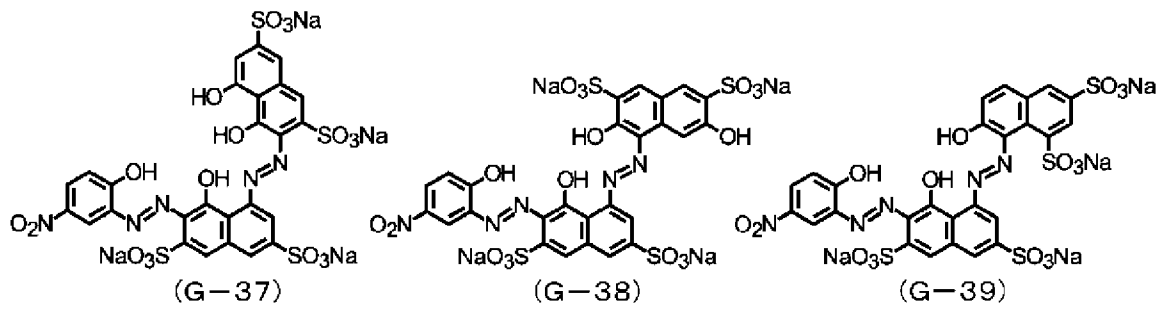
## 【0058】 [化25]



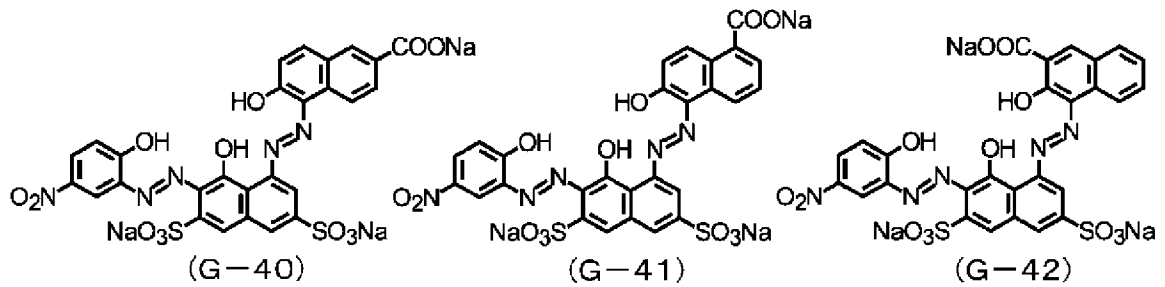
## 【0059】 [化26]



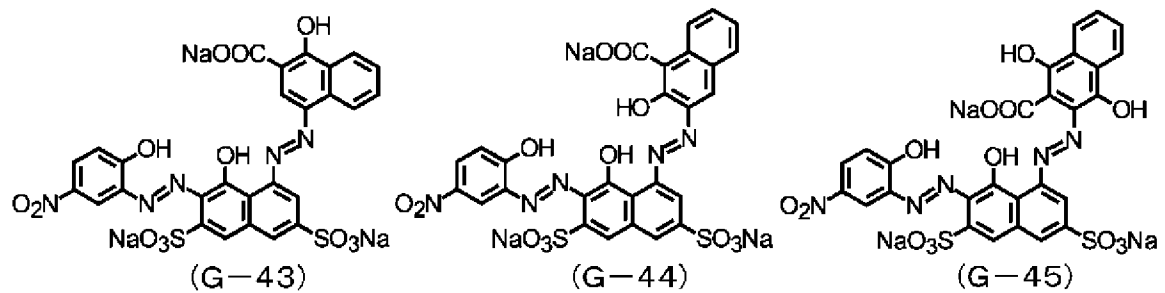
## 【0060】 [化27]



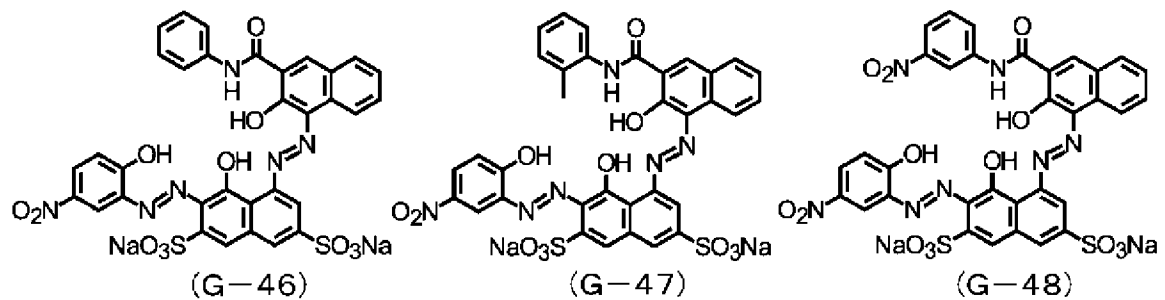
## 【0061】 [化28]



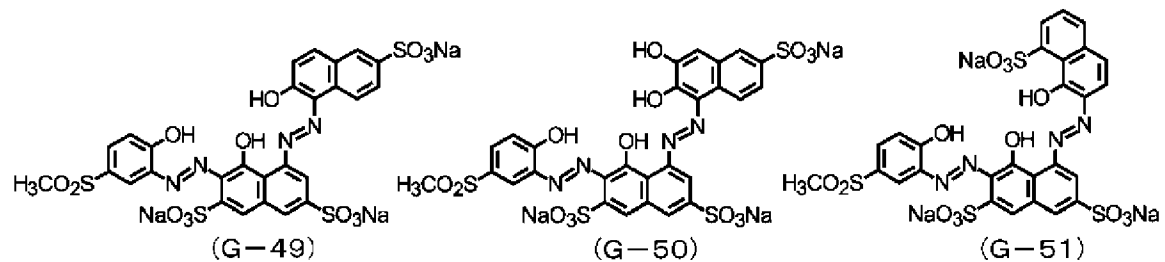
## 【0062】 [化29]



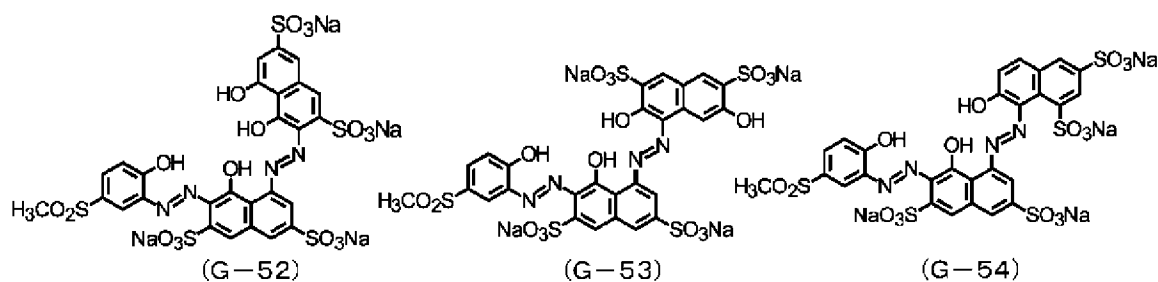
## 【0063】 [化30]



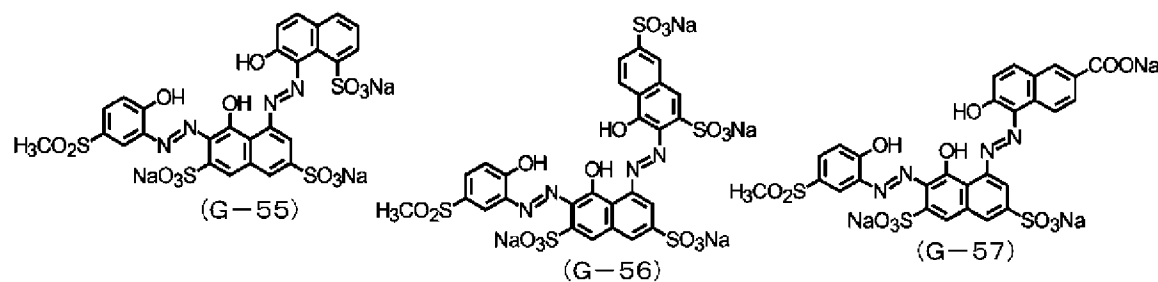
## 【0064】 [化31]



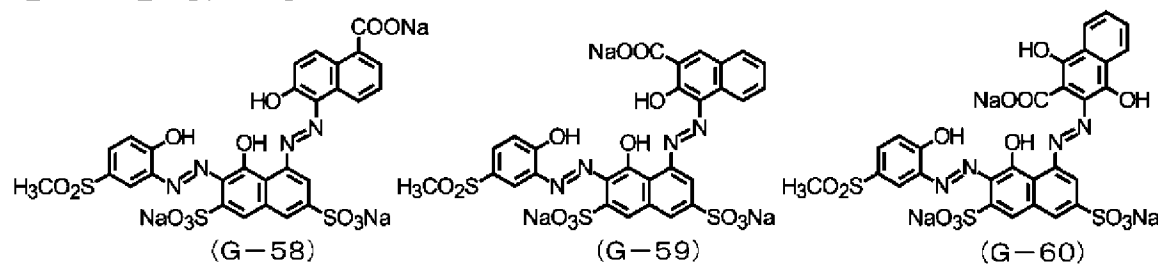
## 【0065】 [化32]



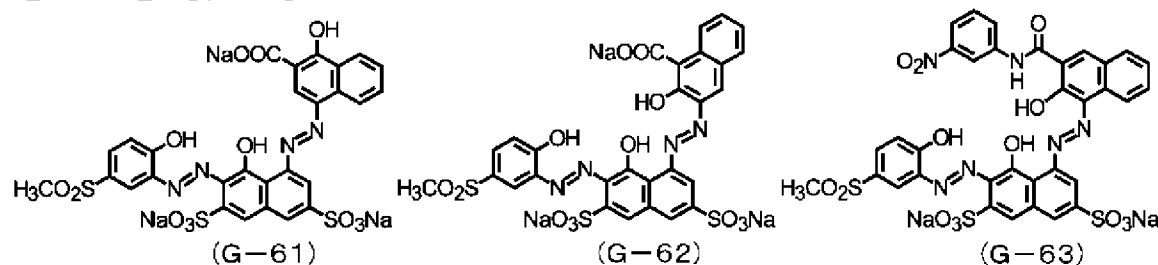
## 【0066】 [化33]



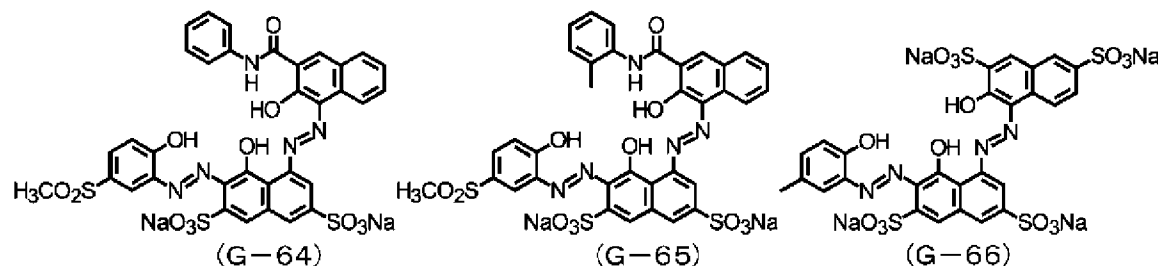
## 【0067】 [化34]



