(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第4590584号
(P4590584)

(45)発行日　平成22年12月1日(2010.12.1)　(24)登録日　平成22年9月24日(2010.9.24)

(51)Int.Cl.		F I		
C09B 67/44	(2006.01)	C09B	67/44	A
C09B 47/00	(2006.01)	C09B	47/00	
C09B 47/10	(2006.01)	C09B	47/10	
C09B 47/14	(2006.01)	C09B	47/14	
C09B 47/18	(2006.01)	C09B	47/18	

請求項の数 4　(全 23 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2004-109422 (P2004-109422)
(22)出願日　平成16年4月1日 (2004.4.1)
(65)公開番号　特開2005-290259 (P2005-290259A)
(43)公開日　平成17年10月20日 (2005.10.20)
審査請求日　平成18年10月5日 (2006.10.5)

前置審査

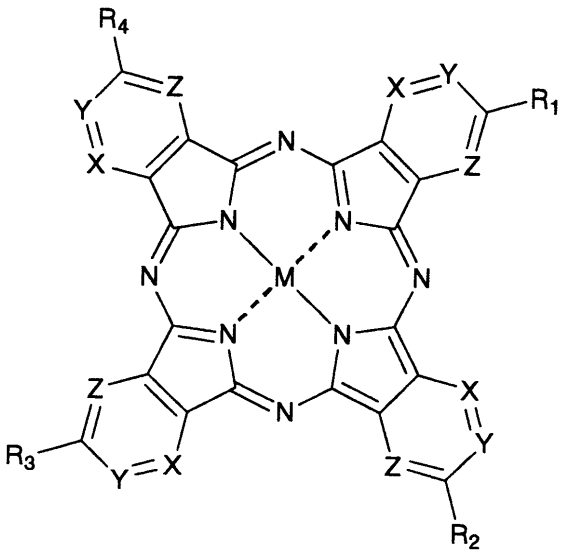
(73)特許権者　301021533
独立行政法人産業技術総合研究所
東京都千代田区霞が関１－３－１
(74)代理人　100096714
弁理士　本多　一郎
(72)発明者　川波　肇
宮城県仙台市泉区館５丁目１８の８
(72)発明者　生島　豊
宮城県仙台市青葉区水の森１丁目３番２６号

審査官　田名部　拓也

最終頁に続く

(54)【発明の名称】置換金属フタロシアニン又はサブフタロシアニン及びそれらの類縁体の溶解方法

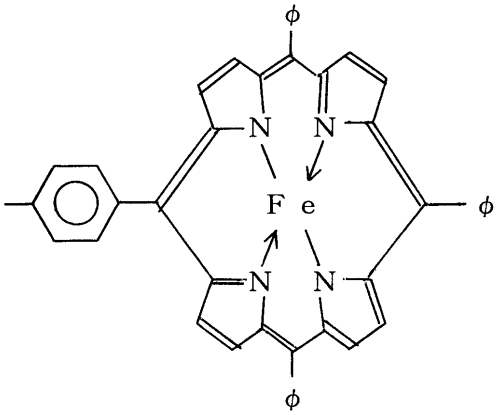
(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
一般式
【化１】



［式中、Ｍは金属であり、ＸはＮ又はＣＲ^5、ＹはＮ又はＣＲ^6、ＺはＮ又はＣＲ^{7}で

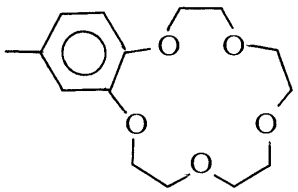
あって、しかもＸ及びＹ共にＮでないときＺもＮではなく、ＸがＮのときＹはＣＲ^{6}、ＹがＮのときＺはＣＲ^{7}であり、Ｒ^{1}ないしＲ^{7}は互いに同一或いは異なって、Ｈ、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、ハロアルキル基、アルコキシアルキル基、置換されていてもよいアルコキシル基、アルキルチオ基、アルキルスルフィニル基、アルキルスルホニル基、ハロゲン、水酸基、チオ基、シアノ基、アミノ基、アシルアミノ基、ニトロ基、CO_2D、SO_3D（以上のＤはＨ、NH_4又はアルキル基を示す）、ＣＯＮＲ^{8}Ｒ^{9}（ここでＲ^{8}、Ｒ^{9}は互いに同一或いは異なって、Ｈ又はアルキル基を示す）、アリール基、アラルキル基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールスルフィニル基又はアリールスルホニル基であるか、或いは隣接するもの同士で一緒に、アルキレンジオキシ基、クラウンエーテル残基又は－ＣＯ－ＮＲ^{10}－ＣＯ－（ここでＲ^{10}はＨ、アルキル基、式

【化２】



又は式

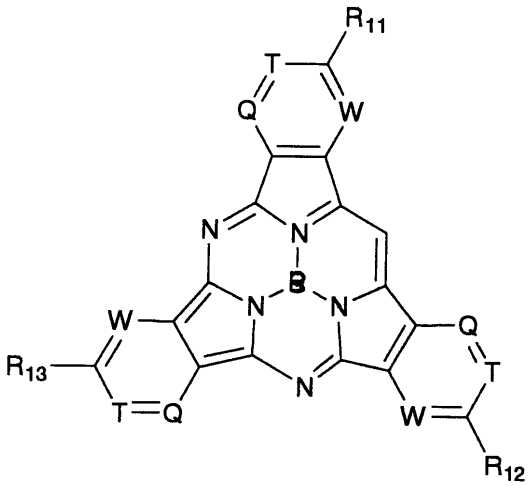
【化３】



で表わされる基を示す）で表わされる酸イミド基を形成する。但し、Ｒ^{1}ないしＲ^{7}が全てＨである場合を除く。］

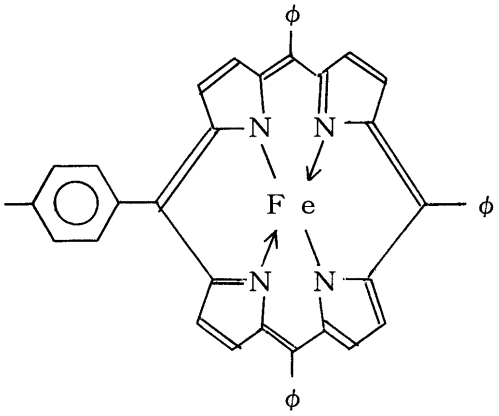
及び一般式

【化４】



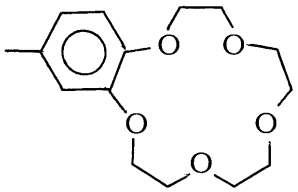
［式中、Ｂは金属であり、ＱはＮ又はＣＲ^{14}、ＴはＮ又はＣＲ^{15}、ＷはＮ又はＣＲ^{16}であつて、しかもＱ及びＴ共にＮでないときＷもＮではなく、ＱがＮのときＴはＣＲ^{15}、ＴがＮのときＷはＣＲ^{16}であり、Ｒ^{11}ないしＲ^{16}は互いに同一或いは異なって、Ｈ、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、ハロアルキル基、アルコキシアルキル基、置換されていてもよいアルコキシル基、アルキルチオ基、アルキルスルフィニル基、アルキルスルホニル基、ハロゲン、水酸基、チオ基、シアノ基、アミノ基、アシルアミノ基、ニトロ基、CO_2G、SO_3G（以上のＧはＨ、NH_4又はアルキル基を示す）、ＣＯＮＲ^{17}Ｒ^{18}（ここでＲ^{17}、Ｒ^{18}は互いに同一或いは異なって、Ｈ又はアルキル基を示す）、アリール基、アラルキル基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールスルフィニル基又はアリールスルホニル基であるか、或いは隣接するもの同士で一緒に、アルキレンジオキシ基、クラウンエーテル残基又は－ＣＯ－ＮＲ^{19}－ＣＯ－（ここでＲ^{19}はＨ、アルキル基、式

【化５】



又は式

【化６】



で表わされる基を示す）で表わされる酸イミド基を形成する。但し、Ｑ、Ｔ及びＷがいずれもＮでないとき、Ｒ^{11}ないしＲ^{16}が全てＨである場合を除く。］

で表わされる、置換金属フタロシアニン、置換金属サブフタロシアニン及びそれらの類縁体の中から選ばれた少なくとも１種を超臨界二酸化炭素又は亜臨界二酸化炭素と加圧混合して溶解させることを特徴とする、置換金属フタロシアニン、置換金属サブフタロシアニン及びそれらの類縁体の溶解方法。

