

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4195219号
(P4195219)

(45) 発行日 平成20年12月10日(2008.12.10)

(24) 登録日 平成20年10月3日(2008.10.3)

(51) Int.Cl. F I
C09B 5/62 (2006.01) C O 9 B 5/62
C07D 221/14 (2006.01) C O 7 D 221/14
C07D 221/18 (2006.01) C O 7 D 221/18
C09D 11/02 (2006.01) C O 9 D 11/02
C09D 201/00 (2006.01) C O 9 D 201/00

請求項の数 9 (全 33 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-519678 (P2001-519678)
 (86) (22) 出願日 平成12年8月16日(2000.8.16)
 (65) 公表番号 特表2003-508553 (P2003-508553A)
 (43) 公表日 平成15年3月4日(2003.3.4)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2000/007985
 (87) 国際公開番号 W02001/016109
 (87) 国際公開日 平成13年3月8日(2001.3.8)
 審査請求日 平成19年5月10日(2007.5.10)
 (31) 優先権主張番号 199 40 708.8
 (32) 優先日 平成11年8月27日(1999.8.27)
 (33) 優先権主張国 ドイツ(DE)

(73) 特許権者 508020155
 ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア
 BASF SE
 ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン (番地なし)
 D-67056 Ludwigshafen,
 Germany

最終頁に続く

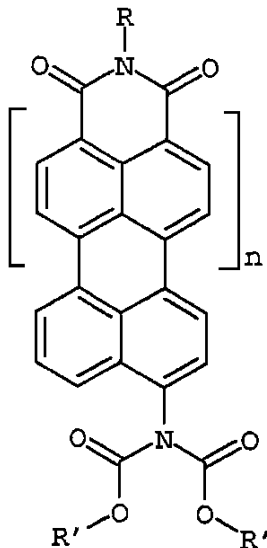
(54) 【発明の名称】 サーモクロミックリレン染料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

一般式 I

【化1】



I

[式中、

R は、水素または $C_1 \sim C_{30}$ - アルキルであり、その炭素鎖は 1 種以上の基 - O - 、 - S - 、 - NR¹ - 、 - CO - および / または - SO₂ - により中断されていてもよく、かつこれはシアノ、 $C_1 \sim C_6$ - アルコキシ、アリール（前記基は $C_1 \sim C_{18}$ - アルキルまたは $C_1 \sim C_6$ - アルコキシにより置換されていてもよい）により、または 1 つの窒素原子を介して結合した 5 ~ 7 員環の複素環式基（前記基は他のヘテロ原子を含有し、かつ芳香族であってもよい）によりモノ置換またはポリ置換されていてもよく、

$C_5 \sim C_8$ - シクロアルキルであり、その炭素骨格は 1 種以上の基 - O - 、 - S - および / または - NR¹ - により中断されていてもよく、かつこれは $C_1 \sim C_6$ - アルキルによりモノ置換またはポリ置換されていてもよく

アリールまたはヘタリールであり、それぞれ $C_1 \sim C_{18}$ - アルキル、 $C_1 \sim C_6$ - アルコキシ、シアノ、- CONHR²、- NHCOR² および / またはアリールアゾまたはヘタリールアゾ（前記基はそれぞれ $C_1 \sim C_{10}$ - アルキル、 $C_1 \sim C_6$ - アルコキシまたはシアノにより置換されていてもよい）によりモノ置換またはポリ置換されていてもよく

10

R' は、 $C_2 \sim C_{30}$ - アルキルであり、その炭素鎖は 1 種以上の基 - O - および / または - CO - により中断されていてもよく、かつこれはシアノ、 $C_1 \sim C_6$ - アルコキシ、 $C_5 \sim C_8$ - シクロアルキル（この炭素骨格は 1 種以上の基 - O - 、 - S - および / または - NR¹ - により中断されていてもよく、かつこれは $C_1 \sim C_6$ - アルキル置換されていてもよい）により、アリール（前記基は $C_1 \sim C_{18}$ - アルキルまたは $C_1 \sim C_6$ - アルコキシにより置換されていてもよい）により、または 1 つの窒素原子を介して結合した 5 ~ 7 員環の複素環式基（前記基は他のヘテロ原子を含有し、かつ芳香族であってもよい）によりモノ置換またはポリ置換されていてもよく、

20

メチルであり、これはそれぞれ $C_1 \sim C_{18}$ - アルキルまたは $C_1 \sim C_6$ - アルコキシにより置換されていてもよいアリール、ヘタリールおよび / または $C_5 \sim C_8$ - シクロアルキルにより、モノ置換またはジ置換されており、

$C_5 \sim C_8$ - シクロアルキルであり、その炭素骨格は 1 種以上の基 - O - 、 - S - および / または - NR¹ - により中断されていてもよく、かつこれは $C_1 \sim C_6$ - アルキルによりモノ置換またはポリ置換されていてもよく、

R¹ は、水素または $C_1 \sim C_6$ - アルキルであり、

R² は、水素、 $C_1 \sim C_{18}$ - アルキル、アリールまたはヘタリールであり、それぞれ $C_1 \sim C_6$ - アルキル、 $C_1 \sim C_6$ - アルコキシまたはシアノにより置換されていてもよく

30

n は 0 または 1 である]

のサーモクロミックリレン染料。

【請求項 2】

式中、R は、水素または $C_1 \sim C_{30}$ - アルキルであり、その炭素鎖は、1 種以上の基 - O - および / または - CO - により中断されていてもよく、かつこれは、シアノ、 $C_1 \sim C_6$ - アルコキシ、アリール（前記基は $C_1 \sim C_{18}$ - アルキルまたは $C_1 \sim C_6$ - アルコキシにより置換されていてもよい）により、または 1 つの窒素原子を介して結合した 5 ~ 7 員環の複素環式基（前記基は他のヘテロ原子を含有し、かつ芳香族であってもよい）によりモノ置換またはポリ置換されていてもよく、

40

$C_5 \sim C_8$ - シクロアルキルであり、その炭素骨格は 1 種以上の基 - O - および / または - NR¹ - により中断されていてもよく、かつこれは $C_1 \sim C_6$ - アルキルによりモノ置換またはポリ置換されていてもよく、

アリールまたはヘタリールであり、それぞれ $C_1 \sim C_{18}$ - アルキル、 $C_1 \sim C_6$ - アルコキシ、シアノ、- CONHR² または - NHCOR² によりモノ置換またはポリ置換されていてもよく、

R' は、 $C_2 \sim C_{30}$ - アルキルであり、その炭素鎖は 1 種以上の基 - O - および / または - CO - により中断されていてもよく、かつこれは $C_1 \sim C_6$ - アルコキシ、 $C_5 \sim C_8$ - シクロアルキル（その炭素骨格は 1 種以上の基 - O - および / または - NR¹ - によ

50

り中断されていてもよく、かつこれは $C_1 \sim C_6$ -アルキル置換されていてもよい)により、またはアリール(前記基は $C_1 \sim C_{18}$ -アルキルまたは $C_1 \sim C_6$ -アルコキシにより置換されていてもよい)によりモノ置換またはポリ置換されていてもよく、メチルであり、これはそれぞれ $C_1 \sim C_{18}$ -アルキルまたは $C_1 \sim C_6$ -アルコキシにより置換されていてもよいアリールおよび/または $C_5 \sim C_8$ -シクロアルキルにより、モノ置換またはジ置換されており、 $C_5 \sim C_8$ -シクロアルキルであり、この炭素骨格は1種以上の基-O-および/または-NR¹-により中断されていてもよく、かつこれは $C_1 \sim C_6$ -アルキルによりモノ置換またはポリ置換されていてもよい、請求項1に記載の式Iのリレン染料。

【請求項3】

式中、

Rは、水素または $C_1 \sim C_{30}$ -アルキルであり、その炭素鎖は、1種以上の基-O-および/または-CO-により中断されていてもよく、かつこれは $C_1 \sim C_6$ -アルコキシまたはアリール(前記基は $C_1 \sim C_{18}$ -アルキルまたは $C_1 \sim C_6$ -アルコキシにより置換されていてもよい)によりモノ置換またはジ置換されていてもよく、

$C_5 \sim C_8$ -シクロアルキルであり、これは $C_1 \sim C_6$ -アルキルによりモノ置換またはポリ置換されていてもよく、

アリールであり、これは $C_1 \sim C_{18}$ -アルキル、 $C_1 \sim C_6$ -アルコキシまたはシアノによりモノ置換またはポリ置換されていてもよく、

R'は、 $C_2 \sim C_{30}$ -アルキルであり、その炭素鎖は1個以上の基-O-により中断されていてもよく、かつこれは $C_1 \sim C_6$ -アルコキシ、 $C_5 \sim C_8$ -シクロアルキル(前記基は $C_1 \sim C_6$ -アルキル置換されていてもよい)、またはアリール(前記基は $C_1 \sim C_{18}$ -アルキルまたは $C_1 \sim C_6$ -アルコキシにより置換されていてもよい)によりモノ置換またはポリ置換されていてもよく、

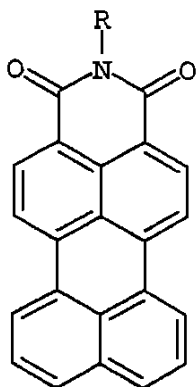
メチルであり、これはそれぞれ $C_1 \sim C_{18}$ -アルキルまたは $C_1 \sim C_6$ -アルコキシにより置換されていてもよいアリールおよび/または $C_5 \sim C_8$ -シクロアルキルにより、モノ置換またはジ置換されており、

$C_5 \sim C_8$ -シクロアルキルであり、これは $C_1 \sim C_6$ -アルキルによりモノ置換またはポリ置換されていてもよい、請求項1に記載の式Iのリレン染料。

【請求項4】

a) 一般式IIa

【化2】



IIa

のペリレン-3,4-ジカルボン酸イミドを、脂肪族モノカルボン酸の存在下で元素の臭素でレジオ選択的にモノブロム化し、

b1) 工程a)で形成された一般式IIa

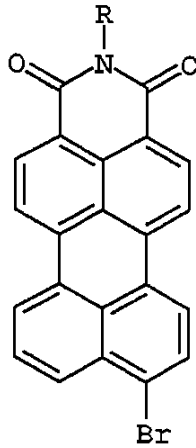
10

20

30

40

【化 3】

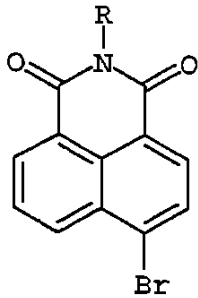


IIIa

10

の 9 - プロモペリレン - 3 , 4 - ジカルボン酸イミドまたは公知の方法で、 4 - プロモナフタレン - 1 , 8 - 無水ジカルボン酸をイミド化することにより製造された一般式 I I I b

【化 4】

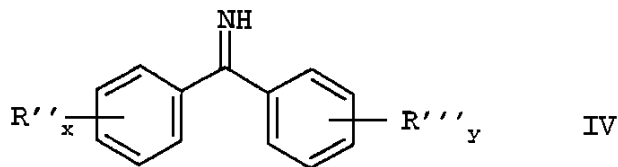


IIIb

20

の 4 - プロモナフタレン - 1 , 8 - ジカルボン酸イミドを、アリアル - N - カップリング反応において、非プロトン性有機溶剤、遷移金属触媒系および塩基の存在下で一般式 I V

【化 5】



IV

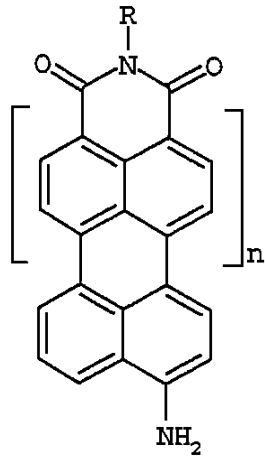
30

のベンゾフェノンイミン

(式中、 R'' 、 R''' は相互に独立に水素、 $C_1 \sim C_6$ - アルキルまたは $C_1 \sim C_6$ - アルコキシであり、かつ x 、 y は相互に独立に 1 ~ 3 の整数である) と反応させ、かつ b 2) 形成されたケチミンを酸および極性の非プロトン性溶剤の存在下で加水分解し、一般式 V

