



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 119278200 A

(43) 申请公布日 2025. 01. 07

(21) 申请号 202380042525.9

(22) 申请日 2023.05.25

(30) 优先权数据

2022-095018 2022.06.13 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.11.25

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/019515 2023.05.25

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/243354 JA 2023.12.21

(71) 申请人 DIC株式会社

地址 日本

(72) 发明人 傅祥芸 江波户博

(74) 专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司 11243

专利代理师 王未东 张默

(51) Int. Cl.

C07D 403/04 (2006.01)

C07D 403/14 (2006.01)

C09B 57/04 (2006.01)

C09B 67/20 (2006.01)

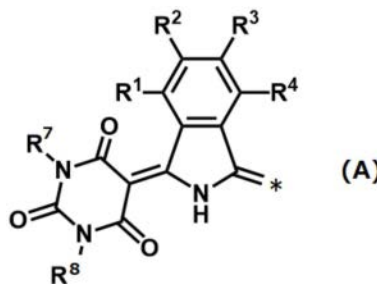
权利要求书5页 说明书22页 附图1页

(54) 发明名称

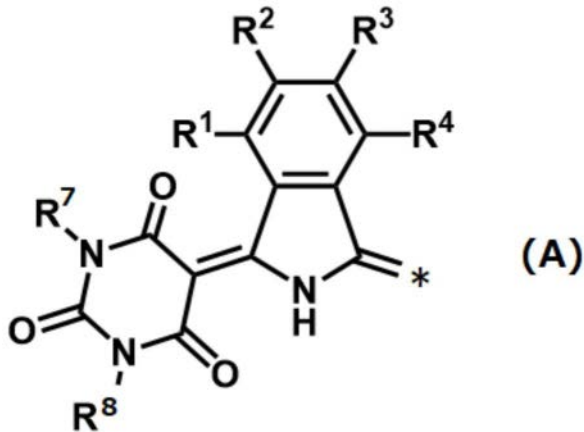
异吡啶啉化合物

(57) 摘要

本发明提供一种能够作为异吡啶啉系黄色颜料使用的、通过安全、清洁和绿色以及碳中和的途径得到的来自生物体的异吡啶啉化合物以及含有该异吡啶啉化合物的组合物。一种异吡啶啉化合物,其含有放射性碳原子¹⁴C且具有下述式(A)所表示的基团。所述式(A)中,R¹~R⁴相互独立地表示氢原子、碳原子数1~12的直链或支链的烷基、氟原子、氯原子、溴原子、碘原子或可以被烷基取代的苯基。另外,R²和R³可以闭环而形成5~8元环。R⁷~R⁸相互独立地表示氢原子、碳原子数1~12的直链或支链的烷基或可以被烷基取代的苯基。*表示结合键。

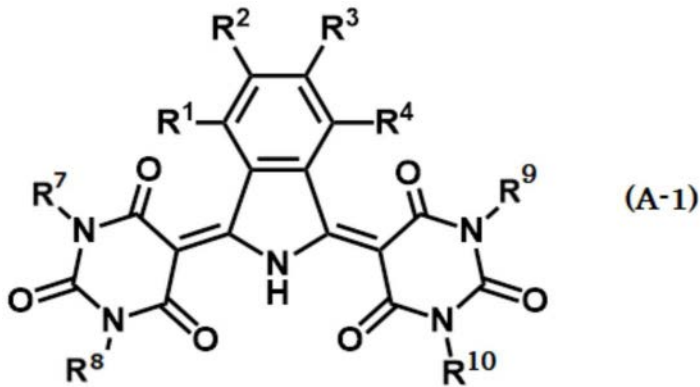


1. 一种异吲哚啉化合物,其含有放射性碳原子 ^{14}C 且具有下述式(A)所表示的基团,
[化1]

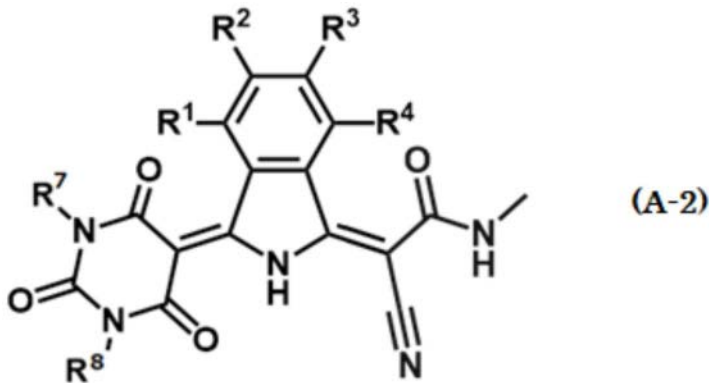


所述式(A)中, $R^1 \sim R^4$ 相互独立地表示氢原子、碳原子数1~12的直链或支链的烷基、氟原子、氯原子、溴原子、碘原子或可以被烷基取代的苯基,并且, R^2 和 R^3 可以闭环而形成5~8元环, $R^7 \sim R^8$ 相互独立地表示氢原子、碳原子数1~12的直链或支链的烷基或可以被烷基取代的苯基,*表示结合键。

2. 根据权利要求1所述的异吲哚啉化合物,其中,具有所述式(A)所表示的基团的异吲哚啉化合物为下述式(A-1)或下述式(A-2)所表示的异吲哚啉化合物,
[化2]



[化3]

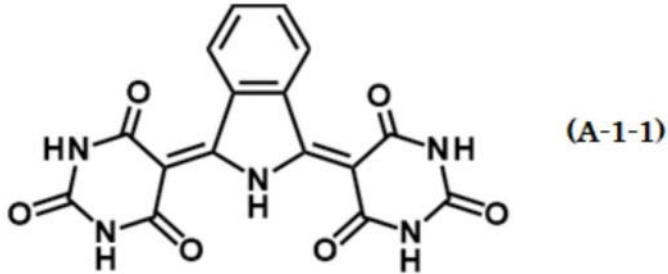


所述式(A-1)和所述式(A-2)中, $R^1 \sim R^4$ 表示与所述 $R^1 \sim R^4$ 相同的含义, $R^7 \sim R^8$ 表示与所述 $R^7 \sim R^8$ 相同的含义, $R^9 \sim R^{10}$ 与所述 $R^7 \sim R^8$ 同样地相互独立地表示氢原子、碳原子数1~12

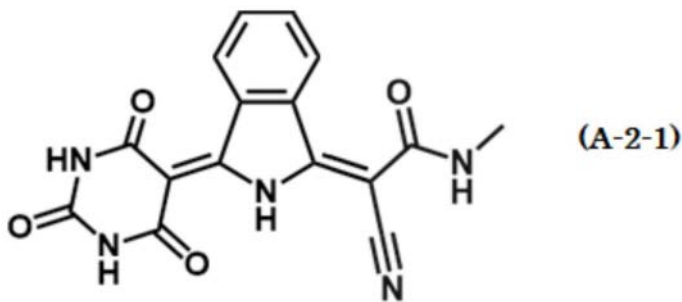
的直链或支链的烷基或可以被烷基取代的苯基。

3. 根据权利要求2所述的异吲哚啉化合物, 其中, 所述式 (A-1) 所表示的异吲哚啉化合物为下述式 (A-1-1) 所表示的异吲哚啉化合物, 或者, 所述式 (A-2) 所表示的异吲哚啉化合物为下述式 (A-2-1) 所表示的异吲哚啉化合物,

[化4]



[化5]



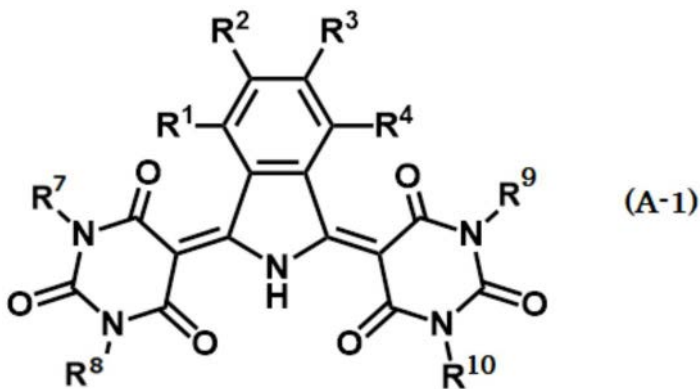
4. 一种组合物, 其含有权利要求1所述的具有所述式 (A) 所表示的基团的异吲哚啉化合物。

5. 根据权利要求4所述的组合物, 其用作颜料用组合物。

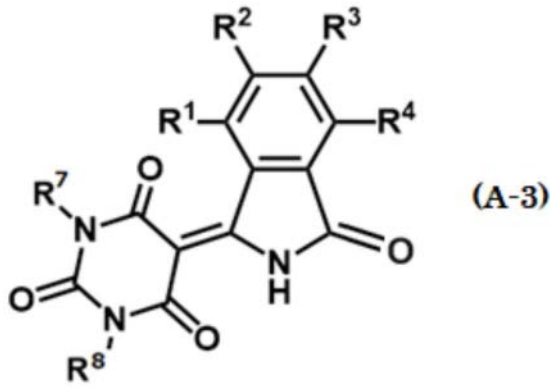
6. 根据权利要求4所述的组合物, 其中, 含有至少2种以上的具有所述式 (A) 所表示的基团的异吲哚啉化合物。

7. 根据权利要求4所述的组合物, 其含有下述式 (A-1) 所表示的异吲哚啉化合物和下述式 (A-3) 所表示的异吲哚啉化合物,

[化6]



[化7]

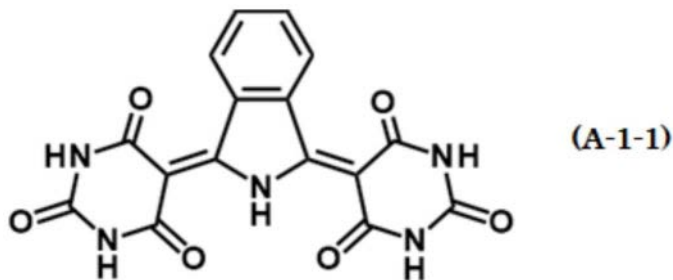


所述式(A-1)和所述式(A-3)中, $R^1 \sim R^4$ 相互独立地表示氢原子、碳原子数1~12的直链或支链的烷基、氟原子、氯原子、溴原子、碘原子或可以被烷基取代的苯基,并且, R^2 和 R^3 可以闭环而形成5~8元环, $R^7 \sim R^{10}$ 相互独立地表示氢原子、碳原子数1~12的直链或支链的烷基或可以被烷基取代的苯基。

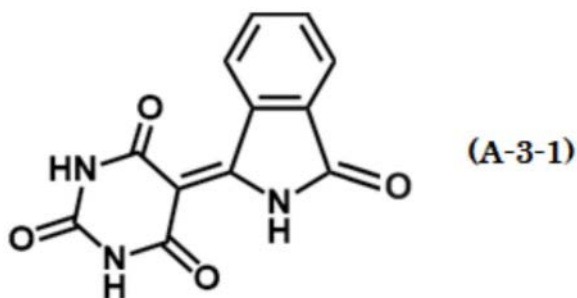
8. 根据权利要求7所述的组合物,其中,所述组合物中的所述式(A-3)所表示的异吡啶啉化合物所占的比例为0.5~10.0质量%。

9. 根据权利要求7所述的组合物,其中,所述式(A-1)所表示的异吡啶啉化合物为下述式(A-1-1)所表示的异吡啶啉化合物,所述式(A-3)所表示的异吡啶啉化合物为下述式(A-3-1)所表示的异吡啶啉化合物,

[化8]

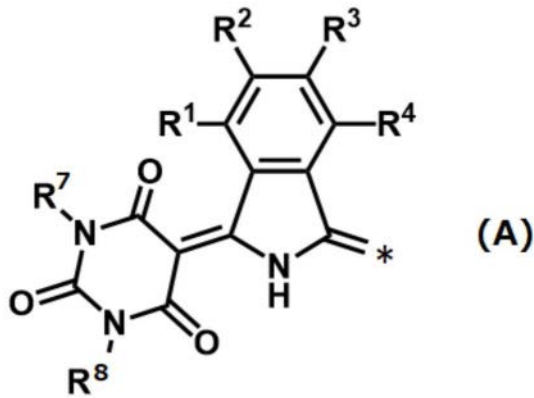


[化9]



