

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7552935号  
(P7552935)

(45)発行日 令和6年9月18日(2024.9.18)

(24)登録日 令和6年9月9日(2024.9.9)

(51)国際特許分類	F I	
C 0 7 D 403/04 (2006.01)	C 0 7 D 403/04	C S P
C 0 7 D 403/14 (2006.01)	C 0 7 D 403/14	
C 0 9 B 57/04 (2006.01)	C 0 9 B 57/04	
C 0 9 B 67/20 (2006.01)	C 0 9 B 67/20	J

請求項の数 11 (全36頁)

(21)出願番号	特願2023-566871(P2023-566871)	(73)特許権者	000002886
(86)(22)出願日	令和5年5月25日(2023.5.25)		D I C 株式会社
(86)国際出願番号	PCT/JP2023/019515		東京都板橋区坂下3丁目3番58号
(87)国際公開番号	WO2023/243354	(74)代理人	100114775
(87)国際公開日	令和5年12月21日(2023.12.21)		弁理士 高岡 亮一
審査請求日	令和5年10月30日(2023.10.30)	(74)代理人	100121511
(31)優先権主張番号	特願2022-95018(P2022-95018)		弁理士 小田 直
(32)優先日	令和4年6月13日(2022.6.13)	(74)代理人	100193725
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		弁理士 小森 幸子
早期審査対象出願		(74)代理人	100163038
			弁理士 山下 武志
		(72)発明者	フー シオンワン
			東京都板橋区坂下三丁目3番58号
			D I C 株式会社 東京工場内
		(72)発明者	江波戸 博

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 イソインドリン化合物

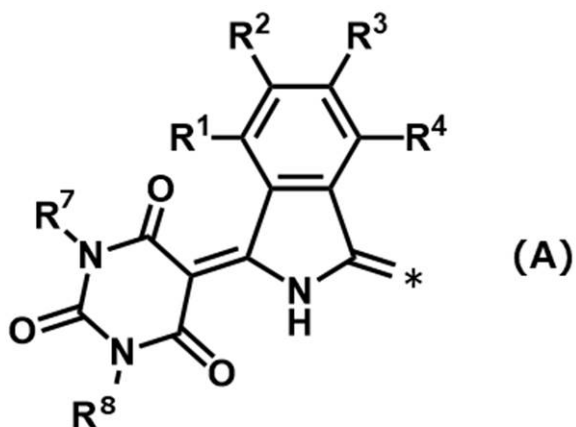
(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

放射性炭素原子<sup>14</sup>Cを含有し、下記式(A)で表される基を有するイソインドリン化合物であって、

前記放射性炭素原子<sup>14</sup>Cを含有し、式(A)で表される基を有するイソインドリン化合物が、放射性炭素原子<sup>14</sup>Cを含有し、pMC(パーセントモダンカーボン)が50%以上であり、下記式(A-1)及び下記式(A-2)の少なくともいずれかで表される、イソインドリン化合物。

## 【化 1】

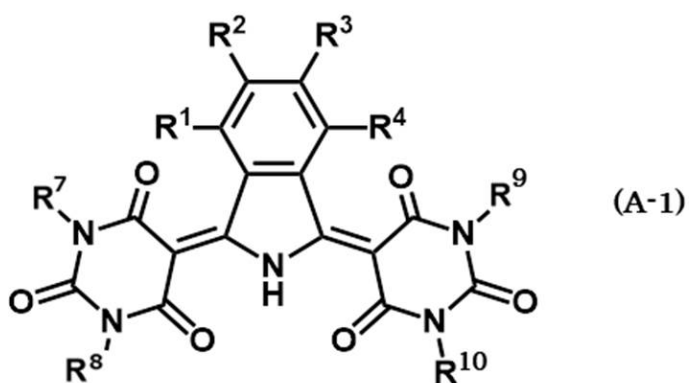


10

(前記式 (A) 中、 $R^1 \sim R^4$  は互いに独立して水素原子、炭素原子数 1 ~ 12 の直鎖又は分岐のアルキル基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、又はアルキル基で置換されてもよいフェニル基を表す。なお、 $R^2$  と  $R^3$  は閉環して 5 ~ 8 員環を形成してもよい。 $R^7 \sim R^8$  は互いに独立して水素原子、炭素原子数 1 ~ 12 の直鎖又は分岐のアルキル基、又はアルキル基で置換されてもよいフェニル基を表す。\* は結合手を表す。)

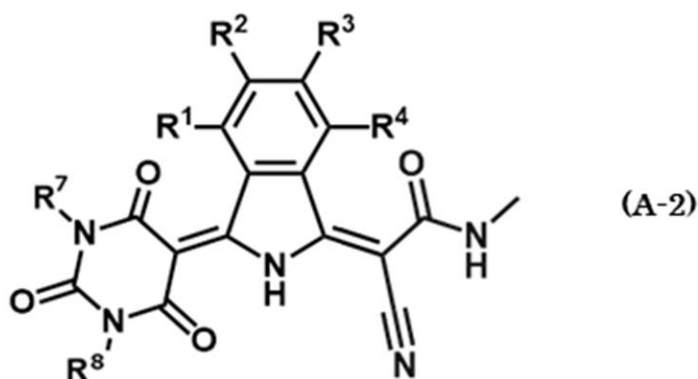
20

## 【化 2】



30

## 【化 3】



40

(前記式 (A - 1)、及び前記式 (A - 2) 中、 $R^1 \sim R^4$  は前記  $R^1 \sim R^4$  と同じ意味を表す。 $R^7 \sim R^8$  は前記  $R^7 \sim R^8$  と同じ意味を表す。 $R^9 \sim R^{10}$  は、前記  $R^7 \sim R^8$  と

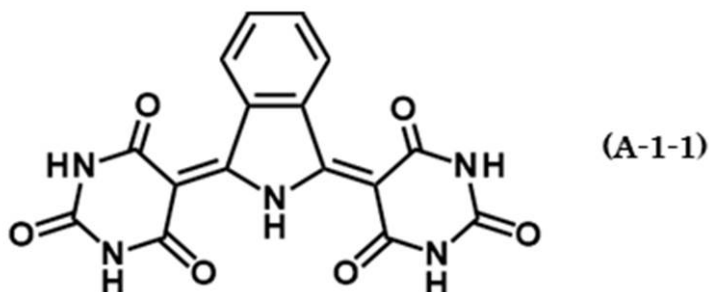
50

同様、互いに独立して水素原子、炭素原子数 1 ~ 12 の直鎖又は分岐のアルキル基、又はアルキル基で置換されてもよいフェニル基を表す。)

【請求項 2】

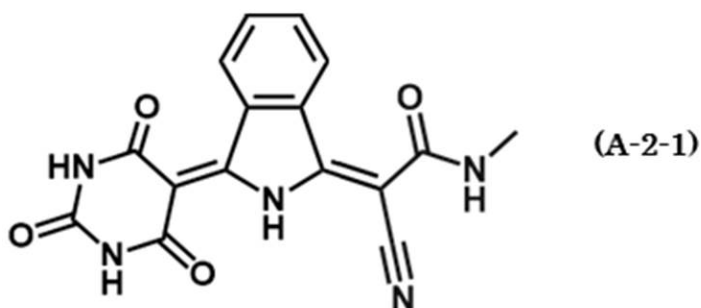
前記式 (A - 1) で表されるイソインドリン化合物が、下記式 (A - 1 - 1) で表されるイソインドリン化合物であるか、又は前記式 (A - 2) で表されるイソインドリン化合物が、下記式 (A - 2 - 1) で表されるイソインドリン化合物である、請求項 1 に記載のイソインドリン化合物。

【化 4】



10

【化 5】



20

【請求項 3】

請求項 1 に記載の前記式 (A - 1) 及び前記式 (A - 2) の少なくともいずれかで表されるイソインドリン化合物を含有する組成物。

【請求項 4】

顔料用組成物として用いられる、請求項 3 に記載の組成物。

【請求項 5】

前記式 (A - 1) 及び前記式 (A - 2) の少なくともいずれかで表されるイソインドリン化合物を少なくとも 2 種以上含有する、請求項 3 に記載の組成物。

【請求項 6】

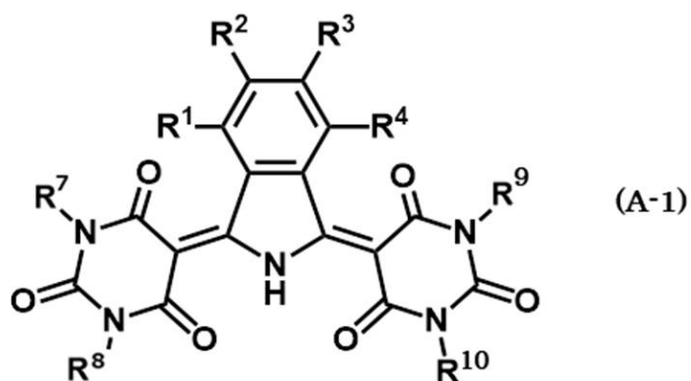
下記式 (A - 1) で表されるイソインドリン化合物と、下記式 (A - 3) で表されるイソインドリン化合物とを含有する、請求項 3 に記載の組成物。

30

40

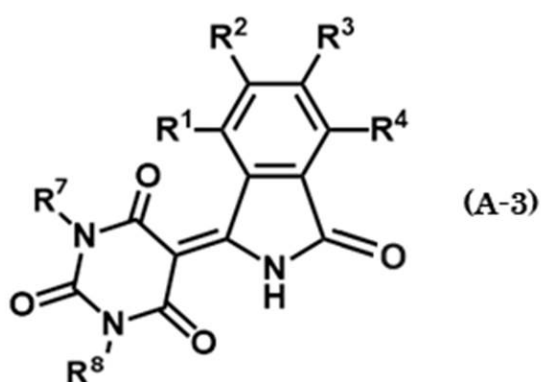
50

## 【化 6】



10

## 【化 7】



20

(前記式(A-1)、及び前記式(A-3)中、 $R^1 \sim R^4$ は互いに独立して水素原子、炭素原子数1~12の直鎖又は分岐のアルキル基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、又はアルキル基で置換されてもよいフェニル基を表す。なお、 $R^2$ と $R^3$ は閉環して5~8員環を形成してもよい。 $R^7 \sim R^{10}$ は互いに独立して水素原子、炭素原子数1~12の直鎖又は分岐のアルキル基、又はアルキル基で置換されてもよいフェニル基を表す。)

30

## 【請求項 7】

前記組成物中における前記式(A-3)で表されるイソインドリン化合物が占める割合は、0.5~10.0質量%である、請求項6に記載の組成物。

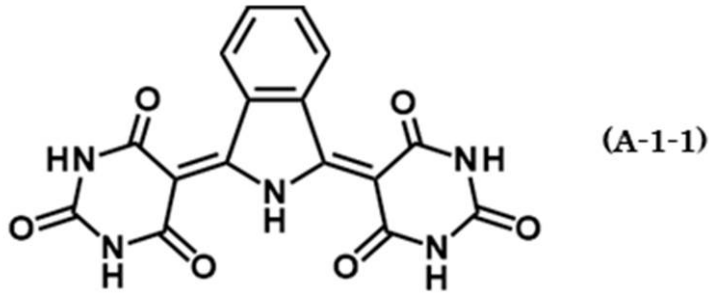
## 【請求項 8】

前記式(A-1)で表されるイソインドリン化合物が、下記式(A-1-1)で表されるイソインドリン化合物であり、前記式(A-3)で表されるイソインドリン化合物が、下記式(A-3-1)で表されるイソインドリン化合物である、請求項6に記載の組成物。