40

【化6】



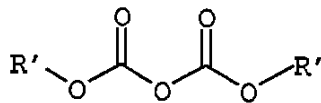
V

10

のアミノリレンジカルボン酸イミドにし、かつ

c)引き続きこれを、極性の非プロトン性溶剤および塩基の存在下で一般式VI

【化7】



VI

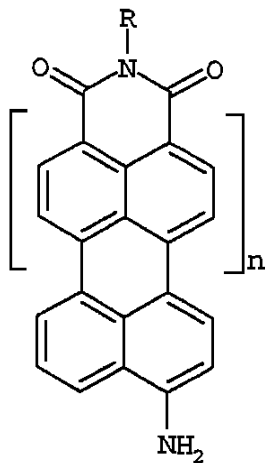
20

のジカルボネートと反応させてリレン染料Iにする、請求項1に記載の式Iのリレン染料の製法。

【請求項5】

一般式V

【化8】



V

30

【式中、

Rは、水素または $C_1 \sim C_{30}$ -アルキルであり、その炭素鎖は1種以上の基-O-、-S-、-NR¹-、-CO-および/または-SO₂-により中断されていてもよく、かつこれはシアノ、 $C_1 \sim C_6$ -アルコキシ、アリール（前記基は $C_1 \sim C_{18}$ -アルキルまたは $C_1 \sim C_6$ -アルコキシにより置換されていてもよい）により、または1つの窒素原子を介して結合した5~7員環の複素環式基（前記基は他のヘテロ原子を含有し、かつ芳香族であってもよい）によりモノ置換またはポリ置換されていてもよく、

$C_5 \sim C_8$ -シクロアルキルであり、その炭素骨格は1種以上の基-O-、-S-および/または-NR¹-により中断されていてもよく、かつこれは $C_1 \sim C_6$ -アルキルによりモノ置換またはポリ置換されていてもよく

アリールまたはヘタリールであり、それぞれ $C_1 \sim C_{18}$ -アルキル、 $C_1 \sim C_6$ -アル

40

50

コキシ、シアノ、 $-CONHR^2$ 、 $-NHCOR^2$ および/またはアリールアゾまたはヘタリールアゾ（前記基はそれぞれ $C_1 \sim C_{10}$ -アルキル、 $C_1 \sim C_6$ -アルコキシまたはシアノにより置換されていてもよい）によりモノ置換またはポリ置換されていてもよく、

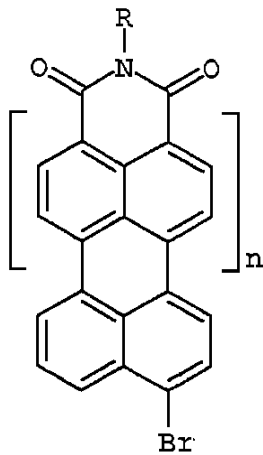
R^1 は、水素または $C_1 \sim C_6$ -アルキルであり、

R^2 は、水素、 $C_1 \sim C_{18}$ -アルキル、アリールまたはヘタリールであり、それぞれ $C_1 \sim C_6$ -アルキル、 $C_1 \sim C_6$ -アルコキシまたはシアノにより置換されていてもよく、

n は 0 または 1 である]

のアミノリレンジカルボン酸イミドの製法において、一般式 I I I

【化 9】



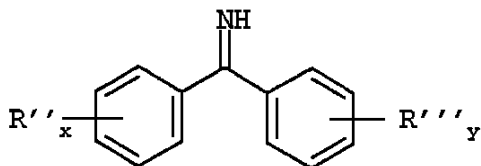
III

10

20

のプロモリレンジカルボン酸イミドを、アリール-N-カップリング反応において非プロトン性有機溶剤、遷移金属触媒系および塩基の存在下で一般式 I V

【化 10】



IV

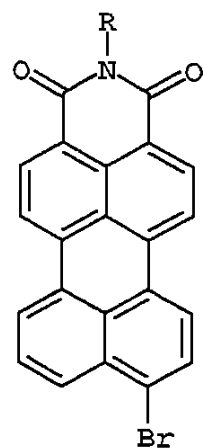
30

のベンゾフェノンイミンと反応させ、かつ形成されたケチミンを酸および極性の非プロトン性溶剤の存在下で加水分解することを含む、アミノリレンジカルボン酸イミド V の製法

【請求項 6】

一般式 I I I a

【化 11】



IIIa

40

50

[式中、

R は、水素または $C_1 \sim C_{30}$ - アルキルであり、その炭素鎖は 1 種以上の基 - O - 、 - S - 、 - NR^1 - 、 - CO - および / または - SO_2 - により中断されていてもよく、かつこれはシアノ、 $C_1 \sim C_6$ - アルコキシ、アリール（前記基は $C_1 \sim C_{18}$ - アルキルまたは $C_1 \sim C_6$ - アルコキシにより置換されていてもよい）により、または 1 つの窒素原子を介して結合した 5 ~ 7 員環の複素環式基（前記基は他のヘテロ原子を含有し、かつ芳香族であってもよい）によりモノ置換またはポリ置換されていてもよく、

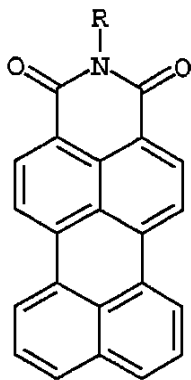
$C_5 \sim C_8$ - シクロアルキルであり、この炭素骨格は 1 種以上の基 - O - 、 - S - および / または - NR^1 - により中断されていてもよく、かつこれは $C_1 \sim C_6$ - アルキルによりモノ置換またはポリ置換されていてもよく、

アリールまたはヘタリールであり、それぞれ $C_1 \sim C_{18}$ - アルキル、 $C_1 \sim C_6$ - アルコキシ、シアノ、- CONHR² または - NHCOR² および / またはアリールアゾまたはヘタリールアゾ（前記基はそれぞれ $C_1 \sim C_{10}$ - アルキル、 $C_1 \sim C_6$ - アルコキシまたはシアノにより置換されていてもよい）によりモノ置換またはポリ置換されていてもよく、

R¹ は、水素または $C_1 \sim C_6$ - アルキルであり、

R² は、水素であり、 $C_1 \sim C_{18}$ - アルキルであり、アリールまたはヘタリールであり、それぞれ $C_1 \sim C_6$ - アルキル、 $C_1 \sim C_6$ - アルコキシまたはシアノにより置換されていてもよい]

の 9 - プロモペリレン - 3 , 4 - ジカルボン酸イミドの製法において、一般式 II a
【化 1 2】



IIa

のペリレン - 3 , 4 - ジカルボン酸イミドを、脂肪族モノカルボン酸の存在下で、元素の臭素と反応をさせることを含む、一般式 II a の 9 - プロモペリレン - 3 , 4 - ジカルボン酸イミドの製法。

【請求項 7】

高分子量の有機および無機材料を色付けするための、請求項 1 に記載の式 I のリレン染料の使用。

【請求項 8】

プラスチック、塗料および印刷インキが色付けされている、請求項 7 に記載の使用。

【請求項 9】

レーザーマーキング可能かつレーザー書込み可能な色付けが形成される、請求項 7 または 8 に記載の使用。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、一般式 I

【0002】

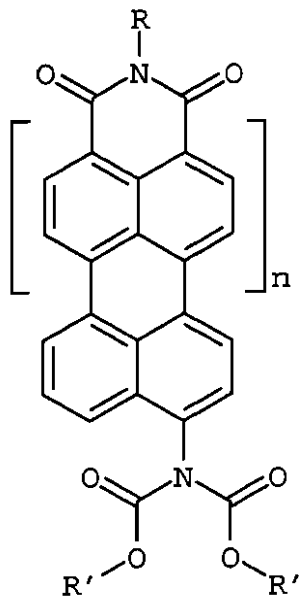
【化 1 4】

10

20

30

40



I

10

【 0 0 0 3 】

[式中、

R は、水素または $C_1 \sim C_{30}$ - アルキルであり、その炭素鎖は 1 種以上の基 - O - 、 - S - 、 - NR^1 - 、 - CO - および / または - SO_2 - により中断されていてもよく、かつこれはシアノ、 $C_1 \sim C_6$ - アルコキシ、アリール（前記基は $C_1 \sim C_{18}$ - アルキルまたは $C_1 \sim C_6$ - アルコキシにより置換されていてもよい）により、または 1 つの窒素原子を介して結合した 5 ~ 7 員環の複素環式基（前記基は他のヘテロ原子を含有し、かつ芳香族であってもよい）によりモノ置換またはポリ置換されていてもよく、

$C_5 \sim C_8$ - シクロアルキルであり、その炭素骨格は 1 種以上の基 - O - 、 - S - および / または - NR^1 - により中断されていてもよく、かつこれは $C_1 \sim C_6$ - アルキルによりモノ置換またはポリ置換されていてもよく

アリールまたはヘタリールであり、それぞれ $C_1 \sim C_{18}$ - アルキル、 $C_1 \sim C_6$ - アルコキシ、シアノ、- CONHR²、- NHCOR² および / またはアリールアゾまたはヘタリールアゾ（前記基はそれぞれ $C_1 \sim C_{10}$ - アルキル、 $C_1 \sim C_6$ - アルコキシまたはシアノにより置換されていてもよい）によりモノ置換またはポリ置換されていてもよく、

R¹ は、 $C_2 \sim C_{30}$ - アルキルであり、その炭素鎖は 1 種以上の基 - O - および / または - CO - により中断されていてもよく、かつこれはシアノ、 $C_1 \sim C_6$ - アルコキシ、 $C_5 \sim C_8$ - シクロアルキル（この炭素骨格は 1 種以上の基 - O - 、 - S - および / または - NR^1 - により中断されていてもよく、かつこれは $C_1 \sim C_6$ - アルキル置換されていてもよい）により、アリール（前記基は $C_1 \sim C_{18}$ - アルキルまたは $C_1 \sim C_6$ - アルコキシにより置換されていてもよい）により、または 1 つの窒素原子を介して結合した 5 ~ 7 員環の複素環式基（前記基は他のヘテロ原子を含有し、かつ芳香族であってもよい）によりモノ置換またはポリ置換されていてもよく、

メチルであり、これはそれぞれ $C_1 \sim C_{18}$ - アルキルまたは $C_1 \sim C_6$ - アルコキシにより置換されていてもよいアリール、ヘタリールおよび / または $C_5 \sim C_8$ - シクロアルキルにより、モノ置換またはジ置換されており、

$C_5 \sim C_8$ - シクロアルキルであり、その炭素骨格は 1 種以上の基 - O - 、 - S - および / または - NR^1 - により中断されていてもよく、かつこれは $C_1 \sim C_6$ - アルキルによりモノ置換またはポリ置換されていてもよく、

R¹ は、水素または $C_1 \sim C_6$ - アルキルであり、

R² は、水素、 $C_1 \sim C_{18}$ - アルキル、アリールまたはヘタリールであり、それぞれ $C_1 \sim C_6$ - アルキル、 $C_1 \sim C_6$ - アルコキシまたはシアノにより置換されていてもよく

50

、
n は 0 または 1 である]

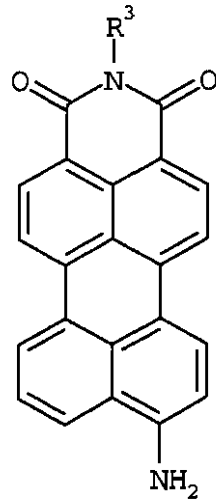
の新規のリレン (rylene) 染料およびこれらの染料の製造ならびに高分子の有機および無機材料を色付けするためのその使用に関する。

【 0 0 0 4 】

本発明は、さらに一般式 I I I a の 9 - プロモペリレン - 3 , 4 - ジカルボン酸イミドおよび一般式 V のアミノリレンジカルボン酸イミドの製造、ならびにリレン染料 (I) の中間体としての一般式 V a

【 0 0 0 5 】

【 化 1 5 】



Va

【 0 0 0 6 】

の新規の 9 - アミノペリレン - 3 , 4 - ジカルボン酸イミドに関する。

【 0 0 0 7 】

イミドの窒素原子上で置換されているペリレン - 3 , 4 - ジカルボン酸イミド、非置換のペリレン - 3 , 4 - ジカルボン酸イミドおよびペリレン骨格上で置換されているペリレン - 3 , 4 - ジカルボン酸イミドは、顔料の前駆体としてだけではなく、それ自体が顔料および蛍光染料としても有利に使用される。従来開示されてきたペリレン骨格上で置換されたペリレン - 3 , 4 - ジカルボン酸イミドは、1 , 6 - 、1 , 7 - 、1 , 6 , 9 - 、1 , 7 , 9 - および 1 , 6 , 7 , 1 2 位で置換されており、かつ 9 位のみでも置換される。この場合、ペリレン骨格はそれぞれハロゲン原子、特に臭素原子を 9 位に有している (WO-A-96/22331、EP-A-596292 および WO-A-97/22607 およびこの中に記載されている参考文献、ならびに Dyes and Pigments 16、19 ~ 25 ページ (1991))。EP-A-657 436 ならびに Liebigs Annalen 1995、1229 ~ 1244 ページには、さらに相応する N - 置換されたペリレン - 3 , 4 - ジカルボン酸イミドを四酸化二窒素でニトロ化し、続いて塩酸の存在下に金属鉄で還元することにより製造された N - (1 - ヘキシルヘプチル) - 9 - アミノペリレン - 3 , 4 - ジカルボン酸イミドが開示されている。しかし、この方法はイミドの窒素原子上に非置換のアルキル基を有するペリレン - 3 , 4 - ジカルボン酸イミドに限定されてしまい、かつ専ら精製が困難である異性体混合物 (1 - 異性体 ~ 9 - 異性体) が低い収率でしか得られない。相応する N - 置換された 4 - アミノナフタレン - 1 , 8 - ジカルボン酸イミドは、Yuki Gosei Kagaku Kyokaishi 12、5 0 4 ~ 5 0 8 ページ (1 9 5 6) から公知である (Chemical Abstracts 51: 8052a(1957) 参照のこと)。