10. 一种异吡啶啉化合物的制造方法,其是制造含有放射性碳原子 ^{14}C 且具有下述式(A)所表示的基团的异吡啶啉化合物的制造方法,

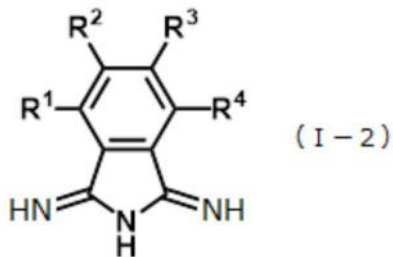
[化10]



所述式(A)中, $R^1 \sim R^4$ 相互独立地表示氢原子、碳原子数1~12的直链或支链的烷基、氟原子、氯原子、溴原子、碘原子或可以被烷基取代的苯基,并且, R^2 和 R^3 可以闭环而形成5~8元环, $R^7 \sim R^8$ 相互独立地表示氢原子、碳原子数1~12的直链或支链的烷基或可以被烷基取代的苯基,*表示结合键;

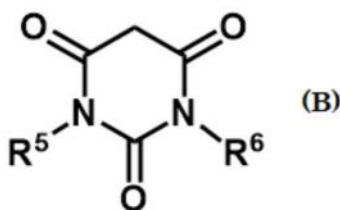
在所述异吲唑啉化合物的制造方法中,在不含酸的溶剂的条件下、或者在含有选自盐酸、硫酸、甲磺酸、对甲苯磺酸、乙酸、三氟甲磺酸、磷酸、多磷酸、焦磷酸和硝酸的组中的至少1种以上的酸的溶剂的条件下,使下述式(B)所表示的巴比妥酸与下述式(I-2)所表示的化合物反应,由此得到具有所述式(A)所表示的基团的异吲唑啉化合物,

[化11]



所述式(I)中, $R^1 \sim R^4$ 表示与所述 $R^1 \sim R^4$ 相同的含义,

[化12]

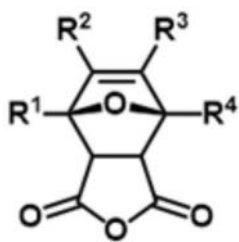


所述式(B)中, $R^5 \sim R^6$ 相互独立地表示氢原子、碳原子数1~12的直链或支链的烷基或可以被烷基取代的苯基。

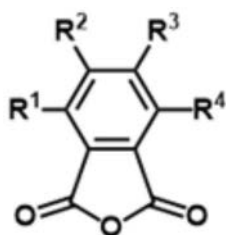
11. 根据权利要求10所述的异吲唑啉化合物的制造方法,其中,关于所述式(I-2)所表示的化合物,

由下述式(DA)所表示的化合物得到下述(PA)所表示的化合物,由所述式(PA)所表示的化合物得到所述式(I-2)所表示的异吲唑啉化合物,

[化13]

**(DA)**

所述式 (DA) 中, R¹ ~ R⁴ 表示与前述 R¹ ~ R⁴ 相同的含义,
[化14]

**(PA)**

所述式 (PA) 中, R¹ ~ R⁴ 表示与前述 R¹ ~ R⁴ 相同的含义。

12. 根据权利要求10所述的异吲哚啉化合物的制造方法, 其中, 所述溶剂选自H₂O、二甲基乙酰胺即DMA、二甲基甲酰胺即DMF、二甲基亚砷即DMSO、MeOH、EtOH、异丙醇即IPA和tBuOH的组中的任一种。

异吡啶啉化合物

技术领域

[0001] 本发明涉及异吡啶啉化合物、含有该异吡啶啉化合物的组合物以及该异吡啶啉化合物的制造方法。

背景技术

[0002] 异吡啶啉系黄色颜料的分子不像偶氮二聚物那样大,即使不具有卤素,对光和热的牢固性也比较高。因此,在汽车用涂料、装饰用涂料、GI涂布、塑料、油墨、特殊用途等多种用途中潜藏较高的可能性。

[0003] 市售的异吡啶啉系黄色颜料通过使特定的构建块与DII(1,3-二亚胺基异吡啶)偶联而制作。该DII以将邻苯二甲腈作为起始原料而合成的物质为主(例如,参照非专利文献1),除此之外,还报道了以邻苯二甲酸酐(例如,参照专利文献1)为起始原料的物质。

[0004] 但是,邻苯二甲腈对人体有害,也对环境造成不良影响。另外,通常,邻苯二甲腈的供给源仅为石油资源。

[0005] 近年来,从可持续的发展、二氧化碳排出量的削减、安全性的观点出发,从来自石油的原料向来自生物(生物质)的原料的切换、将有害的化学物质替换成毒性更低的物质的举动正在活跃化。

[0006] 目前,所制造的异吡啶啉系黄色颜料不满足今后对环境问题的要求的可能性高,从清洁和绿色以及碳中和的观点出发,期望提供来自生物的异吡啶啉系黄色颜料。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:日本特开平7-330729号公报

[0010] 非专利文献

[0011] 非专利文献1:Chem.Lett.1984 8 1423-1426

发明内容

[0012] 发明所要解决的课题

[0013] 本发明的目的在于提供一种能够作为异吡啶啉系黄色颜料使用的、通过安全、清洁和绿色以及碳中和的途径得到的来自生物的异吡啶啉化合物以及含有该异吡啶啉化合物的组合物。

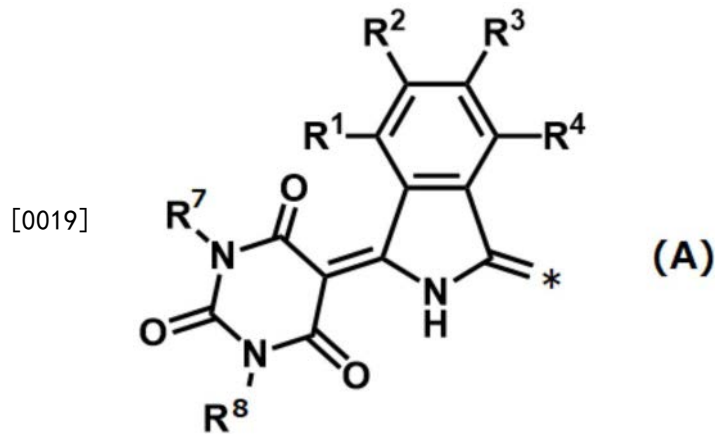
[0014] 用于解决课题的方法

[0015] 本发明人为了解决上述课题而进行了研究,结果发现,通过使用来自生物的呋喃和来自生物马来酸酐作为原料,通过Diels-Alder(DA)反应得到DA中间体,使该DA中间体进行脱水芳香族化,用尿素进行胺化,由此得到含有放射性碳原子¹⁴C的生物DII,用构建块将该生物DII偶联,由此可以得到可以用作异吡啶啉系黄色颜料的来自生物的异吡啶啉化合物,从而完成了本发明。

[0016] 即,本发明包含以下的方式。

[0017] [1]一种异吲哚啉化合物,其含有放射性碳原子 ^{14}C 且具有下述式(A)所表示的基团,

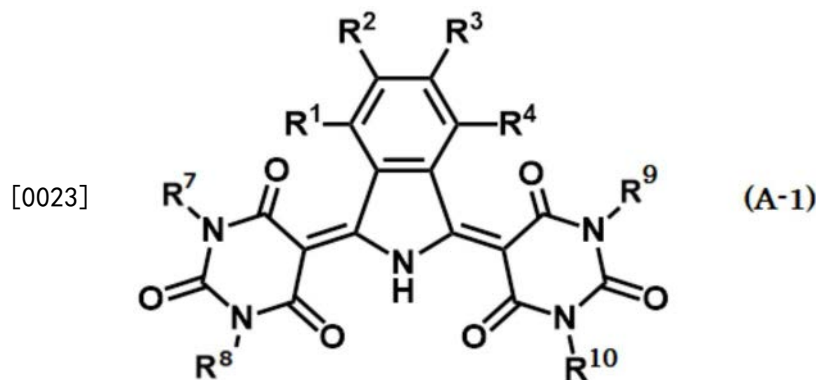
[0018] [化1]



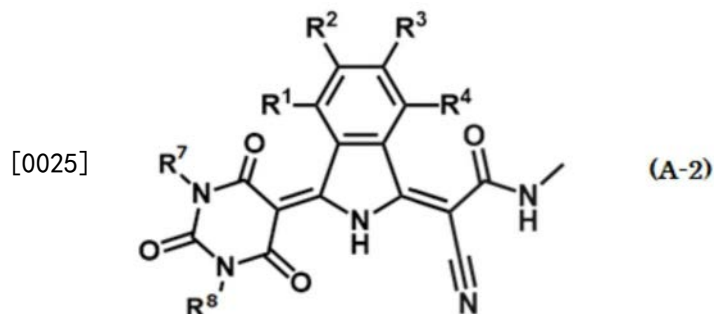
[0020] 所述式(A)中, $R^1 \sim R^4$ 相互独立地表示氢原子、碳原子数1~12的直链或支链的烷基、氟原子、氯原子、溴原子、碘原子或可以被烷基取代的苯基;另外, R^2 和 R^3 可以闭环而形成5~8元环; $R^7 \sim R^8$ 相互独立地表示氢原子、碳原子数1~12的直链或支链的烷基或可以被烷基取代的苯基;*表示结合键。

[0021] [2]根据[1]所述的异吲哚啉化合物,其中,具有所述式(A)所表示的基团的异吲哚啉化合物为下述式(A-1)或下述式(A-2)所表示的异吲哚啉化合物,

[0022] [化2]



[0024] [化3]

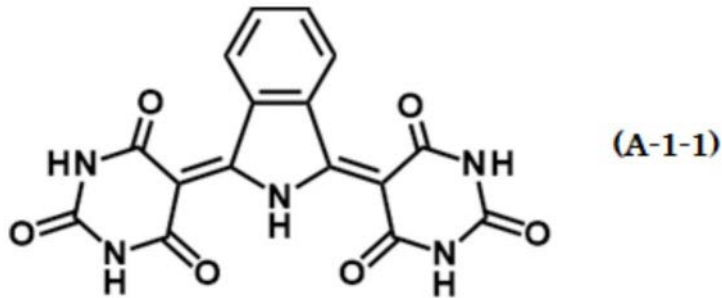


[0026] 所述式(A-1)和所述式(A-2)中, $R^1 \sim R^4$ 表示与前述 $R^1 \sim R^4$ 相同的含义; $R^7 \sim R^8$ 表示与前述 $R^7 \sim R^8$ 相同的含义; $R^9 \sim R^{10}$ 与前述 $R^7 \sim R^8$ 同样地相互独立地表示氢原子、碳原子数1~12的直链或支链的烷基或可以被烷基取代的苯基。

[0027] [3]根据[2]所述的异吲哚啉化合物,其中,所述式(A-1)所表示的异吲哚啉化合物为下述式(A-1-1)所表示的异吲哚啉化合物,或者,所述式(A-2)所表示的异吲哚啉化合物为下述式(A-2-1)所表示的异吲哚啉化合物,

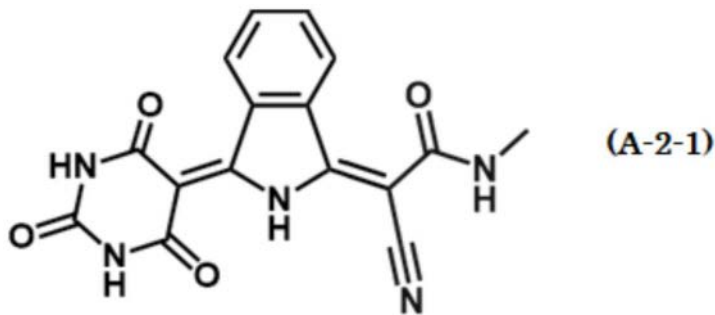
[0028] [化4]