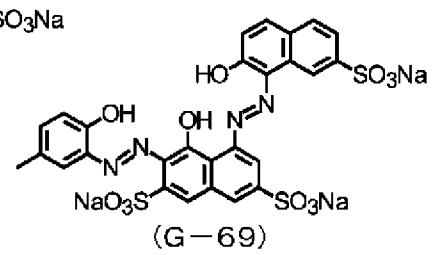
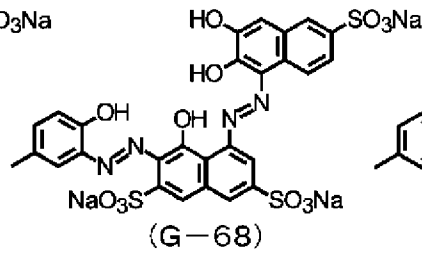
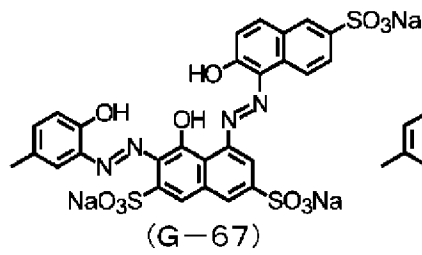
## 【0068】 [化35]



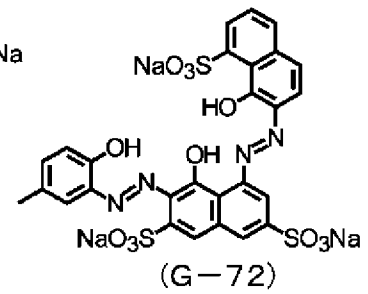
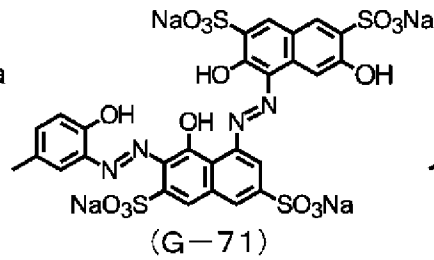
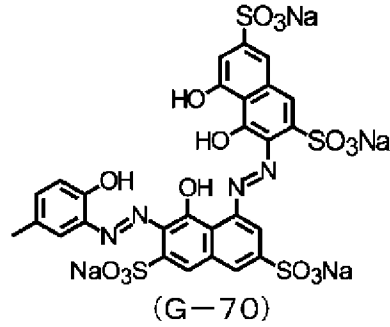
## 【0069】 [化36]



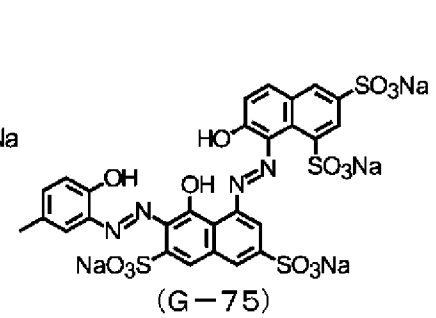
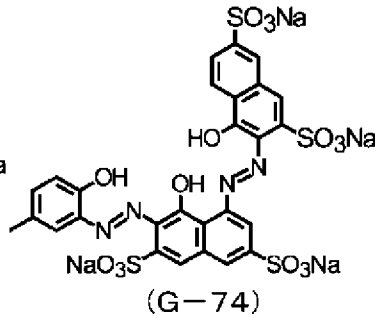
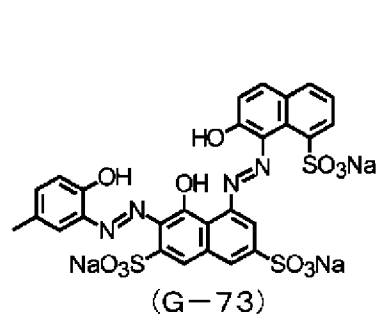
## 【0070】 [化37]



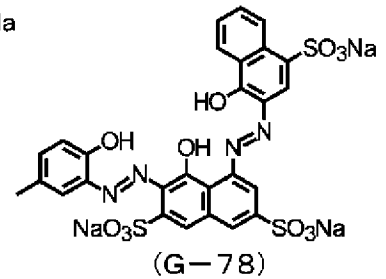
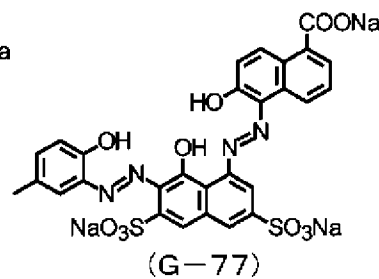
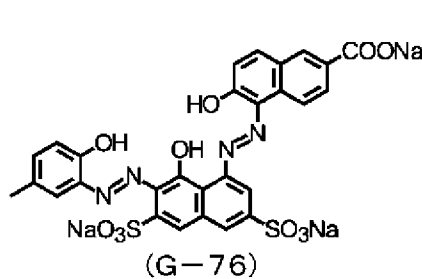
## 【0071】 [化38]



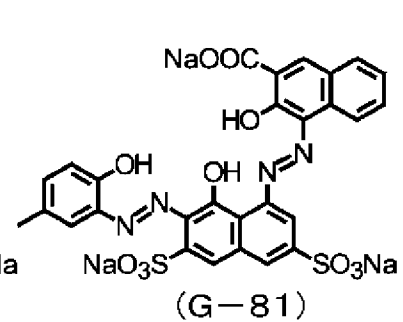
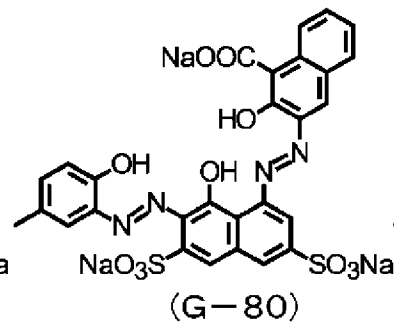
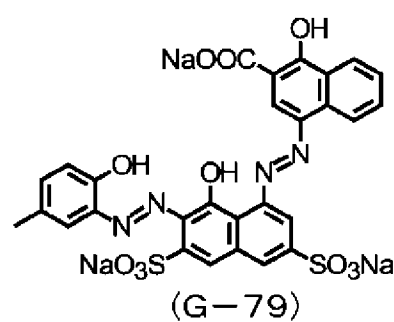
## 【0072】 [化39]



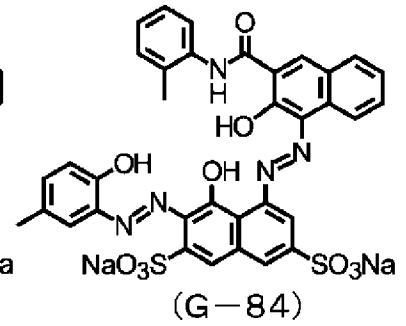
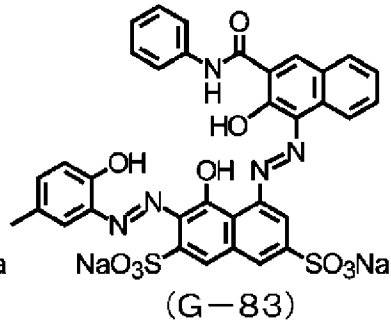
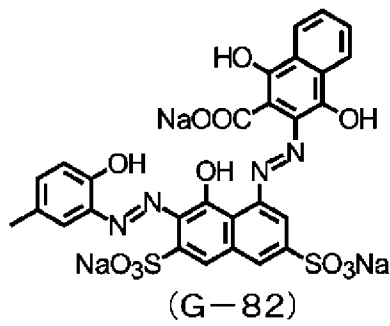
## 【0073】 [化40]



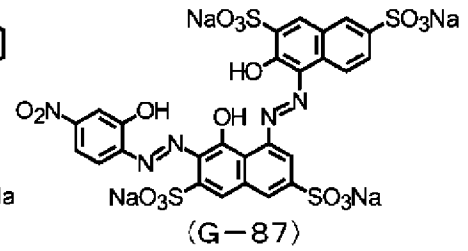
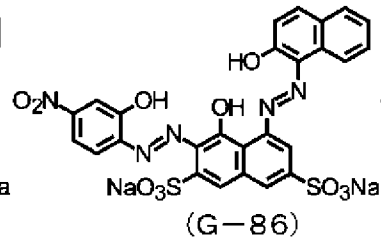
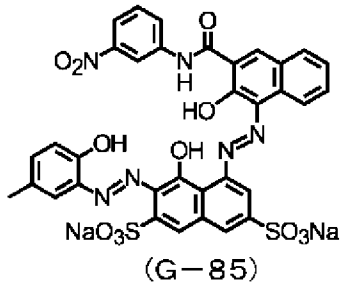
## 【0074】 [化41]



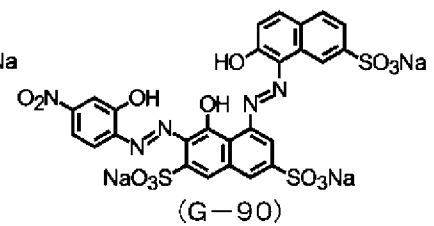
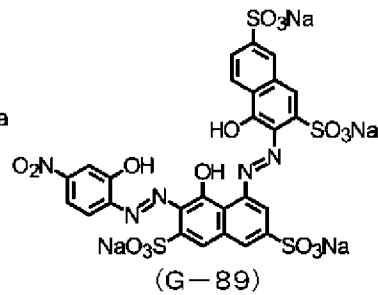
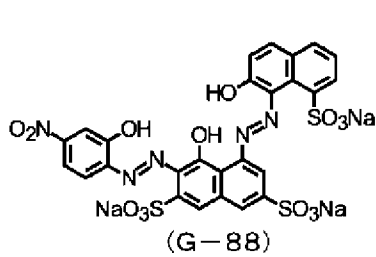
## 【0075】 [化42]



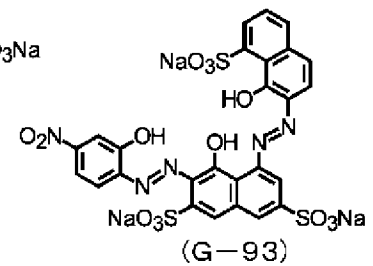
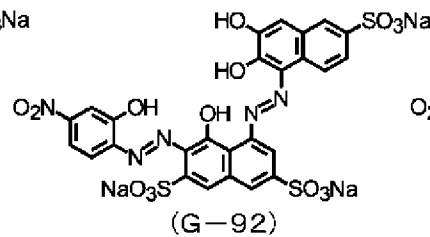
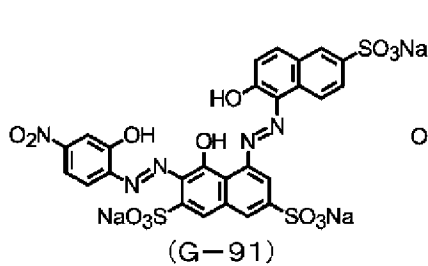
## 【0076】 [化43]



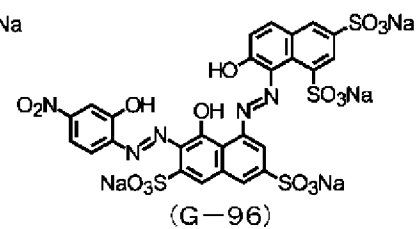
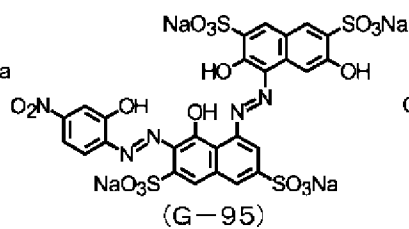
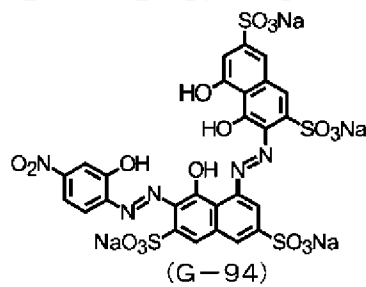
## 【0077】 [化44]