【 0 0 0 8 】

EP-A-648817 には、可逆的に可溶化するためにそのイミドの窒素原子がカルバメート官能基に変換されたイミド基含有の蛍光染料が記載されており、このことは、染料を適用媒体中で溶解させ、かつ熱的に再びクリーブさせることができる。特に、その NH 官能基が相

10

20

30

40

50

応して反応する非置換のペリレン - 3, 4 - ジカルボン酸イミドも本明細書中で蛍光染料として挙げられている。可溶化は、イミドの窒素原子により行われるため、窒素原子上での特定の置換により染料が変性する可能性はない。さらに、染料の色相はアルコキシカルボニル保護基の熱による脱離の際に変化せず、従ってこの染料はサーモクロミックではない。

【0009】

本発明の課題は、特にそれぞれの適用媒体中に容易に組み込まれ、かつこの媒体に適合するだけでなく、サーモクロミックである有利な適用特性を有する染料を提供することに根底をなす。

【0010】

前記の課題は、冒頭に定義した式 I のリレン染料により達成されることが見いだされた。

【0011】

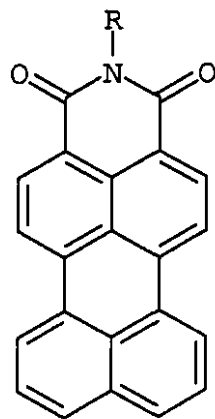
有利なリレン染料は、従属請求項に挙げられている。

【0012】

また、a) 一般式 I I a

【0013】

【化16】



IIa

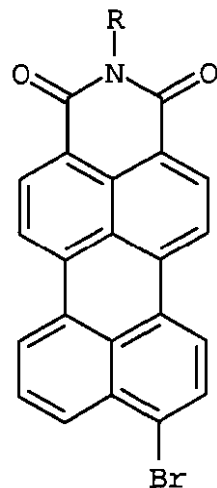
【0014】

のペリレン - 3, 4 - ジカルボン酸イミドを、脂肪族モノカルボン酸の存在下で元素の臭素でレジオ選択的にモノブロム化し、

b 1) 工程 a) で形成された一般式 I I I a

【0015】

【化17】



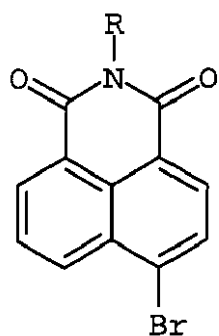
IIIa

【0016】

の 9 - プロモペリレン - 3 , 4 - ジカルボン酸イミドまたは公知の方法で、 4 - プロモナフタレン - 1 , 8 - 無水ジカルボン酸をイミド化することにより製造された一般式 III b

【 0 0 1 7 】

【 化 1 8 】



IIIb

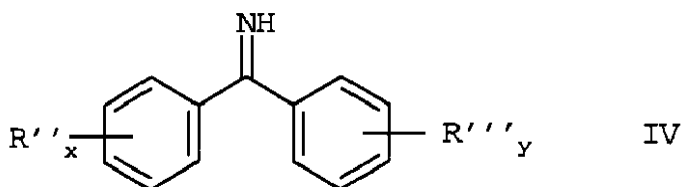
10

【 0 0 1 8 】

の 4 - プロモナフタレン - 1 , 8 - ジカルボン酸イミドを、アリール - N - カップリング反応において、非プロトン性有機溶剤、遷移金属触媒系および塩基の存在で一般式 IV

【 0 0 1 9 】

【 化 1 9 】



IV

20

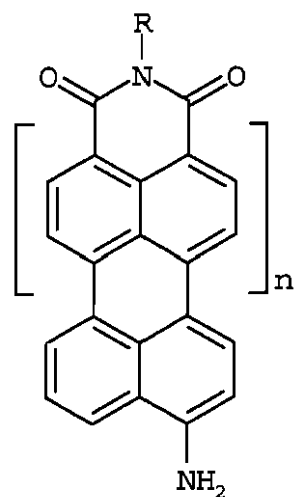
【 0 0 2 0 】

のベンゾフェノンイミン

(式中、 R'' 、 R''' は相互に独立に水素、 $C_1 \sim C_6$ - アルキルまたは $C_1 \sim C_6$ - アルコキシであり、かつ x 、 y は相互に独立に 1 ~ 3 の整数である) と反応させ、かつ b 2) 形成されたケチミンを酸および極性の非プロトン性溶剤の存在下で加水分解し、一般式 V

【 0 0 2 1 】

【 化 2 0 】



V

40

【 0 0 2 2 】

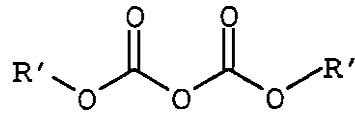
のアミノリレンジカルボン酸イミドにし、かつ

50

c) 引き続きこれを、極性の非プロトン性溶剤および塩基の存在下で一般式 V I

【 0 0 2 3 】

【 化 2 1 】



VI

【 0 0 2 4 】

のジカルボネートと反応させてリレン染料 I にする、請求項 1 に記載の式 I のリレン染料の製法も見いだされた。

10

【 0 0 2 5 】

さらに、プロモリレンジカルボン酸イミド I I I を非プロトン性有機溶剤、遷移金属触媒系およびアリアル - N カップリング反応中の塩基の存在下で、ベンゾフェノンイミン I V と反応させて相応するケチミンにし、引き続きこれを酸の存在および極性の非プロトン性溶剤の存在で加水分解することを特徴とするアミノリレンジカルボン酸イミド V の製法が見出された。

【 0 0 2 6 】

さらに、リレン染料 I のための中間体として冒頭に定義された式 V a の 9 - アミノペリレン - 3 , 4 - ジカルボン酸イミドが見いだされた。

【 0 0 2 7 】

さらにペリレン - 3 , 4 - ジカルボン酸イミド I I a と、元素の臭素とを非プロトン性モノカルボン酸と反応させることを含む、一般式 I I I a の 9 - プロモペリレン - 3 , 4 - ジカルボン酸イミドの製法が見いだされた。

20

【 0 0 2 8 】

とりわけ、高分子量の有機および無機材料を色付けするための一般式 I のリレン染料の使用が見いだされた。

【 0 0 2 9 】

式 I ~ V I 中に表される全てのアルキル基は、直鎖または分枝鎖のどちらであってもよい。アルキル基が置換されている場合には、これらは一般的に 1 個または 2 個の置換基を有する。置換された芳香族基は、一般的に前記の置換基を 3 個まで、有利には 1 または 2 個

30

【 0 0 3 0 】

好適な基 R、R'、R''、R'''、R¹、R² および R³ (およびそれらの置換基) の例を以下に詳説する :

メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、t - ブチル、ペンチル、イソペンチル、ネオペンチル、t - ペンチル、ヘキシル、2 - メチルペンチル、t - ペンチル、ヘキシル、2 - メチルペンチル、ヘプチル、1 - エチルペンチル、オクチル、2 - エチルヘキシル、イソオクチル、ノニル、イソノニル、デシル、イソデシル、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、イソトリデシル、テトラデシル、ペンタデシル、ヘキサデシル、ヘプタデシル、オクタデシル、ノナデシルおよびエイコシル (上記のイソオクチル、イソノニル、イソデシルおよびイソトリデシルは慣用名であり、かつオキソ合成の際に得られるアルコールから生じる) ;

40

2 - メトキシエチル、2 - エトキシエチル、2 - プロポキシエチル、2 - イソプロポキシエチル、2 - ブトキシエチル、2 - および 3 - メトキシプロピル、2 - および 3 - エトキシプロピル、2 - および 3 - プロポキシプロピル、2 - および 3 - ブトキシプロピル、2 - および 4 - メトキシブチル、2 - および 4 - エトキシブチル、2 - および 4 - プロポキシブチル、3 , 6 - ジオキサヘプチル、3 , 6 - ジオキサオクチル、4 , 8 - ジオキサノニル、3 , 7 - ジオキサオクチル、3 , 7 - ジオキサノニル、4 , 7 - ジオキサオクチル、4 , 7 - ジオキサノニル、2 - および 4 - ブトキシブチル、4 , 8 - ジオキサデシル、3 , 6 , 9 - トリオキサデシル、3 , 6 , 9 - トリオキサウンデシル、3 , 6 , 9 - トリ

50

オキサドデシル、3, 6, 9, 12 - テトラオキサトリデシルおよび3, 6, 9, 12 - テトラオキサテトラデシル;

2 - メチルチオエチル、2 - エチルチオエチル、2 - プロピルチオエチル、2 - イソプロピルチオエチル、2 - ブチルチオエチル、2 - および3 - メチルチオプロピル、2 - および3 - エチルチオプロピル、2 - および3 - プロピルチオプロピル、2 - および3 - ブチルチオプロピル、2 - および4 - メチルチオブチル、2 - および4 - エチルチオブチル、2 - および4 - プロピルチオブチル、3, 6 - ジチアヘブチル、3, 6 - ジチアオクチル、4, 8 - ジチアノニル、3, 7 - ジチアオクチル、3, 7 - ジチアノニル、4, 7 - ジチアオクチル、4, 7 - ジチアノニル、2 - および4 - ブチルチオブチル、4, 8 - ジチアデシル、3, 6, 9 - トリチアデシル、3, 6, 9 - トリチアウンデシル、3, 6, 9 - トリチアドデシル、3, 6, 9, 12 - テトラチアトリデシルおよび3, 6, 9, 12 - テトラチアテトラデシル;

2 - モノメチル - および2 - モノエチルアミノエチル、2 - ジメチルアミノエチル、2 - および3 - ジメチルアミノプロピル、3 - モノイソプロピルアミノプロピル、2 - および4 - モノプロピルアミノブチル、2 - および4 - ジメチルアミノブチル、6 - メチル - 3, 6 - ジアザヘブチル、3, 6 - ジメチル - 3, 6 - ジアザヘブチル、3, 6 - ジアザオクチル、3, 6 - ジメチル - 3, 6 - ジアザオクチル、9 - メチル - 3, 6, 9 - トリアザデシル、3, 6, 9 - トリメチル - 3, 6, 9 - トリアザウンデシル、12 - メチル - 3, 6, 9, 12 - テトラアザトリデシルおよび3, 6, 9, 12 - テトラメチル - 3, 6, 9, 12 - テトラアザトリデシル;

プロパン - 2 - オン - 1 - イル、ブタン - 3 - オン - 1 - イル、ブタン - 3 - オン - 2 - イルおよび2 - エチルペンタン - 3 - オン - 1 - イル;

2 - メチルスルホニルエチル、2 - エチルスルホニルエチル、2 - プロピルスルホニルエチル、2 - イソプロピルスルホニルエチル、2 - ブチルスルホニルエチル、2 - および3 - メチルスルホニルプロピル、2 - および3 - エチルスルホニルプロピル、2 - および3 - プロピルスルホニルプロピル、2 - および3 - ブチルスルホニルプロピル、2 - および4 - メチルスルホニルブチル、2 - および4 - エチルスルホニルブチル、2 - および4 - プロピルスルホニルブチルおよび4 - ブチルスルホニルブチル;

2 - シアノエチル、3 - シアノプロピル、2 - メチル - 3 - エチル - 3 - シアノプロピル、7 - シアノ - 7 - エチルヘブチルおよび4 - メチル - 7 - メチル - 7 - シアノヘブチル;

メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、イソブトキシ、s - ブトキシ、t - ブトキシ、ペントキシ、イソペントキシ、ネオペントキシ、t - ペントキシおよびヘキソキシ;

カルバモイル、メチルアミノカルボニル、エチルアミノカルボニル、プロピルアミノカルボニル、ブチルアミノカルボニル、ペンチルアミノカルボニル、ヘキシルアミノカルボニル、ヘブチルアミノカルボニル、オクチルアミノカルボニル、ノニルアミノカルボニル、デシルアミノカルボニルおよびフェニルアミノカルボニル;

ホルミルアミノ、アセチルアミノ、プロピオニルアミノおよびベンゾイルアミノ;