[0029]



[0030] [化5]

[0031]



[0032] [4]一种组合物,其含有[1]所述的具有所述式(A)所表示的基团的异吲哚啉化合物。

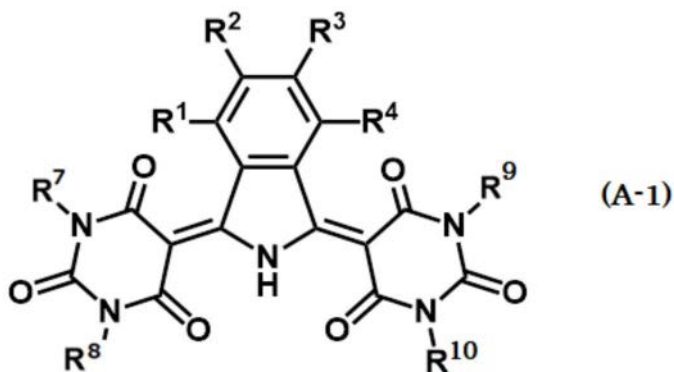
[0033] [5]根据[4]所述的组合物,其用作颜料用组合物。

[0034] [6]根据[4]所述的组合物,其中,含有至少2种以上的具有所述式(A)所表示的基团的异吲哚啉化合物。

[0035] [7]根据[4]所述的组合物,其含有下述式(A-1)所表示的异吲哚啉化合物和下述式(A-3)所表示的异吲哚啉化合物。

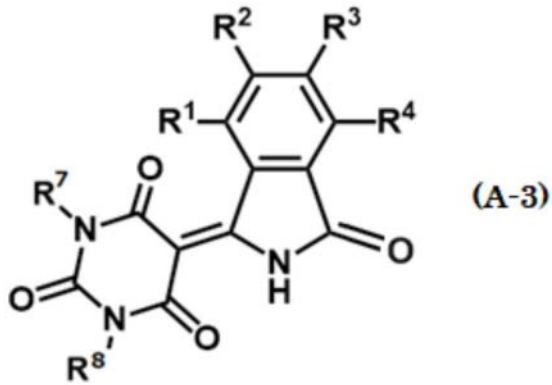
[0036] [化6]

[0037]



[0038] [化7]

[0039]



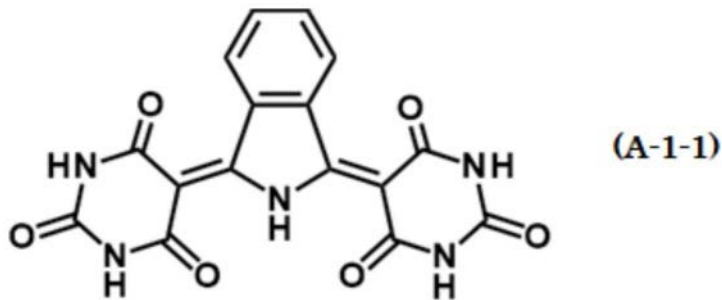
[0040] 所述式(A-1)和所述式(A-3)中, $R^1 \sim R^4$ 相互独立地表示氢原子、碳原子数1~12的直链或支链的烷基、氟原子、氯原子、溴原子、碘原子或可以被烷基取代的苯基;另外, R^2 和 R^3 可以闭环而形成5~8元环; $R^7 \sim R^{10}$ 相互独立地表示氢原子、碳原子数1~12的直链或支链的烷基或可以被烷基取代的苯基。

[0041] [8]根据[7]所述的组合物,其中,所述组合物中的所述式(A-3)所表示的异吲哚啉化合物所占的比例为0.5~10.0质量%。

[0042] [9]根据[7]所述的组合物,其中,所述式(A-1)所表示的异吲哚啉化合物为下述式(A-1-1)所表示的异吲哚啉化合物,所述式(A-3)所表示的异吲哚啉化合物为下述式(A-3-1)所表示的异吲哚啉化合物,

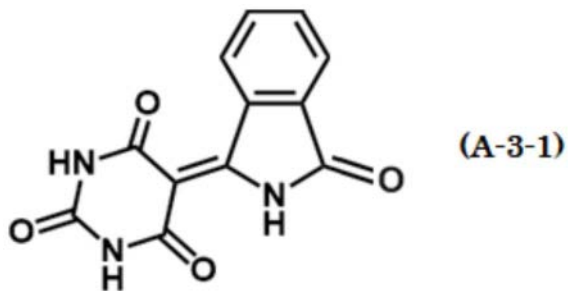
[0043] [化8]

[0044]



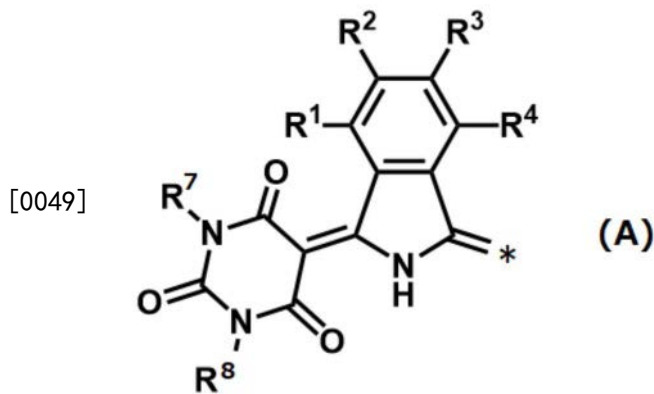
[0045] [化9]

[0046]



[0047] [10]一种异吲哚啉化合物的制造方法,其是制造含有放射性碳原子 ^{14}C 且具有下述式(A)所表示的基团的异吲哚啉化合物的制造方法,

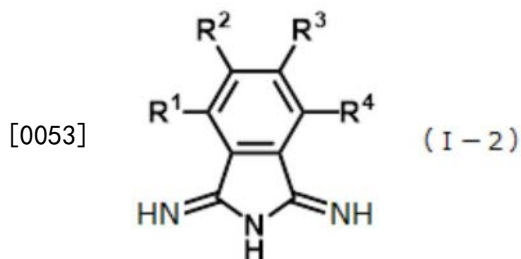
[0048] [化10]



[0050] 所述式(A)中, $R^1 \sim R^4$ 相互独立地表示氢原子、碳原子数1~12的直链或支链的烷基、氟原子、氯原子、溴原子、碘原子或可以被烷基取代的苯基;另外, R^2 和 R^3 可以闭环而形成5~8元环; $R^7 \sim R^8$ 相互独立地表示氢原子、碳原子数1~12的直链或支链的烷基或可以被烷基取代的苯基;*表示结合键;

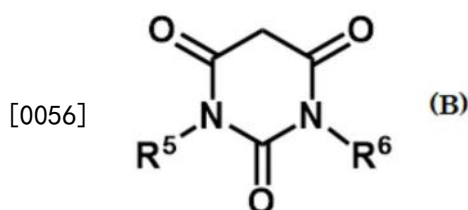
[0051] 所述异吲哚啉化合物的制造方法中,在不含酸的溶剂的条件下、或者在含有选自盐酸、硫酸、甲磺酸、对甲苯磺酸、乙酸、三氟甲磺酸、磷酸、多磷酸、焦磷酸和硝酸的组中的至少1种以上的酸的溶剂的条件下,使下述式(B)所表示的巴比妥酸与下述式(I-2)所表示的化合物反应,由此得到具有所述式(A)所表示的基团的异吲哚啉化合物,

[0052] [化11]



[0054] 所述式(I)中, $R^1 \sim R^4$ 表示与所述 $R^1 \sim R^4$ 相同的含义,

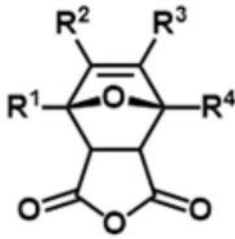
[0055] [化12]



[0057] 所述式(B)中, $R^5 \sim R^6$ 相互独立地表示氢原子、碳原子数1~12的直链或支链的烷基或可以被烷基取代的苯基。

[0058] [11]根据[10]所述的异吲哚啉化合物的制造方法,其中,对于所述式(I-2)所表示的化合物,由下述式(DA)所表示的化合物得到下述(PA)所表示的化合物,由所述式(PA)所表示的化合物得到所述式(I-2)所表示的异吲哚啉化合物

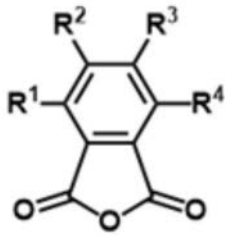
[0059] [化13]



[0060]

(DA)[0061] 所述式 (DA) 中, R¹ ~ R⁴ 表示与前述 R¹ ~ R⁴ 相同的含义,

[0062] [化14]



[0063]

(PA)[0064] 所述式 (PA) 中, R¹ ~ R⁴ 表示与前述 R¹ ~ R⁴ 相同的含义。[0065] [12] 根据 [10] 所述的异吲哚啉化合物的制造方法, 其中, 所述溶剂为选自 H₂O、二甲基乙酰胺 (DMA)、二甲基甲酰胺 (DMF)、二甲基亚砜 (DMSO)、MeOH、EtOH、异丙醇 (IPA) 和 tBuOH 的组中的任一种。

[0066] 发明效果

[0067] 根据本发明, 可以提供能够作为异吲哚啉系黄色颜料使用的、通过安全、清洁和绿色以及碳中和的途径得到的来自生物的异吲哚啉化合物以及含有该异吲哚啉化合物的组合物。

附图说明

[0068] [图1] 是表示实施例1的颜料的TEM观察结果的图。

[0069] [图2] 是表示比较例1的颜料的TEM观察结果的图。

具体实施方式

[0070] 以下, 对本发明进行详细说明。需要说明的是, 以下记载的构成要件的说明是用于说明本发明的例示, 本发明并不限于这些内容。

[0071] (含有放射性碳原子¹⁴C且具有下述式 (A) 所表示的基团的异吲哚啉化合物)[0072] 本发明的异吲哚啉化合物含有放射性碳原子¹⁴C。

[0073] 本发明的异吲哚啉化合物具有下述式 (A) 所表示的基团。

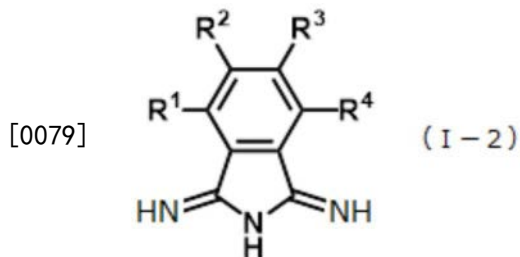
[0074] [化15]



[0076] 式(A)中, $R^1 \sim R^4$ 相互独立地表示氢原子、碳原子数1~12的直链或支链的烷基、氟原子、氯原子、溴原子、碘原子或可以被烷基取代的苯基。另外, R^2 和 R^3 可以闭环而形成5~8元环。 $R^7 \sim R^8$ 相互独立地表示氢原子、碳原子数1~12的直链或支链的烷基或可以被烷基取代的苯基。*表示结合键。

[0077] 本发明的异吡啶啉化合物使用下述式(I-2)所表示的含有放射性碳原子 ^{14}C 的生物异吡啶啉化合物来制造, 该生物异吡啶啉化合物是使用来自生物的吗喃和来自生物的马来酸酐制造, 因此, 本发明的异吡啶啉化合物含有来自生物原料的生物(生物质)成分。本发明的异吡啶啉化合物中含有生物成分例如可以通过测定放射性碳原子 ^{14}C 来确认。

[0078] [化16]



[0080] 上述式(I-2)中, $R^1 \sim R^4$ 表示与上述 $R^1 \sim R^4$ 相同的含义。

[0081] 例如, 来自生物和来自石油的化合物、组合物在分子量、机械性质、热性质之类的物性方面不产生差异。为了区分它们, 通常使用生物质度。就该生物质度而言, 在来自石油的化合物、组合物的碳中不包含 ^{14}C (放射性碳14, 半衰期5730年), 因此通过加速器质量分析来测定该 ^{14}C 的浓度, 由此能够确认生成的化合物、组合物是来自石油的化合物还是来自生物的化合物。