40

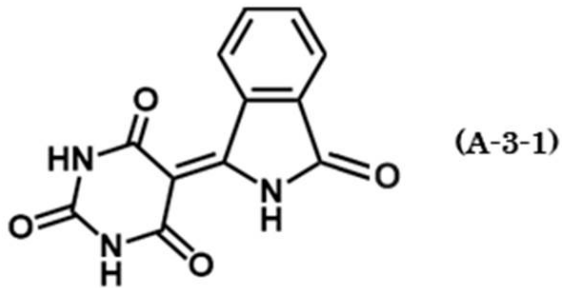
50

【化 8】



10

【化 9】



20

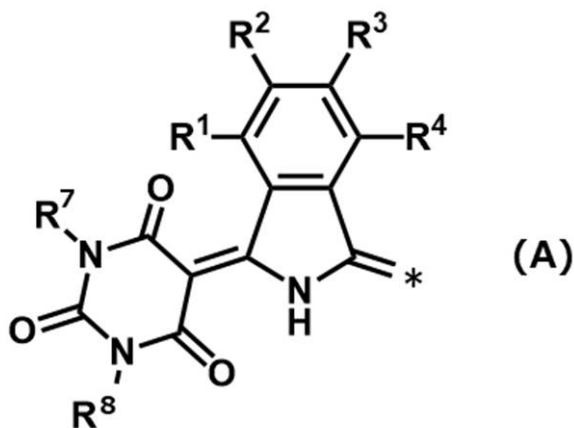
【請求項 9】

放射性炭素原子  $^{14}\text{C}$  を含有し、下記式 (A) で表される基を有するイソインドリン化合物であって、

前記放射性炭素原子  $^{14}\text{C}$  を含有し、式 (A) で表される基を有するイソインドリン化合物が、放射性炭素原子  $^{14}\text{C}$  を含有し、pMC (パーセントモダンカーボン) が 50% 以上であり、下記式 (A-1) 及び下記式 (A-2) の少なくともいずれかで表されるイソインドリン化合物を製造する、イソインドリン化合物の製造方法であって、

【化 10】

30

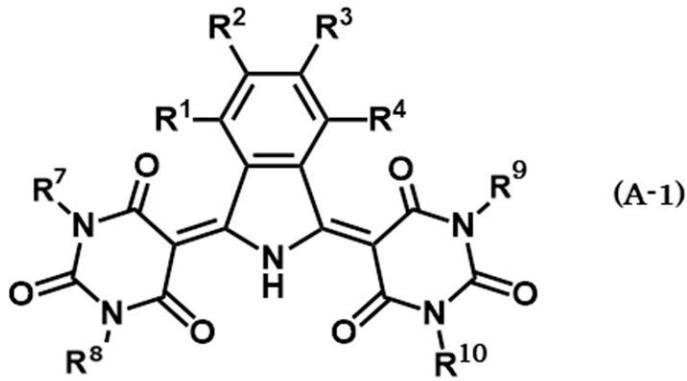


40

(前記式 (A) 中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$  は互いに独立して水素原子、炭素原子数 1 ~ 12 の直鎖又は分岐のアルキル基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、又はアルキル基で置換されてもよいフェニル基を表す。なお、 $\text{R}^2$  と  $\text{R}^3$  は閉環して 5 ~ 8 員環を形成してもよい。 $\text{R}^7 \sim \text{R}^8$  は互いに独立して水素原子、炭素原子数 1 ~ 12 の直鎖又は分岐のアルキル基、又はアルキル基で置換されてもよいフェニル基を表す。\* は結合手を表す。)

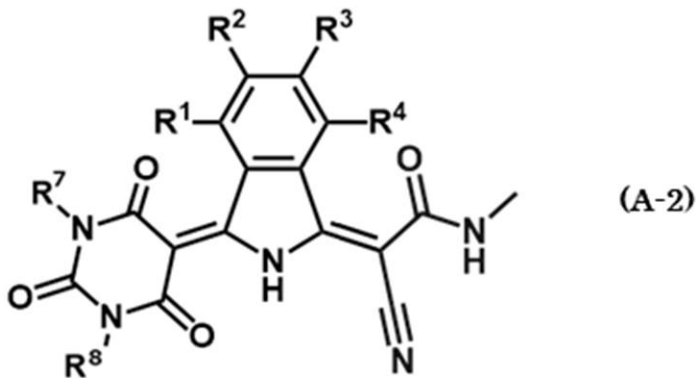
50

## 【化 1 1】



10

## 【化 1 2】



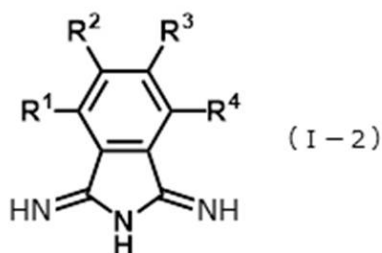
20

(前記式(A-1)、及び前記式(A-2)中、 $R^1 \sim R^4$ は前記 $R^1 \sim R^4$ と同じ意味を表す。 $R^7 \sim R^8$ は前記 $R^7 \sim R^8$ と同じ意味を表す。 $R^9 \sim R^{10}$ は、前記 $R^7 \sim R^8$ と同様、互いに独立して水素原子、炭素原子数1～12の直鎖又は分岐のアルキル基、又はアルキル基で置換されてもよいフェニル基を表す。)

30

放射性炭素原子 $^{14}C$ を含有する下記式(I-2)で表される化合物に対して、酸を含有しない溶媒下、又は塩酸、硫酸、メタンスルホン酸、p-トルンスルホン酸、酢酸、トリフル酸、リン酸、ポリリン酸、ピロリン酸、及び硝酸の群から選ばれる少なくとも1種以上の酸を含有する溶媒下で、下記式(B)で表されるバルビツール酸を反応させることにより、前記式(A)で表される基を有するイソインドリン化合物を得る、イソインドリン化合物の製造方法であり、

## 【化 1 3】

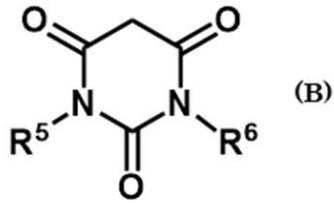


40

(前記式(I)中、 $R^1 \sim R^4$ は前記 $R^1 \sim R^4$ と同じ意味を表す。)

50

## 【化 1 4】



(前記式 ( B ) 中、 $R^5 \sim R^6$  は互いに独立して水素原子、炭素原子数 1 ~ 12 の直鎖又は分岐のアルキル基、又はアルキル基で置換されてもよいフェニル基を表す。)

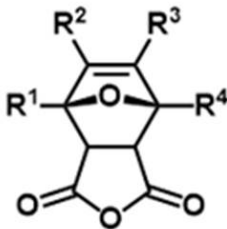
10

前記式 ( I - 2 ) で表される化合物は、フラン及び無水マレイン酸の少なくともいずれかがバイオ由来である原料を用いて製造された化合物であって、前記フラン及び前記無水マレイン酸から、下記式 ( D A ) で表される化合物及び下記式 ( P A ) で表される化合物を経て製造された化合物であり、

前記式 ( I - 2 ) で表される化合物を製造するための反応経路において、前記式 ( P A ) で表される化合物に対し、モリブデンアンモニウム、尿素または  $NH_3$ 、及び下記式 ( q ) で表される化合物の存在下でアミノ化反応させて、前記式 ( I - 2 ) で表される化合物を製造する、イソインドリン化合物の製造方法。

## 【化 1 5】

20

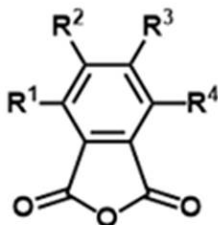


(DA)

30

(前記式 ( D A ) 中、 $R^1 \sim R^4$  は前記  $R^1 \sim R^4$  と同じ意味を表す。)

## 【化 1 6】



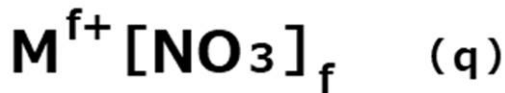
(PA)

40

(前記式 ( P A ) 中、 $R^1 \sim R^4$  は前記  $R^1 \sim R^4$  と同じ意味を表す。)

50

【化 17】



(式(q)中、 $M^{f+}$ は、 $NH_4^+$ 、 $Li^+$ 、 $Na^+$ 、 $K^+$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$ 、又は $Al^{3+}$ を表す。)

【請求項10】

前記溶媒は、 $H_2O$ 、ジメチルアセトアミド(DMA)、ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルスルホキシド(DMSO)、MeOH、EtOH、イソプロピルアルコール(IPA)、及びtBuOHの群から選ばれるいずれである、請求項9に記載のイソインドリン化合物の製造方法。

【請求項11】

前記式(DA)で表される化合物から前記式(PA)で表される化合物を得るのに、前記式(DA)で表される化合物を、塩酸、硫酸、メタンスルホン酸、p-トルエン sulfonic 酸、酢酸、無水酢酸、トリフリック酸、リン酸、無水リン酸、ポリリン酸、ピロリン酸、硝酸、又はこれらの酸の混合物の群から選ばれるいずれかの酸を用いることにより形成される酸性条件下で反応させる、請求項9に記載のイソインドリン化合物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、イソインドリン化合物、該イソインドリン化合物を含有する組成物、及び該イソインドリン化合物の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

イソインドリン系黄色顔料は、アゾ二量体ほど分子は大きくなく、ハロゲンを含さなくても、光及び熱に対する堅牢性は比較的高い。このため、自動車用塗料、装飾用塗料、GIコーティング、プラスチック、インク、特殊用途など、多くの用途で高い可能性を秘めている。

市販のイソインドリン系黄色顔料は、DII(1,3-ジイミノイソインドリン)に、特定のビルディングブロックをカップリングさせることにより作製される。係るDIIは、フタロニトリルを出発原料として合成されるものが主で(例えば、非特許文献1参照)、その他、無水フタル酸(例えば、特許文献1参照)を出発原料としたものも報告されている。

しかし、フタロニトリルは人体に有害であり、環境にも悪影響を及ぼす。また一般的に、フタロニトリルの供給源は石油資源のみである。

近年、持続可能な発展、二酸化炭素排出量の削減、安全性の観点から、石油由来の原料からバイオ(バイオマス)由来の原料への切り替えや、有害な化学物質をより毒性の低いものに置き換える動きが活発化している。

現在、製造されているイソインドリン系黄色顔料は、今後の環境問題への要求を満たしていない可能性が高く、クリーン及びグリーン、並びにカーボンニュートラルの観点から、バイオ由来のイソインドリン系黄色顔料の提供が望まれている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【文献】特開平7-330729号公報

【非特許文献】

【0004】

【文献】Chem. Lett. 1984 8 1423 - 1426

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、イソインドリン系黄色顔料として使用できる、安全で、クリーン及びグリーン、並びにカーボンニュートラルなアプローチで得られるバイオ由来のイソインドリン化合物、及び該イソインドリン化合物を含有する組成物を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

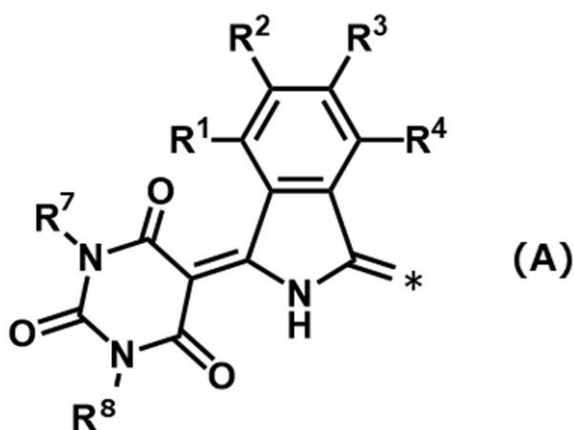
本発明者は、上記課題を解決するために検討した結果、原料としてバイオ由来のフランと、バイオ由来の無水マレイン酸とを使用し、Diels-Alder (DA) 反応によりDA中間体を得、該DA中間体を、脱水芳香族化し、尿素でアミン化することにより、放射性炭素原子 $^{14}\text{C}$ を含有するバイオDIIを得、該バイオDIIをビルディングブロックでカップリングすることにより、イソインドリン系黄色顔料として使用できるバイオ由来のイソインドリン化合物が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】