フェニルアゾ、2 - ナフチルアゾ、2 - ピリジルアゾおよび2 - ピリミジルアゾ;

シクロペンチル、2 - および3 - メチルシクロペンチル、2 - および3 - エチルシクロペンチル、シクロヘキシル、2 - 、3 - および4 - メチルシクロヘキシル、2 - 、3 - および4 - エチルシクロヘキシル、3 - および4 - プロピルシクロヘキシル、3 - および4 - イソプロピルシクロヘキシル、3 - および4 - ブチルシクロヘキシル、3 - および4 - s - ブチルシクロヘキシル、3 - および4 - t - ブチルシクロヘキシル、シクロヘブチル、2 - 、3 - および4 - メチルシクロヘブチル、2 - 、3 - および4 - エチルシクロヘブチル、3 - および4 - プロピルシクロヘブチル、3 - および4 - イソプロピルシクロヘブチル、3 - および4 - ブチルシクロヘブチル、3 - および4 - s - ブチルシクロヘブチル、3 - および4 - t - ブチルシクロヘブチル、シクロオクチル、2 - 、3 - 、4 - および5 - メチルシクロオクチル、2 - 、3 - 、4 - および5 - エチルシクロオクチル、3 - 、4

10

20

30

40

50

- および 5 - プロピルシクロオクチル、2 - ジオキサニル、4 - モルホリニル、2 - および 3 - テトラヒドロフリル、1 - 、2 - および 3 - ピロリジニルおよび 1 - 、2 - 、3 - および 4 - ペリジル；

フェニル、2 - ナフチル、2 - および 3 - ピリル、2 - 、3 - および 4 - ピリジル、2 - 、4 - および 5 - ピリミジル、3 - 、4 - および 5 - ピラゾリル、2 - 、4 - および 5 - イミダゾリル、2 - 、4 - および 5 - チアゾリル、3 - (1 , 2 , 4 - トリアジル)、2 - (1 , 3 , 5 - トリアジル)、6 - キナルジル、3 - 、5 - 、6 - および 8 - キノリニル、2 - ベンゾオキサゾリル、2 - ベンゾチアゾリル、5 - ベンゾチアジアゾリル、2 - および 5 - ベンズイミダゾリルおよび 1 - および 5 - イソキノリル；

2 - 、3 - および 4 - メチルフェニル、2 , 4 - 、3 , 5 - および 2 , 6 - ジメチルフェニル、2 , 4 , 6 - トリメチルフェニル、2 - 、3 - および 4 - エチルフェニル、2 , 4 - 、3 , 5 - および 2 , 6 - ジエチルフェニル、2 , 4 , 6 - トリエチルフェニル、2 - 、3 - および 4 - プロピルフェニル、2 , 4 - 、3 , 5 - および 2 , 6 - ジプロピルフェニル、2 , 4 , 6 - トリプロピルフェニル、2 - 、3 - および 4 - イソプロピルフェニル、2 , 4 - 、3 , 5 - および 2 , 6 - ジイソプロピルフェニル、2 , 4 , 6 - トリイソプロピルフェニル、2 - 、3 - および 4 - ブチルフェニル、2 , 4 - 、3 , 5 - および 2 , 6 - ジブチルフェニル、2 , 4 , 6 - トリブチルフェニル、2 - 、3 - および 4 - イソブチルフェニル、2 , 4 - 、3 , 5 - および 2 , 6 - ジイソブチルフェニル、2 , 4 , 6 - トリイソブチルフェニル、2 - 、3 - および 4 - s - ブチルフェニル、2 , 4 - 、3 , 5 - および 2 , 6 - ジ - s - ブチルフェニルおよび 2 , 4 , 6 - トリ - s - ブチルフェニル；2 - 、3 - および 4 - メトキシフェニル、2 , 4 - 、3 , 5 - および 2 , 6 - ジメトキシフェニル、2 , 4 , 6 - トリメトキシフェニル、2 , 3 - および 4 - エトキシフェニル、2 , 4 - 、3 , 5 - および 2 , 6 - ジエトキシフェニル、2 , 4 , 6 - トリエトキシフェニル、2 , 3 - および 4 - プロポキシフェニル、2 , 4 - 、3 , 5 - および 2 , 6 - ジプロポキシフェニル、2 , 3 - および 4 - イソプロポキシフェニル、2 , 4 - 、3 , 5 - および 2 , 6 - ジイソプロポキシフェニルおよび 2 , 3 - および 4 - ブトキシフェニル；2 - 、3 - および 4 - シアノフェニル；3 - および 4 - カルボキシアミドフェニル、3 - および 4 - N - メチルカルボキサミドフェニル；3 - および 4 - アセチルアミノフェニル、3 - および 4 - プロピオニルアミノフェニルおよび 3 - および 4 - ブチリルアミノフェニル；3 - および 4 - N - フェニルアミノフェニル、3 - および 4 - N - (o - トリル) アミノフェニル、3 - および 4 - N - (m - トリル) アミノフェニルおよび 3 - および 4 - N - (p - トリル) アミノフェニル；

3 - および 4 - (2 - ピリジル) アミノフェニル、3 - および 4 - (3 - ピリジル) アミノフェニル、3 - および 4 - (4 - ピリジル) アミノフェニル、3 - および 4 - (2 - ピリミジル) アミノフェニルおよび 4 - (4 - ピリミジル) アミノフェニル；

4 - フェニルアゾフェニル、4 - (1 - ナフチルアゾ) フェニル、4 - (2 - ナフチルアゾ) フェニル、4 - (4 - ナフチルアゾ) フェニル、4 - (2 - ピリジルアゾ) フェニル、4 - (3 - ピリジルアゾ) フェニル、4 - (4 - ピリジルアゾ) フェニル、4 - (4 - ピリミジルアゾ) フェニルおよび 4 - (5 - ピリミジルアゾ) フェニル；

リレン染料 I の製造は、工程 a) でペリレン - 3 , 4 - ジカルボン酸イミド I I a をレジオ選択的にモノブロムにし、工程 b 1) で形成された 9 - ブロモペリレン - 3 , 4 - ジカルボキサミド I I I a、または公知の方法で 4 - ブロモナフタレン - 1 , 8 - 無水ジカルボン酸をイミド化することにより得られる相応する 4 - ブロモナフタレン - 1 , 8 - ジカルボン酸イミド I I I b をベンゾフェノンイミン I V と反応させてケチミンにし、工程 b 2) で、ケチミンを酸性条件下で加水分解し、アミノリレンジカルボン酸イミド V にし、これを引き続き工程 c) でジカルボネート V I と反応させ、リレン染料 I にする本発明による多工程法により有利に行われる。

【 0 0 3 1 】

元素の臭素を用いて 9 位でペリレン - 3 , 4 - ジカルボン酸イミド I I a をブロム化する本発明による方法の工程 a) は、溶剤としての脂肪族モノカルボン酸の存在で、場合によ

10

20

30

40

50

り触媒としてのヨウ素の存在で行われる。

【0032】

特に、この場合に好適なのはC₁ ~ C₄ - カルボン酸、例えば、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸およびこれらの混合物である。

【0033】

一般的に(I I a) 1 kgあたりカルボン酸5 ~ 30 kg、有利には15 ~ 25 kgが使用される。

【0034】

一般的に、ハロゲン化触媒の存在は必ずしも必要ではない。しかし、ブロム化反応を促進する場合(約1.5 ~ 2倍だけ)には、元素のヨウ素を有利には、(I I a)に対して1 ~ 5 mol%の量で添加するのがよい。

10

【0035】

臭素対(I I a)のモル比は、一般的には約1 : 1 ~ 5 : 1、有利には3 : 1 ~ 4 : 1である。

【0036】

反応温度は、一般的には0 ~ 50、有利には15 ~ 40である。

【0037】

ペリレン-3, 4-ジカルボン酸イミドI I aの反応性に応じて、かつヨウ素の存在または不在に応じて、ブロム化は一般的には2 ~ 12時間で完了する。

【0038】

20

工程a)での有利な工業的方法は以下のように進行する：

ペリレン-3, 4-ジカルボン酸イミド(I I a)およびモノカルボン酸を予め装入し、この混合物を15 ~ 30分間攪拌しながら所望の反応温度に調整し、場合により触媒、引き続き5 ~ 10分間で所望の臭素量を添加し、かつ該混合物を光の遮断下に反応温度で2 ~ 12時間攪拌する。過剰の臭素を強力な窒素流で除去した後に、反応混合物をほぼ同量の脂肪族アルコール、例えば、メタノール中に移し、1晩攪拌し、この析出生成物を濾別し、有利には同じアルコールで洗浄し、かつこれを真空下で約120で乾燥させる。

【0039】

通常は、工程a)で得られる9-ブromoペリレン-3, 4-ジカルボン酸イミドI I I aは、すでに高い含有量(> 98%)であるので、直接に次の反応に使用することができる。

30

【0040】

本発明による方法の工程b1)では、9-ブromo-ペリレン-3, 4-ジカルボン酸イミドまたはDyes and Pigments 22, 191-198ページ(1993)に記載されている方法と同様に得られる相応する4-ブromo-ナフタレン-を、アリール-N-カップリング反応において非プロトン性有機溶剤、遷移金属触媒系および塩基の存在で、ベンゾフェノンイミンIVと反応させてケチミンにし、これを引き続き工程b2)で極性の非プロトン性溶剤の存在および酸の存在で加水分解してアミノリレンジカルボン酸イミドVにする。

【0041】

工程b1)中でのケチミン形成のためのベンゾフェノンイミンIVとしては、特に、ベンゾフェノンイミン、4, 4'-ジメチル-および4, 4'-ジエチルベンゾフェノンイミン、2, 2', 4, 4'-テトラメチルベンゾフェノンイミンおよび4, 4'-ジメトキシ-および4, 4'-ジエトキシベンゾフェノンイミンが好適であり、その際、ベンゾフェノンイミン自体が有利である。

40

【0042】

一般的には、(I I I a)または(I I I b) 1モル当たり(IV) 1 ~ 4モル、有利には1.5 ~ 2.5モルが使用される。

【0043】

非プロトン性有機溶剤としては、無水で不活性の芳香族溶剤、例えば、ベンゼンおよびそのアルキル化生成物、例えば、トルエンおよびo-, m-, およびp-キシレン、および

50

これらの化合物の混合物が工程 b 1) で特に好適である。

【 0 0 4 4 】

溶剤の量は、一般的には (I I I a) または (I I I b) 1 k g あたり 3 0 ~ 2 0 0 k g 、有利には 8 0 ~ 1 5 0 k g である。

【 0 0 4 5 】

遷移金属触媒としては、特に、パラジウム化合物が好適であり、その際、パラジウム (0) - およびパラジウム (I I) - 複合体、例えば、トリス (ジベンジリデンアセトン) ジパラジウム (0) 、ジクロロ [1 , 1 ' - ビス (ジフェニルホスフィノ) フェロセン] パラジウム (I I) およびジクロロ (1 , 5 - シクロ - オクタジエン) パラジウム (I I) 、および酢酸パラジウム (I I) を有利な例として挙げる事ができる。

10

【 0 0 4 6 】

通常は、遷移金属触媒は (I I I a) または (I I I b) に対して 0 . 5 ~ 5 m o l % 、有利には 1 ~ 3 m o l % の量で使用される。

【 0 0 4 7 】

有利には、付加的に助触媒をホスフィンベースに使用することができる。これらの助触媒に有利な例は、二座のホスフィンリガンド、例えば、ラセミ体の 2 , 2 ' - ビス (ジフェニルホスフィノ) - 1 , 1 ' - ビナフチル、1 , 1 ' - ビス (ジフェニルホスフィノ) フェロセン、1 , 1 ' - ビス (ジ - o - トリルホスフィノ) フェロセン、1 , 1 ' - ビス (ジ - p - メトキシ - フェニルホスフィノ) フェロセンおよび 2 , 2 ' - ビス (ジ - o - トリルホスフィノ) ジフェニルエーテルであり、1 座のホスフィンリガンドとしてはたらくホスフィン、例えば、トリ - o - トリルホスフィン、トリ - t - ブチルホスフィンおよびトリフェニルホスフィンである。

20

【 0 0 4 8 】

好適な助触媒の量は、遷移金属触媒に対して通常は 1 ~ 5 m o l % 、有利には 1 ~ 3 m o l % である。

【 0 0 4 9 】

塩基としては、特にアルカリ金属アミド、とりわけアルカリ金属ジ (C ₃ ~ C ₆ - アルキル) アミド、およびアルカリ金属アルコラート、特に二価および三価の脂肪族 (C ₃ ~ C ₆ -) アルコールのアルカリ金属塩が好適である。これらの塩基に有利な例は、次のものである：リチウムジイソプロピルアミド、ナトリウムジイソプロピルアミドおよびカリウムジイソプロピルアミドならびにリチウムイソプロパノラート、ナトリウムイソプロパノラート、カリウムイソプロパノラート、リチウム - t - ブタノラート、ナトリウム - t - ブタノラートおよびカリウム - t - ブタノラートであり、その際、ナトリウム - t - ブタノラートおよびカリウム - t - ブタノラートは特に有利である。