[0082] 该生物质度的测定例如使测定对象试样燃烧而产生二氧化碳, 对于通过真空管线精制的二氧化碳, 以铁作为催化剂用氢还原, 生成石墨。

[0083] 然后, 将该石墨安装于以串联加速器为基础的 ^{14}C -AMS专用装置(NEC公司制), 进行 ^{14}C 的计数、 ^{13}C 的浓度($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$)、 ^{14}C 的浓度($^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$)的测定, 根据该测定值计算试样碳的 ^{14}C 浓度相对于标准现代碳的比例。需要说明的是, 在测定中, 可以将由美国国立标准局(NIST)提供的草酸(HOxII)作为标准试样。

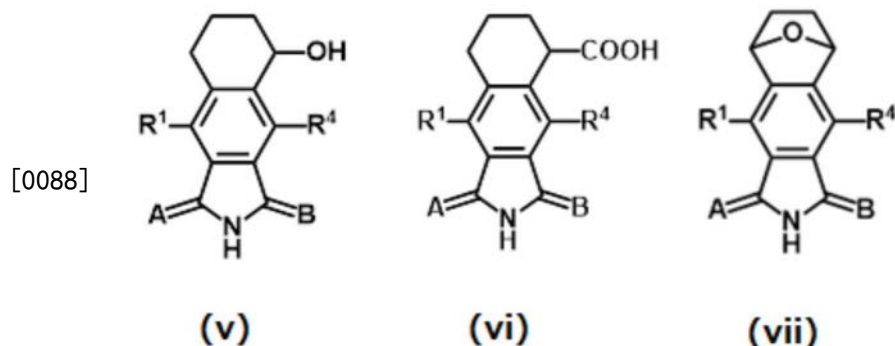
[0084] 作为评价生物质度的一个指标, 例如可举出pMC(现代碳百分比)。

[0085] 此处, pMC(现代碳百分比)可以通过依据ASTM-D6866-18的测定来算出, 表示对象物中的 ^{14}C 浓度相对于标准现代碳中的 ^{14}C 浓度的比例。需要说明的是, 在对象物不含有放射

性碳原子¹⁴C的情况下,pMC为0%。

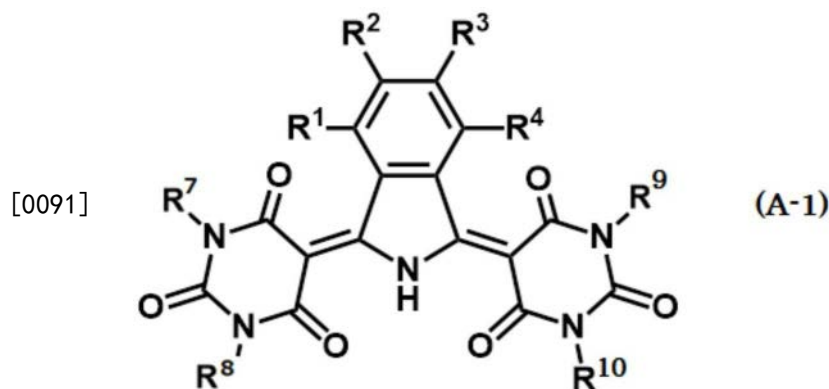
[0086] 上述式(I)中,R²和R³如上所述,可以闭环而形成5~8元环。而且,环结构可以为功能性的醚性、醇性或羧基性的官能团。此处,作为功能性的官能团,是指在环结构中可以具有-OH基、-COOH基、-O-基。例如,也可以是下述式(v)、下述式(vi)、下述式(vii)所表示的化合物。

[0087] [化17]

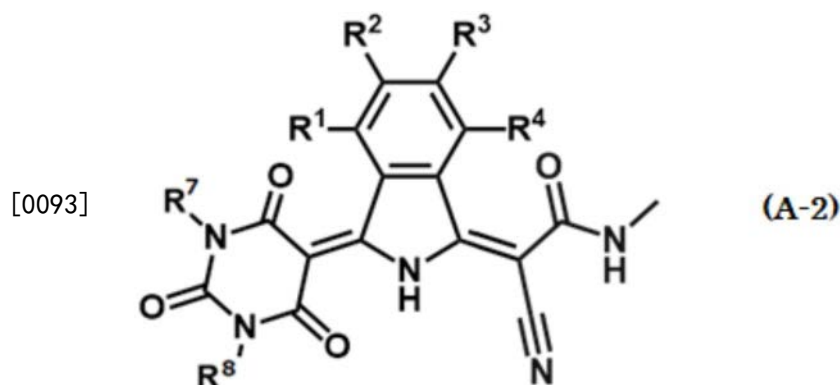


[0089] 作为具有式(A)所表示的基团的异吲哚啉化合物的优选实施方式,例如可举出下述(A-1)所表示的异吲哚啉化合物、下述(A-2)所表示的异吲哚啉化合物。

[0090] [化18]



[0092] [化19]



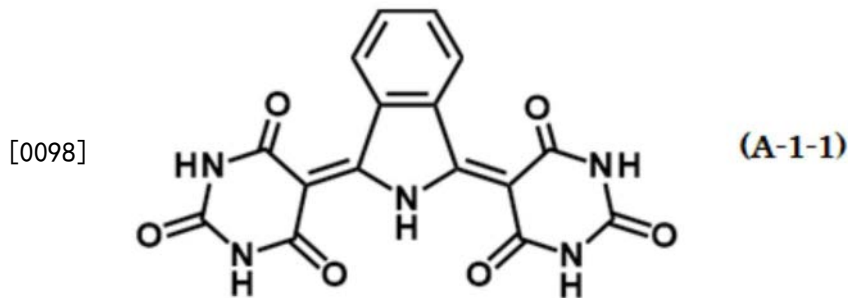
[0094] 上述式(A-1)和上述式(A-2)中,R¹~R⁴表示与上述R¹~R⁴相同的含义。R⁷~R⁸表示与上述R⁷~R⁸相同的含义。R⁹~R¹⁰与上述R⁷~R⁸同样地相互独立地表示氢原子、碳原子数1~12的直链或支链的烷基或可以被烷基取代的苯基。

[0095] 式(A-1)所表示的异吲哚啉化合物、式(A-2)所表示的异吲哚啉化合物中的pMC(现

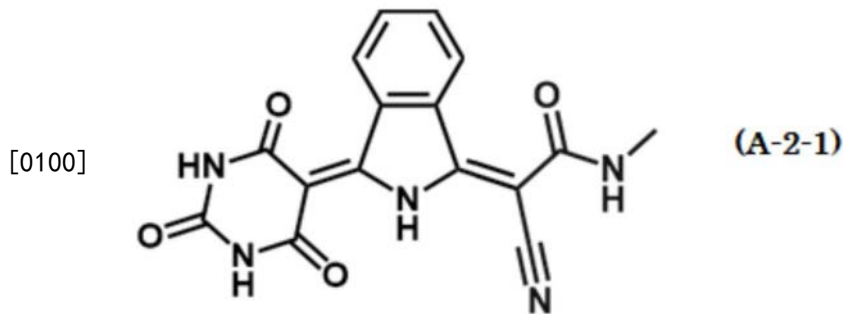
代碳百分比) 优选为1%以上,更优选为50%以上,更优选为75%以上,更优选为90%以上,进一步优选为99%以上。

[0096] 进而,作为式(A-1)所表示的异吲哚啉化合物的优选实施方式,例如,作为下述(A-1-1)所表示的异吲哚啉化合物、式(A-2)所表示的异吲哚啉化合物的优选实施方式,例如可举出下述(A-2-1)所表示的异吲哚啉化合物。需要说明的是,该(A-1-1)所表示的异吲哚啉化合物是通过构成Y139的颜料而己知的化合物,该(A-2-1)所表示的异吲哚啉化合物是通过构成Y185的颜料而己知的化合物。

[0097] [化20]



[0099] [化21]



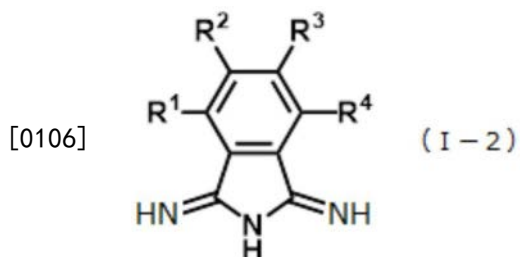
[0101] 含有式(A)所表示的基团的本发明的异吲哚啉化合物或含有该异吲哚啉化合物的组合物作为含有放射性碳原子 ^{14}C 、即含有生物成分的异吲哚啉系黄色颜料来使用。

[0102] (含有式(A)所表示的基团的异吲哚啉化合物的制造方法)

[0103] 本发明的异吲哚啉化合物含有放射性碳原子 ^{14}C 、即含有生物成分且含有式(A)所表示的基团,本发明的异吲哚啉化合物可以通过以下记载的方法得到。

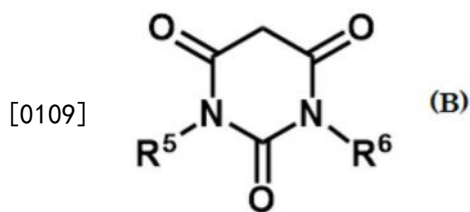
[0104] 对于下述式(I-2)所表示的化合物,即使没有酸也会进行,更优选在含有酸的溶剂的条件下,使下述式(B)所表示的巴比妥酸反应,由此可以得到具有上述式(A)所表示的基团的异吲哚啉化合物。

[0105] [化22]



[0107] 上述式(I-2)中, $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ 表示与上述 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ 相同的含义。

[0108] [化23]

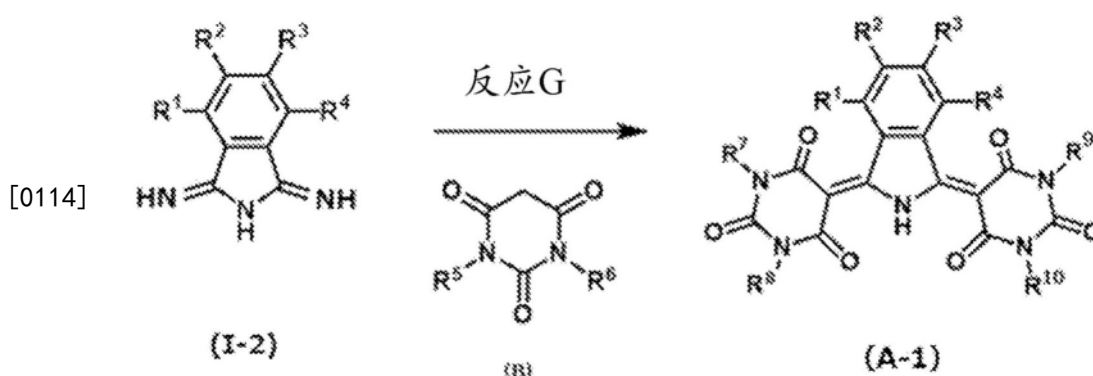


[0110] 上述式 (B) 中, $R^5 \sim R^6$ 相互独立地表示氢原子、碳原子数 1 ~ 12 的直链或支链的烷基或可以被烷基取代的苯基。

[0111] 作为含有式 (A) 所表示的基团的异吲哚啉化合物的制造方法的优选的实施方式, 特别可举出异吲哚啉化合物为式 (A-1) 所表示的异吲哚啉化合物的制造方法。

[0112] 式 (A-1) 所表示的异吲哚啉化合物可以通过以下记载的方法得到。

[0113] [化24]