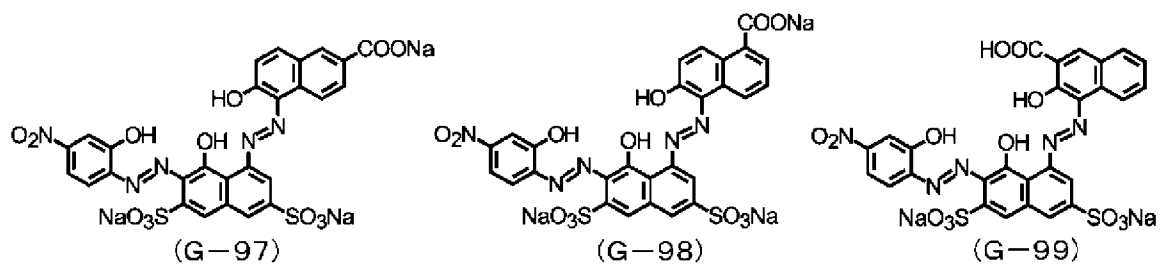
## 【0078】 [化45]



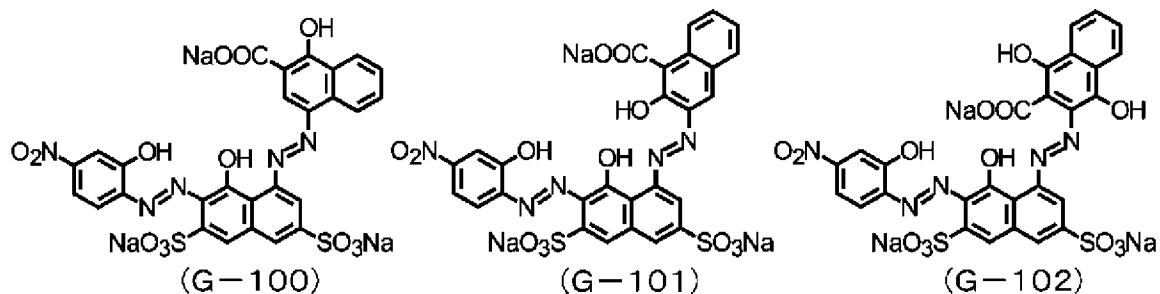
## 【0079】 [化46]



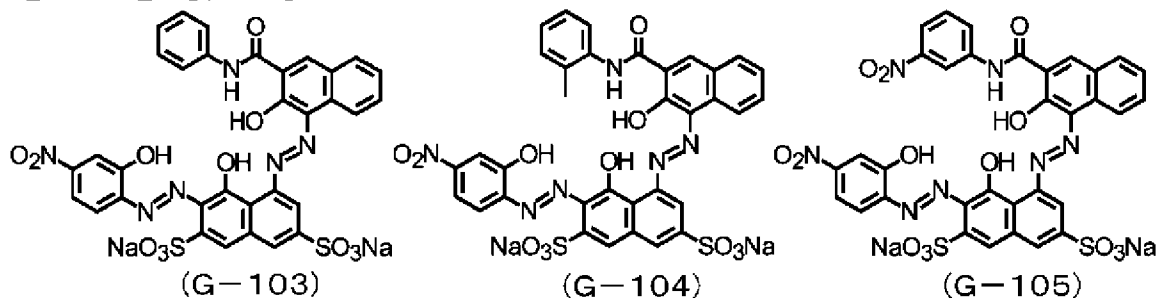
## 【0080】 [化47]



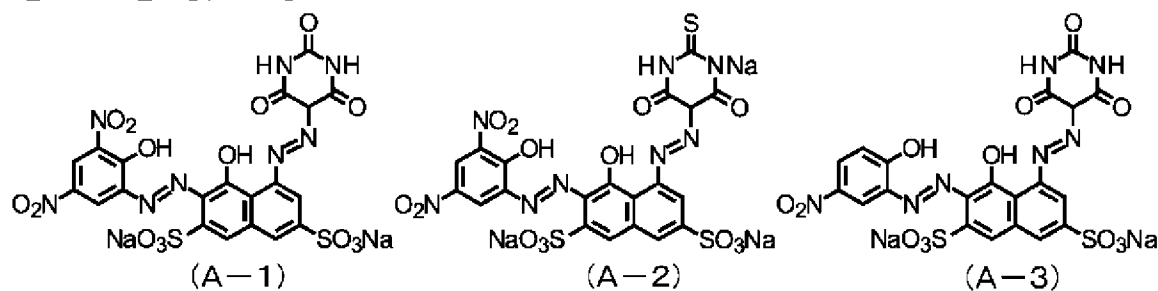
## 【0081】 [化48]



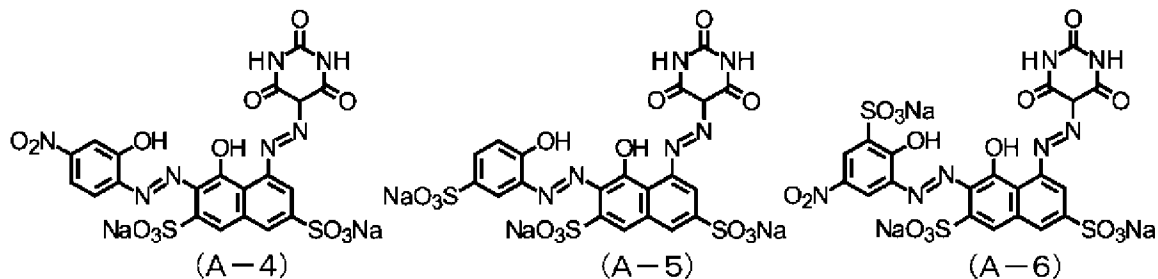
## 【0082】 [化49]



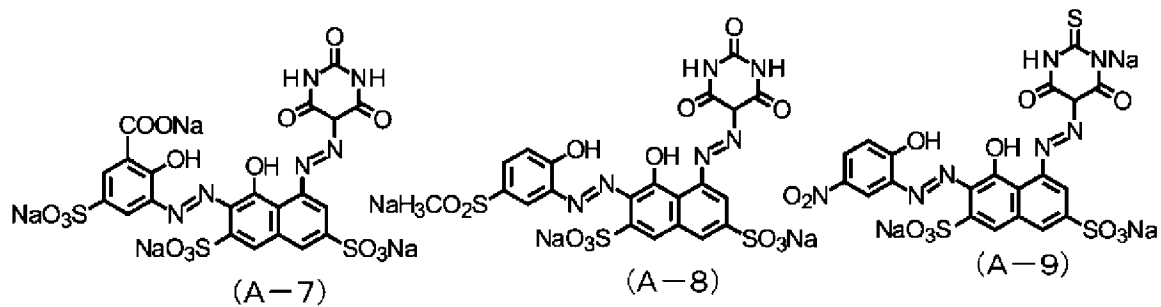
## 【0083】 [化50]



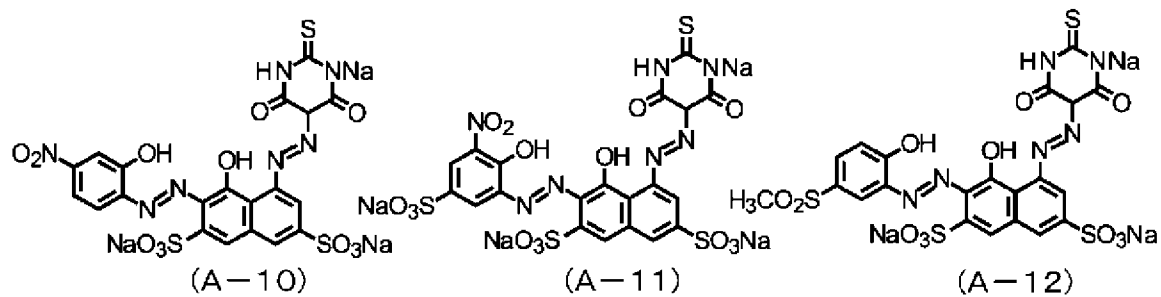
## 【0084】 [化51]



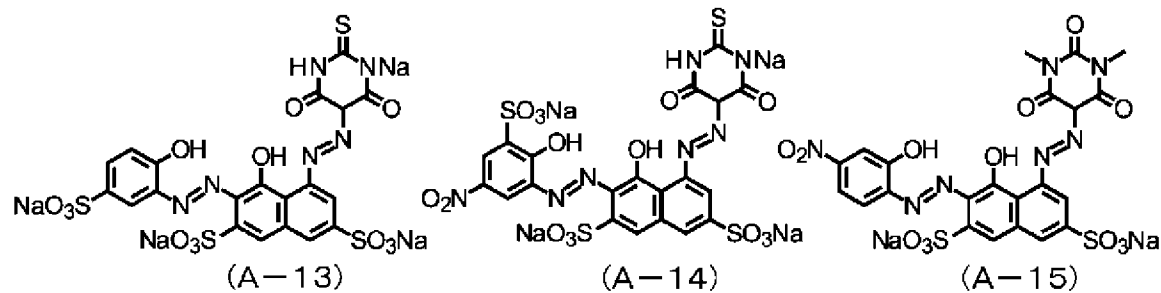
## 【0085】 [化52]



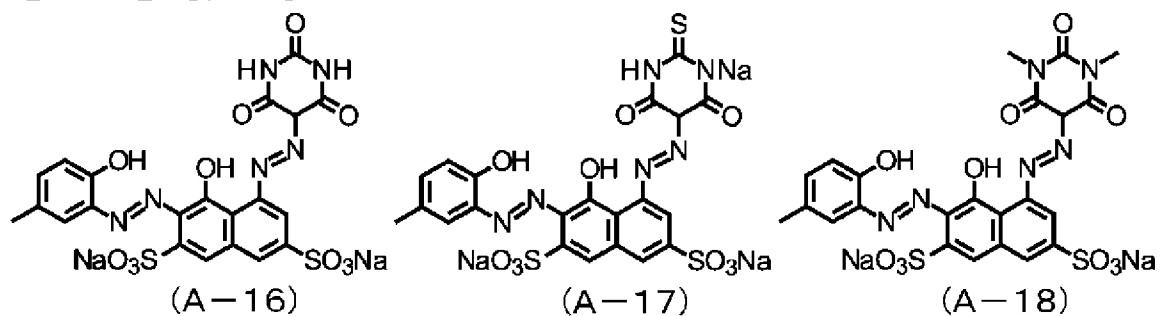
【0086】 [化53]



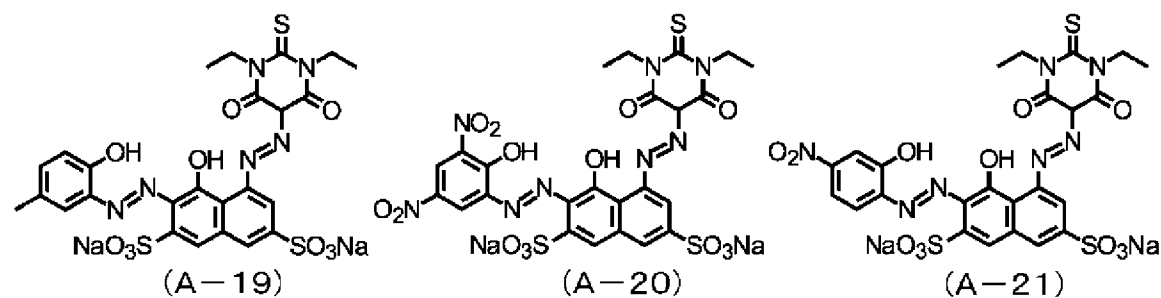
【0087】 [化54]