【請求項２】

置換金属フタロシアニン又はサブフタロシアニンが、その中心金属にＣｕ、Ｆｅ、Ａｌ、Ｎｉ、Ｃｏ、Ｚｎ、Ｔｉ、Ｃｒ、Ｖ、Ｒｈ、Ｒｕ、Ｓｉ及びＭｏの群から選ばれるものを有する請求項１記載の方法。

【請求項３】

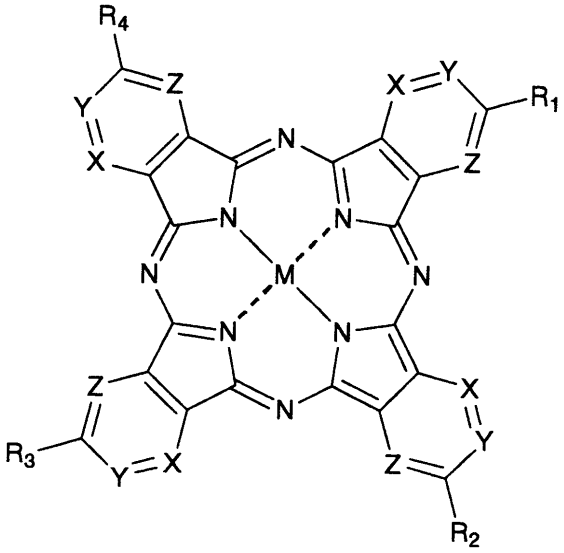
溶解するのを、超臨界二酸化炭素下とする、温度が３１．１℃の臨界温度以上５００℃以下、圧力が７．３８ＭＰａの臨界圧以上５０ＭＰａ以下の操作条件下で行う請求項１または２記載の方法。

【請求項４】

請求項１ないし３のいずれかに記載の方法で得られる置換金属フタロシアニン、置換金属サブフタロシアニン又はそれらの類縁体の溶液。

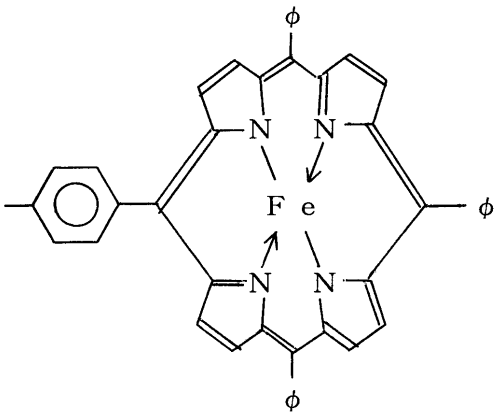
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、特定の置換金属フタロシアニン又はサブフタロシアニン及びそれらの類縁体の溶解方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
フタロシアニンは有機顔料として多用されているが、この顔料を微細化するには、硫酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸などの特定の酸に顔料を溶解させた後、これを水やその難溶な有機溶媒に加えて析出させる方法がよく知られている。
【０００３】
しかし、この方法は、フタロシアニンの溶解に用いられる酸処理に伴い、酸の残留のないように洗浄を十分に行う必要があり、操作が煩雑になるし、また、必然的に排出される大量の酸廃液について環境面の配慮が欠かせないという問題がある。
【０００４】
ところで、フタロシアニン顔料の溶解方法については酸溶剤以外に、超臨界水（特許文献１参照）、超臨界状態のケトン系溶媒、アルコール系溶媒又は水（特許文献２参照）などが提案されている。
【０００５】
【特許文献１】特開２００２－２８５０３２号公報（特許請求の範囲その他）
【特許文献２】特開２００１－９２１６５号公報（特許請求の範囲その他）
【発明の開示】
【発明が解決しようとする課題】
【０００６】
本発明の課題は、このような事情の下、フタロシアニン系化合物やその類縁の化合物について、これらの溶剤によらない、別の簡単な溶解方法を提供することにある。
【課題を解決するための手段】
【０００７】
本発明者らは、フタロシアニン系化合物、サブフタロシアニン系化合物、それらの類縁体の溶解方法について種々研究を重ねた結果、前二者については少なくとも置換基を特定した上で、溶媒として超臨界二酸化炭素又は亜臨界二酸化炭素を用いることにより、上記課題が達成されることを見出し、この知見に基づいて本発明をなすに至った。
【０００８】
すなわち、本発明は、以下のとおりのものである。
（１）一般式

【化１】



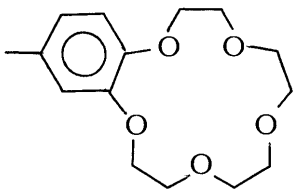
［式中、Ｍは金属であり、ＸはＮ又はＣＲ^{5}、ＹはＮ又はＣＲ^{6}、ＺはＮ又はＣＲ^{7}であって、しかもＸ及びＹ共にＮでないときＺもＮではなく、ＸがＮのときＹはＣＲ^{6}、ＹがＮのときＺはＣＲ^{7}であり、Ｒ^{1}ないしＲ^{7}は互いに同一或いは異なって、Ｈ、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、ハロアルキル基、アルコキシアルキル基、置換されていてもよいアルコキシル基、アルキルチオ基、アルキルスルフィニル基、アルキルスルホニル基、ハロゲン、水酸基、チオ基、シアノ基、アミノ基、アシルアミノ基、ニトロ基、CO_2D、SO_3D（以上のＤはＨ、NH_4又はアルキル基を示す）、ＣＯＮＲ^{8}Ｒ^{9}（ここでＲ^{8}、Ｒ^{9}は互いに同一或いは異なって、Ｈ又はアルキル基を示す）、アリール基、アラルキル基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールスルフィニル基又はアリールスルホニル基であるか、或いは隣接するもの同士で一緒に、アルキレンジオキシ基、クラウンエーテル残基又は－ＣＯ－ＮＲ^{10}－ＣＯ－（ここでＲ^{10}はＨ、アルキル基、式