[0115] 上述式 (I-2)、上述式 (A-1) 中, $R^1 \sim R^{10}$ 表示与上述 $R^1 \sim R^{10}$ 相同的含义。

[0116] <反应G>

[0117] 对于上述式 (I-2) 所表示的化合物, 即使没有酸也会进行, 更优选在含有酸的溶剂的条件下 (更具体而言, 在含有选自盐酸、硫酸、甲磺酸、对甲苯磺酸、乙酸、三氟甲磺酸、磷酸、多磷酸、焦磷酸和硝酸的组中的至少 1 种以上的酸的溶剂的条件下)、或者在不含有酸的溶剂的条件下, 使上述式 (B) 所表示的巴比妥酸反应, 由此可以得到上述式 (A-1) 所表示的异吲哚啉化合物。

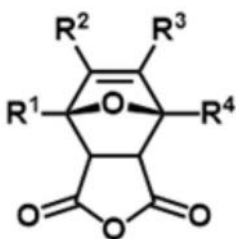
[0118] 上述反应 G 中使用的酸的浓度优选为 0.5 ~ 30 质量%, 更优选为 1 ~ 10 质量%。

[0119] 作为使上述式 (B) 所表示的巴比妥酸反应时使用的上述溶剂, 优选为选自 H_2O 、二甲基乙酰胺 (DMA)、二甲基甲酰胺 (DMF)、二甲基亚砷 (DMSO)、MeOH、EtOH、异丙醇 (IPA) 及 tBuOH 的组中的任一种。

[0120] 在通过反应 G 得到的具有上述式 (A-1) 所表示的基团的异吲哚啉化合物中, R^7 和 R^8 分别对应于上述式 (B) 中的 R^5 和 R^6 , 可以是 R^7 为 R^5 、 R^8 为 R^6 , 或者也可以是 R^7 为 R^6 、 R^8 为 R^5 。另外, R^9 和 R^{10} 也同样地分别对应于上述式 (B) 中的 R^5 和 R^6 , 可以是 R^9 为 R^5 、 R^{10} 为 R^6 , 或者也可以是 R^9 为 R^6 、 R^{10} 为 R^5 。

[0121] 需要说明的是, 对于上述式 (I-2) 所表示的化合物, 可由下述式 (DA) 所表示的化合物得到下述 (PA) 所表示的化合物, 由上述式 (PA) 所表示的化合物获得上述式 (I-2) 所表示的异吲哚啉化合物。

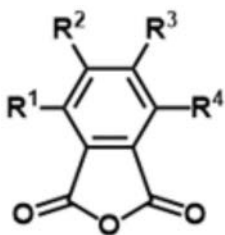
[0122] [化25]



[0123]

(DA)[0124] 式(DA)中, $R^1 \sim R^4$ 表示与上述 $R^1 \sim R^4$ 相同的含义。

[0125] [化26]



[0126]

(PA)[0127] 式(PA)中, $R^1 \sim R^4$ 表示与上述 $R^1 \sim R^4$ 相同的含义。

[0128] 在由上述式(DA)所表示的化合物得到上述(PA)所表示的化合物时,可以在酸性条件下反应。

[0129] 作为该酸性条件,只要是使反应适宜地进行的条件,则均可,例如,通过使用选自盐酸、硫酸、甲磺酸、对甲苯磺酸、乙酸、乙酸酐、三氟甲磺酸、磷酸、磷酸酐、多磷酸、焦磷酸、硝酸或这些酸的混合物的组中的任一种酸而形成。

[0130] 在由上述式(PA)所表示的化合物得到上述式(I-2)所表示的异吲哚啉化合物时,作为催化剂使用钼酸铵,作为胺源使用尿素或 NH_3 ,在它们的存在下进行氨基化反应。

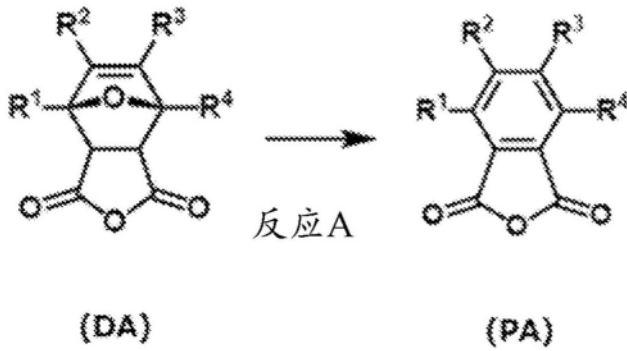
[0131] 作为式(I-2)所表示的异吲哚啉化合物的制造方法的优选实施方式,例如可举出以下记载的制造方法。

[0132] <(I-2)所表示的异吲哚啉化合物的制造方法>

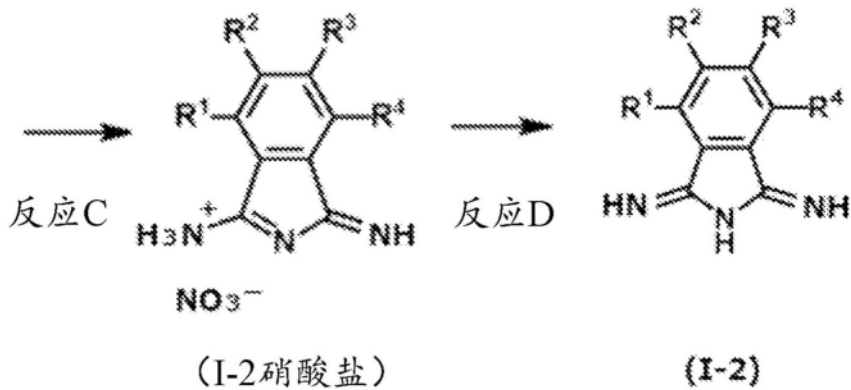
[0133] 可从下述式(DA)所表示的化合物,经由下述式(PA)或下述式(I-2硝酸盐)所表示的化合物,获得式(I-2)所表示的异吲哚啉化合物。

[0134] 以下示出该制造方法的具体反应路径。

[0135] [化27]



[0136]



[0137] 式中, $R^1 \sim R^4$ 表示与上述 $R^1 \sim R^4$ 相同的含义。

[0138] <<反应A>>

[0139] 通过进行化合物 (DA) 的开环脱水反应, 能够制造化合物 (PA)。

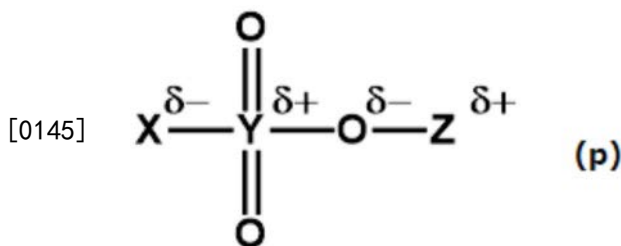
[0140] 作为反应溶剂, 只要是使反应适宜地进行的溶剂, 则均可, 优选水、乙腈、甲苯、二甲苯、烷基苯或各自的混合溶剂、无溶剂。

[0141] 反应温度只要是使反应适宜地进行的温度, 则均可, 优选为 $20 \sim 150^\circ\text{C}$, 更优选为 $30 \sim 120^\circ\text{C}$, 进一步优选为 $40 \sim 100^\circ\text{C}$ 。作为下限值, 优选为 20°C 以上, 优选为 25°C 以上, 优选为 30°C 以上, 优选为 35°C 以上, 优选为 40°C 以上。作为上限值, 优选为 150°C 以下, 优选为 140°C 以下, 优选为 130°C 以下, 优选为 120°C 以下, 优选为 110°C 以下, 优选为 100°C 以下。

[0142] 上述反应可以在酸性条件下进行。该酸性条件只要是使反应适宜地进行的条件, 则均可, 通过使用选自盐酸、硫酸、甲磺酸、对甲苯磺酸、乙酸、乙酸酐、三氟甲磺酸、磷酸、磷酸酐、多磷酸、焦磷酸、硝酸或这些酸的混合物的组中的任一种酸而形成。

[0143] 其中, 优选使用含有硫、磷的酸。这是因为, 这些酸如下述式 (p) 所示, 有可能成为 δ^+ 和 δ^- 的配置。

[0144] [化28]



[0146] 式(p)中,X表示-OH、-ONa、-OK或甲基。Y表示硫原子或磷原子,Z表示氢原子、-COCH₃、-COH或-(PO₂)_nOH。

[0147] 作为上述酸的量,相对于式(DA)所表示的化合物,优选为0.1~3000mol%,优选为0.5~2500mol%,优选为1~2000mol%,优选为5~1500mol%,优选为10~1000mol%,优选为20~500mol%,优选为50~500mol%,优选为70~500mol%,优选为100~500mol%,优选为150~500mol%,优选为200~500mol%,优选为250~500mol%,优选为300~500mol%。作为下限值,优选为0.1mol%以上,优选为0.5mol%以上,优选为1mol%以上,优选为5mol%以上,优选为10mol%以上,优选为20mol%以上,优选为50mol%以上,优选为70mol%以上,优选为100mol%以上,优选为150mol%以上,优选为200mol%以上,优选为250mol%以上,优选为300mol%以上。作为上限值,优选为3000mol%以下,优选为2500mol%以下,优选为2000mol%以下,优选为1500mol%以下,优选为1000mol%以下,优选为500mol%以下。这些上限值和下限值可以任意组合使用。

[0148] <<反应C>>

[0149] 如上述反应A所示,在酸性条件下反应后,在反应C中,可以在作为催化剂的钼酸铵、作为胺源的尿素或NH₃的存在下进行氨基化。

[0150] 需要说明的是,在反应C中,在将上述化合物(PA)所表示的化合物中的氧原子取代为氮原子的情况下,如果是1~2个氧原子的取代,则无需特别添加添加剂,但为了如反应C那样将全部氧原子替换为氮原子,则优选添加下述式(q)所表示的化合物,以防止低聚物化、聚合物化等副反应。

[0151] [化29]

[0152] M^{f+}[NO₃]_f (q)

[0153] 式(q)中,M^{f+}表示NH₄⁺、Li⁺、Na⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺或Al³⁺。

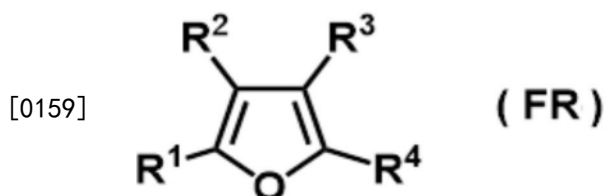
[0154] <<反应D>>

[0155] 上述反应D中,通过对经过反应C得到的反应物供给氨水和氢氧化钠,可以制作式(I-2)所表示的异吡啶啉化合物。

[0156] 通过上述制造方法进行制造时,可得到含有式(I-2)所表示的化合物的组合物,但也可以通过利用公知惯用的方法进行精制,仅取出式(I-2)所表示的化合物。

[0157] 用于制造上述(I-2)所表示的异吡啶啉化合物的上述式(DA)所表示的化合物可以通过使下述式(FR)所表示的化合物与马来酸酐反应而得到。

[0158] [化30]



[0160] 式(FR)中,R¹~R⁴表示与上述R¹~R⁴相同的含义。

[0161] 上述马来酸酐优选来自生物物质。

[0162] 上述式(FR)所表示的化合物优选来自生物物质。

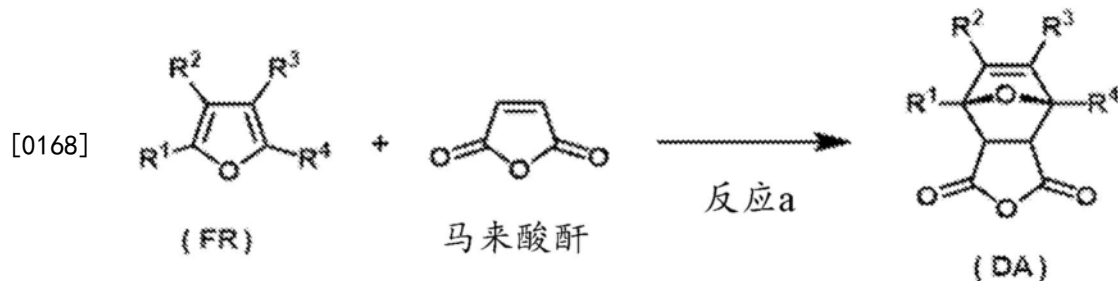
[0163] 更优选上述马来酸酐和上述式(FR)所表示的化合物均来自生物物质。

[0164] 上述制造方法中使用的原料的生物物质度优选为1%以上,更优选为50%以上,更优选为75%以上,更优选为90%以上,进一步优选为99%以上。进而,在能够获得基于质量平衡方式、证书交易(Book&Claim)方式的生物物质原料的情况下,设为1%以上且100%以下的生物物质度变得更容易。在本专利中,以包含基于质量平衡方式、证书交易方式的生物物质原料的生物物质度为对象。

[0165] 作为来自生物物质的马来酸酐,例如可以通过将FF、HMF氧化而得到的马来酸进行脱水环化而得到,或者也可以通过直接氧化而得到,其中的FF、HMF是通过日本特许第5791838号公报、日本特许第6328990号公报中记载的方法得到的。作为来自生物物质的式(FR)所表示的化合物,例如可以通过对通过上述日本特许第5791838号公报或上述日本特许第6328990号公报中记载的方法得到的FF、HMF适当组合进行脱羰基反应、还原反应及脱水反应等而得到。

[0166] 以下示出上述制造方法的具体反应路径。

[0167] [化31]



[0169] <<反应a>>

[0170] 通过将化合物(FR)和马来酸酐供于Diels-Alder反应,可以制造化合物(DA)。

[0171] 上述反应可以使用反应溶剂,也可以是无溶剂。作为反应溶剂,只要能够适当地进行反应,则均可,优选氯仿、二噁烷、乙酸乙酯、烷基苯、甲苯、二甲苯、乙醚。

[0172] 反应温度只要是使反应适宜地进行的温度,则均可,优选为-10~100℃,更优选为0℃~80℃,进一步优选为10℃~70℃,特别优选为15度~50℃。作为下限值,优选为-10℃以上,更优选为0℃以上,进一步优选为10℃以上,特别优选为15℃以上。作为上限值,优选为100℃以下,更优选为80℃以下,进一步优选为70℃以下,特别优选为50℃以下。

[0173] 反应压力只要是使反应适宜地进行的压力,则均可,优选为0.1~5MPa,更优选为0.1~3MPa,进一步优选为0.1~1MPa,特别优选为0.1~0.5MPa。作为下限值,优选为0.1MPa以上,优选为0.2MPa以上,优选为0.3MPa以上,优选为0.4MPa以上。作为上限值,优选为5MPa以下,优选为3MPa以下,优选为1MPa以下,优选为0.9MPa以下,优选为0.8MPa以下,优选为0.7MPa以下,优选为0.6MPa以下,优选为0.5MPa以下。

[0174] (含有异吲哚啉化合物的组合物)

[0175] 本发明可以为含有具有式(A)所表示的基团的本发明的异吲哚啉化合物的组合物。

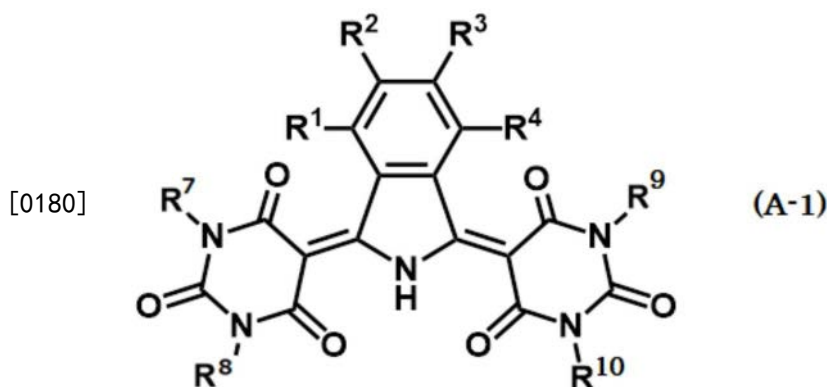
[0176] 该组合物作为颜料用组合物、特别优选作为异吲哚啉系黄色颜料使用。

[0177] 本发明的组合物例如可以含有1种或2种以上的具有式(A)所表示的基团的异吲哚啉化合物。

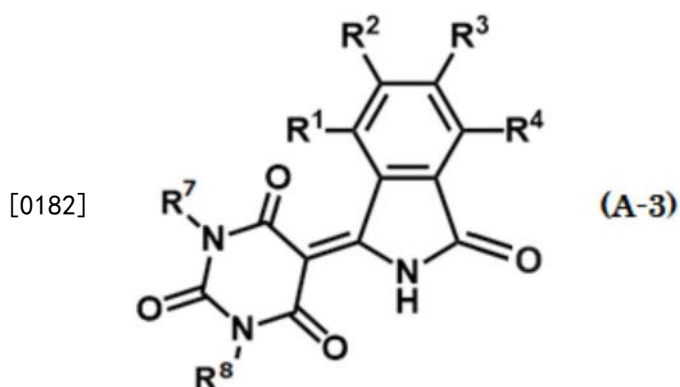
[0178] 作为本发明的组合物的更优选的实施方式,例如可举出含有下述式(A-1)所表示

的异吡啶啉化合物和/或下述式 (A-3) 所表示的异吡啶啉化合物的组合物。

[0179] [化32]



[0181] [化33]

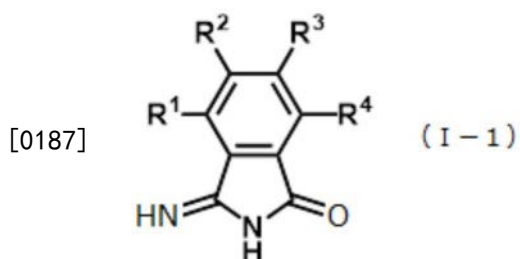


[0183] 上述式 (A-1) 和上述式 (A-3) 中, $R^1 \sim R^4$ 表示与上述 $R^1 \sim R^4$ 相同的含义。 $R^7 \sim R^{10}$ 表示与上述 $R^7 \sim R^{10}$ 相同的含义。

[0184] 组合物中的上述式 (A-3) 所表示的异吡啶啉化合物所占的比例优选为 0 ~ 30 质量%, 更优选为 0.001 ~ 15 质量%, 进一步优选为 0.01 ~ 10 质量%, 更优选为 0.1 ~ 7 质量%, 进一步优选为 0.5 ~ 5.0 质量%。

[0185] 如上述 < (I-2) 所表示的异吡啶啉化合物的制造方法 > 的栏中说明的那样, 使用来自生物的呋喃和来自生物马来酸酐作为原料, 通过 Diels-Alder (DA) 反应得到上述式 (DA) 所表示的化合物, 将该式 (DA) 所表示的化合物脱水芳香族化, 用尿素进行胺化, 由此制造含有放射性碳原子 ^{14}C 的式 (I-2) 所表示的异吡啶啉化合物。此时, 在含有该式 (I-2) 所表示的异吡啶啉化合物的组合物中, 有时也存在在制造工序中制造的下述式 (I-1) 所表示的异吡啶啉化合物。

[0186] [化34]



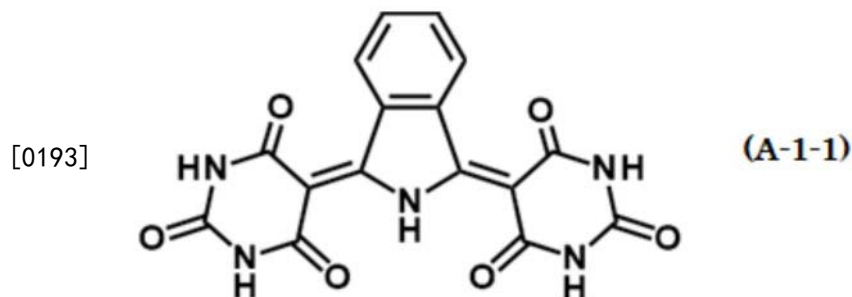
[0188] 上述式 (I-1) 中, $R^1 \sim R^4$ 表示与上述 $R^1 \sim R^4$ 相同的含义。

[0189] 对于除了存在上述式 (I-2) 所表示的异吲哚啉化合物以外还存在式 (I-1) 所表示的异吲哚啉化合物的组合物,若使上述(含有式 (A) 所表示的基团的异吲哚啉化合物的制造方法)的上述<反应G>的栏中所记载的上述式 (B) 所表示的巴比妥酸进行反应,则除了上述式 (A-1) 所表示的异吲哚啉化合物以外,还制造上述式 (A-3) 所表示的异吲哚啉化合物。

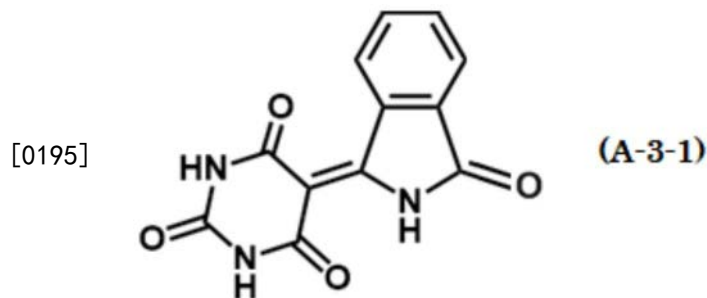
[0190] 本发明中,可以提供除了上述式 (A-1) 所表示的异吲哚啉化合物以外还含有上述式 (A-3) 所表示的异吲哚啉化合物的组合物。该颜料组合物的颜色强度优异,显示出与市售的非生物异吲哚啉颜料组合物同等或其以上的颜料性能。由此,可以提供颜色强度优异的 Y139 的异吲哚啉系黄色颜料组合物。

[0191] 作为本发明的组合物的更优选的实施方式,可举出含有下述式 (A-1-1) 所表示的异吲哚啉化合物和下述式 (A-3-1) 所表示的异吲哚啉化合物的组合物。

[0192] [化35]



[0194] [化36]



[0196] 组合物中的上述式 (A-3-1) 所表示的异吲哚啉化合物所占的比例优选为0~30质量%,更优选为0.001~15质量%,进一步优选为0.01~10质量%,更优选为0.1~7质量%,进一步优选为0.5~5.0质量%。

[0197] 本发明的组合物的BET值优选为20~100m²/g,优选为30~95m²/g,优选为40~90m²/g,优选为50~85m²/g。特别是在油墨用途中优选为20~80,在涂料用途中优选为40~90,在树脂用途中优选为50~90,在滤色器用途中优选为50~100。需要说明的是,关于该BET值,可以在测定单元室中称量0.1g的颜料,设置于比表面积计 (Macrosorb 1208),测定BET值。

[0198] (本发明的异吲哚啉化合物的应用)

[0199] 通过上述方法得到的含有式 (A) 所表示的基团且含有放射性碳原子¹⁴C的本发明的异吲哚啉化合物以及含有该异吲哚啉化合物的组合物构成Y139、Y185等异吲哚啉系黄色颜料。

[0200] 本发明的异吲哚啉化合物含有来自生物质的碳,有助于基于碳中和的环境负荷降低。

[0201] 另外,本发明的异吡啶啉化合物通过上述制造方法得到,因此通过改变吡啶的种类或改变为其他类型的二烯,能够控制各种官能团的数量和位置。

[0202] 由本发明的异吡啶啉化合物和具有该异吡啶啉化合物的组合物形成的异吡啶啉类黄色颜料可以作为着色组合物或成型用组合物等使用。

[0203] 另外,由本发明的异吡啶啉化合物和具有该异吡啶啉化合物的组合物形成的异吡啶啉系黄色颜料根据需要与其他树脂、橡胶、添加剂、溶剂、颜料、染料等混合,制备成化妆品、医药品或农药的涂布材料或印刷标记、文具、书写工具、印刷油墨、喷墨油墨、金属油墨、涂料、塑料着色剂、调色剂(彩色调色剂)、滤色器等使用。