すなわち、本発明は、以下の態様を包含するものである。

[1] 放射性炭素原子 $^{14}\text{C}$ を含有し、下記式(A)で表される基を有するイソインドリン化合物。

【化1】



(前記式(A)中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は互いに独立して水素原子、炭素原子数1~12の直鎖又は分岐のアルキル基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、又はアルキル基で置換されてもよいフェニル基を表す。なお、 $\text{R}^2$ と $\text{R}^3$ は閉環して5~8員環を形成してもよい。 $\text{R}^7 \sim \text{R}^8$ は互いに独立して水素原子、炭素原子数1~12の直鎖又は分岐のアルキル基、又はアルキル基で置換されてもよいフェニル基を表す。\*は結合手を表す。)

[2] 前記式(A)で表される基を有するイソインドリン化合物が、下記式(A-1)又は下記式(A-2)で表されるイソインドリン化合物である、[1]に記載のイソインドリン化合物。

10

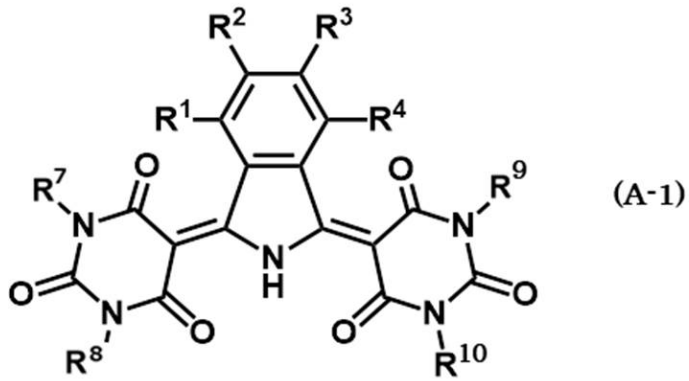
20

30

40

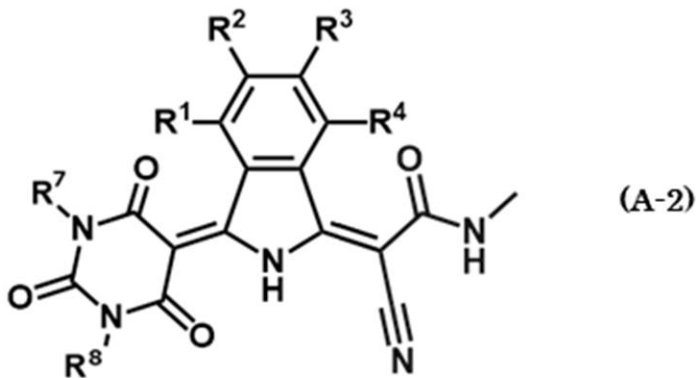
50

【化 2】



10

【化 3】



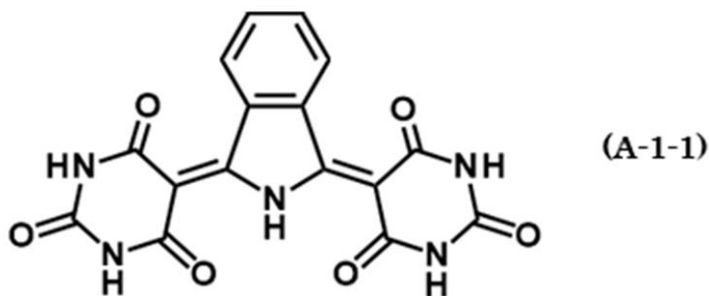
20

(前記式(A-1)、及び前記式(A-2)中、 $R^1 \sim R^4$ は前記 $R^1 \sim R^4$ と同じ意味を表す。 $R^7 \sim R^8$ は前記 $R^7 \sim R^8$ と同じ意味を表す。 $R^9 \sim R^{10}$ は、前記 $R^7 \sim R^8$ と同様、互いに独立して水素原子、炭素原子数1~12の直鎖又は分岐のアルキル基、又はアルキル基で置換されてもよいフェニル基を表す。)

30

[3] 前記式(A-1)で表されるイソインドリン化合物が、下記式(A-1-1)で表されるイソインドリン化合物であるか、又は前記式(A-2)で表されるイソインドリン化合物が、下記式(A-2-1)で表されるイソインドリン化合物である、[2]に記載のイソインドリン化合物。

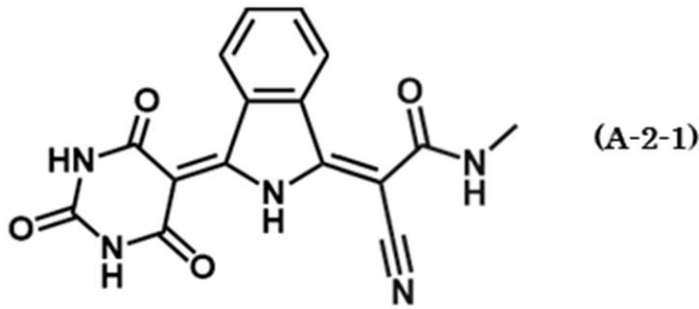
【化 4】



40

50

## 【化 5】



10

[4] [1]に記載の前記式(A)で表される基を有するイソインドリン化合物を含有する組成物。

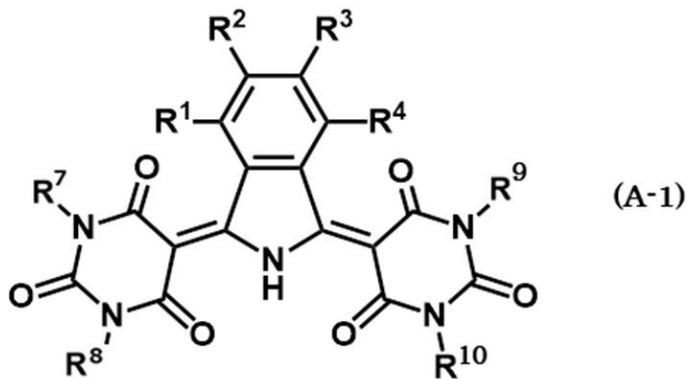
[5] 顔料用組成物として用いられる、[4]に記載の組成物。

[6] 前記式(A)で表される基を有するイソインドリン化合物を少なくとも2種以上含有する、[4]に記載の組成物。

[7] 下記式(A-1)で表されるイソインドリン化合物と、下記式(A-3)で表されるイソインドリン化合物とを含有する、[4]に記載の組成物。

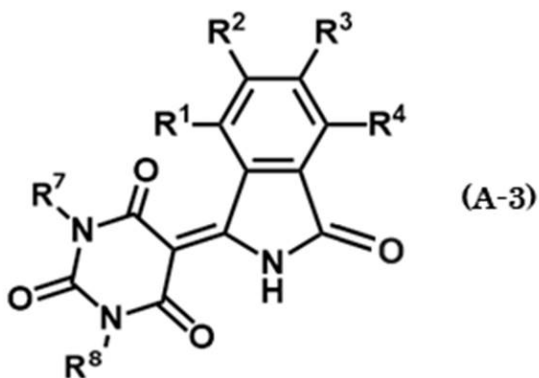
## 【化 6】

20



30

## 【化 7】



40

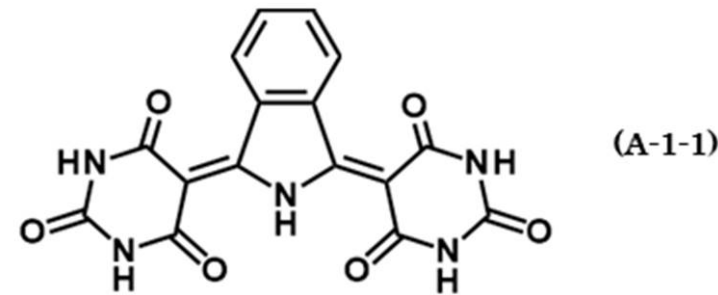
(前記式(A-1)、及び前記式(A-3)中、 $R^1 \sim R^4$ は互いに独立して水素原子、炭素原子数1~12の直鎖又は分岐のアルキル基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、又はアルキル基で置換されてもよいフェニル基を表す。なお、 $R^2$ と $R^3$ は閉

50

環して5～8員環を形成してもよい。 $R^7 \sim R^{10}$ は互いに独立して水素原子、炭素原子数1～12の直鎖又は分岐のアルキル基、又はアルキル基で置換されてもよいフェニル基を表す。)

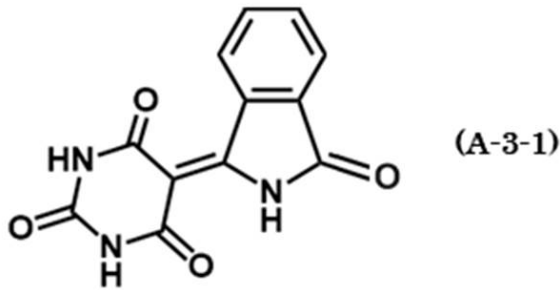
[8] 前記組成物中における前記式(A-3)で表されるイソインドリン化合物が占める割合は、0.5～10.0質量%である、[7]に記載の組成物。

[9] 前記式(A-1)で表されるイソインドリン化合物が、下記式(A-1-1)で表されるイソインドリン化合物であり、前記式(A-3)で表されるイソインドリン化合物が、下記式(A-3-1)で表されるイソインドリン化合物である、[7]に記載の組成物。



10

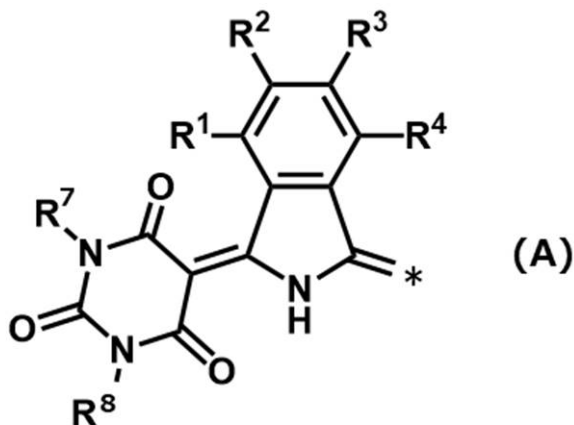
【化9】



20

[10] 放射性炭素原子 $^{14}C$ を含有し、下記式(A)で表される基を有するイソインドリン化合物を製造するイソインドリン化合物の製造方法であって、

【化10】



30

40

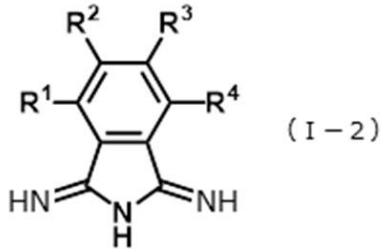
(前記式(A)中、 $R^1 \sim R^4$ は互いに独立して水素原子、炭素原子数1～12の直鎖又は分岐のアルキル基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、又はアルキル基で置換されてもよいフェニル基を表す。なお、 $R^2$ と $R^3$ は閉環して5～8員環を形成して

50

もよい。R<sup>7</sup> ~ R<sup>8</sup> は互いに独立して水素原子、炭素原子数 1 ~ 12 の直鎖又は分岐のアルキル基、又はアルキル基で置換されてもよいフェニル基を表す。\* は結合手を表す。)

下記式 (I - 2) で表される化合物に対して、酸を含有しない溶媒下、又は塩酸、硫酸、メタンスルホン酸、p - トルンスルホン酸、酢酸、トリフル酸、リン酸、ポリリン酸、ピロリン酸、及び硝酸の群から選ばれる少なくとも 1 種以上の酸を含有する溶媒下で、下記式 (B) で表されるバルビツール酸を反応させることにより、前記式 (A) で表される基を有するイソインドリン化合物を得る、イソインドリン化合物の製造方法。

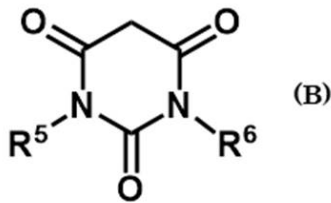
【化 1 1】



10

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

【化 1 2】



20

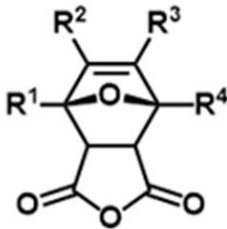
(前記式 (B) 中、R<sup>5</sup> ~ R<sup>6</sup> は互いに独立して水素原子、炭素原子数 1 ~ 12 の直鎖又は分岐のアルキル基、又はアルキル基で置換されてもよいフェニル基を表す。)