30

【 0 0 5 0 】

一般的には、ベンゾフェノンイミン I V に等モル量の塩基が使用される。

【 0 0 5 1 】

反応温度は通常 5 0 ~ 1 2 0 、有利には 7 0 ~ 1 0 0 である。

【 0 0 5 2 】

反応時間は、ブロム化されたりレンジカルボン酸イミド I I I a または I I I b の反応性および使用された触媒量に応じて、一般的には 6 ~ 2 0 時間である。

40

【 0 0 5 3 】

工程 b 1) での有利な工業的方法は以下のように進行する：

溶剤、触媒および助触媒を保護ガス雰囲気中に予め装入し、攪拌しながら連続的にプロモリエンカルボン酸イミド I I I a または I I I b 、ベンゾフェノンイミン I V および塩基を添加し、かつ保護ガス下に所望の反応温度まで 6 ~ 2 0 時間加熱する。室温まで冷却した後、反応混合物から固体成分を濾別し、かつ溶剤を減圧下に留去する。

【 0 0 5 4 】

このように製造されたケチミンの純度は、加工するために一般的には十分である。場合により、この粗生成物をクロロホルムまたは塩化メチレンおよび石油エーテルから成る混合

50

物から析出させるか、または溶離液としてクロロホルムを用いてシリカゲルにおけるカラムクロマトグラフィーにより精製される。

【0055】

工程b2)中のケチミンの加水分解は、極性の非プロトン性溶剤の存在で行う。有利な溶剤は、脂肪族エーテルであり、非環式エーテル、例えば、特にジ(C₂~C₄-アルキル)エーテルおよびC₂~C₃-アルキレングリコール-ジ-C₁~C₂-アルキルエーテル、および環式エーテルが好適である。次に特に有利なエーテルの例を挙げる：ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ブチルエーテル、エチレングリコールジメチル-およびエチレングリコールジエチルエーテル、テトラヒドロフランおよびジオキサン。

【0056】

通常、ケチミン1kgあたり溶剤50~300kg、有利には70~200kgが使用される。

【0057】

加水分解のために、無機酸、例えば、塩酸、硫酸、リン酸および硝酸を使用するのが有利である。

【0058】

通常、ケチミン1kgあたり2~4N水溶液3~6kgが使用される。

【0059】

反応温度は一般的には10~50、有利には20~35である。

【0060】

加水分解は通常は0.5~2時間で完了する。

【0061】

工程b2)での有利な工業的方法は以下のように進行する：

ケチミンを攪拌しながら溶剤中に溶解し、この混合物を所望の温度にし、水性酸を得て、かつこの温度で0.5~2時間攪拌する。引き続き残存する酸を濃水性アンモニアを用いて中和し、かつ溶剤を真空中で留去する。

【0062】

反応生成物をさらに加工するために次のような方法が可能である：

残留物を過剰の希釈水性塩基（例えば、アンモニア水）中に懸濁させ、かつ濾別し、濾過材料を場合により30~50倍量の高温水性塩基（水性アンモニアのほぼ半分の濃度）中で数回攪拌し、新たに濾過し、水で中和されるまで洗浄し、かつ真空中、100で乾燥させる。ベンゾフェノンと有機不純物を除去するために、乾燥させた粗生成物を引き続き石油エーテルで抽出する。

【0063】

本発明による方法の工程c)でのリレン染料Iにするアミノリレンカルボン酸イミドVとジカルボネートVIとの反応は、極性の非プロトン性溶剤の存在で塩基性触媒を用いて実施される。

【0064】

特に有利なジカルボネートVIは、ジアルキルカーボネート、特にジ-(C₂~C₈-アルキル)ジカルボネート、例えば、ジエチル-、ジプロピル-、ジイソプロピル-、ジ-n-ブチル-、ジ-s-ブチル-、ジ-t-ブチル-、ジ-t-ペンチル-およびビス(2-エチルヘキシル)ジカルボネート、ジシクロアルキルジカルボネート、特にジ-(C₅~C₈-シクロアルキル)ジカルボネート、例えば、ジシクロペンチル-、ジシクロヘキシル-およびジシクロヘブチルジカルボネート、ジシクロアルキルアルキルジカルボネート、例えば、ビス(1-および2-シクロヘキシルエチル)-およびビス(1-、2-および3-シクロヘキシルプロピル)ジカルボネート、ジアラキルジカルボネート、特にジフェニル-C₁~C₄-アルキルジカルボネート、例えば、ジベンジル-、ビス(1-および2-フェニルエチル)-およびビス(1-、2-および3-フェニルプロピル)ジカルボネート、およびジフェニルジシクロアルキル-C₁~C₄-アルキルジカルボネート、例えばビス(1-および2-シクロヘキシル-2-フェニル)-、ビス(1-、2-

10

20

30

40

50

および 3 - シクロヘキシル - 2 - フェニル) - およびビス (1 - 、 2 - および 3 - シクロヘキシル - 3 - フェニル) ジカルボネートである。

【 0 0 6 5 】

通常、 (V) 1 m o l モルあたり 2 ~ 5 m o l 、有利には 3 ~ 4 m o l が使用される。

【 0 0 6 6 】

極性の非プロトン性溶剤としては、工程 b 2) で挙げられたエーテルが好適であり、これは有利には無水 (乾燥) された形で使用される。

【 0 0 6 7 】

溶剤の量は一般的には (V) 1 k g あたり 5 0 ~ 3 0 0 k g 、有利には 8 0 ~ 2 0 0 k g である。

10

【 0 0 6 8 】

塩基としては、窒素ベースが特に有利であり、特に第 3 脂肪族アミン、有利にはトリ - (C ₁ ~ C ₄ - アルキル) アミンが好適であり、そのアルキル基は同一または異なってもよく、かつこれは有利にはジアルキルアミノ置換ピリジンと組合わされて使用される。 4 : 1 ~ 1 : 1 、特に約 2 : 1 のモル比でのトリ - (C ₂ ~ C ₄ - アルキル) アミン、例えば、トリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミンおよびトリブチルアミンと、 4 - (N , N - ジメチルアミノ) ピリジンとの組合せが特に有利である。

【 0 0 6 9 】

一般的には、 (V I) に対して塩基 5 ~ 2 0 m o l % 、有利には約 1 0 m o l % 使用される。反応温度は、一般的には 2 0 ~ 7 0 、有利には 3 5 ~ 5 0 である。

20

【 0 0 7 0 】

反応時間は、一般的には 2 ~ 1 2 時間である。

【 0 0 7 1 】

有利な工程 c) の工業的方法は次のように進行する :

溶剤、アミノリレンカルボン酸イミド V と塩基を保護ガス下に予め装入し、ジカルボネート V I を添加し、かつ該混合物を保護ガス下に所望の反応温度で 2 ~ 1 2 時間攪拌する。リレン染料 I を後処理するために、引き続き溶剤約 7 0 ~ 8 0 体積 % を真空中で留去し、 2 ~ 4 倍量の脂肪族アルコール、例えばエタノールをゆっくり添加し、かつリレン染料 I の析出を 3 ~ 6 に冷却することにより完全にし、かつ染料 I を濾別し真空、 1 0 0 で乾燥させる。

30

【 0 0 7 2 】

得られたリレン染料 I の純度は、一般的には > 9 7 % であり、かつ使用するためには一般的に十分である。特定の要求のために、ハロゲン化炭化水素、例えば、塩化メチレンまたはクロロホルム、または芳香族溶剤、例えば、ベンゼン、トルエンまたはキシレンからの再結晶により、またはクロロホルムを溶離液として使用するシリカゲルにおけるカラムクロマトグラフィーにより、純度を高めることもできる。

【 0 0 7 3 】

本発明の方法は、リレン染料 I および経済的に有利な方法でそれらの中間体の製造が可能となる。

【 0 0 7 4 】

個々の方法工程中で得られる生成物の純度は、さらなる精製をせずに一般的に > 9 5 % であり、かつ全ての方法工程の収率は、使用されたペリレンジカルボン酸イミド誘導体に対して一般的に > 6 0 % であり、ナフタレンジカルボン酸イミド誘導体に対して > 4 0 % である。

40

【 0 0 7 5 】

本発明によるリレン染料 I は、高分子量の有機および無機材料、例えばプラスチック、特に熱可塑性樹脂、塗料および印刷インクならびに酸化層系の均質な色付けに好適である。

【 0 0 7 6 】

本発明によるリレン染料 I の特に有利な特性は、そのサーモクロミズム、すなわち、原色 (primary color) A を有する分子種から第二色 (secondary color) B を有する構造的に

50

異なる種類への染料の不可逆変換である。サーモクロミズムの効果は、色付け材料をリレン染料Iの熱変換温度よりも上の温度まで加熱することにより導かれる。色付け材料の原色および/または第二色は、さらに簡単な方法で本発明のリレン染料Iを、相互におよび/または通常の顔料および染料との混合物の形で使用することにより変化させることができる。

【0077】

本発明によるリレン染料Iのサーモクロミズムは、さらにレーザーマーキング可能かつレーザー書込み可能な色付けの形成において有利に利用できる。置換基R'の適切な選択により、リレン染料Iの変換温度を特にこの使用目的に調節できるが、このことは期待できないものであった。従って、本発明によるリレン染料I(式中、R'は第1または第2アルキルまたはアラキルである)の変換温度は、一般的に280を上回る。これらのリレン染料Iは、原色を変化させることなく、通常の方法(例えば、押出成形または射出成形による)で従来の熱可塑性樹脂(例えば、ポリスチレン、ポリ(アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン)、ポリ(スチレン-アクリロニトリル)、ポリカルボネートまたはポリメチルメタクリレート)に組み込むことができ、かつ工業的レーザーマーキングまたは工業的レーザー書込みに使用できる。

10

【0078】

レーザーマーキング可能またはレーザー書込み可能な色付けを形成するために、本発明によるリレン染料I(または相互の混合物および他の着色剤との混合物)と、特に、サーモクロミック変換に必要な熱エネルギーを入射(N)IRレーザーエネルギーに変換する可視領域で中程度または弱い固有色を有する1種以上の透明または半透明の有機または無機(N)IR吸収体とを組合わせて使用される。

20

【0079】

このために、通常の市販のN(IR)吸収体、例えば、メチン、アザメチン、遷移金属ジチオレン、スクエア酸誘導体、フタロシアニン、ナフタロシアニン、アミジニウム塩およびイミニウム塩ならびに特にクォーターリレン(quarterylene)誘導体クラスからのものを使用できる。半導体レーザーと一緒に使用するために、特に有利には780~850nmで吸収極大を有する吸収体を挙げることができ、かつ常用のNd-YAGレーザーと一緒に使用するために、特に有利には約1064nmで吸収極大を有する吸収体を挙げる事ができ、それぞれの場合、吸収極大で少なくとも50のグラム吸収率を有する。

30

【0080】

実施例

A) 本発明による式Iのリレン染料の製造

a) 式IIIIaの9-プロモペリレン-3,4-カルボン酸イミドの製造

例1~4

ペリレン-3,4-ジカルボン酸イミドIIIIa \times $\frac{1}{2}$ グラム(0.1 mol)を氷酢酸 $\frac{1}{2}$ リットル中に懸濁させた。ヨウ素1g(4 mol)と臭素64g(0.4 mol)を添加した後に、混合物をT₁でt₁時間、光の排除下に攪拌した。

【0081】

引き続きこの反応混合物を強力な窒素流を通すことにより、過剰の臭素から取り除き、次にメタノール1リットルで希釈し、かつ室温で一晩攪拌した。

40

【0082】

析出した生成物を濾別し、中和状態まではじめにメタノール1.5リットルで、次に水で洗浄し、かつ真空中120で乾燥させた。

【0083】

この実験ならびにそれらの結果に対するその他の詳細は、表1にまとめられている。

【0084】

【表1】

表 1

例	x ₁ [g]	ペリレン-3, 4-ジカルボキシミド IIa	a ₁ [l]	t ₁ [h]	T ₁ [°C]	収率 [g] / [%]	外見	融点 [°C]
1	48.8	N-ドデシルペリレン-3, 4-ジカルボキシミド	1	4.5	25	52.3 / 92	赤, 非晶質	231
2	41.4	N-シクロヘキシルペリレン-3, 4-ジカルボキシミド	0.8	4.5	25	46.8 / 97	赤-橙色, 非晶質	254
3	48.1	N-(2,6-ジイソプロピルフェニル)ペリレン-3, 4-ジカルボキシミド	1	4.5	25	52.0 / 93	橙色, 微晶質	>350
4	43.5	N-(4-メトキシフェニル)ペリレン-3, 4-ジカルボキシミド	1	5	30	45.6 / 90	赤-橙色, 微晶質	>350