【化２】



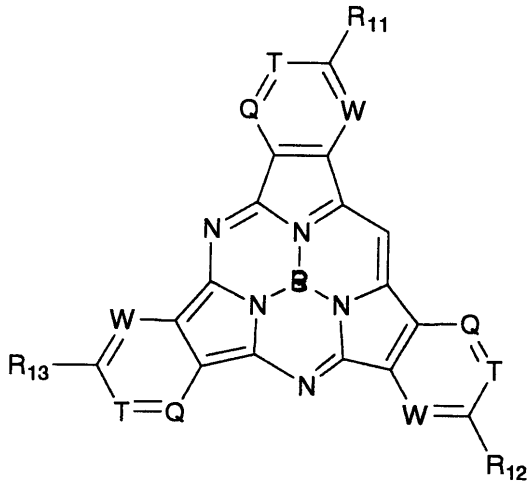
又は式

【化３】

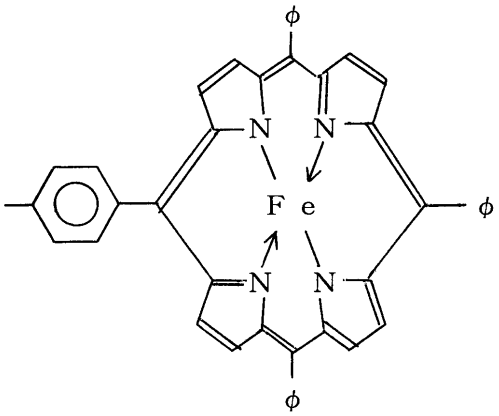


で表わされる基を示す）で表わされる酸イミド基を形成する。但し、Ｒ^{1}ないしＲ^{7}が全

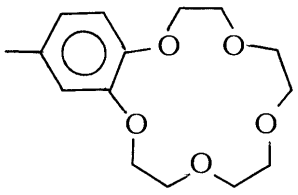
てＨである場合を除く。］
及び一般式
【化４】



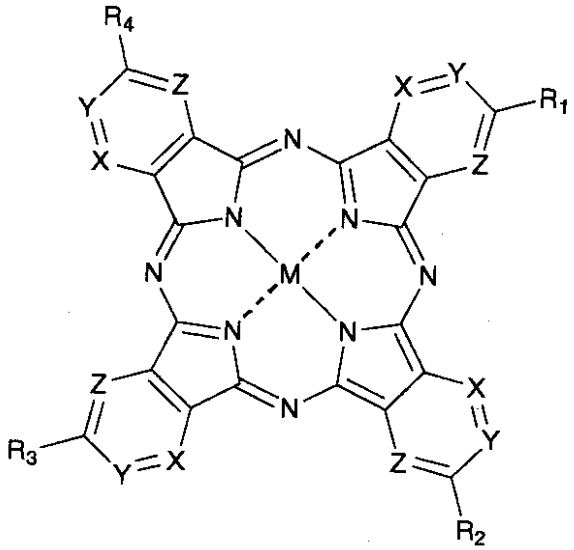
［式中、Ｂは金属であり、ＱはＮ又はＣＲ^{14}、ＴはＮ又はＣＲ^{15}、ＷはＮ又はＣＲ^{16}であって、しかもＱ及びＴ共にＮでないときＷもＮではなく、ＱがＮのときＴはＣＲ^{15}、ＴがＮのときＷはＣＲ^{16}であり、Ｒ^{11}ないしＲ^{16}は互いに同一或いは異なって、Ｈ、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、ハロアルキル基、アルコキシアルキル基、置換されていてもよいアルコキシル基、アルキルチオ基、アルキルスルフィニル基、アルキルスルホニル基、ハロゲン、水酸基、チオ基、シアノ基、アミノ基、アシルアミノ基、ニトロ基、ＣＯ$_2$Ｇ、ＳＯ$_3$Ｇ（以上のＧはＨ、ＮＨ$_4$又はアルキル基を示す）、ＣＯＮＲ^{17}Ｒ^{18}（ここでＲ^{17}、Ｒ^{18}は互いに同一或いは異なって、Ｈ又はアルキル基を示す）、アリール基、アラルキル基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールスルフィニル基又はアリールスルホニル基であるか、或いは隣接するもの同士で一緒に、アルキレンジオキシ基、クラウンエーテル残基又は－ＣＯ－ＮＲ^{19}－ＣＯ－（ここでＲ^{19}はＨ、アルキル基、式
【化５】



又は式
【化６】



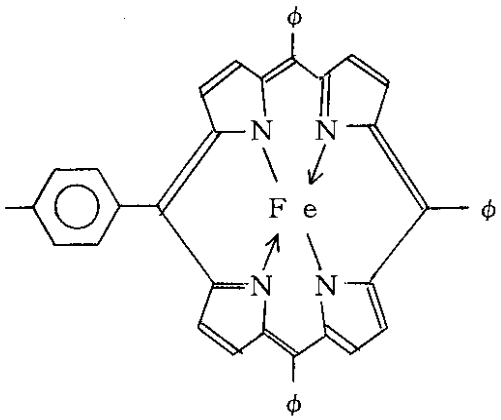
で表わされる基を示す）で表わされる酸イミド基を形成する。但し、Ｑ、Ｔ及びＷがいずれもＮでないとき、Ｒ１１ないしＲ１６が全てＨである場合を除く。］
で表わされる、置換金属フタロシアニン、置換金属サブフタロシアニン及びそれらの類縁体の中から選ばれた少なくとも１種を超臨界二酸化炭素又は亜臨界二酸化炭素と加圧混合して溶解させることを特徴とする、置換金属フタロシアニン、置換金属サブフタロシアニン及びそれらの類縁体の溶解方法。
（２）置換金属フタロシアニン又はサブフタロシアニンが、その中心金属にＣｕ、Ｆｅ、Ａｌ、Ｎｉ、Ｃｏ、Ｚｎ、Ｔｉ、Ｃｒ、Ｖ、Ｒｈ、Ｒｕ、Ｓｉ及びＭｏの群から選ばれるものを有する前記（１）記載の方法。
（３）さらに、炭化水素系溶媒、ハロゲン化炭化水素系溶媒、アルコール系溶媒、エーテル系溶媒、アセタール系溶媒、ケトン系溶媒、エステル系溶媒、窒素化合物系溶媒及び硫黄化合物系溶媒の中から選ばれた少なくとも１種の準溶媒を、それと超臨界二酸化炭素又は亜臨界二酸化炭素との合計量／超臨界二酸化炭素又は亜臨界二酸化炭素に対し、体積比で５０％を超えない割合で併用する前記（１）又は（２）記載の方法。
（４）準溶媒の使用割合を、０．１～１０％の範囲とする前記（３）記載の方法。
（５）準溶媒がピリジン、イミダゾール、メタノール又はエタノールである前記（１）ないし（４）のいずれかに記載の方法。
（６）溶解するのを、超臨界二酸化炭素下とする、温度が３１．１℃の臨界温度以上５００℃以下、圧力が７．３８ＭＰａの臨界圧以上５０ＭＰａ以下の操作条件下で行う前記（１）ないし（５）のいずれかに記載の方法。
（７）前記（１）ないし（６）のいずれかに記載の方法で得られる置換金属フタロシアニン、置換金属サブフタロシアニン又はそれらの類縁体の溶液。
【０００９】
本発明方法において、溶解に付される化合物は、金属フタロシアニンや金属サブフタロシアニンの特定置換体や、それらのベンゼン環の特定箇所を１箇所又は２箇所窒素に換えた類縁体やそれに対応する非置換体等であって、次の各一般式で表わされるものである。
【００１０】
一般式（Ｉ）
【化７】



［式中、Ｍは金属であり、ＸはＮ又はＣＲ5、ＹはＮ又はＣＲ6、ＺはＮ又はＣＲ7であって、しかもＸ及びＹ共にＮでないときＺもＮではなく、ＸがＮのときＹはＣＲ6、ＹがＮのときＺはＣＲ7であり、Ｒ1ないしＲ7は互いに同一或いは異なって、Ｈ、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、ハロアルキル基、アルコキシアルキル基、置換されていてもよいアルコキシル基、アルキルチオ基、アルキルスルフィニル基、アルキルスルホニル基、ハロゲン、水酸基、チオ基、シアノ基、アミノ基、アシルアミノ基、ニトロ基、Ｃ

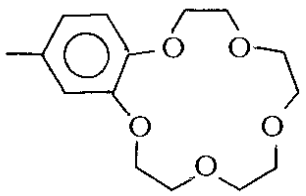
O_2D、SO_3D（以上のDはH、NH_4又はアルキル基を示す）、$CONR^8R^9$（ここでR^8、R^9は互いに同一或いは異なって、H又はアルキル基を示す）、アリール基、アラルキル基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールスルフィニル基又はアリールスルホニル基であるか、或いは隣接するもの同士で一緒に、アルキレンジオキシ基、クラウンエーテル残基又は－CO－NR^{10}－CO－（ここでR^{10}はH、アルキル基、式

【化８】



又は式

【化９】



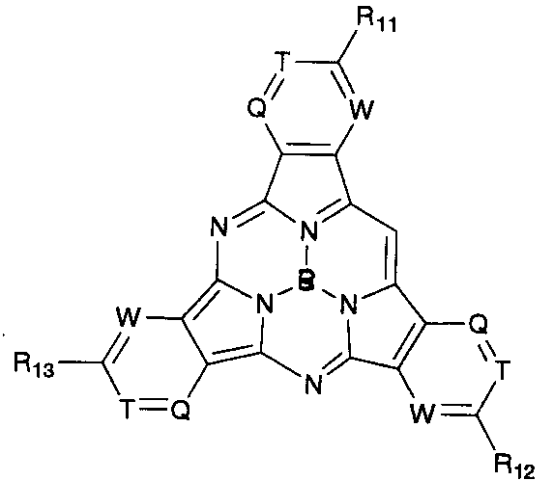
で表わされる基を示す）で表わされる酸イミド基を形成する。但し、R^1ないしR^7が全てHである場合を除く。］

で表わされる置換金属フタロシアニン又はその類縁体。

【００１１】

一般式（ＩＩ）

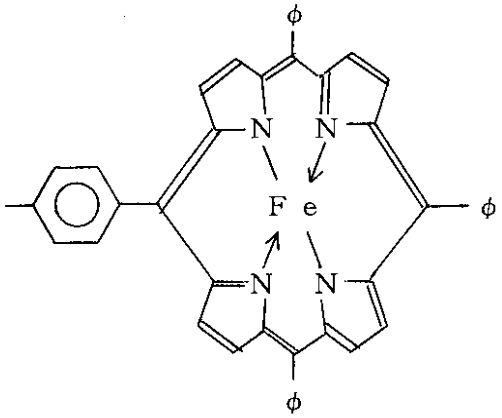
【化１０】



［式中、Bは金属であり、QはN又はCR^{14}、TはN又はCR^{15}、WはN又はCR^{16}であって、しかもQ及びT共にNでないときWもNではなく、QがNのときTはCR^{15}、TがNのときWはCR^{16}であり、R^{11}ないしR^{16}は互いに同一或いは異なって、H、アルキ

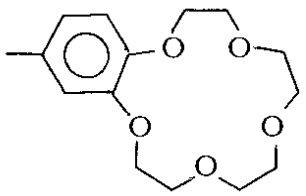
ル基、アルケニル基、アルキニル基、ハロアルキル基、アルコキシアルキル基、置換されていてもよいアルコキシル基、アルキルチオ基、アルキルスルフィニル基、アルキルスルホニル基、ハロゲン、水酸基、チオ基、シアノ基、アミノ基、アシルアミノ基、ニトロ基、CO_2G、SO_3G（以上のGはH、NH_4又はアルキル基を示す）、$CONR^{17}R^{18}$（ここでR^{17}、R^{18}は互いに同一或いは異なって、H又はアルキル基を示す）、アリール基、アラルキル基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールスルフィニル基又はアリールスルホニル基であるか、或いは隣接するもの同士で一緒に、アルキレンジオキシ基、クラウンエーテル残基又は－ＣＯ－NR^{19}－ＣＯ－（ここでR^{19}はH、アルキル基、式

【化１１】



又は式

【化１２】



で表わされる基を示す）で表わされる酸イミド基を形成する。但し、Q、T及びWがいずれもNでないとき、R^{11}ないしR^{16}が全てHである場合を除く。］

で表わされる置換金属サブフタロシアニン及びその類縁体。

【００１２】

前記一般式（Ｉ）及び一般式（ＩＩ）で表わされる化合物（以下、対象化合物ともいう）における置換基について以下説明する。

アルキル基としてはメチル基、プロピル基等でもよいが、好ましくはイソプロピル基、ｔ－ブチル基のような分岐アルキル基や、エチル基等が挙げられる。

アルケニル基としてはアリール基、３，３－ジメチルブテニル基等が、アルキニル基としては３，３－ジメチルブチニル基等が、ハロアルキル基としてはフルオロメチル基、トリフルオロエチル基等が、アルコキシアルキル基としてはメトキシメチル基、エトキシメチル基、メトキシエチル基等が、置換されていてもよいアルコキシル基としてはメトキシ基、エトキシ基、トリフルオロエトキシ基等が、アルキルチオ基としてはメチルチオ基、エチルチオ基等が、アルキルスルフィニル基としてはメチルスルフィニル基、エチルスルフィニル基等が、アルキルスルホニル基としてはメチルスルホニル基、エチルスルホニル基等が、ハロゲンとしてはＣｌ、Ｂｒ、Ｆ等が、アシルアミノ基としてはアセチルアミノ基等が、CO_2GやSO_3GにおけるGがアルキル基の場合の該基としてはメチル基、エチル基、ブチル基、デシル基等が、アリール基としてはフェニル基等が、アラルキル基としてはベンジル基、フェネチル基等が、アリールオキシ基としてはフェノキシ基等が、アリールチオ基としてはフェニルチオ基等が、アリールスルフィニル基としてはフェニルスル

フィニル基等が、アリールスルホニル基としてはフェニルスルホニル基等が、アルキレンジオキシ基としてはメチレンジオキシ基等がそれぞれ挙げられ、中でもＦ、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、２，２，２‐トリフルオロエトキシ基、ｔ‐ブチル基、エチル基、トリフルオロメチル基、２，２，２‐トリフルオロエチル基、パーフルオロエチル基等、特にブトキシ基、２，２，２‐トリフルオロエチル基、パーフルオロエチル基、ｔ‐ブチル基、２，２，２‐トリフルオロエトキシ基等が好ましい。

【００１３】

対象化合物は、その中心金属を、短周期律表において３Ａ族から８族及び１Ｂ族から６Ｂ族の中から選ぶのが好ましいが、より好ましくはＣｕ、Ｆｅ、Ａｌ、Ｎｉ、Ｃｏ、Ｚｎ、Ｔｉ、Ｃｒ、Ｖ、Ｒｈ、Ｒｕ、Ｓｉ及びＭｏの群から選ぶのがよい。

【００１４】

本発明方法においては、溶解するのに、さらに炭化水素系溶媒、ハロゲン化炭化水素系溶媒、アルコール系溶媒、エーテル系溶媒、アセタール系溶媒、ケトン系溶媒、エステル系溶媒、カルボン酸系溶媒、窒素化合物系溶媒及び硫黄化合物系溶媒の中から選ばれた少なくとも１種の準溶媒を併用するのが、対象化合物の溶解が助長されるので、好ましい。

【００１５】

これらの準溶媒について、炭化水素系溶媒としては、例えばヘキサン、ケロシン、ベンゼン、トルエン、ハロゲン化炭化水素系溶媒としては、例えば塩化メチル、クロロホルム、ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロベンゼン等が、アルコール系溶媒としては、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等が、エーテル系溶媒としては、例えばジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等が、アセタール系溶媒としては、例えばアセトアルデヒドジエチルアセタール等が、ケトン系溶媒としては、例えばアセトン、メチルエチルケトン等が、エステル系溶媒としては、例えば酢酸エチル、酢酸ブチル等が、窒素化合物系溶媒としては、例えばアセトニトリル、ピリジン、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、イミダゾール等が、硫黄化合物系溶媒としては、例えばジメチルスルホキシド等がそれぞれ挙げられ、中でも特にピリジン、メタノール、エタノール、クロロホルム、ヘキサン、イミダゾール等が好ましく用いられる。

【００１６】

これらの準溶媒は１種用いてもよいし、また、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

準溶媒を併用する場合には、その使用割合は、それと超臨界二酸化炭素又は亜臨界二酸化炭素との合計量／超臨界二酸化炭素又は亜臨界二酸化炭素に対し、体積比で５０％を超えない範囲、好ましくは０～２０％、より好ましくは０．１～１０％の範囲とするのがよい。

【００１７】

溶解操作については、温度が低すぎると所定溶媒中への溶解性が乏しくなる場合があり、また温度が高すぎると置換金属フタロシアニン又はサブフタロシアニンが分解する場合があり、好ましくは、超臨界二酸化炭素下とする、温度が３１．１℃の臨界温度以上、圧力が７．３８ＭＰａの臨界圧以上、中でも温度が３１．１℃の臨界温度以上５００℃以下、圧力が７．３８ＭＰａの臨界圧以上５０ＭＰａ以下の操作条件下で行うのがよい。

【００１８】

このようにして、置換金属フタロシアニン、置換金属サブフタロシアニン又はそれらの類縁体の溶液が調製される。

この溶液は、微細顔料を得るための原料液、コーティング溶液又は触媒として有用である。

【００１９】

また、この溶液は、特異な可視紫外吸収スペクトルを示す。

すなわち、吸収極大値に圧力依存性が認められ、圧力の変動により吸収極大値も変動する。この特性を利用して、前記の置換金属フタロシアニン、置換金属サブフタロシアニン又はそれらの類縁体を溶媒極性測定用のインジケータに利用することが可能である。

このような指示剤としての利用について、以下説明する。

超臨界二酸化炭素や亜臨界二酸化炭素については、例えば半導体分野、画像形成分野、電子写真分野等の種々の技術分野で多用されているが、例えば溶媒等に利用する生産プロセス等において、それらへの異物（例えば準溶媒等）の混入は、思わぬトラブルを誘発するおそれが多分にあるため、かかる混入のチェックが強く求められている。

そこで、かかる混入により溶媒極性が変動することに着目し、その変動を測定する手法が考えられるが、その測定を直接行うのではなく、その変動にリンクする指標を間接的に測定するものとして、何らかのインジケータが想定される。

前記の置換金属フタロシアニン、置換金属サブフタロシアニン又はそれらの類縁体は、高温でも安定であり、それをインジケータとして、低温領域はもちろん、高温領域でも用いることができ、広範な温度条件下の超臨界二酸化炭素や亜臨界二酸化炭素系溶媒にこれを加え、可視紫外吸収スペクトルの吸収極大値を光度計で測定することにより、上記溶媒極性の変動を、間接的に測定することが可能である。

【発明の効果】

【００２０】

本発明方法によれば、酸溶剤を使用したり、特定有機溶剤や水を主に使用したりすることなく、簡単で容易に所定置換金属フタロシアニン系化合物やサブフタロシアニン系化合物やそれらの特定類縁体を溶解することが可能になる。

【発明を実施するための最良の形態】

【００２１】

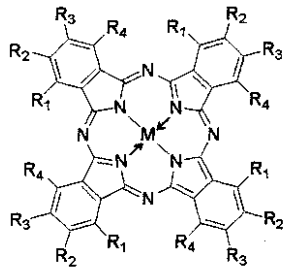
次に、実施例により本発明を実施するための最良の形態を説明するが、本発明は、これらの例によって何ら限定されるものではない。

【実施例１】

【００２２】

内容５０ｍｌの観測用窓付きステレンレス鋼製オートクレーブに、一般式

【化１３】



で表わされ、式中の各符号が表１に示されるとおりの各種フタロシアニン系対象化合物を５ｍｇ封入するか、或いは該対象化合物及び準溶媒をそれぞれ５ｍｇ封入し、油浴又は水浴による３５℃の恒温槽に入れ、オートクレーブを一定温度に達せしめたのち、オートクレーブに二酸化炭素を高圧ポンプで内圧２０ＭＰａになるように圧入した。その後１時間攪拌したのち、内容液の紫外可視吸収スペクトルを測定し、対象化合物の溶解性について下記の評価基準により判定した。その結果も表１に示す。

◎：完全に溶解した。

○：溶解した。

△：目視で呈色を確認した。

×：溶解しなかった。

【００２３】

【表１】

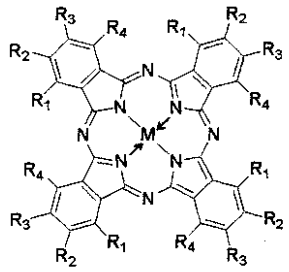
Run		M	R_1	R_2	R_3	R_4	準溶媒	溶解
1	フタロシアニン	Ni	MeO-	H	H	H	ピリジン	△
2	フタロシアニン	Ni	EtO-	H	H	H	ピリジン	△
3	フタロシアニン	Ni	PrO-	H	H	H	ピリジン	◎
4	フタロシアニン	Ni	BuO-	H	H	H	ピリジン	◎
5	フタロシアニン	Ni	H	MeO-	H	H	ピリジン	△
6	フタロシアニン	Ni	H	EtO-	H	H	ピリジン	△
7	フタロシアニン	Ni	H	PrO-	H	H	ピリジン	○
8	フタロシアニン	Ni	H	BuO-	H	H	ピリジン	◎
9	フタロシアニン	Ni	MeO-	MeO-	H	H	ピリジン	○
10	フタロシアニン	Ni	EtO-	EtO-	H	H	ピリジン	○
11	フタロシアニン	Ni	PrO-	PrO-	H	H	ピリジン	○
12	フタロシアニン	Ni	BuO-	BuO-	H	H	ピリジン	◎
13	フタロシアニン	Ni	H	MeO-	MeO-	H	ピリジン	○
14	フタロシアニン	Ni	H	EtO-	EtO-	H	ピリジン	○
15	フタロシアニン	Ni	H	PrO-	PrO-	H	ピリジン	◎
16	フタロシアニン	Ni	H	BuO-	BuO-	H	ピリジン	◎
17	フタロシアニン	Ni	BuO-	BuO-	BuO-	BuO-	ピリジン	◎
18	フタロシアニン	Pd	H	BuO-	BuO-	H	ピリジン	◎
19	フタロシアニン	Pt	H	BuO-	BuO-	H	ピリジン	◎
20	フタロシアニン	Cu	H	BuO-	BuO-	H	ピリジン	◎
21	フタロシアニン	Zn	H	BuO-	BuO-	H	ピリジン	◎
22	フタロシアニン	Co	H	BuO-	BuO-	H	ピリジン	◎
23	フタロシアニン	FeCl	H	BuO-	BuO-	H	ピリジン	◎
24	フタロシアニン	$Ti(OH)_2$	H	BuO-	BuO-	H	ピリジン	◎
25	フタロシアニン	$Si(OH)_2$	H	BuO-	BuO-	H	ピリジン	◎
26	フタロシアニン	AlCl	H	BuO-	BuO-	H	ピリジン	◎
27	フタロシアニン	Ni	H	BuO-	BuO-	H	無し	○
28	フタロシアニン	Ni	H	BuO-	BuO-	H	メタノール	◎
29	フタロシアニン	Ni	H	BuO-	BuO-	H	クロロホルム	◎
30	フタロシアニン	Ni	H	BuO-	BuO-	H	ヘキサン	◎

【実施例２】

【００２４】

実施例１のフタロシアニン系対象化合物を、一般式

【化１４】



で表わされ、式中の各符号が表２に示されるとおりの、フルオロ基又はフルオロアルキル基を有する各種フタロシアニン系対象化合物に代えた以外は実施例１と同様にして溶解性について判定した。その結果も表２に示す。

【００２５】

【表２】

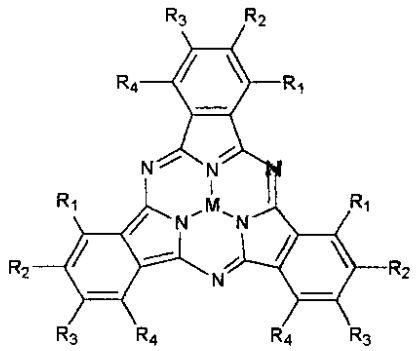
Run		M	R_1	R_2	R_3	R_4	準溶媒	溶解
1	フタロシアニン	Zn	CF3-	H	H	H	ピリジン	○
2	フタロシアニン	Zn	H	CF3-	H	H	ピリジン	○
3	フタロシアニン	Zn	CF3-	CF3-	H	H	ピリジン	○
4	フタロシアニン	Zn	H	CF3-	CF3-	H	ピリジン	○
5	フタロシアニン	Zn	CF3-	CF3-	CF3-	CF3-	ピリジン	◎
6	フタロシアニン	Zn	CF3-	H	H	H	無し	△
7	フタロシアニン	Zn	CF3-	H	H	H	メタノール	◎
8	フタロシアニン	Zn	CF3-	H	H	H	クロロホルム	◎
9	フタロシアニン	Zn	CF3-	H	H	H	ヘキサン	○
10	フタロシアニン	Zn	CF3CH2-	H	H	H	無し	◎
11	フタロシアニン	Zn	H	CF3CH2-	H	H	無し	◎
12	フタロシアニン	Zn	CF3CH2-	CF3CH2-	H	H	無し	◎
13	フタロシアニン	Zn	H	CF3CH2-	CF3CH2-	H	無し	◎
14	フタロシアニン	Ni	H	CF3CH2-	H	H	無し	◎
15	フタロシアニン	Cu	H	CF3CH2-	H	H	無し	○
16	フタロシアニン	FeCl	H	CF3CH2-	H	H	無し	◎
17	フタロシアニン	Pd	H	CF3CH2-	H	H	無し	◎
18	フタロシアニン	Ni	CF3CF2-	H	H	H	無し	◎
19	フタロシアニン	Ni	H	CF3CF2-	H	H	無し	◎
20	フタロシアニン	Ni	H	CF3CF2-	CF3CF2-	H	無し	◎
21	フタロシアニン	Cu	F	H	H	H	ピリジン	△
22	フタロシアニン	Cu	H	F	H	H	ピリジン	△
23	フタロシアニン	Cu	F	F	H	H	ピリジン	△
24	フタロシアニン	Cu	H	F	F	H	ピリジン	○
25	フタロシアニン	Cu	F	F	F	F	ピリジン	○

【実施例３】

【００２６】

実施例１のフタロシアニン系対象化合物を、一般式

【化１５】



で表わされ、式中の各符号が表３に示されるとおりの各種サブフタロシアニン系対象化合物に代えた以外は実施例１と同様にして溶解性について判定した。その結果も表３に示す。

【００２７】

【表３】

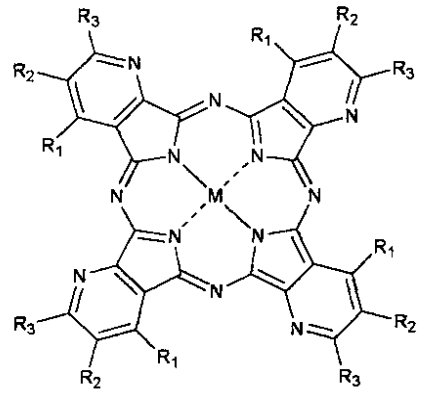
Run		M	R_1	R_2	R_3	R_4	準溶媒	溶解
1	サブフタロシアニン	BOH	H	t-Bu	H	H	ピリジン	◎
2	サブフタロシアニン	BOH	H	t-Bu	H	H	無し	△
3	サブフタロシアニン	BOH	H	t-Bu	t-Bu	H	ピリジン	◎
4	サブフタロシアニン	BOH	H	t-Bu	t-Bu	t-Bu	無し	△

【実施例４】

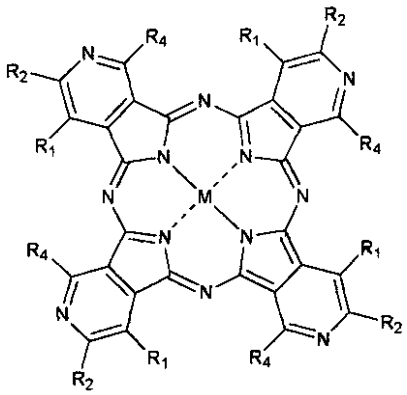
【００２８】

実施例１のフタロシアニン系対象化合物を、その類縁体である、一般式

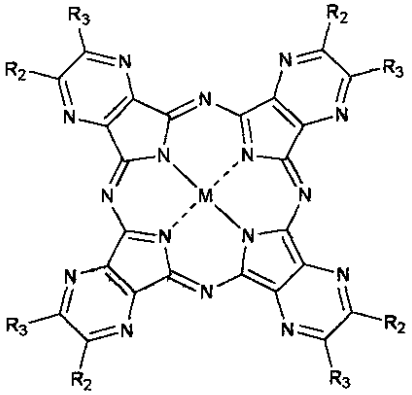
【化１６】



【化１７】



【化１８】



で表わされ、式中の各符号が表４に示されるとおりの、α‐ピリジノポルフィラジン、β‐ピリジノポルフィラジン又はピラジノポルフィラジンに代えた以外は実施例１と同様にして溶解性について判定した。その結果も表４に示す。

【００２９】

【表４】

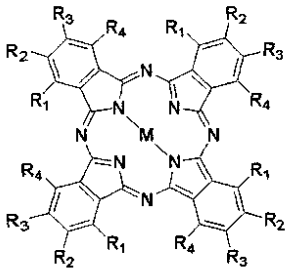
Run		M	R_1	R_2	R_3	R_4	準溶媒	溶解
1	α－ピリジノポルフィラジン	FeCl	H	H	H		ピリジン	△
2	α－ピリジノポルフィラジン	Co	H	H	H		ピリジン	△
3	α－ピリジノポルフィラジン	Cu	H	H	H		ピリジン	△
4	α－ピリジノポルフィラジン	Co	H	Et	Et		ピリジン	○
5	α－ピリジノポルフィラジン	Cu	H	Et	Et		ピリジン	○
6	α－ピリジノポルフィラジン	Co	H	Et	Et		クロロホルム	○
7	α－ピリジノポルフィラジン	Cu	H	Et	Et		クロロホルム	○
8	α－ピリジノポルフィラジン	Co	H	Et	Et		トルエン	○
9	α－ピリジノポルフィラジン	Cu	H	Et	Et		トルエン	○
10	α－ピリジノポルフィラジン	Co	H	Et	Et		ヘキサン	○
11	α－ピリジノポルフィラジン	Cu	H	Et	Et		ヘキサン	○
12	α－ピリジノポルフィラジン	Co	H	Et	Et		メタノール	○
13	α－ピリジノポルフィラジン	Cu	H	Et	Et		メタノール	○
14	α－ピリジノポルフィラジン	Co	H	Et	Et		THF	○
15	α－ピリジノポルフィラジン	Cu	H	Et	Et		THF	○
16	β－ピリジノポルフィラジン	FeCl	H	H		H	ピリジン	△
17	β－ピリジノポルフィラジン	Co	H	H		H	ピリジン	△
18	β－ピリジノポルフィラジン	Cu	H	H		H	ピリジン	△
19	β－ピリジノポルフィラジン	Co	Et	Et		H	ピリジン	○
20	β－ピリジノポルフィラジン	Cu	Et	Et		H	ピリジン	○
21	ピラジノポルフィラジン	FeCl		H	H		ピリジン	△
22	ピラジノポルフィラジン	Co		H	H		ピリジン	△
23	ピラジノポルフィラジン	Cu		H	H		ピリジン	△
24	ピラジノポルフィラジン	Co		Et	Et		ピリジン	○
25	ピラジノポルフィラジン	Cu		Et	Et		ピリジン	○

【実施例５】

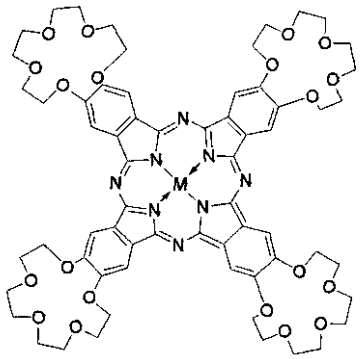
【００３０】

実施例１のフタロシアニン系対象化合物を、一般式

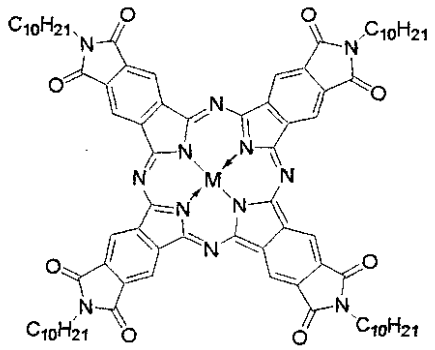
【化１９】



【化２０】



【化２１】



で表わされ、式中の各符号が表５に示されるとおりの各種対象化合物に代えた以外は実施例１と同様にして溶解性について判定した。その結果も表５に示す。

【００３１】

【表５】

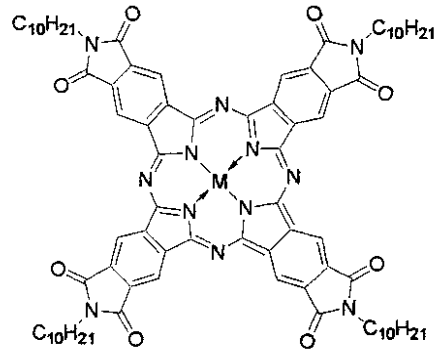
Run		M	R_1	R_2	R_3	R_4	準溶媒	溶解
1	フタロシアニン	Cu	H	t-Bu	H	H	ピリジン	○
2	フタロシアニン	Cu	H	t-Bu	H	H	ヘキサン	○
3	フタロシアニン	Cu	H	t-Bu	H	H	クロロホルム	○
4	フタロシアニン	Cu	H	t-Bu	H	H	メタノール	○
5	フタロシアニン	Cu	H	t-Bu	H	H	アセトン	△
6	フタロシアニン	Cu	H	t-Bu	H	H	アセトニトリル	△
7	フタロシアニン	Cu	H	t-Bu	H	H	エーテル	△
8	フタロシアニン	Cu	H	t-Bu	H	H	無し	△
9	フタロシアニン	Cu	H	化２０参照	化２０参照	H	ピリジン	○
10	フタロシアニン	Cu	H	化２０参照	化２０参照	H	クロロホルム	○
11	フタロシアニン	Cu	H	化２０参照	化２０参照	H	酢酸エチル	○
12	フタロシアニン	Cu	H	化２０参照	化２０参照	H	ヘキサン	△
13	フタロシアニン	Cu	H	化２０参照	化２０参照	H	無し	△
14	フタロシアニン	Co	H	化２０参照	化２０参照	H	ピリジン	○
15	フタロシアニン	Co	H	化２０参照	化２０参照	H	メタノール	○
16	フタロシアニン	Co	H	化２０参照	化２０参照	H	アセトン	△
17	フタロシアニン	Co	H	化２０参照	化２０参照	H	ヘキサン	△
18	フタロシアニン	Co	H	化２０参照	化２０参照	H	アセトニトリル	△
19	フタロシアニン	Co	H	化２０参照	化２０参照	H	無し	△
20	フタロシアニン	FeCl	H	化２０参照	化２０参照	H	ピリジン	○
21	フタロシアニン	FeCl	H	化２０参照	化２０参照	H	メタノール	○
22	フタロシアニン	FeCl	H	化２０参照	化２０参照	H	クロロホルム	○
23	フタロシアニン	FeCl	H	化２０参照	化２０参照	H	ヘキサン	△
24	フタロシアニン	FeCl	H	化２０参照	化２０参照	H	アセトニトリル	△
25	フタロシアニン	FeCl	H	化２０参照	化２０参照	H	無し	△
26	フタロシアニン	FeCl	H	化２１参照	化２１参照	H	ピリジン	◎
27	フタロシアニン	FeCl	H	化２１参照	化２１参照	H	メタノール	○
28	フタロシアニン	FeCl	H	化２１参照	化２１参照	H	クロロホルム	○
29	フタロシアニン	FeCl	H	化２１参照	化２１参照	H	ヘキサン	△
30	フタロシアニン	FeCl	H	化２１参照	化２１参照	H	アセトニトリル	△
31	フタロシアニン	FeCl	H	化２１参照	化２１参照	H	無し	△

【実施例６】

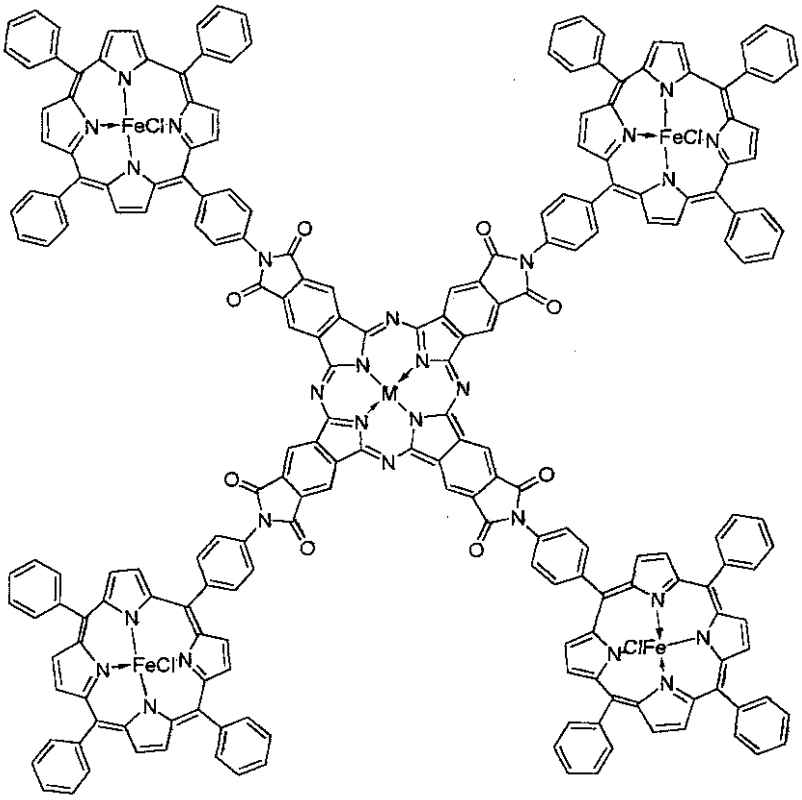
【００３２】

実施例１のフタロシアニン系対象化合物を、一般式

【化２２】



【化２３】



で表わされ、式中の各符号が表６に示されるとおりの各種対象化合物に代えた以外は実施例１と同様にして溶解性について判定した。その結果も表６に示す。

【００３３】

【表６】

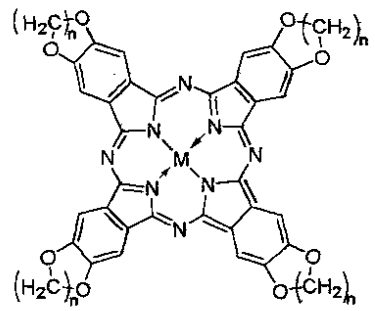
Run		M	R_1	R_2	R_3	R_4	準溶媒	溶解
1	フタロシアニン	FeCl	H	化２２参照	化２２参照	H	ピリジン	○
2	フタロシアニン	FeCl	H	化２２参照	化２２参照	H	メタノール	○
3	フタロシアニン	FeCl	H	化２２参照	化２２参照	H	クロロホルム	○
4	フタロシアニン	FeCl	H	化２２参照	化２２参照	H	ヘキサン	△
5	フタロシアニン	FeCl	H	化２２参照	化２２参照	H	アセトニトリル	△
6	フタロシアニン	FeCl	H	化２２参照	化２２参照	H	無し	△
7	フタロシアニン	FeCl	H	化２３参照	化２３参照	H	ピリジン	○
8	フタロシアニン	FeCl	H	化２３参照	化２３参照	H	メタノール	○
9	フタロシアニン	FeCl	H	化２３参照	化２３参照	H	クロロホルム	○
10	フタロシアニン	FeCl	H	化２３参照	化２３参照	H	ヘキサン	△
11	フタロシアニン	FeCl	H	化２３参照	化２３参照	H	アセトニトリル	△
12	フタロシアニン	FeCl	H	化２３参照	化２３参照	H	無し	△

【実施例７】

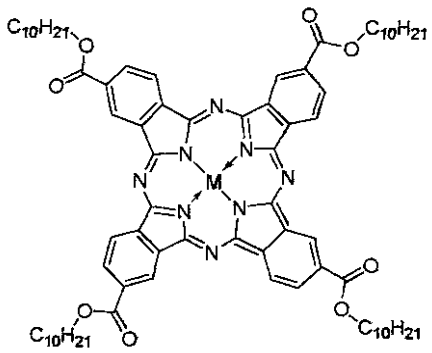
【００３４】

実施例１のフタロシアニン系対象化合物を、一般式

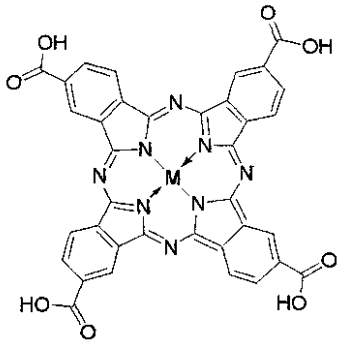
【化２４】



【化２５】



【化２６】



で表わされ、式中の各符号が表７に示されるとおりの各種対象化合物に代えた以外は実施

例１と同様にして溶解性について判定した。その結果も表７に示す。

【００３５】

【表７】

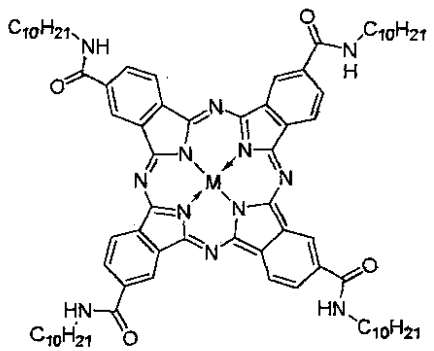
Run		M	n	R	準溶媒	溶解
1	フタロシアニン	FeCl	1	化２４参照	ピリジン	◎
2	フタロシアニン	FeCl	1	化２４参照	メタノール	○
3	フタロシアニン	FeCl	1	化２４参照	クロロホルム	◎
4	フタロシアニン	FeCl	1	化２４参照	ヘキサン	△
5	フタロシアニン	FeCl	1	化２４参照	アセトニトリル	△
6	フタロシアニン	FeCl	1	化２４参照	無し	△
7	フタロシアニン	FeCl	2	化２４参照	ピリジン	◎
8	フタロシアニン	FeCl	2	化２４参照	メタノール	○
9	フタロシアニン	FeCl	2	化２４参照	クロロホルム	◎
10	フタロシアニン	FeCl	2	化２４参照	ヘキサン	△
11	フタロシアニン	FeCl	2	化２４参照	アセトニトリル	△
12	フタロシアニン	FeCl	2	化２４参照	無し	△
13	フタロシアニン	FeCl	4	化２４参照	ピリジン	◎
14	フタロシアニン	FeCl	4	化２４参照	メタノール	○
15	フタロシアニン	FeCl	4	化２４参照	クロロホルム	○
16	フタロシアニン	FeCl	4	化２４参照	ヘキサン	○
17	フタロシアニン	FeCl	4	化２４参照	アセトニトリル	△
18	フタロシアニン	FeCl	4	化２４参照	無し	△
19	フタロシアニン	FeCl		化２５参照	ピリジン	○
20	フタロシアニン	FeCl		化２５参照	メタノール	△
21	フタロシアニン	FeCl		化２５参照	クロロホルム	△
22	フタロシアニン	FeCl		化２５参照	ヘキサン	△
23	フタロシアニン	FeCl		化２５参照	アセトニトリル	△
24	フタロシアニン	FeCl		化２５参照	無し	△
25	フタロシアニン	FeCl		化２６参照	ピリジン	△
26	フタロシアニン	FeCl		化２６参照	メタノール	△
27	フタロシアニン	FeCl		化２６参照	クロロホルム	△
28	フタロシアニン	FeCl		化２６参照	ヘキサン	△
29	フタロシアニン	FeCl		化２６参照	アセトニトリル	△
30	フタロシアニン	FeCl		化２６参照	無し	△

【実施例８】

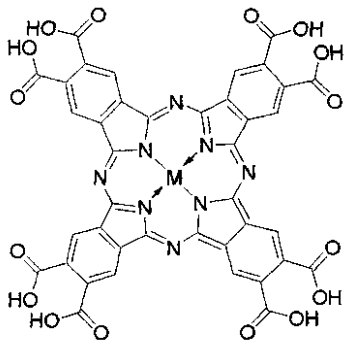
【００３６】

実施例１のフタロシアニン系対象化合物を、一般式

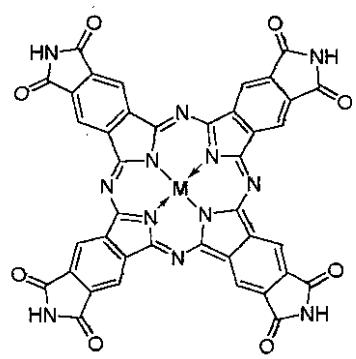
【化２７】



【化２８】



【化２９】



で表わされ、式中の各符号が表８に示されるとおりの各種対象化合物に代えた以外は実施例１と同様にして溶解性について判定した。その結果も表８に示す。

【００３７】

【表８】

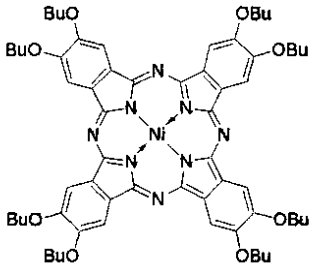
Run		M	R	準溶媒	溶解
1	フタロシアニン	FeCl	化２７参照	ピリジン	◎
2	フタロシアニン	FeCl	化２７参照	メタノール	○
3	フタロシアニン	FeCl	化２７参照	クロロホルム	◎
4	フタロシアニン	FeCl	化２７参照	ヘキサン	△
5	フタロシアニン	FeCl	化２７参照	アセトニトリル	△
6	フタロシアニン	FeCl	化２７参照	無し	△
7	フタロシアニン	FeCl	化２８参照	ピリジン	◎
8	フタロシアニン	FeCl	化２８参照	メタノール	○
9	フタロシアニン	FeCl	化２８参照	クロロホルム	◎
10	フタロシアニン	FeCl	化２８参照	ヘキサン	△
11	フタロシアニン	FeCl	化２８参照	アセトニトリル	△
12	フタロシアニン	FeCl	化２８参照	無し	△
13	フタロシアニン	FeCl	化２９参照	ピリジン	◎
14	フタロシアニン	FeCl	化２９参照	メタノール	○
15	フタロシアニン	FeCl	化２９参照	クロロホルム	○
16	フタロシアニン	FeCl	化２９参照	ヘキサン	○
17	フタロシアニン	FeCl	化２９参照	アセトニトリル	△
18	フタロシアニン	FeCl	化２９参照	無し	△

【実施例９】

【００３８】

３ｍｌの可視紫外吸収スペクトル測定用窓付きステンレス製セルに、式

【化３０】



で示されるニッケル（ＩＩ）－２，３，９，１０，１６，１７，２３，２４－オクタキス（ブトキシ）フタロシアニンを入れ、３５℃にて各種有機溶媒を加え、１時間攪拌した後、測定を行なった。５００ｎｍ～９００ｎｍに存在するフタロシアニンのＱ帯に相当する吸収極大の波長を記録した。これから、各有機溶媒ごとにそれを加えたフタロシアニンのそれぞれの溶媒極性（E_T（３０）値）に対するＱ帯の値の関係を求めたところ、吸収極大をλｎｍで表すと、図１に示すような該波長と該溶媒極性との相関が得られ、これより、次の数式

E_T（３０）ｋｃａｌ／ｍｏｌ＝０．６４１９×λ－４３４．７７９

で示される関係式の成り立つことが分かった。

一方、種々の圧力下の超臨界二酸化炭素に溶解させたニッケル（ＩＩ）－２，３，９，１０，１６，１７，２３，２４－オクタキス（ブトキシ）フタロシアニンの吸収スペクトルを測定した。そのスペクトルを図２に示す。その結果、７ＭＰａ以降、吸光度は減少し、吸収極大値も短波長シフトする。そのときのＥＴ（３０）値を上記数式の関係から求め、まとめた。まとめた図を図３に示す。これより、超臨界二酸化炭素は、圧力１０ＭＰａの時は、シスデカリンと同等の極性を有し、２５ＭＰａのときは、テトラメチルシランと同等の極性を有していることが分かった。このように、高圧下での超臨界二酸化炭素の溶媒極性を見積もる上で、フタロシアニンが良好なインジケーターとして利用することができる。

【図面の簡単な説明】

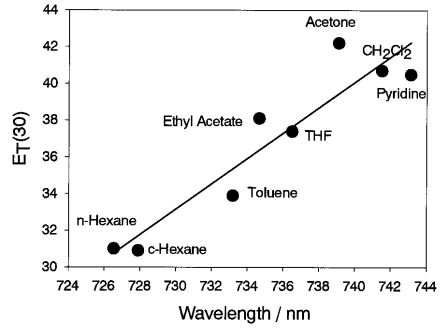
【００３９】

【図１】各有機溶媒ごとにそれを加えたフタロシアニンのそれぞれの溶媒極性（E_T（３０）値）とＱ帯吸収極大波長との関係を示すグラフ。

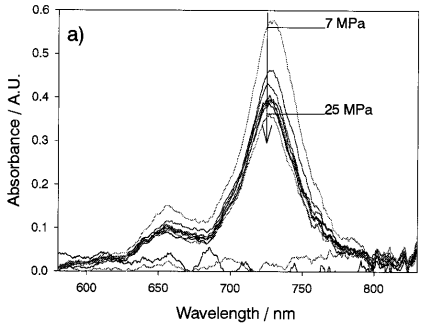
【図２】超臨界二酸化炭素に溶解させたニッケル（ＩＩ）－２，３，９，１０，１６，１７，２３，２４－オクタキス（ブトキシ）フタロシアニンの吸収スペクトル。

【図３】図２の吸収スペクトルの吸収極大値及びＥＴ（３０）値と圧力との関係を示すグラフ。

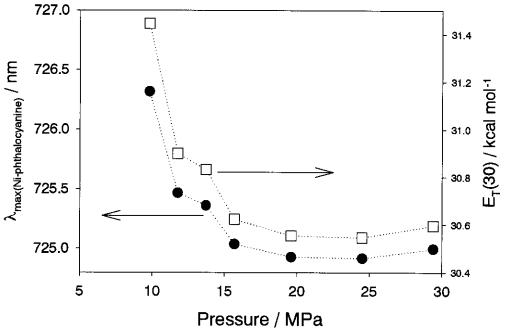
【図１】


Acetone
CH2Cl2
Pyridine
Ethyl Acetate
THF
Toluene
n-Hexane
c-Hexane
ET(30)
Wavelength / nm

【図２】


a)
7 MPa
25 MPa
Absorbance / A.U.
Wavelength / nm

【図３】


λmax(Ni-phthalocyanine) / nm
ET(30) / kcal mol-1
Pressure / MPa

フロントページの続き

(51)Int.Cl.			FI	
C09B 47/24	*(2006.01)*		C09B	47/24
C09B 47/26	*(2006.01)*		C09B	47/26

(56)参考文献 特開２００１－１７２５１９（ＪＰ，Ａ）
特開２００２－１３８２２９（ＪＰ，Ａ）
特開２００３－２８６４２７（ＪＰ，Ａ）
特開２００１－１７２５３２（ＪＰ，Ａ）
特開２００２－３５６６２７（ＪＰ，Ａ）
特開２００１－１７２５２４（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
ＣＯ９Ｂ　１／００－６９／１０