[ 1 1 ] 前記式 (I - 2) で表される化合物は、

30

下記式 (DA) で表される化合物から下記 (PA) で表される化合物を得、

【化 1 3】



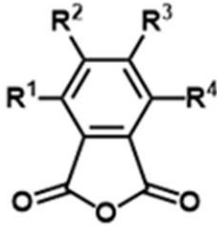
(DA)

40

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

50

## 【化 1 4】



(PA)

10

(前記式 (PA) 中、 $R^1 \sim R^4$  は前記  $R^1 \sim R^4$  と同じ意味を表す。)

前記式 (PA) で表される化合物から前記式 (I - 2) で表されるイソインドリン化合物を得る、[10]に記載のイソインドリン化合物の製造方法。

[12] 前記溶媒は、 $H_2O$ 、ジメチルアセトアミド (DMA)、ジメチルホルムアミド (DMF)、ジメチルスルホキシド (DMSO)、MeOH、EtOH、イソプロピルアルコール (IPA)、及び tBuOH の群から選ばれるいずれである、[10]に記載のイソインドリン化合物の製造方法。

## 【発明の効果】

20

## 【0008】

本発明により、イソインドリン系黄色顔料として使用できる、安全で、クリーン及びグリーン、並びにカーボンニュートラルなアプローチで得られるバイオ由来のイソインドリン化合物、及び該イソインドリン化合物を含有する組成物を提供することができる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0009】

【図1】実施例1の顔料のTEM観察結果を示す図である。

【図2】比較例1の顔料のTEM観察結果を示す図である。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0010】

30

以下、本発明について詳細に説明する。なお、以下に記載する構成要件の説明は、本発明を説明するための例示であり、本発明はこれらの内容に限定されるものではない。

## 【0011】

(放射性炭素原子  $^{14}C$  を含有し、下記式 (A) で表される基を有するイソインドリン化合物)

本発明のイソインドリン化合物は、放射性炭素原子  $^{14}C$  を含有する。

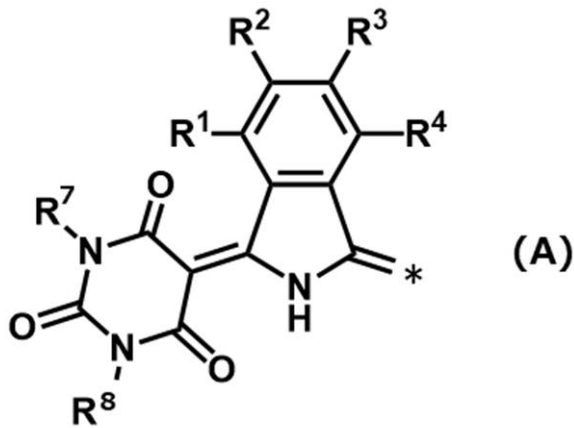
本発明のイソインドリン化合物は、下記式 (A) で表される基を有する。

## 【0012】

40

50

【化 1 5】



10

【0013】

式(A)中、 $R^1 \sim R^4$ は互いに独立して水素原子、炭素原子数1~12の直鎖又は分岐のアルキル基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、又はアルキル基で置換されてもよいフェニル基を表す。なお、 $R^2$ と $R^3$ は閉環して5~8員環を形成してもよい。 $R^7 \sim R^8$ は互いに独立して水素原子、炭素原子数1~12の直鎖又は分岐のアルキル基、又はアルキル基で置換されてもよいフェニル基を表す。\*は結合手を表す。

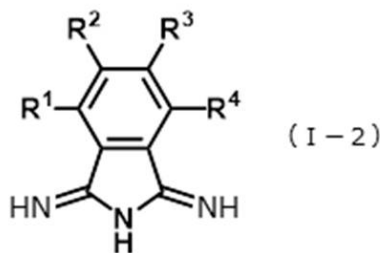
20

【0014】

本発明のイソインドリン化合物は、バイオ由来のフランとバイオ由来の無水マレイン酸とを用いて製造された下記式(I-2)で表される放射性炭素原子 $^{14}\text{C}$ を含有するバイオイソインドリン化合物を用いて製造されているため、バイオ原料に由来したバイオ(バイオマス)成分が含まれている。本発明のイソインドリン化合物にバイオ成分が含有されていることは、例えば、放射性炭素原子 $^{14}\text{C}$ を測定することにより、確認することができる。

【0015】

【化 1 6】



30

【0016】

上記式(I-2)中、 $R^1 \sim R^4$ は上記 $R^1 \sim R^4$ と同じ意味を表す。

40

【0017】

例えば、生物由来と石油由来の化合物や組成物は、分子量や機械的性質・熱的性質のような物性に差を生じない。これらを区別するためには、一般的にバイオマス度が用いられる。このバイオマス度では、石油由来の化合物や組成物の炭素には、 $^{14}\text{C}$ (放射性炭素14、半減期5730年)が含まれていないことから、この $^{14}\text{C}$ の濃度を加速器質量分析により測定することにより、生成された化合物や組成物が、石油由来の化合物であるか、バイオ由来の化合物なのかを確認することができる。

【0018】

このバイオマス度の測定は、例えば、測定対象試料を燃焼して二酸化炭素を発生させ、

50

真空ラインで精製した二酸化炭素を、鉄を触媒として水素で還元し、グラファイトを生成させる。

そして、このグラファイトをタンデム加速器をベースとした $^{14}\text{C}$ -AMS専用装置(NEC社製)に装着して、 $^{14}\text{C}$ の計数、 $^{13}\text{C}$ の濃度( $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ )、 $^{14}\text{C}$ の濃度( $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ )の測定を行い、この測定値から標準現代炭素に対する試料炭素の $^{14}\text{C}$ 濃度の割合を算出することで求められる。なお、測定では、米国国立標準局(NIST)から提供されるシュウ酸( $\text{HOxII}$ )を標準試料とすることができる。

【0019】

バイオマス度を評価する一つの指標として、例えば、pMC(パーセントモダンカーボン)が挙げられる。

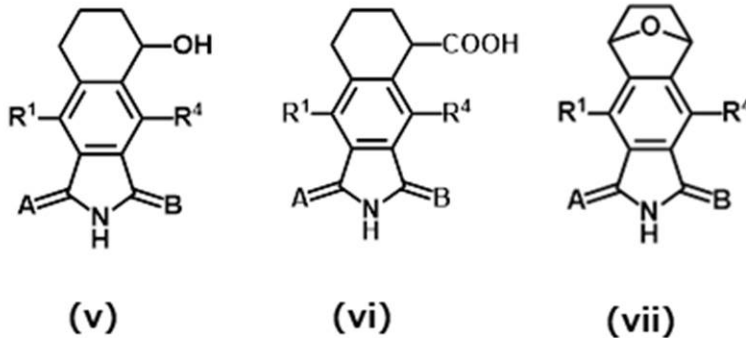
ここで、pMC(パーセントモダンカーボン)は、ASTM-D6866-18に従った測定によって算出することができ、標準現代炭素中における $^{14}\text{C}$ 濃度に対する対象物中における $^{14}\text{C}$ 濃度の割合を表す。なお、対象物が放射性炭素原子 $^{14}\text{C}$ を含有しない場合pMCは0%となる。

【0020】

上記式(I)中、 $\text{R}^2$ と $\text{R}^3$ は、上述したように、閉環して5~8員環を形成してもよい。そして、環構造は、機能的なエーテル性、アルコール性、又はカルボキシル性の官能基とすることができる。ここで、機能的な官能基とするとは、環構造中に-OH基、-COOH基、-O-基を有してもよいことを意味する。例えば、下記式(v)や下記式(vi)や下記式(vii)で表される化合物であってもよいことを意味する。

【0021】

【化17】



【0022】

式(A)で表される基を有するイソインドリン化合物の好ましい実施態様として、例えば、下記(A-1)で表されるイソインドリン化合物、下記(A-2)で表されるイソインドリン化合物が挙げられる。

【0023】

10

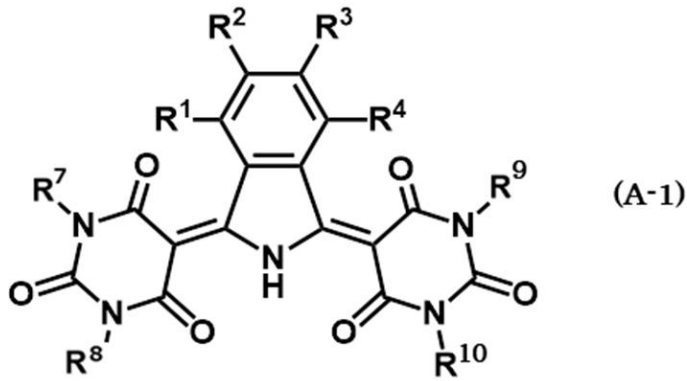
20

30

40

50

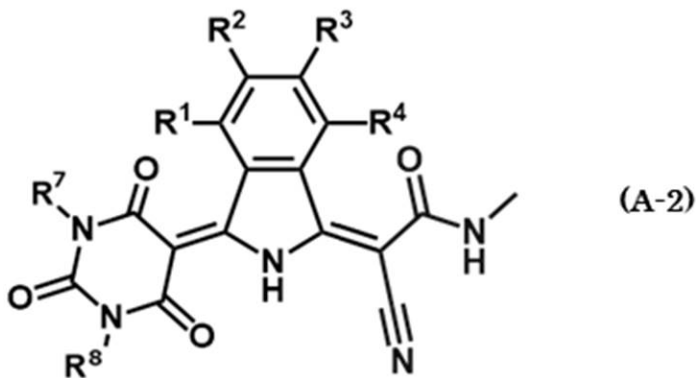
【化 1 8】



10

【 0 0 2 4】

【化 1 9】



20

【 0 0 2 5】

上記式 (A - 1)、及び上記式 (A - 2) 中、 $R^1 \sim R^4$  は上記  $R^1 \sim R^4$  と同じ意味を表す。 $R^7 \sim R^8$  は上記  $R^7 \sim R^8$  と同じ意味を表す。 $R^9 \sim R^{10}$  は、上記  $R^7 \sim R^8$  と同様、互いに独立して水素原子、炭素原子数 1 ~ 12 の直鎖又は分岐のアルキル基、又はアルキル基で置換されてもよいフェニル基を表す。

30

【 0 0 2 6】

式 (A - 1) で表されるイソインドリン化合物や式 (A - 2) で表されるイソインドリン化合物における pMC (パーセントモダンカーボン) は、1% 以上であることが好ましく、50% 以上であることがより好ましく、75% 以上であることがより好ましく、90% 以上であることがより好ましく、99% 以上であることがさらに好ましい。

【 0 0 2 7】

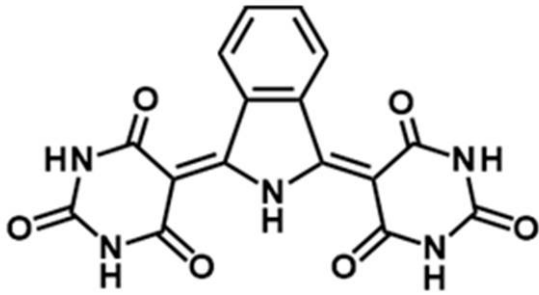
さらに、式 (A - 1) で表されるイソインドリン化合物の好ましい実施態様として、例えば、下記 (A - 1 - 1) で表されるイソインドリン化合物、式 (A - 2) で表されるイソインドリン化合物の好ましい実施態様として、例えば、下記 (A - 2 - 1) で表されるイソインドリン化合物が挙げられる。尚、該 (A - 1 - 1) で表されるイソインドリン化合物は、Y 1 3 9 の顔料を構成することで知られている化合物であり、該 (A - 2 - 1) で表されるイソインドリン化合物は、Y 1 8 5 の顔料を構成することで知られている化合物である。