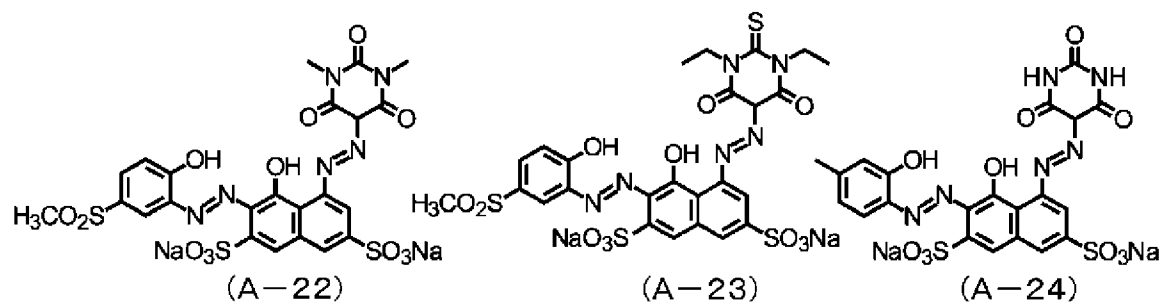
【0088】 [化55]



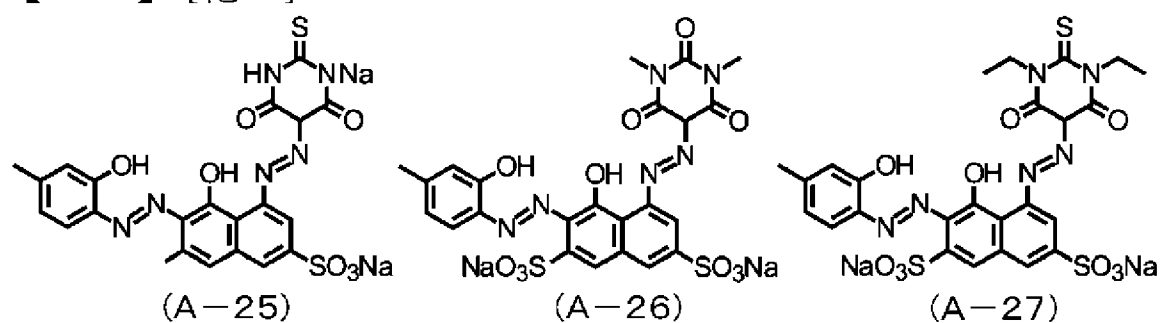
【0089】 [化56]



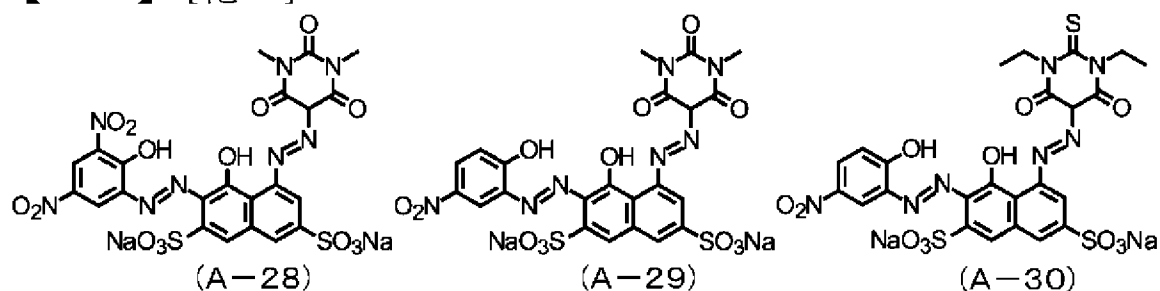
【0090】 [化57]



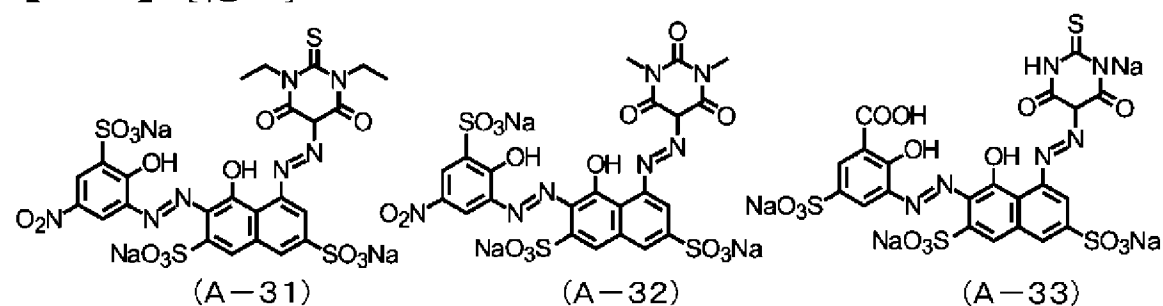
## 【0091】 [化58]



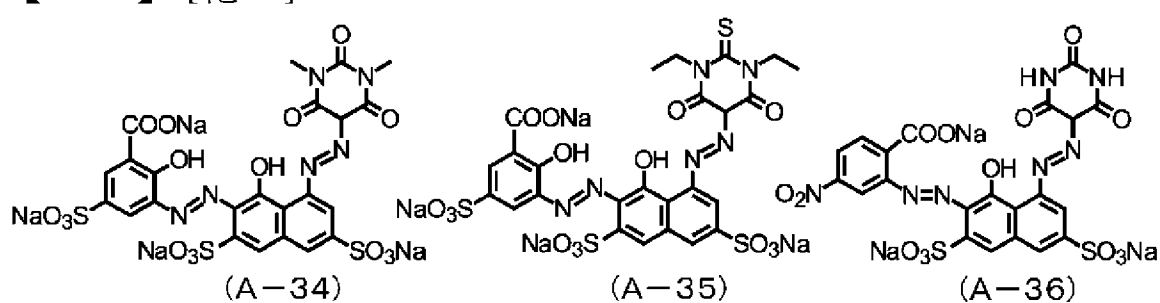
## 【0092】 [化59]



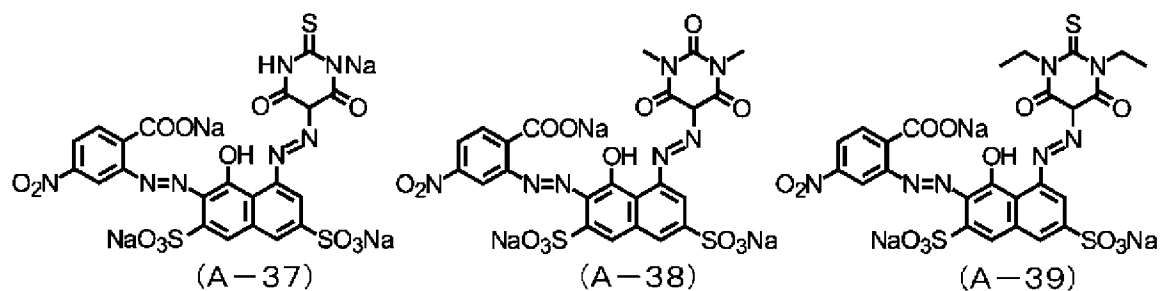
## 【0093】 [化60]



## 【0094】 [化61]

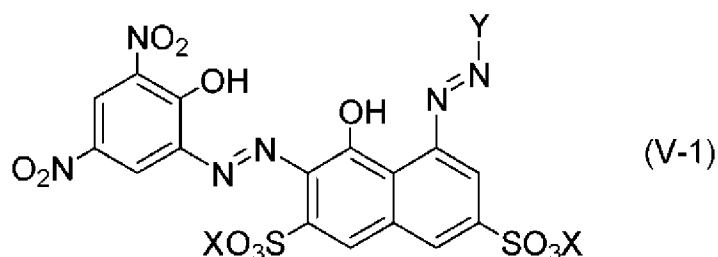


## 【0095】 [化62]



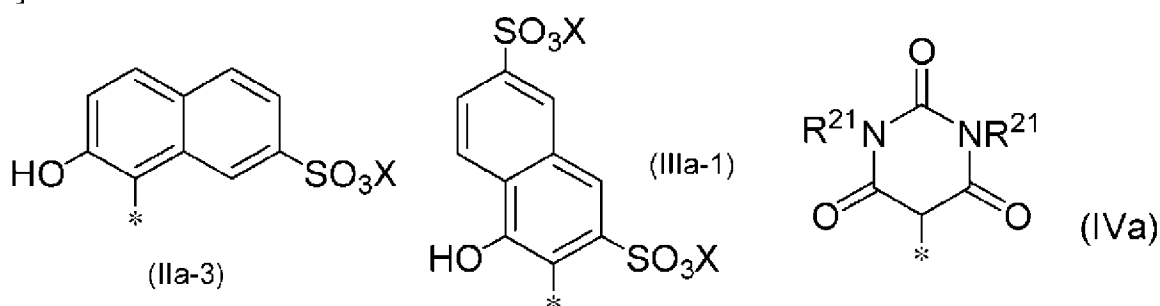
【0096】 色素(1)~(3)較佳為由下述通式(V-1)表示之化合物，由通式(V-1)表示之化合物中，特佳為由式(G-2)、式(G-4)或式(A-1)表示之化合物。於使用由下述通式(V-1)表示之化合物(尤其是由式(G-2)、式(G-4)或式(A-1)表示之化合物)之情形時，更易於獲得以單色呈現黑色且耐光性亦優異之陽極氧化皮膜。

[化63]



【0097】 於通式(V-1)中，Y表示由下述通式(IIa-3)、下述通式(IIIa-1)、或下述通式(IVa)表示之基。該等式中，X及R<sup>21</sup>與上述X及R<sup>21</sup>同義。

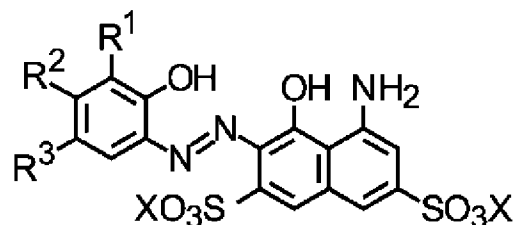
[化64]



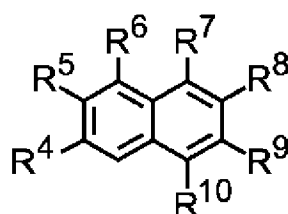
【0098】 由通式(1)或(2)表示之化合物例如可藉由包括如下步驟(偶合步驟)之方法獲得：使得使下述通式(4)所表示之化合物重氮化而獲得之重氮化物與下述通式(5)或(6)所表示之化合物及/或其鹽進行重氮偶合反應。即，由通式(4)表示之化合物可藉由使通式(4)所表示之化合物重氮化

而獲得之重氮化物與下述通式(5)或(6)所表示之化合物及/或其鹽之重氮偶合反應而獲得。

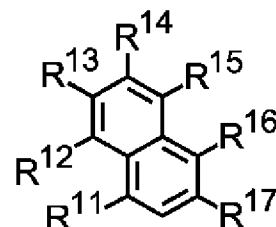
【0099】 [化65]



(4)



(5)

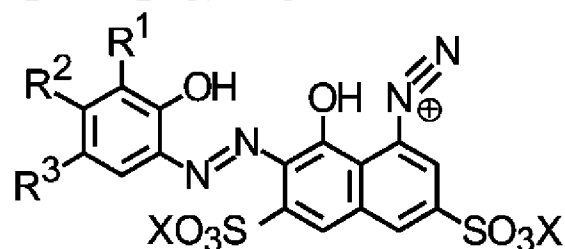


(6)

【0100】 [式(4)~(6)中， $R^1 \sim R^{17}$ 及X表示與上述通式(1)及(2)中記載之定義相同之意義]

【0101】 將由上述通式(1)或(2)表示之本發明之化合物(偶氮色素)之製造方法的一例示於以下，但並不限於該方法。具體而言，首先，藉由使由上述通式(4)表示且具有適當取代基之芳香族胺衍生物於鹽酸或硫酸等酸水溶液中，於適溫下與使用亞硝酸鈉等製備之鹼性水溶液反應，而獲得由下述通式(4a)表示之化合物及/或其鹽(重氮成分)。

【0102】 [化66]



(4 a)

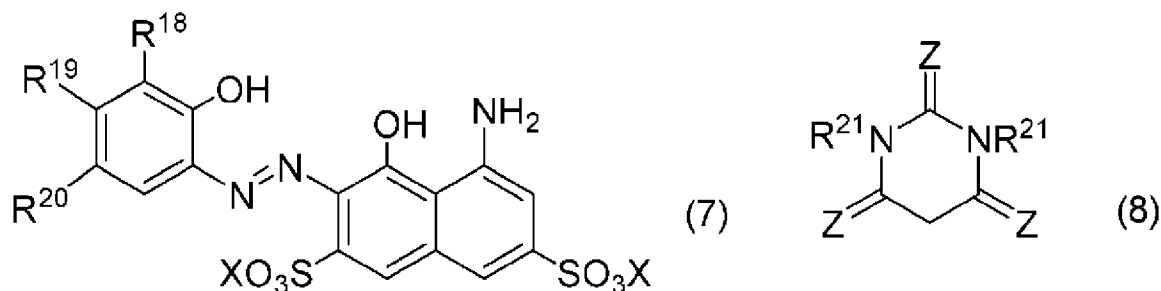
【0103】 [式(4a)中， $R^1 \sim R^3$ 、及X表示與上述通式(1)及(2)中之定義相同之意義]

【0104】 另一方面，藉由使上述通式(5)或(6)所表示之化合物溶解於氫氧化鈉等水溶液中進行反應，而獲得通式(5)或(6)所表示之化合物之鹽(偶合劑成分)。亦可將由通式(5)或(6)表示之化合物直接用作偶合劑成分(亦簡稱為偶合劑成分(5)或(6))。

【0105】 繼而，藉由使上述通式(4a)所表示之重氮成分(4a)與上述偶合劑成分(5)或(6)反應(重氮偶合反應)，而獲得由上述通式(1)或(2)表示之化合物及/或其鹽作為偶氮化合物(偶氮色素)。本實施方式之由上述通式(1)或(2)表示之化合物(偶氮色素)之製造方法具備獲得以上述方式獲得之由通式(1)或(2)表示之化合物之步驟。

【0106】 由通式(3)表示之化合物例如可藉由包括如下步驟(偶合步驟)之方法獲得：使得使下述通式(7)所表示之化合物重氮化而獲得之重氮化物與下述通式(8)所表示之化合物及/或其鹽進行重氮偶合反應。即，由通式(7)表示之化合物可藉由使通式(7)所表示之化合物重氮化而獲得之重氮化物與下述通式(8)所表示之化合物及/或其鹽之重氮偶合反應而獲得。

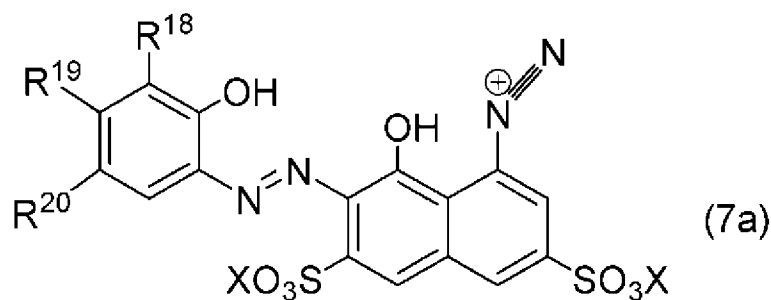
【0107】 [化67]



【0108】 [式(7)及(8)中， $R^{18} \sim R^{21}$ 、X及Z表示與上述通式(3)中之定義相同之意義]

【0109】 將由上述通式(3)表示之本發明之化合物(偶氮色素)之製造方法的一例示於以下，但並不限於該方法。具體而言，首先，藉由使由上述通式(7)表示且具有適當取代基之芳香族胺衍生物於鹽酸或硫酸等酸水溶液中，於適溫下與使用亞硝酸鈉等製備之鹼性水溶液反應，而獲得由下述通式(7a)表示之化合物及/或其鹽(重氮成分)。

【0110】 [化68]



【0111】 [式(7a)中， $R^{18} \sim R^{20}$ 、及X表示與上述通式(3)中之定義相同之意義]

【0112】 另一方面，藉由使上述通式(8)所表示之化合物溶解於氫氧化鈉等水溶液中進行反應，而獲得由通式(8)表示之化合物之鹽(偶合劑成分)。亦可將通式(8)直接用作偶合劑成分(亦簡稱為偶合劑成分(8))。

【0113】 繼而，藉由使上述通式(7a)所表示之重氮成分(7a)與上述偶合劑成分(8)反應(重氮偶合反應)，而獲得由上述通式(3)表示之化合物及/或其鹽作為偶氮化合物(偶氮色素)。本實施方式之由上述通式(3)表示之化合物(偶氮色素)之製造方法具備獲得以上述方式獲得之由通式(3)表示之化合物之步驟。

【0114】 上述色素(1)、(2)或(3)可藉由公知方法精製，例如：利用管柱層析法之精製；利用矽膠、活性碳、活性白土等之吸附精製；利用溶媒之再結晶或使用酸等之各種晶析法等。

【0115】 本發明之色素(1)~(3)、其等之中間物、或藉由上述製造方法獲得之各種生成物之鑑定或物性評價可使用紫外可見吸收光譜分析(UV-Vis)、熱重量測定-示差熱分析(TG-DTA)、氣體層析法分析(GC)、薄層層析法分析(TLC)、高效液相層析法(HPLC)、液相層析法-質譜分析(LC/MS)、氣體層析法-質譜分析(GC/MS)、核磁共振分析(NMR)分析等進行。

【0116】 本發明中之由通式(1)~(3)表示之偶氮色素可用作染料組

合物之成分。即，色素(1)~(3)可單獨使用1種單色之染料，作為用以使鋁或纖維等著色之色素化合物適宜地使用。色素(1)~(3)亦可併用2種以上以藉由混色獲得多種色彩。染料組合物亦可混合其他成分以實現最佳染色(使用染料之著色)。具體而言，可例舉：水、醇、溶劑等液體(溶媒)；界面活性劑等添加劑；等。作為溶媒，較佳為水。色素(1)~(3)亦可併用其他色素，而用於染料組合物之成分。其他色素係指除色素(1)或(2)以外之其他化合物、顏料或染料等，具體而言，可例舉：鈎錯合物、香豆素系色素、花青系色素、部花青系色素、若丹菁系色素、酞菁系色素、卟啉系色素、其他吡啶系色素等。於組合色素(1)~(3)與其他成分而使用之情形時，較佳為將其他成分相對於色素(1)~(3)之使用量設為10~200質量%，更佳為設為20~100質量%。

**【0117】** 本發明之染料組合物可作為陽極氧化鋁用之著色劑應用。將色素(1)~(3)用作陽極氧化鋁等之著色劑時，於該著色(染色)方法中，含有色素(1)~(3)之染料組合物中之色素(1)~(3)之濃度較佳為0.02~10質量%，更佳為0.05~3質量%。化合物之濃度越低，越可進行淺色之著色，濃度越高，越可進行中間色~深色之著色。

**【0118】** 此處，陽極氧化鋁係指進行了如下處理之鋁，即，於酸水溶液等電解液中，於已進行電解處理之鋁表面形成具有細孔之氧化物層。陽極氧化鋁用著色劑係指藉由於具有該細孔之鋁表面使色素吸附於細孔內，可使其著色(染色)者。通常，為了提昇已著色之鋁表面之耐久性、及耐光性，於著色後進行用以堵塞細孔之封孔處理。

**【0119】** 作為陽極氧化鋁中之鋁，可例舉：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。

【0120】 使用陽極氧化鋁用著色劑之鋁之著色方法可使用公知方法作為耐酸鋁染色法。例如可使用日本產業標準(JIS H 8601：1999「鋁及鋁合金之陽極氧化皮膜」)、專利文獻1~4、6等中記載之方法。鋁之著色方法並無特別限定，以下示出一例。

【0121】 首先，使用硫酸、草酸、鉻酸、磷酸等酸水溶液對鋁板進行脫脂處理並水洗。繼而，將脫脂處理之鋁板作為陽極，使用酸水溶液作為電解液進行電解，使形成較多細孔之陽極氧化皮膜(耐酸鋁皮膜)形成於鋁陽極表面上(陽極氧化處理)，進行水洗。繼而，適當對陽極氧化皮膜表面實施調整、水洗後，將陽極氧化皮膜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)於陽極氧化皮膜表面之細孔內，將表面之細孔以鋁氧化物水合物等封孔而形成封孔物質，藉此可使陽極氧化皮膜著色。

於併用2種以上之本發明之染料組合物的情形時，或將本發明之染料組合物與其他色素併用之情形時，可製備所使用之全部色素之混合溶液來浸漬陽極氧化鋁，又，亦可分別製備各色素溶液，使陽極氧化鋁依序浸漬於各溶液中。

【0122】 本發明之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 $0.1 \sim 10 \text{ A/dm}^2$ ，更佳為 $0.5 \sim 3 \text{ A/dm}^2$ 。通電時間較佳為10秒~60分鐘。陽極氧化皮膜之厚度較佳為 $2 \sim 20 \text{ }\mu\text{m}$ 。由於該等陽極氧化條件之通電時間越長、陽極氧化皮膜越厚，則著色越深，故藉由調整該等條件，可進行淺色~中間色~深色之調整。

【0123】 上述各步驟之處理溫度較佳為分別適宜之溫度，陽極氧化時之溫度較佳為 $0 \sim 80^\circ\text{C}$ 。染色時之溫度較佳為 $10 \sim 70^\circ\text{C}$ 。其他處理溫度

較佳為10~80°C。

【0124】本實施方式中之染料組合物亦可同樣地用於使用除鋁以外之金屬之陽極氧化物。例如只要是鎂、鋅、鈦、鋯等可於陽極氧化之細孔內吸附染料者，亦可應用於導電性塑膠等非金屬。

【0125】本實施方式之陽極氧化鋁用著色劑可藉由測定色相、耐光性等來評價對鋁著色之試樣之特性。色相可藉由目視來評價色調或均勻性。色相亦可藉由色差計以濃度(K/Sd)、色調(L\*、a\*、b\*)及色差( $\Delta E^*$ )之形式進行測定。

【0126】可使用本實施方式之陽極氧化鋁用著色劑表示之顏色例如為黑色或棕色系。可表示該等淺色(淺黑、淺棕等)或深色(深黑、深棕等)等深淺不同者。本實施方式之陽極氧化鋁用著色劑亦可藉由併用上述化合物與其他色素來表示混色者(中間色)。

【0127】使用本實施方式之陽極氧化鋁用著色劑著色之鋁之耐光性試驗亦可藉由如下方式進行，即，使用模擬包含紫外光之太陽光之試驗機等，以一定時間對試樣進行光照射，測定試驗前後之著色鋁之色相之變化。具體而言，可使用色差計等，藉由以CIE L\*a\*b\*表色系統測定色調而獲得之光照射試驗前後之色差 $\Delta E^*_{ab}$ (或 $\Delta E^*$ )進行評價。於耐光性之判定中，可依據以日本產業標準(JIS L 0804「變褪色用灰色標」)規定之方法對著色鋁之色相進行使用灰色標之目視之染色堅牢度判定。

【0128】使用本實施方式之陽極氧化鋁用著色劑之著色鋁用於多種鋁板材料或鋁製外裝等製品。

【0129】作為本發明之一實施方式，提供用以將陽極氧化鋁著色之由上述通式(1)、(2)或(3)表示之化合物。又，作為本發明之一實施方式，

提供用以將陽極氧化鋁著色之由上述通式(1)、(2)或(3)表示之化合物之用途。又，作為本發明之一實施方式，提供用以製造陽極氧化鋁用著色劑之由上述通式(1)、(2)或(3)表示之化合物之用途(應用)。