[0204] <着色组合物>

[0205] 着色组合物优选包含本发明的异吡啶啉化合物以及包含具有该异吡啶啉化合物的组合物的异吡啶啉系黄色颜料组合物和分散介质。

[0206] <<分散介质>>

[0207] 分散介质可举出树脂、溶剂。树脂可举出树脂型分散剂、粘合剂树脂。溶剂可举出水、有机溶剂。需要说明的是,可以根据需要使用表面活性剂等低分子分散剂。

[0208] 作为树脂型分散剂中的树脂的种类,例如可举出苯乙烯-(甲基)丙烯酸共聚物、(甲基)丙烯酸-(甲基)丙烯酸烷基酯共聚物、苯乙烯-(甲基)丙烯酸-(甲基)丙烯酸烷基酯共聚物、苯乙烯- α -甲基苯乙烯-(甲基)丙烯酸共聚物、苯乙烯- α -甲基苯乙烯-(甲基)丙烯酸-(甲基)丙烯酸烷基酯共聚物、聚(甲基)丙烯酸、乙烯基萘-(甲基)丙烯酸共聚物、苯乙烯-马来酸共聚物、马来酸-马来酸酐共聚物、 α 烯烃-马来酸(酐)共聚物、 α 烯烃-马来酸(酐)-聚亚烷基二醇烯丙基醚共聚物、乙烯基萘-马来酸共聚物、聚酯改性(甲基)丙烯酸聚合物和它们的盐等。

[0209] 另外,树脂型分散剂中的树脂的形态例如可举出水溶性树脂、乳液(水不溶性树脂)等。

[0210] 粘合剂树脂例如可以为聚烯烃树脂、聚酯树脂、苯乙烯共聚物、丙烯酸树脂及它们的改性树脂。具体而言,可举出高密度聚乙烯(HDPE)、直链状低密度聚乙烯(L-LDPE)、低密度聚乙烯(LDPE)等聚乙烯、聚丙烯等聚烯烃树脂,聚对苯二甲酸乙二醇酯等聚酯树脂,苯乙烯-对氯苯乙烯共聚物、苯乙烯-乙烯基甲苯共聚物、苯乙烯-乙烯基萘共聚物、苯乙烯-丙烯酸酯共聚物、苯乙烯-甲基丙烯酸酯共聚物、苯乙烯- α -氯甲基丙烯酸甲酯共聚物、苯乙烯-丙烯腈共聚物、苯乙烯-乙烯基甲基醚共聚物、苯乙烯-乙烯基乙基醚共聚物、苯乙烯-乙烯基甲基酮共聚物、苯乙烯-丁二烯共聚物、苯乙烯-异戊二烯共聚物、苯乙烯-丙烯腈-茛共聚物等苯乙烯共聚物,丙烯酸树脂、甲基丙烯酸树脂等丙烯酸树脂,聚氯乙烯、酚醛树脂、天然改性酚醛树脂、天然树脂改性马来酸树脂、聚乙酸乙烯酯、有机硅树脂、聚氨酯树脂、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物树脂、乙酸乙烯酯树脂、硝基纤维素树脂、聚酰胺树脂、环氧树脂、二甲苯树脂、聚乙烯醇缩丁醛树脂、聚乙烯醇缩醛树脂、纤维素酯树脂、醇酸树脂、松香系树脂、酮树脂、环化橡胶、氯化聚烯烃树脂、萜烯树脂、香豆酮-茛树脂、醇酸树脂、氨基树脂、石油树脂以及它们的改性树脂等。

[0211] 有机溶剂可以分为水溶性溶剂、非水溶性溶剂。

[0212] 水溶性溶剂例如可举出乙醇、正丙醇、异丙醇、异丁醇、乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、丙二醇和甘油等。非水溶性溶剂例如可举出甲苯、二甲苯、乙酸丁酯、乙酸甲酯、甲乙酮、

甲基异丁基酮、丁醇和脂肪族烃等。

[0213] 构成着色组合物的各材料可以分别单独使用或并用2种以上使用。

[0214] <成型用组合物>

[0215] 成型用组合物含有着色组合物(颜料组合物、树脂)。成型用组合物优选在树脂中包含热塑性树脂。包含热塑性树脂的成型用组合物优选熔融、混炼并成型为期望的形状来制作成型体。

[0216] 热塑性树脂例如可举出使用乙烯、丙烯、丁烯、苯乙烯等作为单体成分的均聚物或共聚物等。更具体而言,可举出高密度聚乙烯(HDPE)、直链状低密度聚乙烯(L-LDPE)、低密度聚乙烯(LDPE)等聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯等聚烯烃树脂。作为其他有用的树脂的具体例,可举出聚对苯二甲酸乙二醇酯等聚酯树脂、尼龙6、尼龙66等聚酰胺树脂、聚苯乙烯树脂以及热塑性离聚物树脂等。其中,优选聚烯烃树脂、聚酯树脂。另外,热塑性树脂的数均分子量超过30,000,优选为200,000以下。

[0217] 成型用组合物可以含有蜡。蜡由低分子量聚烯烃类构成。这些是乙烯、丙烯、丁烯等烯烃单体的聚合物,可以是嵌段、无规共聚物或三元共聚物。具体而言,是低密度聚乙烯(LDPE)、高密度聚乙烯(HDPE)、聚丙烯(PP)这样的 α -烯烃类的聚合物。

[0218] 蜡的数均分子量优选为1,000~30,000,更优选为2,000~25,000。通过处于该范围内,蜡适度地转移到成型体表面,因此滑动性和渗出抑制的平衡优异。

[0219] 蜡的熔点优选为60~150℃,更优选为70~140℃。通过处于该范围内,将热塑性树脂和蜡熔融混炼时的加工性变得良好。

[0220] 成型用组合物可以含有其他添加剂。其他添加剂是在成型体的技术领域通常使用的材料,可举出抗氧化剂、光稳定剂、分散剂、金属皂、抗静电剂、阻燃剂、润滑剂、填充剂、上述本发明的异吡啶啉化合物以外的着色剂等。

[0221] 成型用组合物例如可以作为以高浓度含有异吡啶啉化合物的母料来制造。

[0222] 母料例如优选将热塑性树脂和颜料组合物熔融混炼,接着,在下一工序中容易使用的方式成型为任意的形状。接着,将母料和稀释树脂(例如,母料中使用的热塑性树脂)熔融混炼,能够成型期望形状的成型体。母料的形状例如可举出粒子状、粉末状、板状等。需要说明的是,为了防止颜料组合物的凝聚,优选预先制造将颜料组合物和蜡熔融混炼而成的分散体后,与热塑性树脂一起进行熔融混炼而制造母料。分散体使用的装置例如优选为共混混合器、三辊磨等。

[0223] 成型用组合物的用途可举出例如塑料成型体、片、膜等。

[0224] <调色剂>

[0225] 调色剂含有着色组合物(颜料组合物、树脂)。调色剂中树脂称为粘结树脂,优选热塑性树脂。调色剂可举出干式调色剂、湿式调色剂。例如,关于干式调色剂,将颜料组合物和粘结树脂熔融混炼,冷却后,进行粉碎和分级工序。接着,可以进行配合并混合添加剂的后处理工序来制造。

[0226] 粘结树脂例如可举出苯乙烯-对氯苯乙烯共聚物、苯乙烯-乙烯基甲苯共聚物、苯乙烯-乙烯基萘共聚物、苯乙烯-(甲基)丙烯酸酯共聚物、苯乙烯- α -氯甲基丙烯酸甲酯共聚物、苯乙烯-丙烯腈共聚物、苯乙烯-乙烯基甲基醚共聚物、苯乙烯-乙烯基乙基醚共聚物、苯乙烯-乙烯基甲基酮共聚物、苯乙烯-丁二烯共聚物、苯乙烯-异戊二烯共聚物、苯乙烯-丙烯

睛-茛共聚物、聚氯乙烯、酚醛树脂、天然改性酚醛树脂、天然树脂改性马来酸树脂、(甲基)丙烯酸树脂、聚乙酸乙烯酯、有机硅树脂、聚酯树脂、聚氨酯、聚酰胺树脂、呋喃树脂、环氧树脂、二甲苯树脂、聚乙烯醇缩丁醛、萘烯树脂、香豆酮-茛树脂、石油系树脂等。

[0227] 其中,优选聚酯树脂、苯乙烯系共聚物,更优选聚酯树脂。颜料组合物对聚酯树脂的相容性特别优异,因此在调色剂中将异吡啶啉化合物均匀且微细地分散,因此可得到高品质的调色剂。

[0228] 聚酯树脂的重均分子量(Mw)优选为5,000以上,更优选为10,000~1,000,000,进一步优选为20,000~100,000。使用具有适度Mw的聚酯树脂时,可获得耐沾污性(耐オフセット性)和低温定影性良好的调色剂。

[0229] 聚酯树脂的酸值优选为10~60mgKOH/g,更优选为15~55mgKOH/g。若使用适度的酸值的聚酯树脂,则容易抑制脱模剂的游离,不易产生高湿环境下的图像浓度的降低。

[0230] 调色剂可以进一步含有电荷控制剂。若使用电荷控制剂,则容易得到带电量稳定的调色剂。电荷控制剂可以适当选择使用正或负的电荷控制剂。

[0231] 调色剂可以含有脱模剂。脱模剂例如可举出聚丙烯蜡、聚乙烯蜡、费托蜡等烃系蜡类、合成酯蜡类、巴西棕榈蜡、米糠蜡等天然酯系蜡类等。

[0232] 调色剂可以根据需要添加润滑剂、流动化剂、研磨剂、导电性赋予剂、图像剥离防止剂等。

[0233] 另外,调色剂可以用作单组分显影剂或双组分显影剂。双组分系显影剂可以进一步含有载体。

[0234] 载体例如可举出铁粉、铁氧化物粉及镍粉等磁性粉体以及将它们的表面用树脂等覆盖的被覆处理物。覆盖载体表面的树脂例如可举出苯乙烯-(甲基)丙烯酸酯共聚物、(甲基)丙烯酸酯共聚物、含氟树脂、含有机硅树脂、聚酰胺树脂、离聚物树脂、聚苯硫醚树脂等。

[0235] <涂料>

[0236] 涂料含有着色组合物(颜料组合物、树脂、溶剂)。

[0237] 上述树脂可举出热固性树脂、热塑性树脂。热固性树脂优选玻璃化转变温度为10℃以上的树脂。热固性树脂的种类例如可举出丙烯酸树脂、聚酯、聚氨酯等。另外,热固性树脂优选具有能够与固化剂反应的官能团。官能团可举出例如羧基、羟基等。固化剂例如可举出异氰酸酯固化剂、环氧固化剂、氮丙啶固化剂、胺固化剂等。

[0238] 热塑性树脂优选玻璃化转变温度为30℃以上的树脂。热塑性树脂例如可举出硝基纤维素、聚酯等。需要说明的是,可以并用热固性树脂和热塑性树脂。

[0239] 在溶剂中,非水溶性溶剂例如可举出甲苯、二甲苯、乙酸丁酯、乙酸甲酯、甲乙酮、甲基异丁基酮、丁醇和脂肪族烃等。

[0240] 在溶剂中,水溶性溶剂例如可举出水、一元醇、二元醇、甘醇。水溶性溶剂例如可举出乙醇、正丙醇、异丙醇、异丁醇、乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、丙二醇及甘油。另外,也可举出由多元醇衍生的水稀释性单醚。其具体例可举出甲氧基丙醇或甲氧基丁醇。另外,例如也可举出丁二醇或丁基二甘醇等水稀释性甘醇醚。需要说明的是,涂料在溶剂中含有水时,称为水性涂料。

[0241] 涂料可以进一步含有公知的添加剂。

[0242] 涂料的用途例如可举出金属用涂料、塑料用涂料等。

[0243] <印刷油墨>

[0244] 印刷油墨含有着色组合物(颜料组合物、树脂、溶剂)。印刷油墨为喷墨油墨以外的油墨,例如可举出胶版印刷用油墨、柔性印刷用油墨、凹版印刷用油墨、丝网印刷油墨、滤色器用油墨等。需要说明的是,在溶剂包含水的情况下,称为水性印刷油墨。