40

【 0 0 2 8】

50

【化 2 0】

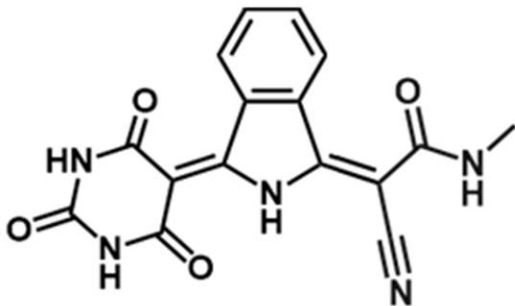


(A-1-1)

10

【 0 0 2 9】

【化 2 1】



(A-2-1)

20

【 0 0 3 0】

式 (A) で表される基を含有する本発明のイソインドリン化合物、又は該イソインドリン化合物を含有する組成物は、放射性炭素原子  $^{14}\text{C}$  を含有する、つまりバイオ成分を含有するイソインドリン系黄色顔料として、用いられる。

【 0 0 3 1】

(式 (A) で表される基を含有するイソインドリン化合物の製造方法)

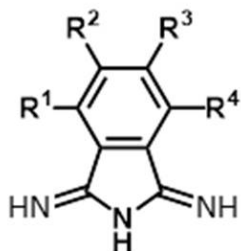
30

放射性炭素原子  $^{14}\text{C}$  を含有する、つまりバイオ成分を含有する式 (A) で表される基を含有する本発明のイソインドリン化合物は、以下に記載の方法により得ることができる。

下記式 (I-2) で表される化合物に対して、酸なしでも進行するが、より好ましくは、酸を含有する溶媒下で、下記式 (B) で表されるバルビツール酸を反応させることにより、上記式 (A) で表される基を有するイソインドリン化合物を得ることができる。

【 0 0 3 2】

【化 2 2】



(I-2)

40

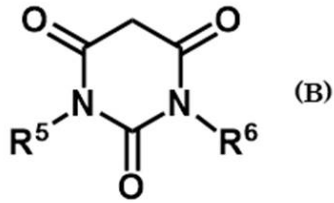
【 0 0 3 3】

上記式 (I-2) 中、R<sup>1</sup> ~ R<sup>4</sup> は上記 R<sup>1</sup> ~ R<sup>4</sup> と同じ意味を表す。

【 0 0 3 4】

50

## 【化 2 3】



## 【 0 0 3 5】

上記式 (B) 中、 $R^5 \sim R^6$  は互いに独立して水素原子、炭素原子数 1 ~ 12 の直鎖又は分岐のアルキル基、又はアルキル基で置換されてもよいフェニル基を表す。

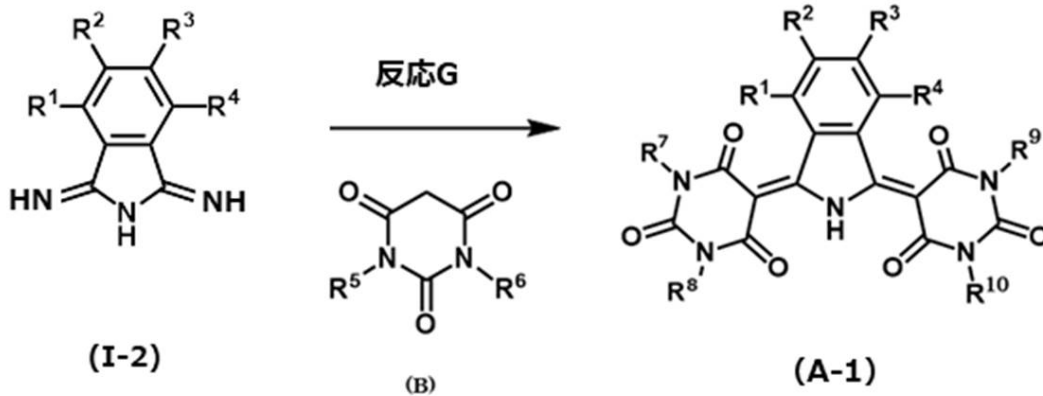
## 【 0 0 3 6】

式 (A) で表される基を含有するイソインドリン化合物の製造方法の好ましい実施態様として、イソインドリン化合物が、特に式 (A - 1) で表されるイソインドリン化合物である製造方法が挙げられる。

式 (A - 1) で表されるイソインドリン化合物は、以下に記載の方法により得ることができる。

## 【 0 0 3 7】

## 【化 2 4】



## 【 0 0 3 8】

上記式 (I - 2)、上記式 (A - 1) 中、 $R^1 \sim R^{10}$  は上記  $R^1 \sim R^{10}$  と同じ意味を表す。

## 【 0 0 3 9】

## &lt; 反応 G &gt;

上記式 (I - 2) で表される化合物に対して、酸なしでも進行するが、より好ましくは、酸を含有する溶媒下（より具体的には、塩酸、硫酸、メタンスルホン酸、p - トルスルホン酸、酢酸、トリフル酸、リン酸、ポリリン酸、ピロリン酸、及び硝酸の群から選ばれる少なくとも 1 種以上の酸を含有する溶媒下）で、または酸を含有しない溶媒下で、上記式 (B) で表されるバルピツール酸を反応させることにより、上記式 (A - 1) で表されるイソインドリン化合物を得ることができる。

## 【 0 0 4 0】

上記反応 G において用いる酸の濃度は、0.5 ~ 30 質量 % が好ましく、1 ~ 10 質量 % であることがより好ましい。

## 【 0 0 4 1】

上記式 (B) で表されるバルピツール酸を反応させる際に用いられる上記溶媒としては、 $H_2O$ 、ジメチルアセトアミド (DMA)、ジメチルホルムアミド (DMF)、ジメチ

10

20

30

40

50

ルスルホキシド (DMSO)、MeOH、EtOH、イソプロピルアルコール (IPA)、及び tBuOH の群から選ばれるいずれかであることが好ましい。

【0042】

反応 G により得られる上記式 (A - 1) で表される基を有するイソインドリン化合物において、 $R^7$  と  $R^8$  は、それぞれ、上記式 (B) 中の  $R^5$  と  $R^6$  に対応するが、 $R^7$  が  $R^5$  で  $R^8$  が  $R^6$  であっても、 $R^7$  が  $R^6$  で  $R^8$  が  $R^5$  であっても、いずれでもよい。また、 $R^9$  と  $R^{10}$  も同様に、それぞれ、上記式 (B) 中の  $R^5$  と  $R^6$  に対応するが、 $R^9$  が  $R^5$  で  $R^{10}$  が  $R^6$  であっても、 $R^9$  が  $R^6$  で  $R^{10}$  が  $R^5$  であっても、いずれでもよい。

【0043】

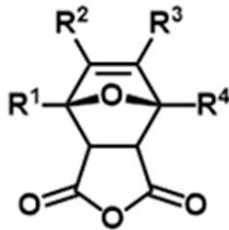
尚、上記式 (I - 2) で表される化合物は、

10

下記式 (DA) で表される化合物から下記 (PA) で表される化合物を得、

【0044】

【化25】



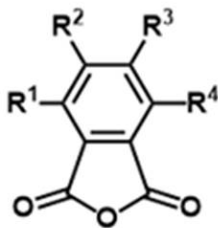
(DA)

20

(式 (DA) 中、 $R^1 \sim R^4$  は上記  $R^1 \sim R^4$  と同じ意味を表す。)

【0045】

【化26】



(PA)

30

(式 (PA) 中、 $R^1 \sim R^4$  は上記  $R^1 \sim R^4$  と同じ意味を表す。)

40

上記 (PA) で表される化合物から上記式 (I - 2) で表されるイソインドリン化合物を得ることができる。

【0046】

上記式 (DA) で表される化合物から上記 (PA) で表される化合物を得る際は、酸性条件下で反応させることができる。

係る酸性条件としては、反応を好適に進行させるものであればいずれでも構わないが、例えば、塩酸、硫酸、メタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、酢酸、無水酢酸、トリフリック酸、リン酸、無水リン酸、ポリリン酸、ピロリン酸、硝酸、またはこれらの酸の混合物の群から選ばれるいずれかの酸を用いることにより形成される。

【0047】

50



が好ましく、100以下が好ましい。

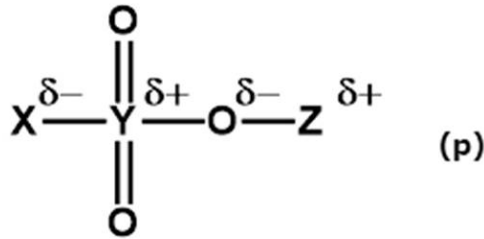
【0052】

上記反応は酸性条件下で行うことができる。係る酸性条件は、反応を好適に進行させるものであればいずれでも構わないが、塩酸、硫酸、メタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、酢酸、無水酢酸、トリフリック酸、リン酸、無水リン酸、ポリリン酸、ピロリン酸、硝酸、またはこれらの酸の混合物の群から選ばれるいずれかの酸を用いることにより形成される。

中でも、硫黄やリンを含む酸を用いることが好ましい。なぜなら、これらの酸は、下記式(p)で表されるように、 $\delta^+$ と $\delta^-$ の配置になる可能性があるからである。

【0053】

【化28】



(式(p)中、Xは-OH、-ONa、-OK、又はメチル基を表す。Yは硫黄原子又はリン原子を表し、Zは水素原子、-COCH<sub>3</sub>、-COH、又は-(PO<sub>2</sub>)<sub>n</sub>OHを表す。)

【0054】

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

【0055】

<<反応C>>

上記反応Aで示すように、酸性条件下で反応させたのち、反応Cでは、触媒としてモリブデンアンモニウム、アミン源として尿素またはNH<sub>3</sub>の存在下で、アミノ化を行うことができる。

なお、反応Cでは、上記化合物(PA)で示す化合物中の酸素原子を窒素原子に置換する場合、1~2個の酸素原子の置換であれば、特に添加剤を添加する必要はないが、反応Cのように、すべての酸素原子を窒素原子に交換するためには、オリゴマー化やポリマー化などの副反応を防ぐために、下記式(q)で表される化合物を添加することが好ましい。

【0056】

10

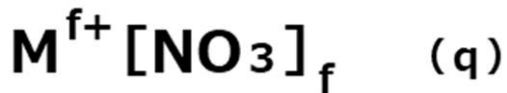
20

30

40

50

【化 2 9】



(式 (q) 中、 $M^{f+}$  は、 $NH_4^+$ 、 $Li^+$ 、 $Na^+$ 、 $K^+$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$ 、又は  $Al^{3+}$  を表す。)

【0057】

&lt;&lt; 反応 D &gt;&gt;

上記反応 D では、反応 C を経て得られた反応物に対しアンモニア水、及び水酸化ナトリウムを供することにより、式 (I - 2) で表されるイソインドリン化合物を作製することができる。

【0058】

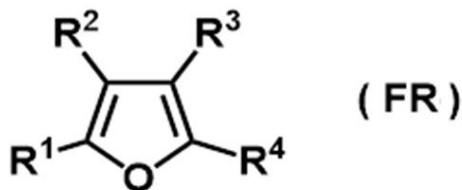
上記製造方法により製造すると式 (I - 2) で表される化合物を含有する組成物が得られるが、公知慣用の方法により精製を行うことにより、式 (I - 2) で表される化合物のみを取り出すことも可能である。

【0059】

上記 (I - 2) で表されるイソインドリン化合物を製造するために用いた、上記式 (D A) で表される化合物は、下記式 (FR) で表される化合物と無水マレイン酸とを反応させることにより得ることができる。

【0060】

【化 3 0】



(式 (FR) 中、 $R^1 \sim R^4$  は上記  $R^1 \sim R^4$  と同じ意味を表す。)