#### [實施例]

**【0130】** 以下，藉由實施例對本發明明具體地進行說明，但並不限於以下實施例。於合成實施例中，只要無特別指定，則使用關東化學股份有限公司製造、富士膠片和光純藥股份有限公司製造、東京化成工業股份有限公司製造等之試劑。再者，合成實施例中，化合物(色素)之結構之鑑定係藉由<sup>1</sup>H-NMR(日本電子股份有限公司製造之核磁共振裝置，JNM-ECZ400S/L1型)進行，結合下述各合成實施例之實驗結果記載了NMR測定資料。

#### **【0131】 [合成實施例(G-0)]色素(G-0)之合成 (重氮成分之製備1)**

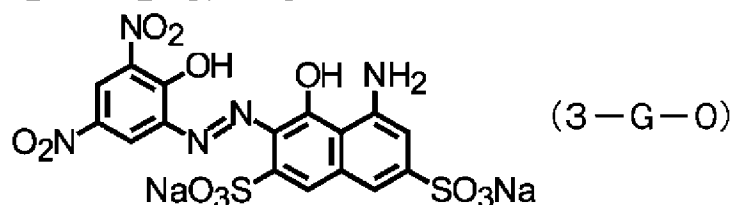
向反應容器中加入苦胺酸鈉28.2 g，加入水242 mL使其分散，添加35%鹽酸6.9 g(關東化學股份有限公司製造)，於冰浴下之5°C以下攪拌2小時。攪拌後，向反應液中滴加40%亞硝酸鈉水溶液6.4 g(關東化學股份有限公司製造)，攪拌3小時。攪拌後，向反應液中添加胺基磺酸(富士膠片和光純藥股份有限公司製造)，分解過量之亞硝酸鈉，而獲得重氮化液1。(偶合劑成分之製備1～重氮偶合反應1)

繼而，向反應容器中加入H酸水合物(4-胺基-5-羥基-2,7-萘二磺酸鈉水合物)(東京化成工業股份有限公司製造)38.0 g，加入水250 mL使其分散後，加入24%氫氧化鈉水溶液6.8 g(關東化學股份有限公司製造)及碳酸鈉9.0 g(關東化學股份有限公司製造)進行溶解。於冰浴下之5°C以下攪拌該

溶液，獲得偶合劑成分液。向攪拌中之偶合劑成分液中，加入先前合成之上述重氮化液1，調整為pH值9.0~9.5，攪拌整夜，進行重氮偶合反應。攪拌後，利用間苯二酚檢查確認到未殘留重氮化物，反應結束。升溫至40℃，添加95%硫酸(關東化學股份有限公司製造)調整為pH值6.0~6.5後，過濾出析出之固體。使所獲得之固體乾燥，以黑紫色粉末之形式獲得由下述式(3-G-0)表示之化合物(產量52.0 g，產率100%)。

【0132】  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.12 (1H), 7.21 (1H), 7.57 (1H), 8.45 (1H), 8.73 (1H)

【0133】 [化69]



【0134】 (重氮成分之製備2)

向反應容器中加入上述化合物(3-G-0)10.9 g，加入水140 mL使其分散，添加35%鹽酸4.1 g。於冰浴下之5℃以下攪拌3小時。攪拌後，向反應液中滴加40%亞硝酸鈉水溶液3.4 g，攪拌3小時。攪拌後，添加胺基磺酸，分解過量之亞硝酸鈉，獲得重氮化液2。

(偶合劑成分之製備2~重氮偶合反應2)

向反應容器中加入2-萘酚2.74 g(東京化成工業股份有限公司製造)、水150 mL，使其分散後，加入24%氫氧化鈉水溶液3.8 g、碳酸鈉1.9 g進行溶解。於冰浴下將該溶液攪拌至5℃以下，獲得偶合劑成分液。向攪拌中之偶合劑成分液中加入先前合成之上述重氮化液2，調整為pH值9.0~9.5，攪拌整夜後，利用間苯二酚檢查確認到未殘留重氮化物，反應結束。升溫至40℃，添加95%硫酸調整為pH值6.0~6.5後進行過濾。使所獲

得之固體乾燥，以黑色粉末之形式獲得色素(G-0)(產量12.7 g，產率92%)。

【0135】  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  (ppm) = 6.36 (1H), 7.04 (2H), 7.15 (1H), 7.25 (1H), 7.56 (1H), 7.62 (1H), 8.11 (1H), 8.15 (1H), 8.31 (1H), 8.37 (1H)

【0136】 [合成實施例1]色素(G-1)之合成

於合成實施例(G-0)中，除使用R酸(3-羥基萘-2,7-二磺酸)代替2-萘酚以外，藉由相同之方法，以黑色粉末之形式獲得色素(G-1)(產量16.1 g，產率91%)。

【0137】  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.77 (1H), 7.86 (1H), 7.97 (2H), 8.00 (1H), 8.36 (1H), 8.64 (2H), 8.80 (1H)

【0138】 [合成實施例2]色素(G-2)之合成

於合成實施例(G-0)中，除使用2-萘酚-7-磺酸鈉代替2-萘酚以外，藉由相同之方法，以黑色粉末之形式獲得色素(G-2)(產量9.6 g，產率61%)。

【0139】  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  (ppm) = 6.74 (1H), 7.69 (1H), 7.75 (2H), 7.86 (1H), 7.95 (1H), 8.41 (1H), 8.78-8.90 (3H)

【0140】 [合成實施例3]色素(G-3)之合成

於合成實施例(G-0)中，除使用3,6-二羥基萘-2,7-二磺酸二鈉代替2-萘酚以外，藉由相同之方法，以黑色粉末之形式獲得色素(G-3)(產量14.1 g，產率78%)。

【0141】  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.66 (2H), 7.76 (1H), 7.88 (1H), 7.99 (1H), 8.18 (1H), 8.48 (1H), 8.78 (1H)

**【0142】 [合成實施例4]色素(G-4)之合成**

於合成實施例(G-0)中，除使用1-萘酚-3,6-二磺酸二鈉代替2-萘酚以外，藉由相同之方法，以黑色粉末之形式獲得色素(G-4)(產量14.1 g，產率80%)。

**【0143】**  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.66 (1H), 7.74 (1H), 7.85 (1H), 7.89 (1H), 8.05 (1H), 8.50 (1H), 8.55 (1H), 8.62 (1H), 8.74 (1H)

**【0144】 [合成實施例5]色素(G-5)之合成**

於合成實施例(G-0)中，除使用1-萘酚-4-磺酸鈉代替2-萘酚以外，藉由相同之方法，以黑色粉末之形式獲得色素(G-5)(產量11.6 g，產率71%)。

**【0145】**  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.47 (1H), 7.52 (1H), 7.62 (1H), 7.69 (1H), 7.74 (1H), 8.12 (1H), 8.27 (1H), 8.40 (1H), 8.44 (1H), 8.54 (1H)

**【0146】 [合成實施例6]色素(G-6)之合成**

於合成實施例(G-0)中，除使用R酸二鈉代替2-萘酚、使用3-胺基-4-羥基苯基甲基磺代替苦胺酸鈉以外，藉由相同之方法，以黑色粉末之形式獲得色素(G-6)(產量11.9 g，產率81%)。

**【0147】**  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  (ppm) = 3.33 (3H), 7.06 (1H), 7.64 (2H), 7.74 (1H), 7.89 (1H), 7.92 (1H), 8.28 (2H), 8.50 (1H), 8.59 (1H)

**【0148】 [合成實施例7]色素(G-7)之合成**

於合成實施例(G-0)中，除使用1-萘酚-4-磺酸鈉代替2-萘酚、使用3-

胺基-4-羥基苯基甲基磺代替苦胺酸鈉以外，藉由相同之方法，以黑色粉末之形式獲得色素(G-7)(產量10.6 g，產率76%)。

**【0149】**  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  (ppm) = 3.20 (3H), 6.87 (1H), 7.38 (1H), 7.46-7.51 (2H), 7.63 (1H), 7.71 (1H), 7.76 (1H), 8.15 - 8.19 (3H), 8.54 (1H)

**【0150】** [合成實施例8]色素(G-8)之合成

於合成實施例(G-0)中，除使用2-萘酚-6-磺酸鈉水合物代替2-萘酚以外，藉由相同之方法，以黑色粉末之形式獲得色素(G-8)(產量15.0 g，產率95%)。

**【0151】**  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  (ppm) = 6.70 (1H), 7.59 - 7.72 (4H), 7.80 (1H), 8.13 (1H), 8.43 (2H), 8.77 (1H)

**【0152】** [合成實施例9]色素(G-9)之合成

於合成實施例(G-0)中，除使用6,7-二羥基萘-2-磺酸鈉代替2-萘酚以外，藉由相同之方法，以黑色粉末之形式獲得色素(G-9)(產量14.5 g，產率90%)。

**【0153】**  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  (ppm) = 6.88 (1H), 7.39 (1H), 7.06 - 7.66 (3H), 7.86 (1H), 8.64 - 8.70 (3H)

**【0154】** [合成實施例10]色素(G-10)之合成

於合成實施例(G-0)中，除使用1-萘酚-8-磺酸鈉代替2-萘酚以外，藉由相同之方法，以黑色粉末之形式獲得色素(G-10)(產量10.8 g，產率69%)。

**【0155】**  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  (ppm) = 6.75 (1H), 7.16 (1H), 7.43 (1H), 7.56 (2H), 7.67 (1H), 7.76 (1H), 7.93 (1H), 7.25 (1H), 8.61

(1H)

**【0156】** [合成實施例11]色素(G-11)之合成

於合成實施例(G-0)中，除使用變色酸二鈉二水合物代替2-萘酚以外，藉由相同之方法，以黑色粉末之形式獲得色素(G-11)(產量11.0 g，產率61%)。

**【0157】** <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, D<sub>2</sub>O): δ (ppm) = 7.43 (1H), 7.64 (1H), 7.79 (2H), 7.98 (1H), 8.63 (1H), 8.70 (1H), 8.86 (1H)

**【0158】** [合成實施例12]色素(G-12)之合成

於合成實施例(G-0)中，除使用2-萘酚-6,8-二磺酸二鉀代替2-萘酚以外，藉由相同之方法，以黑色粉末之形式獲得色素(G-12)(產量3.5 g，產率20%)。

**【0159】** 6.80 (1H), 7.72 (1H), 7.80 (1H), 7.94 (1H) 8.02 (1H), 8.41 (1H), 8.76 (1H), 8.85 (1H), 8.90 (1H)

**【0160】** [合成實施例13]色素(G-13)之合成

於合成實施例(G-0)中，除使用2-胺基-4-硝基苯酚代替苦胺酸鈉以外，藉由相同之方法，以黑色粉末之形式獲得色素(G-13)(產量48.7 g，產率97%)。

**【0161】** <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, D<sub>2</sub>O): δ (ppm) = 6.77 - 6.86 (2H), 6.97 (2H), 7.10 (2H), 7.46 (1H), 7.56 (1H), 7.98 (2H), 8.17 (1H), 8.46 (1H)

**【0162】** [合成實施例14]色素(G-14)之合成

於合成實施例(G-0)中，除使用1-萘酚-4-磺酸鈉代替2-萘酚、使用2-胺基-4-硝基苯酚代替苦胺酸鈉以外，藉由相同之方法，以黑色粉末之形式獲得色素(G-14)(產量7.0 g，產率55%)。

**【0163】**  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  (ppm) = 6.87 (1H), 7.38 (1H), 7.46 - 7.51 (2H), 7.63 (1H), 7.72 (1H), 7.79 (1H), 8.20 - 8.28 (3H), 8.75 (1H)

**【0164】** [合成實施例15]色素(G-15)之合成

於合成實施例(G-0)中，除使用3-胺基-4-羥基苯基甲基磺代替苦胺酸鈉以外，藉由相同之方法，以黑色粉末之形式獲得色素(G-15)(產量9.2 g，產率80%)。

**【0165】**  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  (ppm) = 3.33 (3H), 6.70 - 6.82 (2H), 6.95 (2H), 7.05 (2H), 7.46 (1H), 7.52 (1H), 7.90 (2H), 8.10 (1H), 8.35 (1H)

**【0166】** [合成實施例16]色素(G-16)之合成

於合成實施例(G-0)中，除使用2-萘酚-7-磺酸鈉代替2-萘酚、使用3-胺基-4-羥基苯基甲基磺代替苦胺酸鈉以外，藉由相同之方法，以黑色粉末之形式獲得色素(G-16)(產量10.5 g，產率80%)。

**【0167】**  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  (ppm) = 3.32 (3H), 7.05 (1H), 7.39 (1H), 7.48 - 7.53 (2H), 7.59 (2H), 7.80 (1H), 7.88 (1H), 8.07 (1H), 8.46 (1H), 8.70 (1H)

**【0168】** [合成實施例17]色素(G-17)之合成

於合成實施例(G-0)中，除使用2-胺基對甲酚代替苦胺酸鈉以外，藉由相同之方法，以黑色粉末之形式獲得色素(G-17)(產量5.4 g，產率44%)。

**【0169】**  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  (ppm) = 2.29 (3H), 6.80 - 6.91 (4H), 7.01 (2H), 7.40 (2H), 7.57 (1H), 7.89 (1H), 8.27 (1H)

**【0170】 [合成實施例18]色素(G-18)之合成**

於合成實施例(G-0)中，除使用1-萘酚-4-磺酸鈉代替2-萘酚、使用2-胺基-4-硝基苯酚代替苦胺酸鈉以外，藉由相同之方法，以黑色粉末之形式獲得色素(G-18)(產量7.5 g，產率60%)。

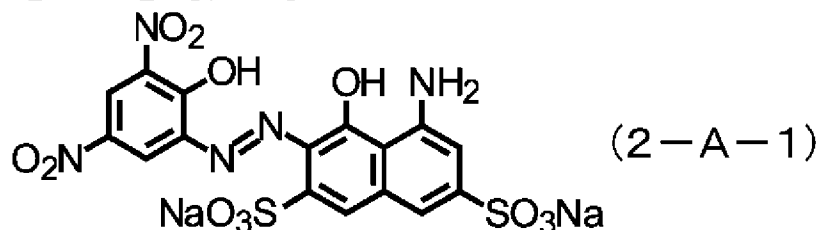
**【0171】**  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  (ppm) = 6.87 (1H), 7.38 (1H), 7.46 - 7.51 (2H), 7.63 (1H), 7.72 (1H), 7.79 (1H), 8.20 - 8.28 (3H), 8.77 (1H)

**【0172】 [合成實施例19]色素(A-1)之合成**

向反應容器中加入苦胺酸鈉(28.2 g)，於水(242 mL)中分散，添加35%鹽酸(6.9 g，關東化學股份有限公司製造)。於冰浴下 $5^\circ\text{C}$ 以下攪拌後，滴加40%亞硝酸鈉水溶液(6.4 g，關東化學股份有限公司製造)。攪拌3小時後，添加胺基磺酸(富士膠片和光純藥股份有限公司製造)，去除過量之亞硝酸鈉，而獲得重氮化液。向反應容器中投入H酸水合物(38.0 g，東京化成工業股份有限公司製造)，使其分散於水(250 mL)中後，加入24%氫氧化鈉水溶液(6.8 g)、碳酸鈉(9.0 g，關東化學股份有限公司製造)進行溶解。於冰浴下將該溶液攪拌至 $5^\circ\text{C}$ 以下後添加先前合成之上述重氮化液，製備成pH值9.0~9.5。攪拌整夜(2小時以上)後，利用間苯二酚檢查確認到未殘留重氮化物。升溫至 $40^\circ\text{C}$ ，使用95%硫酸(關東化學股份有限公司製造)調整為pH值6.0~6.5後進行過濾。藉由使所獲得之固體乾燥，以黑紫色粉末之形式獲得由下述式(2-A-1)表示之化合物(產量：52.0 g，產率：100%)。

**【0173】**  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.12 (1H), 7.21 (1H), 7.57 (1H), 8.45 (1H), 8.73 (1H)

【0174】 [化70]



【0175】 向反應容器中加入上述化合物(2-A-1)(10.9 g)，分散於水(140 mL)中，添加35%鹽酸(4.1 g，關東化學股份有限公司製造)。於冰浴下5℃以下攪拌後，滴加40%亞硝酸鈉水溶液(3.4 g，關東化學公司製造)。攪拌3小時後，添加胺基磺酸(富士膠片和光純藥股份有限公司製造)，去除過量之亞硝酸鈉。向反應容器中投入巴比妥酸(2.6 g，東京化成工業股份有限公司製造)，使其分散於水(150 mL)中後，加入24%氫氧化鈉水溶液(3.8 g)、碳酸鈉(1.9 g)進行溶解。於冰浴下將該溶液攪拌至5℃以下後添加先前合成之重氮化液，製備成pH值9.0~9.5。攪拌整夜(2小時以上)後，利用間苯二酚檢查確認到未殘留重氮化物。升溫至40℃，利用95%硫酸(關東化學股份有限公司製造)調整為pH值6.0~6.5後進行過濾。藉由使所獲得之固體乾燥，以黑色粉末之形式獲得色素(A-1)(產量：11.7 g，產率：86%)。

【0176】  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  (ppm) = 4.94 (1H), 7.75 (1H), 7.96 (1H), 8.41 (1H), 8.50 (1H), 8.76 (1H)

【0177】 [合成實施例20]色素(A-2)之合成

除使用2-硫巴比妥酸鈉代替巴比妥酸以外，與合成實施例19同樣地操作，以黑色粉末之形式獲得色素(A-2)(產量：10.0 g，產率：70%)

【0178】  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  (ppm) = 4.75 (1H), 7.68 (1H), 7.89 (1H), 8.32 (1H), 8.39 (1H), 8.66 (1H)

**【0179】 [合成實施例21]色素(A-3)之合成**

除使用2-胺基-4-硝基苯酚代替苦胺酸鈉以外，與合成實施例19同樣地操作，以黑色粉末之形式獲得色素(A-3)(產量：16.1 g，產率：91%)。

**【0180】**  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  (ppm) = 4.82 (1H), 6.63 (1H), 7.72 (1H), 7.96 (1H), 8.00 (1H), 8.44 (1H), 8.58 (1H)

**【0181】 [合成實施例22]色素(A-4)之合成**

除使用2-胺基-5-硝基苯酚代替苦胺酸鈉以外，與合成實施例19同樣地操作，以黑色粉末之形式獲得色素(A-4)(產量：9.84 g，產率：78%)。

**【0182】**  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  (ppm) = 4.84 (1H), 7.06 (1H), 7.37 (1H), 7.52 (1H), 7.72 (1H), 7.85 (1H), 8.28 (1H)

**【0183】 [合成實施例23]色素(A-5)之合成**

除使用2-胺基苯酚-4-磺酸代替苦胺酸鈉以外，與合成實施例19同樣地操作，以黑色粉末之形式獲得色素(A-6)(產量：6.1 g，產率：45%)。

**【0184】**  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  (ppm) = 4.86 (1H), 6.81 (1H), 7.42 (1H), 7.73 (1H), 7.94 (1H), 8.16 (1H), 8.42 (1H)

**【0185】 [合成實施例24]色素(A-6)之合成**

除使用硝胺酸代替苦胺酸鈉以外，與合成實施例19同樣地操作，以黑色粉末之形式獲得色素(A-6)(產量：13.5 g，產率：92%)。

**【0186】**  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  (ppm) = 4.75 (1H), 7.75 (1H), 8.01 (1H), 8.51-8.52 (2H), 8.64 (1H)

**【0187】 [實施例1]**

< 著色鋁之製作 >

按照以下順序，於鋁基板上進行陽極氧化處理，製作著色鋁。再

者，於陽極氧化及染色之步驟中，設定處理時間與染料化合物濃度。

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

(陽極氧化) 於電解液用容器中，使用98%硫酸製備180 g/L之電解液，將鋁基板連接於電解裝置之電極，浸漬於電解液槽中，於溫度20±1°C (19~21°C)、電流密度1.0 A/dm<sup>2</sup>以下之通電時間之條件下進行陽極氧化，獲得以下厚度之陽極氧化皮膜。氧化後，進行水洗。

陽極氧化條件：通電15分鐘陽極氧化皮膜厚：5 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 SOMAR 121)及水，製備濃度50 mL/L之表面調整液，於45°C下將鋁基板浸漬1分鐘。浸漬後對鋁基板進行水洗。

(染色) 使用合成實施例1中獲得之色素(G-1)，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，於以下染色時間內浸漬，且於溫度(建浴溫度)55°C下進行染色。染色後對鋁基板進行水洗。

染色條件：色素濃度2.0質量% 染色時間：30秒

(封孔) 使用封孔劑(奧野製藥工業股份有限公司製造，製品名：TOP SEAL H-298)及水製備40 mL/L之封孔液，於約90°C下進行15分鐘封孔處理。封孔處理後，於熱風下乾燥。

#### 【0188】 <色相之評價>

利用目視與色差計(裝置名：柯尼卡美能達製造之分光色差計，型號：CM-3700A)，藉由CIEL\*a\*b\*表色系統對使用色素(G-1)著色之著色鋁

板之色相進行評價。將評價之色相結果示於表1。

**【0189】** <耐光性之評價>

對使用色素(G-1)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<sup>2</sup>、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，利用色差計對所獲得者測定色相及光照射前後之色差 $\Delta E^*$ ，又，藉由基於灰色標之級數的染色堅牢度之目視判定(JIS L 0804「變褪色用灰色標」)進行耐光性之判定。關於級數，5級為最高，1級為最低，級數越高，則表示顏色越深(色差 $\Delta E^*$ 越小)，越保持照射前之色相。於本發明之評價方法中，將級數之判定結果分成3個等級，根據以下判定基準進行評價，將結果示於表1。

灰色標判定基準：級數與本發明中之評價之對應

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(耐光性較低)

**【0190】** [實施例2~實施例10]

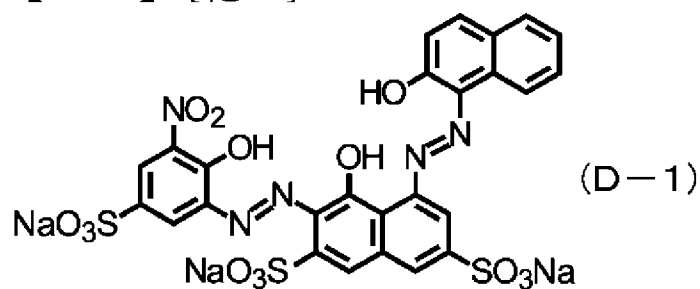
除使用色素(G-2)~(G-7)、或(A-1)~(A-3)代替色素(G-1)以外，藉由與實施例1相同之方法，製作著色鋁板，將色相、色差 $\Delta E^*$ 及目視下之耐光性之評價結果彙總示於表1。

**【0191】** [比較例1]

對代替色素(G-1)且不屬於本發明之由下述式表示之以下色素：(D-1)，於與實施例1相同之製作條件下製作著色鋁，將色相、色差 $\Delta E^*$ 及目視

下之耐光性之評價結果彙總示於表1。

【0192】 [化71]



【0193】 [表1]

	色素	色相	耐光性
實施例1	G-1	棕	B
實施例2	G-2	黑	B
實施例3	G-3	棕	B
實施例4	G-4	黑	A
實施例5	G-5	黑	A
實施例6	G-6	棕	B
實施例7	G-7	棕	B
實施例8	A-1	黑	A
實施例9	A-2	黑	B
實施例10	A-3	黑	B
比較例1	D-1	黑	C

【0194】 根據表1之結果可知，藉由使用包含含有本發明之偶氮色素之染料組合物之陽極氧化鋁著色劑，可於鋁上形成黑色或棕色系、且具有比使用先前色素者優異之耐光性之皮膜。

[產業上之可利用性]