[0245] 作为树脂,例如可举出松香树脂、松香改性的酚醛树脂、聚氨酯、硝基纤维素、丙烯酸树脂、苯乙烯-丙烯酸树脂和石油树脂等。

[0246] 溶剂中的非水溶性溶剂例如可举出甲苯、二甲苯、乙酸丁酯、乙酸甲酯、甲乙酮、甲基异丁基酮、丁醇、脂肪族烃等。

[0247] 溶剂中的水溶性溶剂可举出乙醇、正丙醇、异丙醇、异丁醇、乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、丙二醇、甘油。另外,还可举出由多元醇衍生的水稀释性单醚。例如,可举出甲氧基丙醇或甲氧基丁醇。另外,也可举出丁二醇或丁基二甘醇等水稀释性甘醇醚。

[0248] 印刷油墨可以进一步含有光泽材料。光泽材料是平均厚度为 $0.5 \sim 10\mu\text{m}$ 及平均粒径为 $5 \sim 50\mu\text{m}$ 的粒子,可举出金属薄片、云母、被覆玻璃片。金属薄片例如可举出铝薄片、金粉等。云母例如可举出通常的云母、被覆云母等。被覆玻璃片例如可举出被氧化钛等金属氧化物被覆的玻璃片等。

[0249] 印刷油墨可以进一步含有公知的添加剂。

[0250] <喷墨油墨>

[0251] 喷墨油墨优选含有颜料组合物和树脂,还含有溶剂。喷墨油墨根据有无溶剂、其种类,可以大致分为(溶剂系)喷墨油墨、水性喷墨油墨、无溶剂喷墨油墨。

[0252] 以下,以水性喷墨油墨为中心进行说明。

[0253] 水性喷墨油墨中使用的树脂对于为了得到油墨对被印刷物(基材)的定影性而言是重要的。

[0254] 树脂的种类例如可举出丙烯酸系树脂、苯乙烯-丙烯酸系树脂、聚酯系树脂、聚酰胺系树脂、聚氨酯系树脂等。另外,树脂的形态可举出水溶性树脂、乳液粒子等。其中,优选乳液粒子。乳液粒子有单一组成粒子、核壳型粒子等,可以任意选择使用。若使用乳液粒子,则水性喷墨油墨的低粘度化容易,容易得到耐水性优异的记录物。树脂可以根据需要通过氨、各种胺、各种无机碱等pH调节剂中和酸性官能团来使用。

[0255] 溶剂可举出非水溶性溶剂、水、水溶性溶剂。水溶性溶剂可举出甘醇醚类、乙二醇类,这些溶剂向基材的渗透非常快,对于涂布纸、铜版纸、氯乙烯片、膜、布帛这样的低吸液性、非吸液性的基材,渗透也快。因此,印刷时的干燥快,能够实现准确的印字。另外,由于沸点高,因此也作为湿润剂发挥作用。

[0256] 水溶性溶剂对于为了防止水性喷墨油墨的打印头中的喷嘴部分的干燥、固化,得到油墨的喷出稳定性而言是重要的。水溶性溶剂例如可举出乙二醇、二乙二醇、丙二醇、三乙二醇、聚乙二醇、甘油、四乙二醇、二丙二醇、酮醇、二乙二醇单丁醚、乙二醇单丁醚、乙二醇单乙醚、1,2-己二醇、N-甲基-2-吡咯烷酮、取代吡咯烷酮、2,4,6-己三醇、四糠醇、4-甲氧基-4甲基戊酮等。

[0257] 喷墨油墨可以进一步含有添加剂。添加剂例如可举出干燥促进剂、渗透剂、防腐剂、螯合剂、pH调节剂等。

[0258] 喷墨油墨是配合各材料并混合而制作的。混合可举出使用了叶片的搅拌机、各种

分散机、乳化机等。各材料的添加顺序及混合方法是任意的。

[0259] 喷墨油墨优选在混合后进行过滤、离心分离而除去粗大粒子。由此,来自喷墨打印机的喷出性变得良好。过滤、离心分离可以使用公知的方法。

[0260] 喷墨油墨可以使用各种喷墨方式。作为喷墨方式,例如可举出电荷控制型、喷雾型等连续喷射型、压电方式、热方式、静电吸引方式等。

[0261] 实施例

[0262] 以下,列举实施例进一步详述本发明,但本发明并不限于这些实施例。另外,以下的实施例的组合物中的“%”是指“质量%”。

[0263] (合成例1)DA中间体的合成

[0264] 在氮气气氛下,在具备搅拌装置的反应器中使来自生物质的马来酸酐12g溶解于乙醚(250ml),投入来自生物质的呋喃10g,在室温、0.25MPa下反应24小时。其后,用过滤器过滤白色粗体,进行真空干燥,由此得到DA中间体20g。

[0265] (合成例1)生物DII

[0266] 将14g乙酸酐加入74g甲磺酸中,在冰浴中冷却的同时缓慢加入5g DA中间体。将反应混合物在室温下搅拌2小时后,在80℃下加热4小时。用甲苯(3×50mL)萃取反应混合物。将合并的甲苯用食盐水、碳酸氢钠清洗,在减压下蒸发。在得到的针白中在10mL烷基苯中混合尿素13g、硝酸铵6g、钼0.03g。将反应混合物在165℃下加热5小时后,通过减压蒸馏除去烷基苯。加入甲醇30mL,蒸馏15分钟后,冷却至室温,过滤。将得到的固体分散在水10mL中,加入氨水3g、25%苛性钠4.4mL。用冰浴冷却溶液,过滤析出的固体,用水清洗。通过对得到的固体进行减压干燥,得到分子中含有放射性碳¹⁴C的化合物2.9g。

[0267] (实施例1)异吡啶化合物的合成

[0268] 在具备冷却管的反应容器中加入合成例1中得到的生物DII 1.2g、巴比妥酸2.7g、水19mL、5质量%浓度的乙酸1mL,一边搅拌一边加热至90℃。搅拌1.5小时后冷却至室温,用过滤器过滤出粗体,依次用水、IPA、水清洗后,将得到的固体在烘箱中进行一次干燥,由此得到分子中含有放射性碳¹⁴C的异吡啶化合物2.7g。

[0269] (比较例1)

[0270] 购入市售的Y139(Fanchon Yellow 279-5139)(Sun Chemical公司制)并使用。

[0271] (质量分析)

[0272] 对上述实施例1和比较例1中得到的含有异吡啶化合物的颜料组合物进行质量分析。作为分析方法,将得到的颜料组合物5mg溶解于THF,供于FD-MS JMS-T100 GC(JEOL制)。将结果示于下述表中。

[0273] [表1]

[0274]

m/z	183	238	257	280	312	323	334	367	384	568	640	896
实施例1	0.2	0.1	3	-	0.1	-	0.1	96.6	-	-	-	-
比较例1	-	-	0.2	0.1	-	0.2	-	98.8	0.1	0.1	0.3	0.2

[0275] 根据上述表1的结果可知,实施例1的颜料组合物含有96.6%的上述式(A-1-1)所表示的化合物、3.0%的上述式(A-3-1)所表示的化合物。

[0276] (TEM观察)

[0277] 对上述实施例1和比较例1中得到的含有异吡啶化合物的颜料组合物进行TEM观

察,确认粒子的状态。

[0278] 将实施例1的TEM观察的结果示于图1,将比较例1的TEM观察的结果示于图2。

[0279] 实施例1的比表面积(BET值)为 $74\text{m}^2/\text{g}$,比较例1的BET值为 $18\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0280] (加速器质量分析(AMS法))

[0281] 使用以串联加速器为基础的 ^{14}C -AMS专用装置(NEC公司制),进行 ^{14}C 的计数、 ^{13}C 浓度($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$)、 ^{14}C 浓度($^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$)的测定。

[0282] 在测定中,将由美国国立标准局(NIST)提供的草酸(HOxII)作为标准试样。该标准试样和背景试样的测定也同时实施。pMC(现代碳百分比,percent Modern Carbon)是试样碳的 ^{14}C 浓度相对于标准现代碳的比例。

[0283] 将实施例1、比较例1的AMS法的分析结果示于下述表2。

[0284] [表2]

资料名	pMC (%)
实施例1	51.63 ± 0.21
比较例1	0.20 ± 0.02

[0286] (平板油墨试验)

[0287] 使用实施例1和比较例1的各自的颜料组合物,将该颜料组合物1份和MG63清漆4份用胡佛式研磨仪混炼,添加10倍的FG79白,将所排出的油墨在纸上展色,使用分光光度计(Datacolor 650)测定 $L^*a^*b^*C^*h^*$ 值和颜色强度。关于所得到的 $L^*a^*b^*C^*h^*$ 值,将实施例1与比较例1的差(实施例1-比较例1)的值示于下述表3。

[0288] [表3]

	L^*	a^*	b^*	C^*	h^*
实施例1与比较例1的差	0.53	-5.79	12.18	10.79	11.61

[0290] 关于颜色强度,可知在将实施例1的颜料组合物设为100时,比较例1的颜料组合物为66,胶版油墨的颜色强度中,本发明的Y139的颜料组合物显示出与市售的Y139的颜料组合物相比高34%的值。

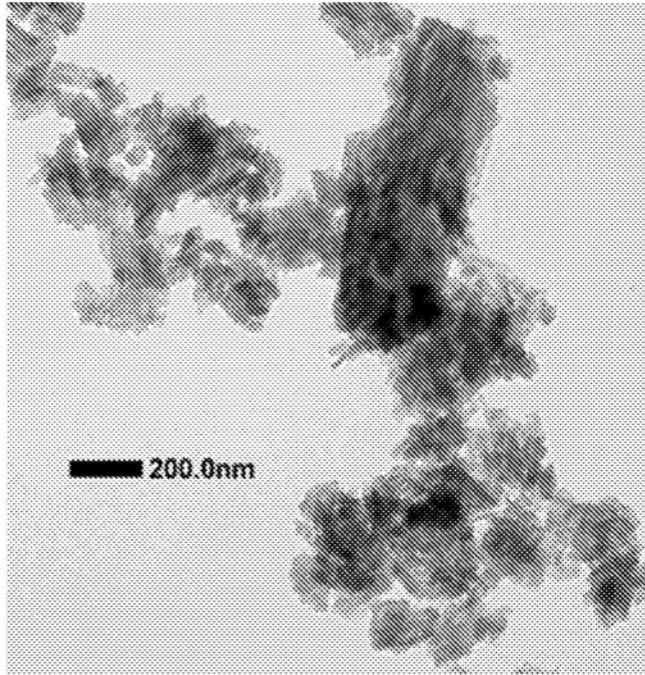


图1

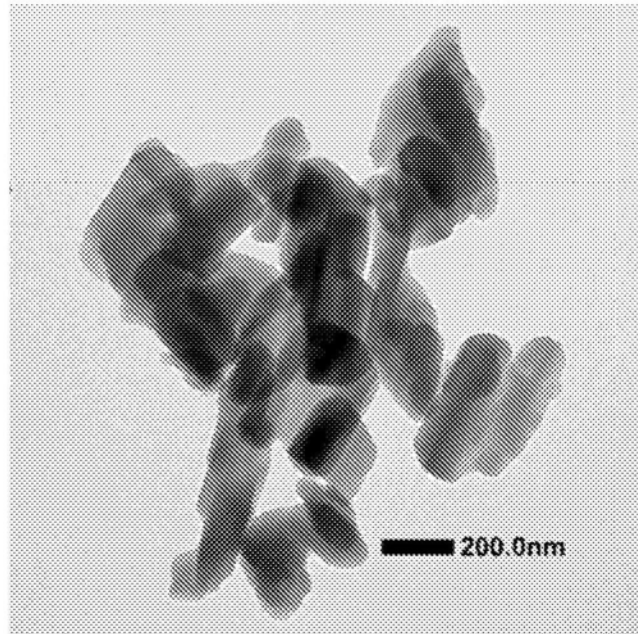


图2