【0061】

上記無水マレイン酸はバイオマス由来であることが好ましい。

上記式 (FR) で表される化合物はバイオマス由来であることが好ましい。

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

【0062】

上記製造方法に用いる原料のバイオマス度は 1% 以上が好ましく、50% 以上がより好ましく、75% 以上がより好ましく、90% 以上がより好ましく、99% 以上がさらに好ましい。さらに、マスバランス方式、ブックアンドクレイム方式によるバイオマス原料が入手できる場合には 1% 以上 100% までのバイオマス度とすることがより容易になる。本特許ではマスバランス方式、ブックアンドクレイム方式によるバイオマス原料を含めたバイオマス度を対象とする。

【0063】

バイオマス由来の無水マレイン酸としては、例えば特許第 5791838 号公報や特許第 6328990 号公報に記載の方法により得られる FF や HMF を酸化することにより得られるマレイン酸を脱水環化することによって得られ、又は直接酸化することによっても得ることができる。バイオマス由来の式 (FR) で表される化合物としては、例えば上記特許第 5791838 号公報や上記特許第 6328990 号公報に記載の方法により得

10

20

30

40

50

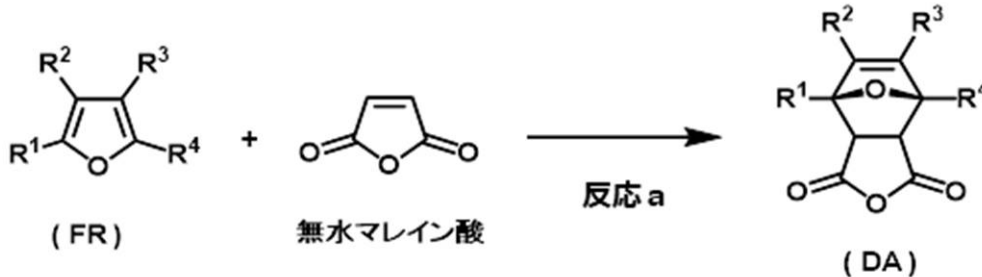
られる F F や H M F に対し脱カルボニル反応、還元反応及び脱水反応等を適宜組み合わせるにより得ることができる。

【 0 0 6 4 】

上記製造方法の具体的な反応経路を以下に示す。

【 0 0 6 5 】

【 化 3 1 】



10

【 0 0 6 6 】

<< 反応 a >>

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

20

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

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

【 0 0 6 7 】

30

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

【 0 0 6 8 】

(イソインドリン化合物を含有する組成物)

本発明は、式 (A) で表される基を有する本発明のイソインドリン化合物を含有する組成物であってもよい。

40

該組成物は、顔料用組成物として、特にイソインドリン系黄色顔料として、好ましく用いられる。

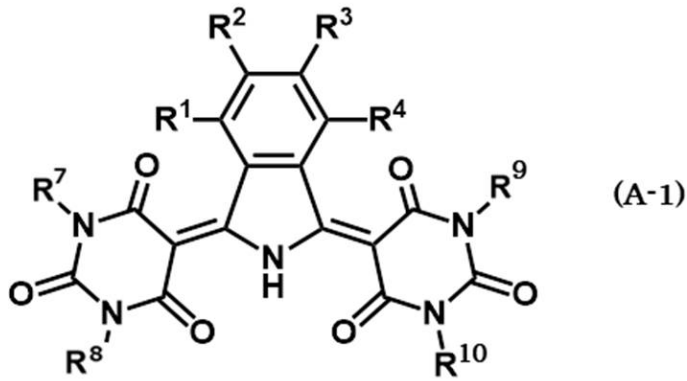
本発明の組成物は、例えば、式 (A) で表される基を有するイソインドリン化合物を 1 種又は 2 種以上含有することができる。

本発明の組成物のより好ましい実施態様として、例えば、下記式 (A - 1) で表されるイソインドリン化合物及び / 又は、下記式 (A - 3) で表されるイソインドリン化合物とを含有する組成物が挙げられる。

【 0 0 6 9 】

50

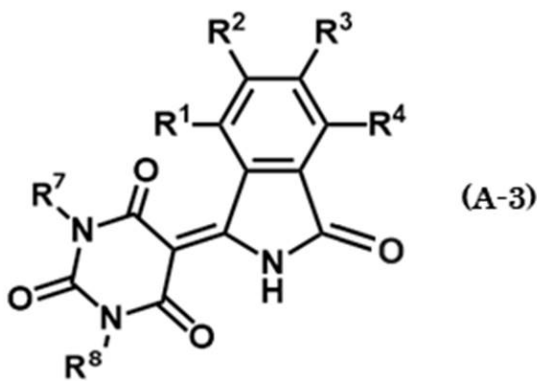
【化 3 2】



10

【0070】

【化 3 3】



20

【0071】

上記式 (A - 1)、及び上記式 (A - 3) 中、 $R^1 \sim R^4$  は、上記  $R^1 \sim R^4$  と同じ意味を表す。 $R^7 \sim R^{10}$  は、上記  $R^7 \sim R^{10}$  と同じ意味を表す。

30

【0072】

組成物中における上記式 (A - 3) で表されるイソインドリン化合物が占める割合は、0 ~ 30 質量% が好ましく、0.001 ~ 15 質量% がより好ましく、0.01 ~ 10 質量% がより好ましく、0.1 ~ 7 質量% がより好ましく、0.5 ~ 5.0 質量% であることがさらに好ましい。

【0073】

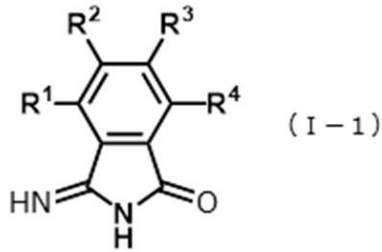
上記 < (I - 2) で表されるイソインドリン化合物の製造方法 > の欄で説明したように、原料としてバイオ由来のフランと、バイオ由来の無水マレイン酸とを使用し、Diels-Alder (DA) 反応により上記式 (DA) で表される化合物を得、該式 (DA) で表される化合物を、脱水芳香族化し、尿素でアミン化することにより、放射性炭素原子  $^{14}\text{C}$  を含有する式 (I - 2) で表されるイソインドリン化合物を製造する。その際、該式 (I - 2) で表されるイソインドリン化合物を含有する組成物には、製造工程で製造された下記式 (I - 1) で表されるイソインドリン化合物が存在する場合もある。

40

【0074】

50

【化34】



10

【0075】

上記式 (I-1) 中、 $R^1 \sim R^4$  は、上記  $R^1 \sim R^4$  と同じ意味を表す。

【0076】

上記式 (I-2) で表されるイソインドリン化合物の他に、式 (I-1) で表されるイソインドリン化合物も存在する組成物に対し、上記 (式 (A)) で表される基を含有するイソインドリン化合物の製造方法) の上記 < 反応 G > の欄に記載した上記式 (B) で表されるバルビツール酸を反応させると、上記式 (A-1) で表されるイソインドリン化合物の他に、上記式 (A-3) で表されるイソインドリン化合物も製造される。

本発明では、上記式 (A-1) で表されるイソインドリン化合物に加え、上記式 (A-3) で表されるイソインドリン化合物も含有されている組成物を提供することができる。この顔料組成物は、色強度が優れており、市販の非バイオイソインドリン顔料組成物と同等かそれ以上の顔料性能を示す。これにより、色強度に優れた Y139 のバイオイソインドリン系黄色顔料組成物を提供することができる。

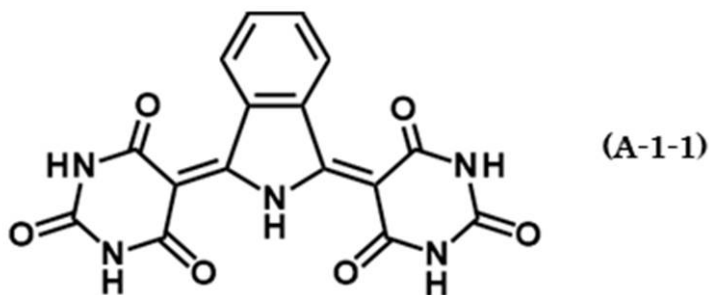
20

【0077】

本発明の組成物のより好ましい実施態様として、下記式 (A-1-1) で表されるイソインドリン化合物と、下記式 (A-3-1) で表されるイソインドリン化合物とを含有する組成物が挙げられる。

【0078】

【化35】



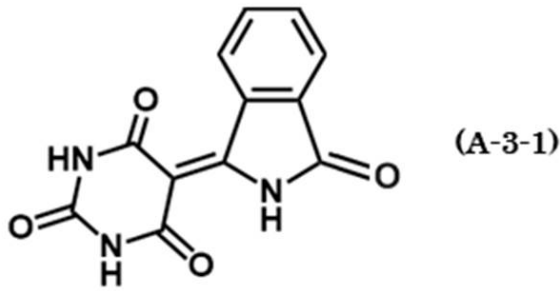
30

【0079】

40

50

## 【化 3 6】



10

## 【0080】

組成物中における上記式(A-3-1)で表されるイソインドリン化合物が占める割合は、0～30質量%が好ましく、0.001～15質量%がより好ましく、0.01～10質量%がより好ましく、0.1～7質量%がより好ましく、0.5～5.0質量%であることがさらに好ましい。

本発明の組成物のBET値は20～100m<sup>2</sup>/gが好ましく、30～95m<sup>2</sup>/gが好ましく、40～90m<sup>2</sup>/gが好ましく、50～85m<sup>2</sup>/gが好ましい。特に、インキ用途では20～80が好ましく、塗料用途では40～90が好ましく、樹脂用途では、50～90が好ましく、カラーフィルター用途では50～100が好ましい。尚、当該BET値は、測定セルに0.1gの顔料を量り、比表面積計(MacSorba 1208)にセットしてBET値を測定することができる。

20

## 【0081】

(本発明のイソインドリン化合物の適用)

上記方法により得られた式(A)で表される基を有する、放射性炭素原子<sup>14</sup>Cを含有する本発明のイソインドリン化合物、及び該イソインドリン化合物を含有する組成物は、Y139やY185等のイソインドリン系黄色顔料を構成する。

本発明のイソインドリン化合物は、バイオマス由来の炭素を含有しており、カーボンニュートラルによる環境負荷低減に貢献するものである。

また、本発明のイソインドリン化合物は、上記製造方法により得られるため、フランの種類を変えたり、他のタイプのジエンに変えたりすることで、様々な種類の官能基の数及び位置を制御することができる。

30

本発明のイソインドリン化合物、及び該イソインドリン化合物を有する組成物からなるイソインドリン系黄色顔料は、着色組成物や成形用組成物等として使用することができる。

また、本発明のイソインドリン化合物、及び該イソインドリン化合物を有する組成物からなるイソインドリン系黄色顔料は、必要に応じて、他の樹脂、ゴム、添加剤、溶剤、顔料や染料等と混合され、化粧品、医薬品または農薬のコーティング材または印字マーカ、文房具、筆記具、印刷インキ、インクジェットインキ、金属インキ、塗料、プラスチック着色剤、トナー(カラートナー)、カラーフィルター等に調整され使用される。

40

## 【0082】

<着色組成物>

着色組成物は、本発明のイソインドリン化合物、及び該イソインドリン化合物を有する組成物からなるイソインドリン系黄色顔料組成物と、分散媒体とを含むことが好ましい。

## 【0083】

<<分散媒体>>

分散媒体は、樹脂、溶剤が挙げられる。樹脂は、樹脂型分散剤、バインダー樹脂が挙げられる。溶剤は、水、有機溶剤が挙げられる。なお、必要に応じて界面活性剤等の低分子分散剤を使用できる。

## 【0084】

樹脂型分散剤における樹脂の種類としては、例えば、スチレン-(メタ)アクリル酸共

50

重合体、(メタ)アクリル酸-(メタ)アクリル酸アルキルエステル共重合体、スチレン-(メタ)アクリル酸-(メタ)アクリル酸アルキルエステル共重合体、スチレン-メチルスチレン-(メタ)アクリル酸共重合体、スチレン-メチルスチレン-(メタ)アクリル酸-(メタ)アクリル酸アルキルエステル共重合体、ポリ(メタ)アクリル酸、ビニルナフタレン-(メタ)アクリル酸共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、マレイン酸-無水マレイン酸共重合体、オレフィン-(無水)マレイン酸共重合体、オレフィン-(無水)マレイン酸-ポリアルキレングリコールアリルエーテル共重合体、ビニルナフタレン-マレイン酸共重合体、ポリエステル変性(メタ)アクリル酸重合体およびこれらの塩等が挙げられる。