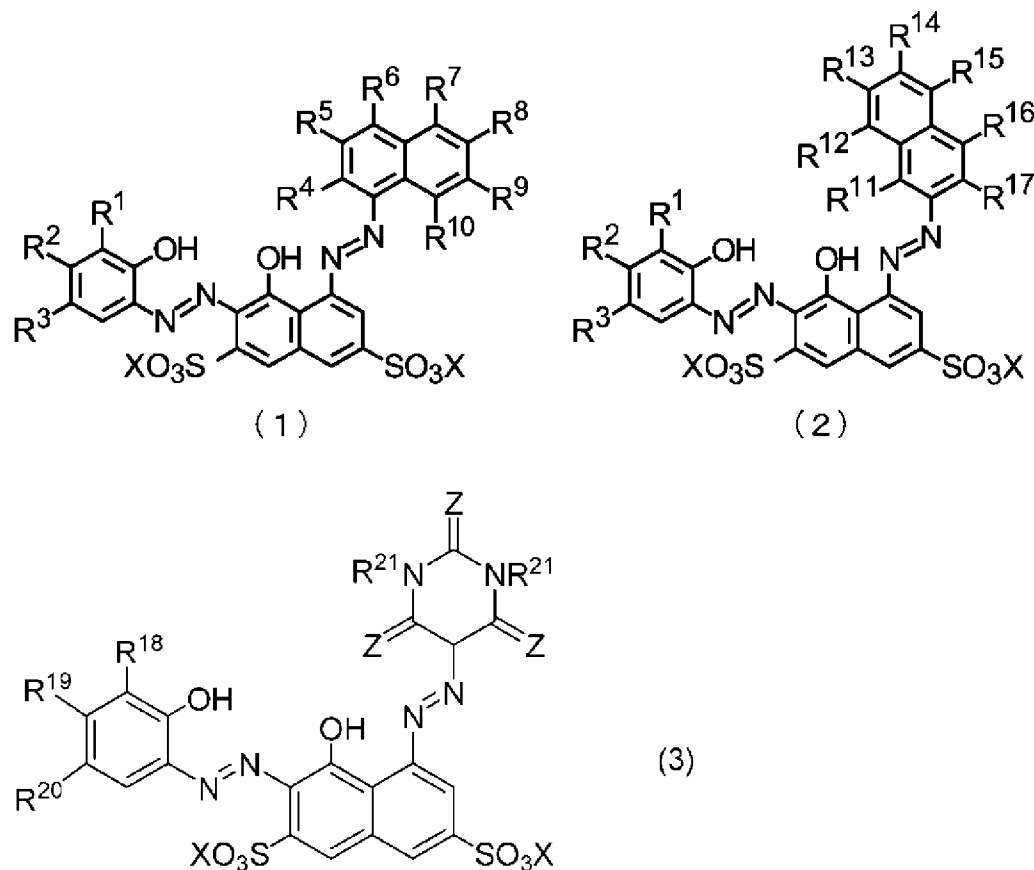
【0195】 藉由使用含有本發明之偶氮色素之染料組合物，可獲得耐光性優異之不含有鉻等重金屬及鹵素之以單色(單一色素)形成黑色或棕色系之著色皮膜之陽極氧化鋁用著色劑。又，藉由使用該著色劑，可獲得以單色著色為黑色或棕色系之耐光性優異之陽極氧化鋁皮膜。

## 【發明申請專利範圍】

### 【請求項1】

一種偶氮色素，其由下述通式(1)、(2)或(3)表示：

[化1]



[式(1)、(2)及(3)中，

$R^1 \sim R^3$  分別獨立地表示 -H、碳原子數 1 ~ 3 之烷基、-NO<sub>2</sub>、-SO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>、-SO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> 或 -COOX，

$R^4 \sim R^{17}$  分別獨立地表示 -H、-OH、-SO<sub>3</sub>X、-COOX、或可具有取代基之碳原子數 7 ~ 12 之醯胺基，

$R^{18} \sim R^{20}$  分別獨立地表示 -H、碳原子數 1 ~ 3 之烷基、-NO<sub>2</sub>、-SO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>、-SO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>、-SO<sub>3</sub>X 或 -COOX，

$R^{21}$  分別獨立地表示碳原子數 1 ~ 3 之烷基、或非顯色陽離子，

X分別獨立地表示非顯色性陽離子，  
Z分別獨立地表示氧原子或硫原子]。

**【請求項2】**

如請求項1之偶氮色素，其由上述通式(1)或(2)表示，  
 $R^1 \sim R^3$ 中之1個或2個為 $-\text{NO}_2$ 。

**【請求項3】**

如請求項1之偶氮色素，其由上述通式(1)或(2)表示，  
 $R^3$ 為 $-\text{CH}_3$ 或 $-\text{SO}_2\text{CH}_3$ 。

**【請求項4】**

如請求項1之偶氮色素，其由上述通式(1)表示，  
 $R^4 \sim R^{10}$ 中之任1個或2個為 $-\text{OH}$ ，或 $R^4 \sim R^{10}$ 中之任1個或2個為 $-\text{SO}_3\text{Na}$ 。

**【請求項5】**

如請求項1之偶氮色素，其由上述通式(2)表示，  
 $R^{11} \sim R^{17}$ 中之任1個或2個為 $-\text{OH}$ ，或 $R^{11} \sim R^{17}$ 中之任1個或2個為 $-\text{SO}_3\text{Na}$ 。

**【請求項6】**

如請求項1之偶氮色素，其由上述通式(3)表示，  
 $R^{18} \sim R^{20}$ 分別獨立地為 $-\text{H}$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{SO}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{SO}_3\text{Na}$ 、 $-\text{COOH}$ 或 $-\text{COONa}$ 。

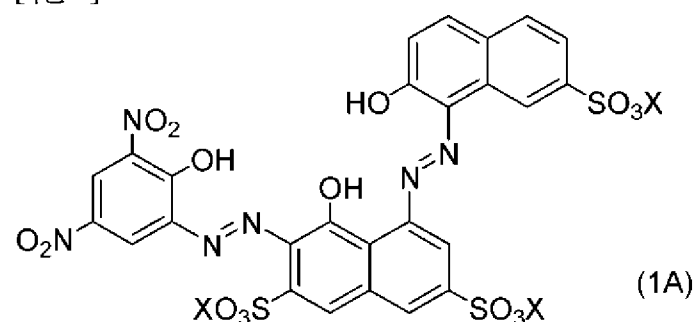
**【請求項7】**

如請求項1之偶氮色素，其中X分別獨立地為 $\text{H}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 或 $\text{NH}_4^+$ 。

**【請求項8】**

如請求項1之偶氮色素，其由下述通式(1A)表示：

[化2]

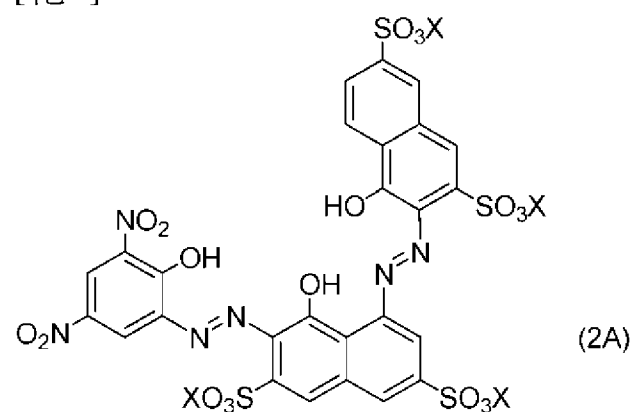


[式(1A)中，X表示與上述通式(1)中記載之定義相同之意義]。

**【請求項9】**

如請求項1之偶氮色素，其由下述通式(2A)表示：

[化3]

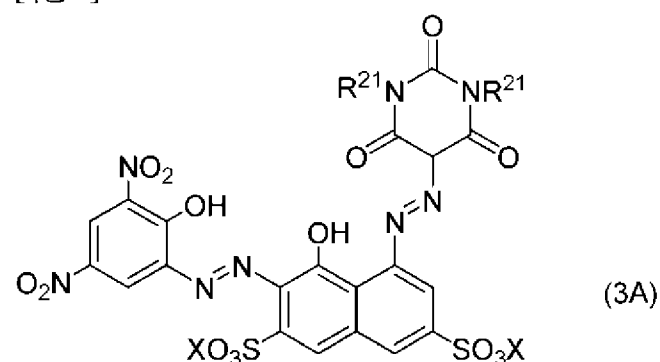


[式(2A)中，X表示與上述通式(2)中記載之定義相同之意義]。

**【請求項10】**

如請求項1之偶氮色素，其由下述通式(3A)表示：

[化4]



[式(3A)中，X表示與上述通式(3)中記載之定義相同之意義]。

**【請求項11】**

一種染料組合物，其含有如請求項1至10中任一項之偶氮色素。

**【請求項12】**

一種陽極氧化鋁用著色劑，其含有如請求項11之染料組合物。

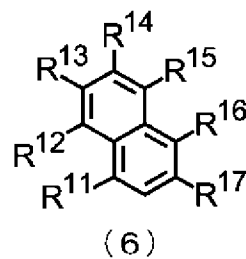
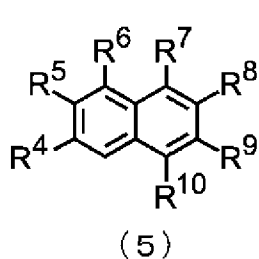
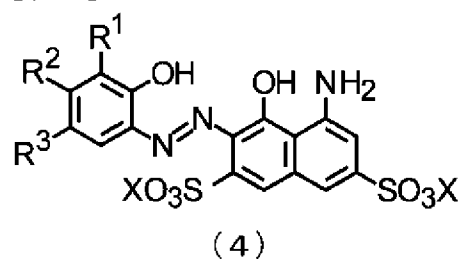
**【請求項13】**

一種陽極氧化鋁或陽極氧化鋁合金之著色方法，其特徵在於使用含有0.02~10質量%之如請求項1之偶氮色素之染料組合物。

**【請求項14】**

一種製造方法，其係如請求項1之偶氮色素之製造方法，且由上述通式(1)或(2)表示之偶氮色素係藉由使下述通式(4)所表示之化合物重氮化而獲得之重氮化物與下述通式(5)或(6)所表示之化合物及/或其鹽之重氮偶合反應而獲得：

[化5]



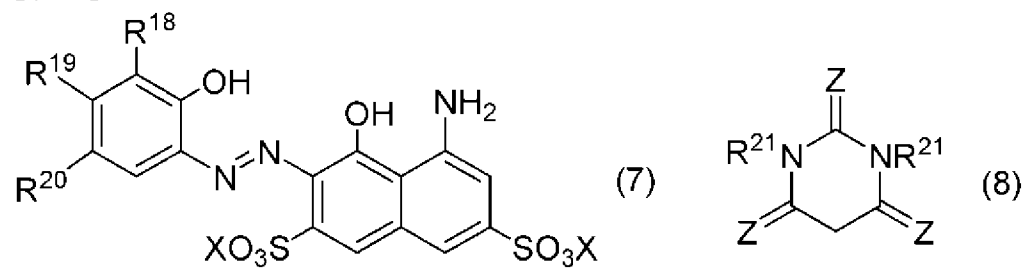
[式(4)~(6)中，R<sup>1</sup>~R<sup>17</sup>及X表示與上述通式(1)及(2)中記載之定義相同之意義]。

**【請求項15】**

一種如請求項1之偶氮色素之製造方法，其中由上述通式(3)表示之偶氮色素係藉由使下述通式(7)所表示之化合物重氮化而獲得之重氮化物與下述通式(8)所表示之化合物及/或其鹽之重氮

偶合反應而獲得：

[化6]



[式(7)及式(8)中， $R^{18} \sim R^{21}$ 、 $X$ 及 $Z$ 表示與上述通式(3)中記載之定義相同之意義]。