【 0 0 8 5 】

例 1 の分析データ :

9 - プロモ - N - ドデシルペリレン - 3 , 4 - ジカルボン酸イミド :

元素分析 (質量 % 計算値 / 実測値) :

C: 71.8/71.6; H: 6.0/6.0; N: 2.5/2.4; O: 5.6/5.7; Br: 14.0/14.2;

Mass (FD, 8kV): m/e = 569.2 (M⁺, 100%);¹H-NMR (500 MHz, C₂D₂Cl₄, 135 °C): δ = 8.5-8.6 (m, 2H), 8.3-8.5 (m, 4H), 8.15 (d, 1H), 7.90 (d, 1H), 7.71 (t, 1H), 4.23 (t, 2H), 1.84 (m, 2H), 1.48 (m, 2H), 1.35 (bs, 16H), 0.94 (t, 3H) ppm;IR (KBr): ν = 1694 (s, C=O), 1651 (s, C=O) cm⁻¹ ;UV/VIS (CHCl₃): λ_{max} (ε) = 480 (34689), 504 (32084) nm。

10

20

30

40

50

【 0 0 8 6 】

例 2 の分析データ :

9 - プロモ - N - シクロヘキシルペリレン - 3 , 4 - ジカルボン酸イミド :

元素分析 (質量% 計算値 / 実測値) :

C: 69.7/69.6; H: 4.2/4.2; N: 2.9/2.9; O: 6.6/6.6; Br: 16.6/16.7;

Mass (FD, 8kV): m/e = 483.1 (M⁺, 100%);

IR (KBr): n = 1692 (s, C=O), 1652 (s, C=O) cm⁻¹;

UV/VIS (CHCl₃): max () = 482 (35807), 505 (33991) nm.

【 0 0 8 7 】

例 3 の分析データ :

9 - プロモ - N - (2 , 6 - ジイソプロピルフェニル) ペリレン - 3 , 4 - ジカルボン酸イミド :

元素分析 (質量% 計算値 / 実測値) :

C: 72.9/73.0; H: 4.7/4.7; N: 2.5/2.5; O: 5.7/5.8; Br: 14.3/14.1;

Mass (FD, 8kV): m/e = 561.1 (M⁺, 100%);

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): = 8.64 (d, 1H), 8.62 (d, 1H), 8.45 (d, 1H), 8.42 (d, 1H), 8.37 (d, 1H), 8.27 (d, 1H), 8.20 (d, 1H), 7.87 (d, 1H), 7.69 (t, 1H), 7.47 (dd, 1H), 7.33 (d, 2H), 2.77 (m, 2H), 1.18 (d, 12H) ppm;

IR (KBr): n = 1695 (s, C=O), 1653 (s, C=O) cm⁻¹;

UV/VIS (CHCl₃): max () = 484 (34762), 509 (35319) nm.

【 0 0 8 8 】

例 4 の分析データ :

9 - プロモ - N - (4 - メトキシフェニル) ペリレン - 3 , 4 - ジカルボン酸イミド :

元素分析 (質量% 計算値 / 実測値) :

C: 68.8/68.9; H: 3.2/3.2; N: 2.8/2.8; O: 9.5/9.6; Br: 15.8/15.6;

Mass (FD, 8kV): m/e = 507 (M⁺, 100%);

IR (KBr): n = 1698 (s, C=O), 1651 (s, C=O) cm⁻¹;

UV/VIS (CHCl₃): max () = 486 (36103), 510 (36888) nm.

【 0 0 8 9 】

b) 式 V のアミノリレンジカルボン酸イミドの製造

例 5 ~ 2 0

部分工程 I : ケチミンの製造

例 5 ~ 1 2 :

保護ガス下に攪拌された無水トルエン a₂ リットル中の遷移金属触媒であるトリス (ベンジリデンアセトン) ジパラジウム (0) K mmol および助触媒である 2 , 2 ' - ビス (ジフェニルホスフィノ) - 1 , 1 ' - ビナフチル (Racemat) c μmol の溶液を、モノプロモリレンジカルボン酸イミド III x₂ グラム (1 8 mmol)、ベンゾフェノンイミン 6 . 5 2 グラム (3 6 mmol) およびナトリウム - t - ブタノラート 3 . 4 6 グラムを添加した後に、T₂ まで t₂ 時間加熱した。

【 0 0 9 0 】

室温に冷却した後に、不溶性の成分を濾別し、かつ溶剤を減圧力下に留去し、できるだけ僅かなクロロホルム中に粗生成物をゆるやかに加熱しながら溶解した。濾過後、生成物に 1 0 倍量の石油エーテル (沸点範囲 6 0 ~ 9 0) を注意して添加することにより再結晶させ、濾別し、かつ真空中 1 0 0 で乾燥させた。

【 0 0 9 1 】

この実験ならびにそれらの結果に対するその他の詳細は、表 2 にまとめられている。

【 0 0 9 2 】

【表 2】

10

20

30

40

表2

例	x ₂ [g]	プロモリレンジ カルボキシミド III	k [mmol]	c [μmol]	a ₂ [l]	t ₂ [h]	T ₂ [°C]	収率 [g] / [%]	外見	融点 [°C]
5	8.0	4-プロモ-N-ドデシル- ナフタレン-1,8- ジカルボキシミド	0.24	3.0	0.8	12	70	8.8 / 90	淡黄色, 非晶質	277
6	6.45	4-プロモ-N-シクロヘキシル- ナフタレン-1,8- ジカルボキシミド	0.24	3.0	0.8	12	70	7.8 / 95	黄色, 非晶質	259
7	7.85	4-プロモ-N-(2,6-ジイソプロピル- フェニル)-ナフタレン-1,8- ジカルボキシミド	0.24	3.75	1	15	80	9.1 / 94	黄色, 微晶質	292
8	6.9	4-プロモ-N-(4-メトキシ- フェニル)-ナフタレン-1,8- ジカルボキシミド	0.24	3.75	1	15	80	7.9 / 91	黄色, 結晶質	>300
9	10.2	例 1 からのイミド	0.24	3.75	1.5	15	80	11.1 / 92	紫色, 微晶質	262
10	8.7	例 2 からのイミド	0.24	3.75	1.2	15	80	10.3 / 98	紫色, 非晶質	248
11	10.0	例 3 からのイミド	0.24	3.75	1.5	15	80	11.3 / 95	暗紫, 結晶質	230
12	9.1	例 4 からのイミド	0.24	4.5	1.4	15	80	10.1 / 93	暗紫, 結晶質	>300

【0093】

例5の分析データ:

4-(ジフェニルメチレンイミノ)-N-ドデシルナフタレン-1,8-ジカルボン酸イミド:

元素分析(質量% 計算値/実測値):

C: 81.6/81.8; H: 7.4/7.3; N: 5.1/5.1; O: 5.9/5.8;

Mass (FD, 8kV): m/e = 544.2 (M⁺, 100%).

【0094】

例6の分析データ:

4-(ジフェニルメチレンイミノ)-N-シクロヘキシルナフタレン-1,8-ジカルボン酸イミド:

10

20

30

40

50

元素分析 (質量% 計算値 / 実測値) :

C: 81.2/81.1; H: 5.7/5.7; N: 6.1/6.1; O: 7.0/7.1;

Mass (FD, 8kV): m/e = 458.2 (M^+ , 100 %).

【 0 0 9 5 】

例 7 の分析データ :

4 - (ジフェニルメチレンイミノ) - N - (2, 6 - ジイソプロピルフェニル) - ナフタレン - 1, 8 - ジカルボン酸イミド :

元素分析 (質量% 計算値 / 実測値) :

C: 82.8/82.6; H: 6.0/6.1; N: 5.2/5.2; O: 6.0/6.1; Mass (FD, 8kV): m/e = 536.2 (M^+ , 100 %); $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 120 °C): δ = 8.57 (d, 1H), 8.40 (d, 1H), 8.30 (d, 1H), 7.68 (dd, 1H), 7.50 (m, 4H), 7.36 (m, 7H), 7.23 (d, 2H), 6.75 (d, 1H), 2.70 (m, 2H), 1.11 (d, 12H) ppm; IR (KBr): ν = 1774 (s, C=O), 1735 (s, C=O) cm^{-1} ; UV/VIS (CHCl_3): λ_{max} () = 389 (19640) nm.

10

【 0 0 9 6 】

例 8 の分析データ :

4 - (ジフェニルメチレンイミノ) - N - (4 - メトキシフェニル) ナフタレン - 1, 8 - ジカルボン酸イミド :

元素分析 (質量% 計算値 / 実測値) : C: 79.65/79.8; H: 4.6/4.6; N: 5.8/5.7; O: 9.95/9.9; Mass (FD, 8kV): m/e = 482.2 (M^+ , 100 %).

【 0 0 9 7 】

例 9 の分析データ :

9 - (ジフェニルメチレンイミノ) - N - ドデシルペリレン - 3, 4 - ジカルボン酸イミド :

元素分析 (質量% 計算値 / 実測値) :

C: 84.4/84.2; H: 6.6/6.7; N: 4.2/4.2; O: 4.8/4.9;

Mass (FD, 8kV): m/e = 668,3 (M^+ , 100 %).

【 0 0 9 8 】

例 10 の分析データ :

9 - (ジフェニルメチレンイミノ) - N - シクロヘキシルペリレン - 3, 4 - ジカルボン酸イミド :

元素分析 (質量% 計算値 / 実測値) : C: 84.5/84.1; H: 5.2/5.3; N: 4.8/4.9; O: 5.5/5.7; Mass (FD, 8kV): m/e = 582.2 (M^+ , 100 %).

【 0 0 9 9 】

例 11 の分析データ :

9 - (ジフェニルメチレンイミノ) - N - (2, 6 - ジイソプロピルフェニル) ペリレン - 3, 4 - ジカルボン酸イミド :

元素分析 (質量% 計算値 / 実測値) : C: 85.4/85.1; H: 5.5/5.6; N: 4.25/4.2; O: 4.85/5.0; Mass (FD, 8kV): m/e = 660.3 (M^+ , 100 %); $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 140 °C): δ = 8.63 (d, 1H), 8.57 (d, 1H), 8.50 (d, 1H), 8.44 (d, 1H), 8.26 (d, 1H), 8.22 (d, 1H), 8.20 (d, 1H), 7.66 (dd, 1H), 7.59 (m, 4H), 7.46 (t, 1H), 7.43 (m, 6H), 7.32 (d, 2H), 6.72 (d, 1H), 2.81 (m, 2H), 1.22 (d, 12H) ppm; IR (KBr): ν = 1696 (s, C=O), 1657 (s, C=O) cm^{-1} ;

40

UV/VIS (NMP): λ_{max} () = 535 (40480) nm.

【 0 1 0 0 】

例 12 の分析データ :

9 - (ジフェニルメチレンイミノ) - N - (4 - メトキシフェニル) ペリレン - 3, 4 - ジカルボン酸イミド :

元素分析 (質量% 計算値 / 実測値) : C: 83.15/83.0; H: 4.3/4.3; N: 4.2/4.2; O: 4.8/4.9; Mass (FD, 8kV): m/e = 606.2 (M^+ , 100 %).

【 0 1 0 1 】

50

部分工程 I I : アミノリレンジカルボン酸イミド V へのケチミンの加水分解

例 1 3 ~ 2 0

テトラヒドロフラン a₃ リットル中の例 5 ~ 1 2 からのケチミン 1 0 g (x₃ mmol) の溶液を 2 モル塩酸溶液 5 0 m l を添加した後に T₃ で t₃ 時間撹拌した。

【 0 1 0 2 】

反応混合物を濃アンモニアを使用して中和し、かつ溶剤を真空中で留去した後に、無機不純物を除去するために残留物を水 1 リットルと濃アンモニア 5 0 m l から成る混合物中で懸濁させた、濾別し、中間的な濾過を用いてそれぞれ新たに 2 回、2 0 % 濃度の高温水性アンモニア 1 リットル中に懸濁させ、次に濾過した。石油エーテル (沸点範囲 6 0 ~ 9 0) で加熱抽出した後に、引き続き粗生成物をベンゾフェノンおよび他の有機不純物から取り除き、次に真空中 1 0 0 で乾燥させた。

【 0 1 0 3 】

この実験ならびにそれらの結果に対するその他の詳細は、表 3 にまとめられている。

【 0 1 0 4 】

【 表 3 】

表 3

例	x ₃ [mmol]	例からのケチミン	a ₃ [L]	t ₃ [h]	T ₃ [°C]	収率 [g] / [%]	外見	融点 [°C]
13	18.4	5	2	0.75	25	4.55 / 65	黄 - 橙色, 非晶質	261
14	21.8	6	2	0.75	25	5.00 / 78	黄色, 非晶質	242
15	18.6	7	2	0.75	25	4.85 / 70	黄 - 橙色, 微晶質	>300
16	20.7	8	2	0.75	25	4.70 / 71	橙色, 結晶質	>300
17	15.0	9	1	0.75	25	7.20 / 95	紺青色, 非晶質	246
18	17.2	10	1	0.75	25	7.15 / 99	青 - 紫色, 非晶質	230
19	15.1	11	1	0.75	25	7.30 / 98	紺青色, 微晶質	212
20	16.5	12	1	0.75	25	7.00 / 96	紺青色, 結晶質	>300

【 0 1 0 5 】

例 1 3 の分析データ :

4 - アミノ - N - ドデシルナフタレン - 1 , 8 - ジカルボン酸イミド :

元素分析 (質量 % 計算値 / 実測値) : C: 75.75/75.4; H: 8.5/8.6; N: 7.35/7.5; O: 8.4/8.5; Mass (FD, 8kV): m/e = 380.2 (M⁺, 100 %).

【 0 1 0 6 】

例 1 4 の分析データ :

4 - アミノ - N - シクロヘキシルナフタレン - 1 , 8 - ジカルボン酸イミド :

元素分析 (質量 % 計算値 / 実測値) : C: 73.45/73.1; H: 6.15/6.2; N: 9.5/9.6; O: 10.9/11.1; Mass (FD, 8kV): m/e = 294.1 (M⁺, 100 %).

【 0 1 0 7 】

10

20

30

40

50

例 15 の分析データ :

4 - アミノ - N - (2 , 6 - ジイソプロピルフェニル) ナフタレン - 1 , 8 - ジカルボン酸イミド :

元素分析 (質量% 計算値 / 実測値) : C: 77.4/77.1; H: 6.5/6.6; N: 7.5/7.5; O: 8.6/8.8; Mass (FD, 8kV): m/e = 372.2 (M⁺, 100%); ¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆, 25 °C): = 8.69 (d, 1H), 8.46 (d, 1H), 8.23 (d, 1H), 7.68 (dd, 1H), 7.58 (s, 2H), 7.39 (t, 1H), 7.26 (d, 2H), 6.89 (d, 1H), 2.57 (m, 2H), 1.02 (d, 12H) ppm; IR (KBr): = 1678 (m, C=O), 1635 (m, C=O) cm⁻¹; UV/VIS (CHCl₃): max () = 407 (11140) nm。

【 0 1 0 8 】

10

例 16 の分析データ :

4 - アミノ - N - (4 - メトキシフェニル) ナフタレン - 1 , 8 - ジカルボン酸イミド :

元素分析 (質量% 計算値 / 実測値) : C: 71.7/71.4; H: 4.4/4.5; N: 8.8/8.8; O: 15.1/15.3; Mass (FD, 8kV): m/e = 318.1 (M⁺, 100%)。

【 0 1 0 9 】

例 17 の分析データ :

9 - アミノ - N - ドデシルペリレン - 3 , 4 - ジカルボン酸イミド :

元素分析 (質量% 計算値 / 実測値) : C: 80.9/81.2; H: 7.2/7.1; N: 5.55/5.5; O: 6.35/6.2; Mass (FD, 8kV): m/e = 504.3 (M⁺, 100%)。

【 0 1 1 0 】

20

例 18 の分析データ :

9 - アミノ - N - シクロヘキシルペリレン - 3 , 4 - ジカルボン酸イミド :

元素分析 (質量% 計算値 / 実測値) : C: 80.35/80.6; H: 5.3/5.3; N: 6.7/6.6; O: 7.65/7.5; Mass (FD, 8kV): m/e = 418.2 (M⁺, 100%)。

【 0 1 1 1 】

例 19 の分析データ :

9 - アミノ - N - (2 , 6 - ジイソプロピルフェニル) ペリレン - 3 , 4 - ジカルボン酸イミド :

元素分析 (質量% 計算値 / 実測値) : C: 82.2/81.9; H: 5.7/5.8; N: 5.65/5.55; O: 6.45/6.75; Mass (FD, 8kV): m/e = 496.2 (M⁺, 100%); ¹H-NMR (500 MHz, DMSO-d₆, 25 °C): = 8.75 (d, 1H), 8.59 (d, 1H), 8.49 (d, 1H), 8.43 (d, 1H), 8.38 (d, 1H), 8.36 (d, 1H), 8.29 (d, 1H), 7.64 (dd, 1H), 7.42 (t, 1H), 7.31 (d, 2H), 7.14 (s, 2H), 6.91 (d, 1H), 2.62 (m, 2H), 1.08 (d, 12H) ppm; IR (KBr): = 1686 (s, C=O), 1641 (s, C=O) cm⁻¹; UV/VIS (CHCl₃): max () = 561 (29070) nm。

30

【 0 1 1 2 】

例 20 の分析データ :

9 - アミノ - N - (4 - メトキシフェニル) ペリレン - 3 , 4 - ジカルボン酸イミド :

元素分析 (質量% 計算値 / 実測値) : C: 78.7/78.5; H: 4.1/4.1; N: 6.35/6.4; O: 10.85/11.0; Mass (FD, 8kV): m/e = 442.1 (M⁺, 100%)。

【 0 1 1 3 】

40

c) 式 I のリレン染料の製造

例 21 ~ 32

保護ガス下で攪拌された 4 - (N , N - ジメチルアミノ) ピリジン 49 mg (0.4 mmol)、トリエチルアミン 408 mg (0.8 mmol) および無水テトラヒドロフラン (例 21 ~ 31) またはジオキサン (例 32) 100 ml 中の例 13 ~ 20 からのアミノリレンジカルボン酸イミド x₄ グラム (2.02 mmol) の溶液を、ジカルボネート V I y グラム (8 mmol) を添加した後に、T₄ まで t₄ 時間加熱した。

【 0 1 1 4 】

真空下で溶剤 80 体積% を留去した後に、ゆっくりメタノール 50 ml を添加し、かつ 3 ~ 6 まで冷却することにより、生成物の析出を完全にした。析出した生成物を濾別し、

50

メタノールで洗浄しかつ真空中100 で乾燥させた。

得られた全てのリレン染料Iの融点は、熱変換温度を上回っていた(CO₂およびアルケンまたはアラアルケンの分離)。

【0115】

この実験ならびにそれらの結果に対するその他の詳細は、表4にまとめられている。

【0116】

【表4】

表4

例	x ₄ [g]	例からのアミノリレン ジカルボキシミドV	γ [g]	ジカルボネートVI	t ₄ [h]	T ₄ [°C]	収率 [g] / [%]	外見
21	0.77	13	1.3	ジエチルジカルボネート	10	45	0.76 / 72	淡黄色, 微晶質
22	0.59	14	1.3	ジエチルジカルボネート	10	45	0.71 / 80	淡黄色, 微晶質
23	0.75	15	1.3	ジエチルジカルボネート	10	45	0.81 / 78	淡黄色, 微晶質
24	0.75	15	1.75	ジ-s-ブチル ジカルボネート	10	45	0.95 / 82	無色, 非晶質
25	0.75	15	1.75	ジ-t-ブチル ジカルボネート	10	45	0.94 / 81	無色, 非晶質
26	0.64	16	1.75	ジ-t-ブチル ジカルボネート	10	45	0.84 / 80	無色, 非晶質
27	1.02	17	1.3	ジエチルジカルボネート	6	45	1.02 / 78	橙色, 微晶質
28	0.85	18	1.75	ジ-s-ブチル ジカルボネート	6	45	0.94 / 75	橙色, 微晶質
29	1.00	19	1.3	ジエチルジカルボネート	6	45	1.05 / 81	橙色, 微晶質
30	1.00	19	1.75	ジ-s-ブチル ジカルボネート	6	45	1.08 / 77	橙色, 微晶質
31	1.00	19	1.75	ジ-t-ブチル ジカルボネート	6	45	1.07 / 76	橙色, 微晶質
32	0.89	20	1.75	ジ-t-ブチル ジカルボネート	6	60	1.04 / 80	橙色 結晶質

【0117】

例21の分析データ:

4-(ジエトキシカルボニル)アミノ-N-ドデシルナフタレン-1,8-ジカルボン酸
イミド:

10

20

30

40

50

元素分析 (質量% 計算値/実測値) : C: 68.7/68.4; H: 7.7/7.7; N: 5.35/5.4; O: 18.3/18.5; Mass (MALDI-TOF): $m/e = 524.5$ (M^+ , 100 %); IR (KBr): $\nu = 1627$ (s), 1564 (s), 1543 (s), 1508 (s) cm^{-1} ; UV/VIS (CHCl_3): λ_{max} () = 345 (16 541), 360 (14001) nm.

【 0 1 1 8 】

例 2 2 の分析データ :

4 - (ジエトキシカルボニル) アミノ - N - シクロヘキシルナフタレン - 1 , 8 - ジカルボン酸イミド :

元素分析 (質量% 計算値/実測値) : C: 65.75/65.5; H: 6.0/6.0; N: 6.4/6.5; O: 21.9/22.1; Mass (MALDI-TOF): $m/e = 438.4$ (M^+ , 100 %); IR (KBr): $\nu = 1628$ (s), 1564 (s), 1542 (s), 1507 (s) cm^{-1} ; UV/VIS (CHCl_3): λ_{max} () = 346 (16 900), 358 (14807) nm.

10

【 0 1 1 9 】

例 2 3 の分析データ :

4 - (ジエトキシカルボニル) アミノ - N - (2 , 6 - ジイソプロピルフェニル) ナフタレン - 1 , 8 - ジカルボン酸イミド :

元素分析 (質量% 計算値/実測値) : C: 69.75/69.5; H: 6.25/6.3; N: 5.4/5.4; O: 18.6/18.8; Mass (MALDI-TOF): $m/e = 516.5$ (M^+ , 100 %); $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 25) : $\delta = 8.59$ (d, 1H), 8.56 (d, 1H), 8.17 (d, 1H), 7.79 (dd, 1H), 7.61 (d, 1H), 7.39 (t, 1H), 7.26 (d, 2H), 4.14 (q, 4H), 2.60 (m, 2H), 1.07 (m, 18H) ppm; IR (KBr): $\nu = 1624$ (s), 1562 (s), 1544 (s), 1510 (s) cm^{-1} ; UV/VIS (CHCl_3): λ_{max} () = 342 (15760), 358 (13411) nm.

20

【 0 1 2 0 】

例 2 4 の分析データ :

4 - (ジ - s - ブトキシカルボニル) アミノ - N - (2 , 6 - ジイソプロピルフェニル) ナフタレン - 1 , 8 - ジカルボン酸イミド (異性体混合物) :

元素分析 (質量% 計算値/実測値) : C: 71.3/70.9; H: 7.05/7.15; N: 4.9/5.0; O: 16.75/16.95; Mass (MALDI-TOF): $m/e = 572.6$ (M^+ , 100 %); $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 25) : $\delta = 8.58$ (d, 1H), 8.56 (d, 1H), 8.15 (d, 1H), 7.80 (dd, 1H), 7.61 (d, 1H), 7.40 (t, 1H), 7.24 (d, 2H), 4.76 (m, 2H), 2.63 (m, 2H), 1.40 (m, 2H), 1.33 (m, 2H), 1.12 (d, 3H), 1.09 (d, 12H), 1.05 (d, 3H) ppm; IR (KBr): $\nu = 1623$ (s), 1561 (s), 1544 (s), 1508 (s) cm^{-1} ; UV/VIS (CHCl_3): λ_{max} () = 340 (15511), 354 (13300) nm.

30

【 0 1 2 1 】

例 2 5 の分析データ :

4 - (ジ - t - ブトキシカルボニル) アミノ - N - (2 , 6 - ジイソプロピルフェニル) ナフタレン - 1 , 8 - ジカルボン酸イミド :

元素分析 (質量% 計算値/実測値) : C: 71.3/71.1; H: 7.05/7.1; N: 4.9/4.9; O: 16.75/16.9; Mass (MALDI-TOF): $m/e = 572.7$ (M^+ , 100 %); $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 25) : $\delta = 8.58$ (d, 1H), 8.57 (d, 1H), 8.15 (d, 1H), 7.79 (dd, 1H), 7.62 (d, 1H), 7.39 (t, 1H), 7.24 (d, 2H), 2.62 (m, 2H), 1.39 (s, 18H), 1.05 (d, 12H) ppm; IR (KBr): $\nu = 1623$ (s), 1560 (s), 1542 (s), 1509 (s) cm^{-1} ; UV/VIS (CHCl_3): λ_{max} () = 340 (15420), 352 (13260) nm.

40

【 0 1 2 2 】

例 2 6 の分析データ :

4 - (ジ - t - ブトキシカルボニル) アミノ - N - (4 - メトキシフェニル) ナフタレン - 1 , 8 - ジカルボン酸イミド

元素分析 (質量% 計算値/実測値) : C: 67.2/66.9; H: 5.8/5.9; N: 5.4/5.4; O: 21.6/21.8; Mass (MALDI-TOF): $m/e = 518.5$ (M^+ , 100 %); IR (KBr): $\nu = 1625$ (s), 1558 (s), 1540 (s), 1511 (s) cm^{-1} ; UV/VIS (CHCl_3): λ_{max} () = 341 (16005), 355 (133

50

60) nm。

【 0 1 2 3 】

例 2 7 の分析データ：

9 - (ジエトキシカルボニル)アミノ - N - ドデシルペリレン - 3 , 4 - ジカルボン酸イミド

元素分析 (質量% 計算値 / 実測値) : C: 74.05/73.8; H: 6.85/6.9; N: 4.3/4.3; O: 14.8/15.0; Mass (MALDI-TOF): m/e = 648.5 (M^+ , 100 %); IR (KBr): ν = 1700 (s, C=O), 1666 (s, C=O), 1501 (s) cm^{-1} ; UV/VIS (CHCl_3): max () = 484 (35940), 510 (37010) nm。例 2 8 の分析データ：

9 - (ジ - s - ブトキシカルボニル)アミノ - N - シクロヘキシルペリレン - 3 , 4 - ジカルボン酸イミド

元素分析 (質量% 計算値 / 実測値) : C: 73.8/73.5; H: 6.2/6.3; N: 4.5/4.55; O: 15.5/15.65; Mass (MALDI-TOF): m/e = 618.4 (M^+ , 100 %); IR (KBr): ν = 1698 (s, C=O), 1667 (s, C=O) cm^{-1} ; UV/VIS (CHCl_3): max () = 485 (36170), 511 (37030) nm。

【 0 1 2 4 】

例 2 9 の分析データ：

9 - (ジエトキシカルボニル)アミノ - N - (2, 6 - ジイソプロピルフェニル)ペリレン - 3 , 4 - ジカルボン酸イミド：

元素分析 (質量% 計算値 / 実測値) : C: 75.0/74.8; H: 5.65/5.65; N: 4.35/4.25; O: 15.0/15.3; Mass (MALDI-TOF): m/e = 640.3 (M^+ , 100 %); $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 25) : δ = 8.52 (d, 1H), 8.51 (d, 1H), 8.39 (m, 3H), 8.35 (d, 1H), 7.78 (d, 1H), 7.64 (dd, 1H), 7.46 (d, 1H), 7.39 (t, 1H), 7.25 (d, 2H), 4.16 (q, 4H), 2.65 (m, 2H), 1.09 (m, 18H) ppm; IR (KBr): ν = 1702 (s, C=O), 1664 (s, C=O), 1502 (s) cm^{-1} ; UV/VIS (CHCl_3): max () = 481 (36780), 507 (37620) nm。

【 0 1 2 5 】

例 3 0 の分析データ：

9 - (ジ - s - ブトキシカルボニル)アミノ - N - (2, 6 - ジイソプロピルフェニル)ペリレン - 3 , 4 - ジカルボン酸イミド：

元素分析 (質量% 計算値 / 実測値) : C: 75.85/75.5; H: 6.35/6.4; N: 4.0/4.0; O: 13.8/14.1; Mass (MALDI-TOF): m/e = 696.3 (M^+ , 100 %); $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 25) : δ = 8.55 (d, 1H), 8.54 (d, 1H), 8.40 (m, 4H), 7.80 (d, 1H), 7.64 (dd, 1H), 7.45 (d, 1H), 7.39 (t, 1H), 7.25 (d, 2H), 4.78 (m, 2H), 2.65 (m, 2H), 1.38 (m, 2H), 1.31 (m, 2H), 1.13 (d, 3H), 1.09 (d, 12H), 1.04 (d, 3H), 0.70 (t, 3H), 0.52 (t, 3H) ppm; IR (KBr): ν = 1702 (s, C=O), 1665 (s, C=O) cm^{-1} ; UV/VIS (CHCl_3) : max () = 483 (36500), 509 (36780) nm。

【 0 1 2 6 】

例 3 1 の分析データ：

9 - (ジ - t - ブトキシカルボニル)アミノ - N - (2, 6 - ジイソプロピルフェニル)ペリレン - 3 , 4 - ジカルボン酸イミド：

元素分析 (質量% 計算値 / 実測値) : C: 75.85/75.6; H: 6.35/6.4; N: 4.0/3.95; O: 13.8/14.05; Mass (MALDI-TOF): m/e = 696.3 (M^+ , 100 %); $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 25) : δ = 8.54 (m, 2H), 8.41 (m, 4H), 7.81 (d, 1H), 7.65 (dd, 1H), 7.40 (m, 2H), 7.24 (d, 2H), 2.64 (m, 2H), 1.29 (s, 18H), 1.08 (d, 12H) ppm; IR (KBr): ν = 1750 (s, C=O), 1703 (s, C=O), 1665 (s, C=O), 1592 (s, C=O) cm^{-1} ; UV/VIS (CHCl_3) : max () = 485 (37500), 507 (37430) nm。

【 0 1 2 7 】

例 3 2 の分析データ：

9 - (ジ - t - ブトキシカルボニル)アミノ - N - (4 - メトキシフェニル)ペリレン - 3 , 4 - ジカルボン酸イミド：

元素分析 (質量% 計算値 / 実測値) : C: 72.9/72.6; H: 5.3/5.4; N: 4.35/4.4; O: 17

10

20

30

40

50

.45/17.6; Mass (MALDI-TOF): $m/e = 642.3$ (M^+ , 100 %); IR (KBr): $\nu = 1747$ (s, C=O), 1701 (s, C=O), 1666 (s, C=O), 1590 (s, C=O) cm^{-1} ; UV/VIS (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} = 483$ (37950), 506 (37330) nm.

【 0 1 2 8 】

B) 本発明によるリレン染料 I の使用

a) サーモクロミックにより色付けされた高分子材料の製造

例 3 3 ~ 4 7

サーモクロミックにより色付けされた熱可塑性樹脂を製造するために、それぞれの場合に式 I の染料 x グラム、場合により透明顔料 P z グラムをマトリックスポリマー

PS: ポリスチレン 1 4 4 C クリスタルクリア (Polystyrene 144C crystal clear) (B A S F 社)

PMMA: ポリメチルメタクリレート成形材料 7 N クリスタルクリア (Polymethylmethacrylat Formmasse 7N glasklar) (R o e h m 社) または

PC: Polycarbonate Makrolon (R) 2858 (B a y e r 社)

の 1 種 1 0 0 グラムと混合し、かつ常用の方法で押出および射出成形により半仕上げの生成物に変換する。

【 0 1 2 9 】

サーモクロミック塗料を製造するために、それぞれ、染料 I x グラムと溶剤ベースのアルキド - メラミン - 焼付エナメル (固体含有量 4 5 質量 %) 1 0 0 グラムの混合物を、ガラスビーズ (直径 3 mm) 1 5 0 グラムと一緒にスカンデックス (Skandex) 装置を用いて 3 0 分間振盪させ、次にドクターナイフを用いて金属シート上に載せ、1 3 0 で 3 0 分間焼いた (乾燥状態でのフィルム厚 $5.5 \pm 0.5 \mu\text{m}$) 。

【 0 1 3 0 】

色付けされたポリマー系のサーモクロミック色変化 (原色 第二色) は、転移温度 T ま で 1 5 分間加熱することにより導かれた。

【 0 1 3 1 】

この実験ならびにそれらの結果に対するその他の詳細は、表 5 にまとめられている。

【 0 1 3 2 】

【 表 5 】

表 5

例	x [g]	例からの Rylene 染料	z [g]	顔料 P	ポリマー系	原色	第二色	T [°C]
33	0.2	23	-	-	PS	無色	黄-橙色	340
34	0.2	23	-	-	PMMA	無色	黄-橙色	360
35	0.2	23	-	-	PC	無色	黄-橙色	360
36	0.2	24	-	-	PS	無色	黄-橙色	300
37	0.2	25	-	-	PS	無色	黄-橙色	220
38	5	25	-	-	塗料	無色	黄-橙色	
39	0.2	29	-	-	PS	橙色	青-紫色	340
40	0.2	29	-	-	PMMA	橙色	青-紫色	360
41	0.2	29	-	-	PC	橙色	青-紫色	370
42	0.2	30	-	-	PS	橙色	青-紫色	310
43	0.2	31	-	-	PS	橙色	青-紫色	220
44	5	31	-	-	塗料	橙色	青-紫色	190
45	0.225 0.075	23 29	-	-	PS	橙色	赤-茶色	340
46	0.21	23	0.09	C.I. Pigment Red 149 (Paliogen® Red K 3580)	PS	赤色	橙色	340
47	0.21	23	0.09	C.I. Pigment Blue 15:3 (Heliogen® Blue K 7090)	PS	青色	緑色	340

10

20

30

【 0 1 3 3 】

b) レーザーマーキング可能またはレーザー書込み可能な色付けの形成
例 4 8 ~ 5 1

40

レーザーマーキング可能またはレーザー書込み可能な色付けを形成するために、例 3 4 または 4 0 からの染料を、a) で記載したように PMMA 中に組み込んだが、しかし(近)赤外吸収体 A y グラムを添加した。

【 0 1 3 4 】

引き続き、色付けされた半仕上げの生成物を Nd-YAG レーザー(放出波長 1 0 6 4 nm、レーザー出力 4 0 ワット、走査速度 1 0 0 0 mm/s、例 4 8 および 5 0)を使用するか、または半導体レーザーダイオード(放出波長 7 8 0 nm、レーザー出力 1 ワット、走査速度 1 0 0 mm/s、例 4 9 および 5 1)を用いて、マークした。

【 0 1 3 5 】

50

この実験ならびにそれらの結果に対するその他の詳細は、表6にまとめられている。

【0136】

【表6】

表6

例	例からの染料 I	Y [g]	(N) IR 吸収体 A	マークの色	背景色
48	34	0.01	(N) IR-Sensitizing Dye IR 1060-1 (メチン染料 ; Esprit Inc.)	黄-橙色	淡黄色
49	34	0.005	(N) IR-Sensitizing Dye IR 800-1 (シアニン染料 Esprit Inc.)	黄-橙色	淡灰色
50	40	0.01	(N) IR-Sensitizing Dye IR 1060-1 (メチン染料 Esprit Inc.)	青-紫色	橙色
51	40	0.01	N,N'-ビス(2,6-ジイソプロピルフェニル)クォーターリレン-3,4:13,14-ラトラカルボキシシルジイミド	青-紫色	橙色

10

20

30

40

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
 C 0 9 K 9/02 (2006.01) C 0 9 K 9/02 C

(73)特許権者 390040420

マックス - ブランク - ゲゼルシャフト・ツア・フェルデルング・デア・ヴィッセンシャフテン・エー・ファオ

Max - Planck - Gesellschaft zur Foerderung der Wissenschaften e.V.

ドイツ連邦共和国 D - 8 0 5 3 9 ミュンヘン マルシュタールシュトラッセ 8

(74)代理人 100061815

弁理士 矢野 敏雄

(74)代理人 100094798

弁理士 山崎 利臣

(74)代理人 100099483

弁理士 久野 琢也

(74)代理人 100114890

弁理士 アインゼル・フェリックス=ラインハルト

(74)代理人 230100044

弁護士 ラインハルト・アインゼル

(72)発明者 アルノ ベーム

ドイツ連邦共和国 マンハイム シュタウデンヴェーク 63

(72)発明者 ハインリヒ シュマイサー

ドイツ連邦共和国 ケッチュ カールスルーアー シュトラッセ 15

(72)発明者 シュテファン ベッカー

ドイツ連邦共和国 マインツ アム アルテン ヴェーク 33

(72)発明者 クラウス ミュレン

ドイツ連邦共和国 ケルン ガイスベルガーシュトラッセ 139

審査官 櫛引 智子

(56)参考文献 独国特許出願公開第04338784 (DE, A1)

特開平06-263994 (JP, A)

Nagao, Y. et al, Synthesis and reactions of perylenecarboxylic acid derivatives. VI.

Sulfonation of 3,4-perylenedicarboximide, Bulletin of the Chemical Society of Japan,

日本, 1979年, 52(6), p.1723-1726

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09B 5/62

CAplus(STN)

REGISTRY(STN)