また、樹脂型分散剤における樹脂の形態は、例えば、水溶性樹脂、エマルジョン(水不溶性樹脂)等が挙げられる。

10

#### 【0085】

バインダー樹脂は、例えば、ポリオレフィン樹脂、ポリエステル樹脂、スチレン共重合体、アクリル樹脂、及びこれらの変性樹脂であってよい。具体的には、高密度ポリエチレン(HDPE)、直鎖状低密度ポリエチレン(L-LDPE)、低密度ポリエチレン(LDPE)等のポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン樹脂；ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル樹脂；スチレン-p-クロルスチレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタレン共重合体、スチレン-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体、スチレン-クロルメタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルエチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソプレン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-インデン共重合体等のスチレン共重合体；アクリル樹脂、メタクリル樹脂等のアクリル樹脂；ポリ塩化ビニル、フェノール樹脂、天然変性フェノール樹脂、天然樹脂変性マレイン酸樹脂、ポリ酢酸ビニル、シリコーン樹脂、ポリウレタン樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体樹脂、酢酸ビニル樹脂、ニトロセルロース樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂、キシレン樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、セルロースエステル樹脂、アルキッド樹脂、ロジン系樹脂、ケトン樹脂、環化ゴム、塩素化ポリオレフィン樹脂、テルペン樹脂、クマロンインデン樹脂、アルキド樹脂、アミノ樹脂、石油樹脂、及びこれらの変性樹脂等が挙げられる。

20

30

#### 【0086】

有機溶剤は、水溶性溶剤、非水溶性溶剤に分類できる。

水溶性溶剤は、例えばエタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、イソブタノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、及びグリセリン等が挙げられる。非水溶性溶剤は、例えばトルエン、キシレン、ブチルアセテート、メチルアセテート、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ブチルアルコール、及び脂肪族炭化水素等が挙げられる。

#### 【0087】

着色組成物を構成する各材料は、それぞれ単独または2種類以上を併用して使用できる。

#### 【0088】

<成形用組成物>

成形用組成物は、着色組成物(顔料組成物、樹脂)を含有する。成形用組成物は、樹脂に熱可塑性樹脂を含むことが好ましい。熱可塑性樹脂を含む成形用組成物は、溶融・混練し、所望の形状に成形して成形体を作製することが好ましい。

40

#### 【0089】

熱可塑性樹脂は、例えば、エチレン、プロピレン、ブチレン、スチレン等をモノマー成分として用いたホモポリマー又はコポリマー等が挙げられる。より具体的には、高密度ポリエチレン(HDPE)、直鎖状低密度ポリエチレン(L-LDPE)、低密度ポリエチレン(LDPE)等のポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブチレン等のポリオレフィン樹脂が挙げられる。その他の有用な樹脂の具体例として、ポリエチレンテレフタレート等

50

のポリエステル樹脂、ナイロン6、ナイロン66等のポリアミド樹脂、ポリスチレン樹脂、及び熱可塑性アイオノマー樹脂等が挙げられる。これらの中でもポリオレフィン樹脂、ポリエステル樹脂が好ましい。なお、熱可塑性樹脂の数平均分子量は、30,000を超え、200,000以下が好ましい。

【0090】

成形用組成物は、ワックスを含有できる。ワックスは、低分子量ポリオレフィン類からなる。これらは、エチレン、プロピレン、ブチレンなどのオレフィンモノマーの重合体であり、ブロック、ランダムコポリマーまたはターポリマーであっても構わない。具体的には、低密度ポリエチレン(LDPE)、高密度ポリエチレン(HDPE)、ポリプロピレン(PP)のようなオレフィン類の重合体である。

10

ワックスの数平均分子量は、1,000~30,000が好ましく、2,000~25,000がより好ましい。この範囲内にあることでワックスが適度に成形体表面へ移行するため、摺動性とブリードアウト抑制のバランスに優れる。

ワックスの融点は60~150が好ましく、70~140がより好ましい。この範囲内にあることで熱可塑性樹脂とワックスとを溶融混練する際の加工性が良好となる。

【0091】

成形用組成物は、その他添加剤を含有できる。その他添加剤は、成形体の技術分野で一般に使用される材料であり、酸化防止剤、光安定剤、分散剤、金属石けん、帯電防止剤、難燃剤、滑剤、充填剤、上記本発明のイソインドリン化合物以外の着色剤等が挙げられる。

【0092】

成形用組成物は、例えば、イソインドリン化合物を高濃度で含有するマスターバッチとして製造することができる。

20

マスターバッチは、例えば、熱可塑性樹脂と顔料組成物を溶融混練し、次いで、次工程で使用しやすい様に任意の形状に成形することが好ましい。次いで、マスターバッチと希釈樹脂(例えば、マスターバッチに使用した熱可塑性樹脂)とを溶融混練し、所望の形状の成形体を成形できる。マスターバッチの形状は、例えば、ペレット状、粉末状、板状等が挙げられる。なお、顔料組成物の凝集を防ぐため、予め、顔料組成物とワックスを溶融混練した分散体を製造した後、熱可塑性樹脂と共に、溶融混練してマスターバッチを製造することが好ましい。分散体に使用する装置は、例えば、ブレンダーミキサーや3本ロールミル等が好ましい。

30

【0093】

成形用組成物の用途は、例えば、プラスチック成形体、シート、フィルム等が挙げられる。

【0094】

<トナー>

トナーは、着色組成物(顔料組成物、樹脂)を含有する。トナーで樹脂は、結着樹脂とよい熱可塑性樹脂が好ましい。トナーは、乾式トナー、湿式トナーが挙げられる。例えば、乾式トナーは、顔料組成物、および結着樹脂を溶融混練し、冷却した後、粉碎、及び分級工程を行う。次いで、添加剤を配合し混合する後処理工程を行い、製造することができる。

40

【0095】

結着樹脂は、例えば、スチレン-p-クロルスチレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタレン共重合体、スチレン-(メタ)アクリル酸エステル共重合体、スチレン-クロルメタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルエチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソプレン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-インデン共重合体、ポリ塩化ビニル、フェノール樹脂、天然変性フェノール樹脂、天然樹脂変性マレイン酸樹脂、(メタ)アクリル樹脂、ポリ酢酸ビニル、シリコーン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン、ポリアミド樹脂、フラン樹脂、エポキシ樹脂、キシレン樹脂、ポリビニル

50

ブチラール、テルペン樹脂、クマロンインデン樹脂、石油系樹脂等が挙げられる。

【0096】

これらの中でもポリエステル樹脂、スチレン系共重合体が好ましく、ポリエステル樹脂がより好ましい。顔料組成物は、ポリエステル樹脂に対する相溶性が特に優れているため、トナー中にイソインドリン化合物を均一かつ微細に分散されるため、高品質のトナーが得られる。

【0097】

ポリエステル樹脂の重量平均分子量(Mw)は、5,000以上が好ましく、10,000~1,000,000がより好ましく、20,000~100,000がさらに好ましい。適度なMwのポリエステル樹脂を使用すると耐オフセット性及び低温定着性が良好なトナーが得られる。

10

ポリエステル樹脂の酸価は、10~60mg KOH/gが好ましく、15~55mg KOH/gがより好ましい。適度な酸価のポリエステル樹脂を使用すると離型剤の遊離抑制し易く、高温環境における画像濃度の低下が生じ難い。

【0098】

トナーは、さらに荷電制御剤を含有できる。荷電制御剤を使用すると、帯電量の安定したトナーが得やすい。荷電制御剤は、正又は負の荷電制御剤を適宜選択して使用できる。

【0099】

トナーは、離型剤を含有できる。離型剤は、例えば、ポリプロピレンワックス、ポリエチレンワックス、フィッシャー・トロプシュワックス等の炭化水素系ワックス類、合成エステルワックス類、カルナバワックス、ライスワックス等の天然エステル系ワックス類等が挙げられる。

20

【0100】

トナーは、必要に応じて、滑剤、流動化剤、研磨剤、導電性付与剤、画像剥離防止剤等を添加できる。

【0101】

また、トナーは、一成分系現像剤、または二成分系現像剤として使用できる。二成分系現像剤は、さらにキャリアを含有できる。

キャリアは、例えば、鉄粉、フェライト粉、およびニッケル粉等の磁性粉体、ならびにこれらの表面を樹脂等による被覆処理物が挙げられる。キャリア表面を被覆する樹脂は、例えば、スチレン-(メタ)アクリル酸エステル共重合体、(メタ)アクリル酸エステル共重合体、フッ素含有樹脂、シリコーン含有樹脂、ポリアミド樹脂、アイオノマー樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂等が挙げられる。

30

【0102】

<塗料>

塗料は、着色組成物(顔料組成物、樹脂、溶剤)を含有する。

上記樹脂は、熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂が挙げられる。熱硬化性樹脂は、ガラス転移温度が、10以上の樹脂が好ましい。熱硬化性樹脂の種類は、例えば、アクリル樹脂、ポリエステル、ポリウレタン等が挙げられる。また、熱硬化性樹脂は、硬化剤と反応可能な官能基を有することが好ましい。官能基は、例えば、カルボキシル基、水酸基等が挙げられる。硬化剤は、例えば、イソシアネート硬化剤、エポキシ硬化剤、アジリジン硬化剤、アミン硬化剤等が挙げられる。

40

熱可塑性樹脂は、ガラス転移温度が30以上の樹脂が好ましい。熱可塑性樹脂は、例えば、ニトロセルロース、ポリエステル等が挙げられる。なお、熱硬化性樹脂と熱可塑性樹脂は併用できる、

【0103】

溶剤の中で非水溶性溶剤は、例えば、トルエン、キシレン、ブチルアセテート、メチルアセテート、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ブチルアルコール、及び脂肪族炭化水素等が挙げられる。

溶剤の中で水溶性溶剤は、例えば、水、一価アルコール、二価のアルコール、グリコー

50

ルが挙げられる。水溶性溶剤は、例えば、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、イソブタノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、及びグリセリンが挙げられる。また、多価アルコールから誘導された水希釈性モノエーテルもあげられる。その具体例は、メトキシプロパノール又はメトキシブタノールが挙げられる。また、例えば、ブチルグリコール又はブチルジグリコールなどの水希釈性グリコールエーテルも挙げられる。なお、塗料は、溶剤に水を含む場合、水性塗料という。

【0104】

塗料は、さらに公知の添加剤を含有できる。

【0105】

塗料の用途は、例えば、金属用塗料、プラスチック用塗料等が挙げられる。

【0106】

<印刷インキ>

印刷インキは、着色組成物（顔料組成物、樹脂、溶剤）を含有する。印刷インキは、インジェットインキ以外のインキであり、例えば、オフセット印刷用インキ、フレキソ印刷用インキ、グラビア印刷用インキ、シルクスクリーン印刷インキ、カラーフィルタ用インキ等が挙げられる。なお、溶剤が水を含む場合、水性印刷インキという。

【0107】

樹脂は、例えば、ロジン樹脂、ロジン変性フェノール樹脂、ポリウレタン、ニトロセルロース、アクリル樹脂、スチレン-アクリル樹脂、石油樹脂等が挙げられる。

【0108】

溶剤のうち非水溶性溶剤は、例えば、トルエン、キシレン、ブチルアセテート、メチルアセテート、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ブチルアルコール、脂肪族炭化水素等が挙げられる。

【0109】

溶剤のうち水溶性溶剤は、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、イソブタノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリンが挙げられる。また、多価アルコールから誘導された水希釈性モノエーテルも挙げられる。例えば、メトキシプロパノール又はメトキシブタノールが挙げられる。また、ブチルグリコール又はブチルジグリコールなどの水希釈性グリコールエーテルも挙げられる。

【0110】

印刷インキは、さらに光輝材を含有できる。光輝材は、平均厚み0.5~10µm及び平均粒子径5~50µmの粒子であり、金属フレーク、マイカ、被覆ガラスフレークが挙げられる。金属フレークは、例えば、アルミフレーク、金粉等が挙げられる。マイカは、例えば、通常のマイカ、被覆マイカ等が挙げられる。被覆ガラスフレークは、例えば、酸化チタン等の金属酸化物で被覆されたガラスフレーク等が挙げられる。

【0111】

印刷インキは、さらに公知の添加剤を含有できる。

【0112】

<インクジェットインキ>

インクジェットインキは、顔料組成物、および樹脂を含有し、さらに溶剤を含有することが好ましい。インクジェットインキは、溶剤有無やその種類により、（溶剤系）インクジェットインキ、水性インクジェットインキ、無溶剤インクジェットインキに大別できる。

以下、水性インクジェットインキを中心に説明する。

【0113】

水性インクジェットインキで使用する樹脂は、被印刷物（基材）に対するインキの定着性を得るために重要である。

樹脂の種類は、例えば、アクリル系樹脂、スチレン-アクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリウレタン系樹脂等が挙げられる。また、樹脂の形態は、水

10

20

30

40

50

溶性樹脂、エマルション粒子等が挙げられる。これらの中でも、エマルション粒子が好ましい。エマルション粒子は、単一組成粒子、コアシェル型粒子等があり任意に選択して使用できる。エマルション粒子を使用すると水性インクジェットインキの低粘度化が容易であり、耐水性に優れた記録物が容易に得られる。樹脂は、必要に応じて、アンモニア、各種アミン、各種無機アルカリ等のpH調整剤によって酸性官能基を中和して使用できる。

【0114】

溶剤は、非水溶性溶剤、水、水溶性溶剤が挙げられる。水溶性溶剤は、グリコールエーテル類、ジオール類が挙げられる、これらの溶剤は基材への浸透が非常に速く、コート紙、アート紙や塩化ビニルシート、フィルム、布帛といった低吸液性や非吸液性の基材に対しても、浸透が速い。そのため、印刷時の乾燥が速く、正確な印字を実現することができる。

10

【0115】

水溶性溶剤は、水性インクジェットインキのプリンターヘッドにおけるノズル部分での乾燥、固化を防止し、インキの吐出安定性を得るために重要である。水溶性溶剤は、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ケトンアルコール、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、1,2-ヘキサジオール、N-メチル-2-ピロリドン、置換ピロリドン、2,4,6-ヘキサントリオール、テトラフルフリルアルコール、4-メトキシ-4メチルペンタノン等が挙げられる。

20

【0116】

インクジェットインキは、さらに添加剤を含有できる。添加剤は、例えば、乾燥促進剤、浸透剤、防腐剤、キレート剤、pH調整剤等が挙げられる。

【0117】

インクジェットインキは、各材料を配合して、混合して作製する。混合は、羽を用いた攪拌機、各種分散機、乳化機等が挙げられる。各材料の添加順序、及び混合方法は任意である。

【0118】

インクジェットインキは、混合後、濾過や遠心分離を行い粗大粒子を除去することが好ましい。これによりインクジェットプリンターからの吐出性が良好となる。濾過や遠心分離は、公知の方法を使用できる。

30

インクジェットインキは、各種のインクジェット方式を使用できる。インクジェット方式としては、例えば、荷電制御型、スプレー型等の連続噴射型、ピエゾ方式、サーマル方式、静電吸引方式等が挙げられる。

【実施例】

【0119】

以下、実施例を挙げて本発明を更に詳述するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。また、以下の実施例の組成物における「%」は『質量%』を意味する。

【0120】

(合成例1) DA中間体の合成

窒素雰囲気下、攪拌装置を備えた反応器にバイオマス由来の無水マレイン酸12gをジエチルエーテル(250mL)に溶解させ、バイオマス由来のフラン10gを投入し、室温、0.25MPaで24時間反応させた。その後白色粗体をフィルターで濾別し、真空乾燥することでDA中間体20gを得た。

40

【0121】

(合成例1) バイオDII

無水酢酸14gをメタンスルホン酸74gに加え、氷浴で冷却しながらDA中間体5gをゆっくり加えた。反応混合物を室温で2時間攪拌した後、80℃で4時間加熱した。反応混合物をトルエン(3×50mL)で抽出した。合わせたトルエンを食塩水、炭酸水素

50

ナトリウムで洗浄し、減圧下で蒸発させた。得られた針白に10 mLのアルキルベンゼン中で尿素13 g、硝酸アンモニウム6 g、モリブデン0.03 gを混合した。反応混合物を165 で5時間加熱した後、アルキルベンゼンが減圧蒸留により除去した。メタノール30 mLを加え、15分間蒸留した後、室温まで冷却して、ろ過した。得られた固体を水10 mLに分散させて、アンモニア水3 g、2.5%苛性ソーダ4.4 mLを加えた。溶液を氷浴で冷やして、析出させた固体をろ過して、水で洗浄した。得られた固体を減圧乾燥させることで放射性炭素 $C^{14}$ を分子中に含有する、化合物2.9 gを得た。

## 【0122】

(実施例1) イソインドリン化合物の合成

冷却管を備えた反応容器に、合成例1で得られたバイオDIIを1.2 g、バルビツール酸2.7 g、水19 mL、5質量%濃度の酢酸1 mLを加え、攪拌しながら90 に加熱した。1.5時間攪拌後室温まで冷却し、粗体をフィルターで濾別し、水、IPA、水の順に洗浄した後、得られた固体をオープンで一乾燥させることで放射性炭素 $C^{14}$ を分子中に含有するイソインドリン化合物2.7 gを得た。

## 【0123】

(比較例1)

市販のY139 (Fanchon Yellow 279-5139) (Sun Chemical社製)を購入し、用いた。

## 【0124】

(質量分析)

上記実施例1及び比較例1で得られたイソインドリン化合物を含有する顔料組成物を質量分析した。分析方法としては得られた顔料組成物5 mgをTHFに溶解させ、FD-M S JMS-T100GC (JEOL製)に供した。結果を下記表に示す。

## 【0125】

【表1】

<i>m/z</i>	183	238	257	280	312	323	334	367	384	568	640	896
実施例1	0.2	0.1	3	-	0.1	-	0.1	96.6	-	-	-	-
比較例1	-	-	0.2	0.1	-	0.2	-	98.8	0.1	0.1	0.3	0.2

## 【0126】

上記表1の結果から、実施例1の顔料組成物は、上記式(A-1-1)で表される化合物を96.6%、上記式(A-3-1)で表される化合物を3.0%含有していることが分かった。

## 【0127】

(TEM観察)

上記実施例1及び比較例1で得られたイソインドリン化合物を含有する顔料組成物をTEM観察を行い粒子の状態を確認した。

実施例1のTEM観察の結果を図1に、比較例1のTEM観察の結果を図2に示す。

実施例1の比表面積(BET値)は $74 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、比較例1のBET値は $18 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

## 【0128】

(加速器質量分析(AMS法))

タンデム加速器をベースとした $^{14}\text{C}$ -AMS専用装置(NEC社製)を使用し、 $^{14}\text{C}$ の計数、 $^{13}\text{C}$ 濃度( $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ )、 $^{14}\text{C}$ 濃度( $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ )の測定を行った。

測定では、米国国立標準局(NIST)から提供されたシュウ酸( $\text{HOxII}$ )を標準試料とした。この標準試料とバックグラウンド試料の測定も同時に実施した。pMC (percent Modern Carbon)は、標準現代炭素に対する試料炭素の $^{14}\text{C}$ 濃度の割合である。

実施例1、比較例1のAMS法の分析結果を、下記表2に示す。

## 【0129】

10

20

30

40

50

【表 2】

資料名	pMC (%)
実施例1	51.63 ± 0.21
比較例1	0.20 ± 0.02

## 【0130】

(平板インキ試験)

実施例1及び比較例1のそれぞれの顔料組成物を用い、該顔料組成物1部と、MG63ワニス4部とをフーバーマラーで練って、10倍のFG79白を添加し、出きったインキを紙に展色し、分光光度計(Datascolor 650)を用いてL\*a\*b\*C\*h\*値及び色強度を測定した。得られたL\*a\*b\*C\*h\*値につき、実施例1と比較例1の差(実施例1-比較例1)の値を下記表3に示す。

## 【0131】

【表 3】

	L*	a*	b*	C*	h*
実施例1と 比較例1の差	0.53	-5.97	12.18	10.79	11.61

色強度は、実施例1の顔料組成物を100としたとき、比較例1の顔料組成物は66であり、オフセットインキの色強度は、本発明のY139の顔料組成物が、市販のY139の顔料組成物と比較して34%高い値を示すことがわかった。

10

20

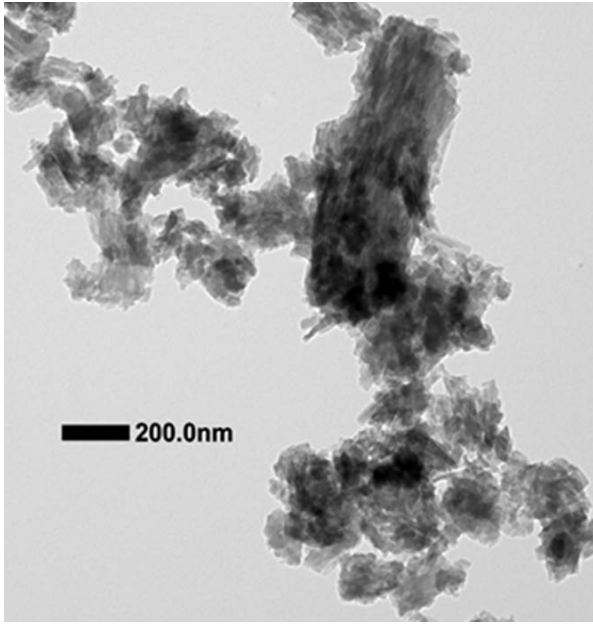
30

40

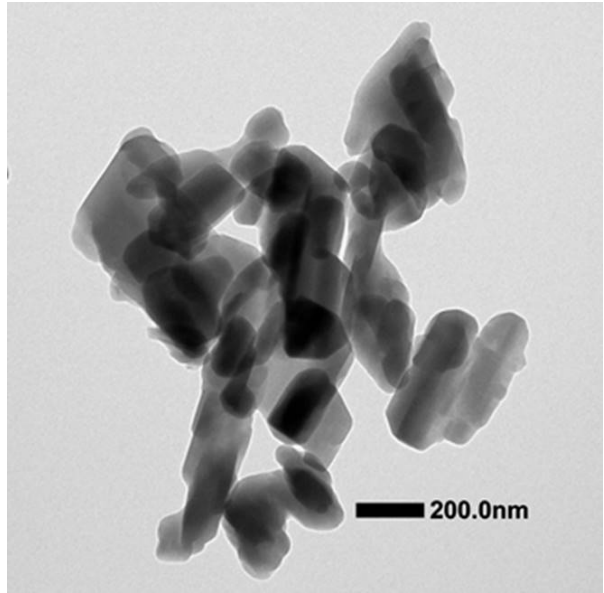
50

【 図面 】

【 図 1 】



【 図 2 】



10

20

30

40

50

## フロントページの続き

東京都板橋区坂下三丁目35番58号 D I C株式会社 東京工場内

審査官 早乙女 智美

- (56)参考文献 中国特許出願公開第114573998(CN,A)  
国際公開第2022/045235(WO,A1)  
国際公開第2022/045236(WO,A1)  
国際公開第2022/014635(WO,A1)  
中国特許出願公開第103289434(CN,A)  
米国特許出願公開第2011/0023754(US,A1)  
中国特許出願公開第103013159(CN,A)  
特開平07-330729(JP,A)  
英国特許出願公告第01113530(GB,A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)  
C07D  
C09B57/04  
C09B67/20  
CAplus/REGISTRY(STN)  
JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII)